

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

EFEITO DA MICROADIÇÃO DE OXIGÊNIO NA ESTABILIDADE  
MICROESTRUTURAL DA LIGA Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr PROCESSADA VIA  
DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA E ENVELHECIMENTO

Murillo Romero da Silva

São Carlos-SP  
2021



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**EFEITO DA MICROADIÇÃO DE OXIGÊNIO NA ESTABILIDADE  
MICROESTRUTURAL DA LIGA Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr PROCESSADA VIA  
DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA E ENVELHECIMENTO**

Murillo Romero da Silva

Tese apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de  
Materiais como requisito parcial à obtenção  
do título de DOUTOR EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Claudemiro Bolfarini

Coorientador: Dr. Piter Gargarella

Agência Financiadora: CAPES (Processo: 88882.332706/2018-01)

São Carlos-SP  
2021



## **DEDICATÓRIA**

Dedico esse trabalho a meus amigos, pelas alegrias, tristezas e conquistas compartilhadas.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar (2017),  
Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2014).





# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

## Folha de Aprovação

---

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Murillo Romero da Silva, realizada em 24/02/2021.

### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini (UFSCar)

Prof. Dr. Alberto Moreira Jorge Junior (UFSCar)

Prof. Dr. Francisco Gil Coury (UFSCar)

Prof. Dr. Roberto Braga Figueiredo (UFMG)

Prof. Dr. Rodrigo José Contieri (UNICAMP)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.





## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini pelos quase nove anos de orientação e aprendizado, pelo grande apoio no desenvolvimento desse trabalho, bem como pelas diversas oportunidades fornecidas durante todos esses anos.

Ao Prof. Dr. Piter Gargarella pela amizade, orientação, apoio, e pela grande contribuição na construção da presente tese.

Ao Prof. Dr. Simon Pauly pela orientação no período em Dresden e pela excelente contribuição técnica ao trabalho.

A minha família pelo amor e carinho incondicional, e por sempre incentivar e acreditar no meu estudo.

A minha namorada Ana Elisa Quintal por estar sempre ao meu lado, independente da distância, me apoiando, aconselhando e compartilhando os momentos bons e ruins em nossas caminhadas.

Aos amigos que estiveram presentes no período do doutorado, seja para uma discussão de métodos ou resultados, seja para um simples café, um almoço no RU/Mensa ou uma cerveja para distrair a mente cansada. Destaco alguns, e peço desculpas aos que por acaso esquecer: Antônio Lourenço, Ana Virgínia, Bráulio Oliveira, Lucas de Castro, Gabriel Asato, Renato Strozi, Talita Rigolin, Kaique Tossi, Nicolás Vidal, Witor Wolf, Eric Mazzer, Lucas Otani, Fernando de Almeida, Rafael Gregório, Angelo Andreoli, Omar Salman, Martin Otto, Pramote Thirathipviwat, Nicole Geißler, Kang Sun, Nazim Babacan, Patrick Langhelm, Josephine Zeisig, Francisco Coury, Athos Plaine, Rodrigo Contieri, Vitor Pinotti, Bianca Arantes, Luisa Coelho, Vitor Anibal, Birgit Bartusch e Edson Roberto.

Ao PPGCEM e ao DEMa pelo suporte necessário para a realização deste projeto de doutorado.

Ao projeto FAPESP Temático (processo n. 2013/05987-8), e todos os seus membros, pela colaboração, amizade e sugestões no desenvolvimento desse projeto.

A CAPES BRAGECRIM - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, processo - 88887.125531/2016-00.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo nº 88882.332706/2018-01.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## RESUMO

As *Gum Metal* correspondem a uma classe de ligas de Ti  $\beta$  compostas por elementos  $\beta$ -estabilizadores, não-tóxicos e biocompatíveis, que vem atualmente recebendo grande atenção devido as suas propriedades ímpares como baixo módulo de elasticidade, superelasticidade e alta resistência mecânica. Para a produção dessas ligas recomenda-se a adição de oxigênio, em teores não bem definidos na literatura, bem como deformação plástica acentuada que geralmente é realizada por laminação ou forjamento a frio. O presente trabalho se propôs a produzir a *Gum Metal* Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr-xO (%peso) com três teores de oxigênio (700, 2200 e 3600 ppm) por uma rota alternativa de processamento composta por forjamento rotativo a quente e deformação plástica severa (DPS) por HPT. O comportamento da liga durante envelhecimento foi também investigado. O objetivo da presente tese foi encontrar uma condição microestrutural que forneça uma alta resistência mecânica, enquanto mantém o baixo módulo de elasticidade característico das *Gum Metal*. A liga processada teve sua microestrutura, propriedades mecânicas, térmicas e físicas investigadas. Um aumento na estabilidade da fase  $\beta$ , em detrimento da  $\alpha$ ", e nas propriedades mecânicas foi observado com a ação combinada da adição de oxigênio, processamento por HPT e envelhecimento. O aumento nas propriedades mecânicas foi atribuído ao elevado refino microestrutural, obtendo grãos com 50 nm, e a elevada densidade de discordância, ambos obtidos após DPS, bem como pela formação de precipitados finamente dispersos na matriz de  $\beta$  após o envelhecimento. Microdureza igual a 400 HV foi obtida em amostras para duas diferentes combinações de processamento/composição. O módulo de elasticidade não apresentou mudanças significativas com a alteração do teor de oxigênio, obtendo-se valores entre 58 a 70 GPa. As propriedades típicas das *Gum Metal* foram obtidas na presente tese, as quais estão relacionadas aos mecanismos de deformação como maclagem, deslizamento, martensita induzida por transformação, bem como transformação martensítica reversa.

**Palavras-chave:** Ligas de Ti  $\beta$ ; *Gum Metal*; Forjamento Rotativo; Deformação Plástica Severa; *High-Pressure Torsion*; Envelhecimento; Oxigênio;



## ABSTRACT

### EFFECT OF OXYGEN MICRO-ADDITIONS ON THE MICROSTRUCTURAL STABILITY OF Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr-xO PROCESSED BY SEVERE PLASTIC DEFORMATION AND AGING

Gum Metal corresponds to a family of  $\beta$ -Ti alloys that are currently receiving great attention due to its outstanding properties such as low elastic modulus, superelasticity, and high tensile strength. These alloys show only  $\beta$ -stabilizing, non-toxic, and biocompatible alloying elements. For the production of Gum Metal, it is recommended the addition of oxygen that is not tightly defined in the literature, as well as an accentuated cold work, which is usually obtained by cold rolling or swaging. The present work proposed to produce Gum Metal Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr-xO (wt.%) with three different oxygen contents (700, 2200, and 4600 ppm) by an alternative processing route composed of rotary forging and severe plastic deformation (SPD) by HPT. Also, the work proposes to investigate alloy behavior during aging. This thesis aimed to find a microstructural condition that provides high mechanical strength while maintaining the Gum Metal typical low elastic modulus. The processed alloy in this work had its microstructure, mechanical, thermal, and physical properties investigated. An increase in  $\beta$ -phase stability, to the detriment of  $\alpha$ ", as well as in the mechanical properties was observed with the combined effect of oxygen addition, HPT processing, and aging. The increase in mechanical properties was attributed to the microstructural refinement, with a grain size up to 50 nm, and to the high dislocation density, both obtained after SPD, and to the formation of finely dispersed precipitates in the  $\beta$ -matrix after aging. Microhardness of approximately 400 HV was obtained for samples in two different combinations of processing and oxygen level. The elastic modulus did not change significantly for the different oxygen levels, obtaining values between 58 to 70 GPa. The typical properties of Gum Metal were achieved in the present thesis, which is related to the deformation mechanisms such as slip, twinning, transformation-induced martensite as well as reverse martensitic transformation.

**Keywords:**  $\beta$ -Ti alloys; Gum Metal; Severe Plastic Deformation; High-Pressure Torsion; Aging; Oxygen;



## PUBLICAÇÕES

### Trabalhos publicados em periódicos indexados:

- Da Silva, M.R.; Gargarella, P.; Plaine, A.H.; Contieri, R.J.; Pauly, S.; Kühn, U.; Bolfarini, C.; *The influence of deformation rate on phase stability and mechanical properties of a Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr-xO alloy analyzed by in situ high-energy X-ray diffraction during compression tests.* **Journal of Materials Research**, 2020. 35 (14): p.1777-1789.
- Plaine, A.H.; Da Silva, M.R.; Bolfarini, C.; *Microstructure and elastic deformation behavior of  $\beta$ -type Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr with promising mechanical properties for stent applications.* **Journal of Materials Research and Technology**, 2019. 8(5): p. 3852-3858.
- Plaine, A.H.; Da Silva, M.R.; Bolfarini, C.; *Tailoring the microstructure and mechanical properties of metastable Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy for self-expandable stent applications.* **Journal of Alloys and Compounds**, 2019. **800**: p. 35-40.
- Plaine, A.H.; Da Silva, M.R.; Bolfarini, C.; *Effect of thermo-mechanical treatments on the microstructure and mechanical properties of the metastable  $\beta$ -type Ti-35Nb-7Zr-5Ta alloy.* **Materials Research**, 2018. **22**(1).
- Da Silva, M.R.; Gargarella, P.; Plaine, A.H.; Zeisig, J.; Pauly, S.; Kühn, U.; Bolfarini, C.; *Microstructural evolution and properties of a Ti-Nb-Ta-Zr-O prepared by high-pressure torsion.* **Journal of Alloys and Compounds**, 2019. **864**: 158828.

**Trabalhos completos publicados em anais de congresso:**

- de Carvalho, L.C.; **Da Silva, M.R.**; Bolfarini, C.; Gargarella, P. *Influência de tratamentos térmicos de envelhecimento na liga Ti-Nb-Ta-Zr-O processada por deformação plástica*. In: 19° Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas (ENEMET), 2019. São Paulo - SP. **Anais do ENEMET** - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas.



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

|  | Pág.  |
|--|-------|
| FOLHA DE APROVAÇÃO.....  | I     |
| AGRADECIMENTOS .....   | III   |
| RESUMO.....  | V     |
| ABSTRACT .....   | VII   |
| PUBLICAÇÕES .....  | IX    |
| ÍNDICE DE ASSUNTOS.....  | XI    |
| ÍNDICE DE TABELAS .....  | XV    |
| ÍNDICE DE FIGURAS .....  | XVII  |
| SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....  | XXVII |
| 1. INTRODUÇÃO .....  | 1     |
| 2. OBJETIVOS E ORIGINALIDADE DA PROPOSTA.....  | 5     |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....  | 7     |
| 3.1 Ligas de Ti.....   | 7     |
| 3.1.1 Classificação .....  | 7     |
| 3.1.2 Estrutura cristalina.....  | 13    |
| 3.1.2.1 Fases $\alpha$ , $\alpha'$ e $\alpha''$ .....  | 13    |
| 3.1.2.2 Fase $\omega$ .....  | 15    |
| 3.1.3 Mecanismos de deformação em ligas de Ti .....  | 17    |
| 3.1.4 Ligas de Ti $\beta$ .....  | 21    |
| 3.1.5 <i>Gum Metal</i> .....   | 24    |
| 3.1.5.1 Oxigênio nas <i>Gum Metal</i> .....  | 29    |
| 3.1.5.2 Liga TNTZ-xO.....  | 31    |
| 3.2 Deformação plástica severa .....   | 33    |
| 3.2.1 <i>High-Pressure Torsion</i> (HPT) .....   | 34    |
| 3.2.2 HPT em ligas de Ti.....  | 37    |
| 4. MÉTODOS .....   | 41    |
| 4.1 Preparação de amostras para o estudo da liga TNTZ-xO por DRXAE <i>in situ</i><br>(Parte 1) ..... | 43    |
| 4.1.1 Refusão dos lingotes.....  | 43    |
| 4.1.2 Tratamento térmico de solubilização .....  | 44    |

|   |     |
|---|-----|
| 4.1.3 Deformação por compressão com DRXAE <i>in situ</i> .....                                    | 45  |
| 4.2 Preparação de amostras da liga TNTZ-xO por HPT (Parte 2) .....                                | 47  |
| 4.2.1 Refusão dos lingotes.....   | 47  |
| 4.2.2 Forjamento rotativo.....  | 48  |
| 4.2.3 Tratamento térmico de solubilização .....   | 49  |
| 4.2.4 Deformação plástica severa por HPT .....  | 50  |
| 4.3 Preparação de amostras da liga TNTZ-xO para o tratamento de<br>envelhecimento (Parte 3) ..... | 52  |
| 4.3.1 Tratamento térmico de envelhecimento .....  | 52  |
| 4.4 Caracterização .....  | 54  |
| 4.4.1 Difração de raios X (DRX) .....   | 54  |
| 4.4.1.1 Refinamento Rietveld .....  | 55  |
| 4.4.2 Microscopia .....   | 57  |
| 4.4.3 Análise química .....   | 58  |
| 4.4.4 Análise térmica.....  | 59  |
| 4.4.5 Análise mecânica e física.....  | 59  |
| 4.4.5.1 Microdureza Vickers.....  | 59  |
| 4.4.5.2 Ensaio de compressão .....  | 61  |
| 4.4.5.3 Técnica de excitação por impulso .....  | 61  |
| 4.4.5.4 Nanoindentação .....  | 61  |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....   | 63  |
| 5.1 Estudo por DRXAE <i>in situ</i> da liga TNTZ-xO (Parte 1) .....                               | 63  |
| 5.1.1 Amostra T400.....   | 63  |
| 5.1.2 Amostras T3600 .....  | 81  |
| 5.1.3 Conclusões parciais .....   | 88  |
| 5.2 Estudo da DPS por HPT da liga TNTZ-xO (Parte 2) .....   | 89  |
| 5.2.1 Amostra D700 .....  | 89  |
| 5.2.1.1 Microestrutura.....   | 89  |
| 5.2.1.2 Análise térmica.....  | 116 |
| 5.2.1.3 Propriedades mecânicas .....  | 121 |
| 5.2.1.4 Módulo de elasticidade.....   | 124 |
| 5.2.2 Amostra D2200.....  | 126 |

|   |     |
|---|-----|
| 5.2.2.1 Microestrutura.....   | 126 |
| 5.2.2.2 Análise térmica.....  | 137 |
| 5.2.2.3 Propriedades mecânicas.....   | 140 |
| 5.2.2.4 Módulo de elasticidade.....   | 141 |
| 5.2.3 Amostra D4600.....  | 143 |
| 5.2.3.1 Microestrutura.....   | 143 |
| 5.2.3.2 Análise térmica.....  | 155 |
| 5.2.3.3 Propriedades mecânicas.....   | 158 |
| 5.2.3.4 Módulo de elasticidade.....   | 160 |
| 5.2.4 Conclusões parciais.....  | 163 |
| 5.3 Estudo do envelhecimento da liga TNTZ-xO previamente deformado por HPT (Parte 3)..... | 164 |
| 5.3.1 Microestrutura.....   | 165 |
| 5.3.2 Propriedades mecânicas.....   | 173 |
| 5.3.3 Conclusões parciais.....  | 176 |
| 6 CONCLUSÕES.....   | 177 |
| 7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....   | 179 |
| 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....   | 181 |
| APÊNDICE A.....   | 195 |



## ÍNDICE DE TABELAS

|   | Pág. |
|---|------|
| Tabela 3.1 - Valores de Bo e Md para alguns elementos de liga de interesse [6, 25]. .....   | 20   |
| Tabela 4.1 - Descrição das amostras da parte 2.....   | 53   |
| Tabela 4.2 - Descrição das amostras da parte 3.....   | 54   |
| Tabela 5.1 - Composição química (%peso) da liga TNTZ adquirida para o presente trabalho. ....   | 63   |
| Tabela 5.2 - Dados mecânicos obtidos a partir das curvas tensão-deformação das Figuras 5.1 e 5.2.....                                     | 65   |
| Tabela 5.3 - Análise química das amostras D700, D2200 e D4600. O símbolo D representa detectado.....                                      | 89   |
| Tabela 5.4 - Dados obtidos a partir da equação 6.1.....   | 106  |
| Tabela 5.5 - Dados obtidos a partir do refinamento por Rietveld das amostras D700.....  | 109  |
| Tabela 5.6 - Módulos de elasticidade para as amostras D700.....   | 124  |
| Tabela 5.7 - Dados obtidos a partir do refinamento por Rietveld das amostras D2200.....   | 135  |
| Tabela 5.8 - Módulos de elasticidade para a amostra <i>as-forged</i> D2200. ....  | 142  |
| Tabela 5.9 - Tamanho de grão médio na região central das amostras D4600 deformadas por HPT. ....  | 149  |
| Tabela 5.10 - Dados obtidos a partir do refinamento por Rietveld das amostras D4600.....  | 154  |
| Tabela 5.11 - Dados de microdureza agrupados do presente trabalho para as amostras nas condições <i>as-cast</i> e <i>as-forged</i> . .... | 159  |
| Tabela 5.12 - Agrupamento dos módulos de elasticidade do presente trabalho para as amostras na condição <i>as-forged</i> . ....           | 162  |



## ÍNDICE DE FIGURAS

|   | Pág. |
|---|------|
| Figura 3.1 – Representação esquemática mostrando o efeito da adição de elementos de liga nos diagramas de fase binários de ligas de Ti. Adaptado de [26-28]. .....  | 9    |
| Figura 3.2 - Diagrama de equilíbrio de fases $\alpha$ - $\beta$ , sobreposto pelo diagrama metaestável $\beta$ - $\omega$ para o sistema binário Ti-Nb. O Nb é caracterizado como um elemento $\beta$ -estabilizador, uma vez que aumenta o campo de estabilidade da fase $\beta$ . Adaptado de [26]. .....   | 10   |
| Figura 3.3 - Ilustração esquemática do diagrama binário Ti-X para elementos $\beta$ -isomorfos, onde X pode corresponder aos elementos Nb, Ta, V, Mo e W. As fases que podem ser formadas sob resfriamento rápido são indicadas no topo da figura. Adaptado de [26, 27, 31, 32]. .....  | 11   |
| Figura 3.4 - Representação esquemática da: (a) Estrutura cristalina da martensita $\alpha/\alpha'$ (hexagonal). O plano $(0002)_{\alpha'}$ está sombreado de cor pêssego. (b) Célula unitária ortorrômbica da martensita $\alpha''$ . A localização dos átomos no plano sombreado de cor pêssego $(002)_{\alpha''}$ ao longo da direção $[101]_{\alpha''}$ é determinado por y. A origem da célula $\alpha''$ foi modificada por $\left[0, y, \frac{1}{4}\right]$ em relação a notação utilizada na <i>International Tables for Crystallography</i> , em ordem de se obter uma melhor visualização gráfica. (c) Duas células unitárias vizinhas da fase $\beta$ (CCC). O plano $\{110\}_{\beta}$ está sombreado de cor pêssego. As linhas tracejadas em (a) e (c) delineiam as bordas de uma célula unitária equivalente ortorrômbica [26, 41]. ..... | 14   |
| Figura 3.5 - Representação esquemática da: (a) Célula unitária CCC da fase $\beta$ (linhas sólidas) onde dois planos adjacentes $(222)_{\beta}$ são indicados (sombreados de cor pêssego). Linhas tracejadas descrevem a orientação da célula unitária $\omega$ relativa à $\beta$ . (b) Estrutura cristalina hexagonal $\omega$ . Os átomos no plano $(222)_{\beta}$ indicado em (a) formam o plano $(0002)_{\omega}$ [26, 41]. .....  | 16   |
| Figura 3.6 - Diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$ para diversas ligas a base de Ti. É possível observar no diagrama as regiões de estabilidade de fases, bem como as  |      |

|  |    |
|--|----|
| transições entre os diversos mecanismos de deformação. As linhas contínuas separam os campos de estabilidade de fases. Adaptado de [25]. .....   | 19 |
| Figura 3.7 - Gráfico de repartição da fatia de mercado aproximada de ligas de Ti nos Estados Unidos da América em 1998. Adaptado de [7, 62]. .....   | 22 |
| Figura 3.8 - Comparação do comportamento mecânico em tração para a liga Ti-12Ta-9Nb-3V-6Zr-1,5O (% at.) anterior e posterior ao trabalho a frio com 90% de redução de área. Adaptado de [10]. .....  | 26 |
| Figura 3.9 - Mudança das propriedades elásticas com o trabalho a frio por laminação na liga Ti-23Nb-0,7Ta-2Zr-1,2O (% at.). Observa-se que o trabalho a frio produz uma significativa diminuição no módulo de elasticidade, bem como gera um aumento nas deformações elásticas no material. Adaptado de [12]. .  | 27 |
| Figura 3.10 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) próximo à superfície da liga Ti-23Nb-0,7Ta-2Zr-1,2O (% at.) mostrando a presença das falhas gigantes ( <i>giant faults</i> ) após o processo de deformação mecânica [10].  | 27 |
| Figura 3.11 - Comparação da microestrutura por microscopia ótica (MO) da liga Ti-23Nb-0,7Ta-2Zr-1,2O (% at.) nas condições: (a) recozida a 1173 K e (b) deformada por forjamento a frio com 40, (c) 80 e (d) 90% de redução de área. A estrutura equiaxial da fase $\beta$ em (a) é modificada para uma estrutura do tipo mármore ( <i>marble like</i> ) em (d) após a deformação a frio [12]. , ..... | 28 |
| Figura 3.12 - Diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$ para a liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr-xO (losango vermelho). Pode-se observar que a liga analisada se encontra no campo de estabilidade da fase $\beta$ . No diagrama é apresentado que a adição combinada de oxigênio e Zr desloca a fronteira de regiões de estabilidade de fases da linha contínua para a linha pontilhada. Adaptado de [25]. ..... | 32 |
| Figura 3.13 - Diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$ para a liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr (losango vermelho). Pode-se observar que a liga analisada se encontra no campo de estabilidade da fase $\beta + \alpha''$ . Adaptado de [55]. .....  | 33 |
| Figura 3.14 – Representação esquemática do: (a) Processo de HPT e (b) formato de uma amostra para deformação plástica severa por HPT. Adaptado de [19]. .....  | 35 |



|  |    |
|--|----|
| Figura 3.15 - Ilustração esquemática das matrizes utilizadas no processamento por HPT: (a) matriz aberta (não constrita), (b) matriz semiaberta e (c) matriz fechada (constrita) [19].....   | 36 |
| Figura 4.1 - Representação esquemática da rota de processamento do presente trabalho. Os círculos azuis com C interno correspondem às amostras que serão caracterizadas.....   | 42 |
| Figura 4.2 - Forno a arco elétrico Edmund Bühler GmbH.....   | 44 |
| Figura 4.3 - Forno EDG 3000, modelo 10P-5.....   | 45 |
| Figura 4.4 - Forja rotativa FENN 5F Swager.....  | 49 |
| Figura 4.5 - Sistema utilizado para a realização da deformação plástica severa por HPT.....  | 51 |
| Figura 4.6 - Amostras da liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr-xO: (a) logo após processo de usinagem, apresentando formato de disco com diâmetro e espessura de 1 e 7 mm, respectivamente; (b) amostra deformada por HPT com 1,5 GPa e $n = 3$ .....  | 51 |
| Figura 4.7 - Amostras D700 seccionadas ao meio e encapsuladas à vácuo em cápsulas de quartzo.....  | 53 |
| Figura 4.8 - Representação esquemática do mapeamento de durezas, mostrando as posições das linhas de dureza, bem como as indentações entre o centro e a periferia do disco.....  | 60 |
| Figura 5.1 - Curvas tensão-deformação das amostras T400 e T3600 obtidas em compressão sob três distintas taxas de deformação. A inserção no canto inferior direito corresponde a uma magnificação da região elástica dessas curvas.....  | 64 |
| Figura 5.2 - Curvas tensão-deformação das amostras T400 obtidas em compressão sob três distintas taxas de deformação. A inserção no canto inferior direito corresponde a uma magnificação da região elástica dessas curvas. Essas curvas foram obtidas na temperatura ambiente utilizando uma máquina de ensaios universais Instron modelo 5869 localizada no instituto IFW..... | 66 |
| Figura 5.3 - Difrátogramas de raios X da amostra T400 nas condições: solubilizada (curva roxa), comprimida com uma taxa de deformação de $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (curva vermelha) e tratada termicamente a 673 K por 1,8 ks (curva verde).....  | 68 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 5.4 - Micrografia por MO na condição solubilizada das amostras (a) e (b) T400 e (c) e (d) T3600.....  | 69 |
| Figura 5.5 - Curvas tensão-deformação para a amostra T400 obtida por compressão a uma taxa de deformação de $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Pode-se observar duas mudanças de inclinação na região elástica, a primeira para deformação de 0,012 e o segunda para 0,042.....  | 70 |
| Figura 5.6 - Difratogramas de raios X <i>in situ</i> da amostra T400 durante compressão com taxa de deformação de $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .....   | 72 |
| Figura 5.7 - Difratogramas de raios X da amostra T400 nas condições: solubilizada (curva roxa), comprimida com uma taxa de deformação de $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (curva vermelha), tratada termicamente a 673 K por 1,8 ks (curva verde) e realinhada (curva cinza). ....   | 73 |
| Figura 5.8 - Difratogramas de raios X <i>in situ</i> da amostra T400 durante compressão com taxa de deformação de $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .....   | 76 |
| Figura 5.9 - Imagens de MET da amostra T400 na condição realinhada, tendo sido anteriormente comprimida até deformação de 40% com taxa de deformação de $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e envelhecida a 673 K por 1,8 ks. (a) Padrão SAED relativo a micrografia em (c) mostrando os anéis de difração das fases $\beta$ e $\alpha$ ; (b) Imagem de campo claro ( <i>Bright Field (BF) image</i> ) de baixa magnificação mostrando a presença de $\alpha$ "; (c) Imagem de campo claro ( <i>Bright Field (BF) image</i> ) de alta magnificação mostrando a presença de nanoprecipitados lenticulares de fase $\alpha$ dispersos em uma matriz de $\beta$ . .... | 78 |
| Figura 5.10 - Difratogramas de raios X da amostra T400 nas condições: solubilizada (curva roxa), comprimida com uma taxa de deformação de $10^{-1} \text{ s}^{-1}$ (curva vermelha), tratada termicamente a 673 K por 1,8 ks (curva verde) e realinhada (curva cinza). ....  | 80 |
| Figura 5.11 - Difratogramas de raios X da amostra T3600 nas condições: solubilizada (curva roxa), comprimida com uma taxa de deformação de $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (curva vermelha), tratada termicamente a 673 K por 1,8 ks (curva verde) e realinhada (curva cinza). ....   | 84 |
| Figura 5.12 - Difratograma de raios X <i>in situ</i> durante compressão da amostra T3600 com uma taxa de deformação de $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .....  | 85 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 5.13 - Difrátogramas de raios X da amostra T3600 nas condições: solubilizada (curva roxa) e comprimida com uma taxa de deformação de $10^{-1} \text{ s}^{-1}$ (curva vermelha). .....   | 86  |
| Figura 5.14 - Difrátogramas de raios X para as amostras D700 processadas por HPT com tensão de compressão de (a) 1,5 e (b) 3 GPa.....  | 92  |
| Figura 5.15 - Imagens de MO da amostra D700_As-cast. ....  | 93  |
| Figura 5.16 - Imagens de MO da amostra D700: (a) após o forjamento e (b) após o tratamento térmico de solubilização (D700_As-forged).....  | 93  |
| Figura 5.17 - Imagens de MO da amostra D700_As-forged mostrando a camada de óxido superficial observada após o processo de forjamento rotativo. ....   | 93  |
| Figura 5.18 - Padrões calculados de difração de raios X das fases: (a) $\beta$ -CCC, (b) $\omega$ -hexagonal e (c) $\omega$ -trigonal para a liga Ti-26Nb. Adaptada de [26]. ....  | 96  |
| Figura 5.19 - Difrátogramas de raios X com radiação de Cu-K $\alpha$ para as amostras D700 processadas por HPT com tensão de compressão de 1,5 GPa. ....   | 97  |
| Figura 5.20 - Difrátogramas de raios X com radiação de Cu-K $\alpha$ para as amostras D700 processadas por HPT com tensão de compressão de 3 GPa. ....   | 98  |
| Figura 5.21 - Imagens de MO da amostra D700 deformada por HPT: (a) 1,5n1, (b) 1,5n3, (c) 1,5n5, (d) 3n1, (e) 3n3 e (f) 3n5. ....   | 101 |
| Figura 5.22 - Imagens de MO da amostra D700 deformada por HPT: (a) 3n3 e (b) 3n5. É possível observar a estrutura do tipo mármore formada após a elevada deformação plástica imposta nos discos. ....  | 102 |
| Figura 5.23 – Refinamento pelo método Rietveld da amostra D700_3n1. (a) Gráfico com a sobreposição dos difratogramas experimental (vermelho) e calculado por refinamento (azul); (b) gráfico da diferença entre os padrões do item (a); e (c) valores dos índices de concordância do refinamento correspondente ao item (a). ....    | 104 |
| Figura 5.24 - Variação da fração de fases para as amostras D700. Os gráficos da esquerda e direita representam, respectivamente, as amostras deformadas por HPT com tensão de compressão de 1,5 e 3 GPa. A fração volumétrica indicada por $\beta$ inclui também a fração volumétrica da fase $\omega$ estruturalmente similar. .... | 105 |
| Figura 5.25 - Variação dos parâmetros de rede para as amostras D700. ....  | 108 |

Figura 5.26 - Imagens de MET das amostras D700: (a) Imagem de campo claro (*Bright Field (BF)*) da amostra *as-forged*; Imagem de campo escuro (*Dark Field (DF)*) das amostras (b) 3n1; (c) 3n3 e (d) 3n5. Os respectivos SAED são apresentados no canto superior direito de cada imagem (escala 2.00 1/Gm).

..... 111

Figura 5.27 - (a) Imagem de campo claro (*Bright Field (BF) image*) por MET da amostra D700\_3n5 e (b) respectiva nanodifração com indexação das fases  $\beta$  e  $\omega$  no eixo de zona  $[101]_{\beta}$  e relação de fases  $\langle 110 \rangle_{\beta} // \langle 1\bar{1}20 \rangle_{\omega}$ ..... 112

Figura 5.28 - Imagens de MET obtidas por ASTAR da amostra D700\_3n5: (a) Imagem virtual de campo claro (*Virtual Bright Field (VBF)*) e o respectivo (b) mapa de orientação e (c) índice de confiabilidade (*reliability*) com valores próximos de 86..... 114

Figura 5.29 - Mapeamento de fases obtido por MET/ASTAR da amostra D700\_3n5 para as fases  $\beta$ ,  $\alpha''$  e  $\alpha$ . Dez pontos foram selecionados para ilustrar os padrões de difração obtidos, bem como a indexação definida pelo software ASTAR. .... 115

Figura 5.30 - Curvas de calorimetria diferencial de varredura para as amostras D700. As curvas de aquecimento e resfriamento são apresentadas, respectivamente, nos gráficos da esquerda e da direita. A linha contínua representa o primeiro ciclo térmico, ao passo que a curva tracejada corresponde ao segundo ciclo térmico..... 120

Figura 5.31 - Mapeamento da microdureza Vickers para as amostras D700 deformadas por HPT. .... 123

Figura 5.32 - Bloco de nanoindentações na amostra D700. É possível observar a formação de martensita ( $\alpha''$ ) induzida por tensão em regiões adjacentes as indentações..... 126

Figura 5.33 - Difrátogramas de raios X para as amostras D2200 processadas por HPT com tensão de compressão de (a) 1,5 e (b) 3 GPa..... 128

Figura 5.34 - Imagens de microscopia ótica para dois distintos aumentos: (a) e (b) D2200\_As-cast e (c) e (d) D2200\_As-forged. .... 129

Figura 5.35 - Imagens de MO das amostras D2200 deformadas por HPT: (a) 1,5n1, (b) 1,5n5, (c) 3n1 e (d) 3n5..... 131

- Figura 5.36 – Refinamento pelo método Rietveld da amostra D2200\_3n1. (a) Gráfico com a sobreposição dos difratogramas experimental (vermelho) e calculado por refinamento (azul); (b) gráfico da diferença entre os padrões do item (a); (c) valores dos índices de concordância do refinamento correspondente ao item (a). ..... 132
- Figura 5.37 - Variação da fração de fases para as amostras D2200. Os gráficos da esquerda e direita representam, respectivamente, as amostras deformadas por HPT com tensão de compressão de 1,5 e 3 GPa. A fração volumétrica indicada por  $\beta$  inclui também a fração volumétrica da fase  $\omega$  estruturalmente similar. .... 134
- Figura 5.38 - Variação dos parâmetros de rede para as amostras D2200. .... 134
- Figura 5.39 - Imagens de MET das amostras D2200: (a) Imagem de campo claro (*Bright Field (BF)*) da amostra *as-forged*; e (b) Imagem de campo escuro (*Dark Field (DF)*) da amostra 3n5. Os respectivos SAED são apresentados no canto superior direito de cada imagem. .... 136
- Figura 5.40 – Curvas de calorimetria diferencial de varredura para as amostras D2200. As curvas de aquecimento e resfriamento são apresentadas, respectivamente, nos gráficos da esquerda e da direita. A linha contínua representa o primeiro ciclo térmico, ao passo que a curva tracejada corresponde ao segundo ciclo térmico. .... 139
- Figura 5.41 - Linhas de microdureza Vickers para as amostras D2200 deformadas por HPT. As origens das coordenadas cartesianas utilizadas no gráfico correspondem ao centro das amostras deformadas. .... 142
- Figura 5.42 - Blocos de nanoindentações na amostra D2200. (a) Três blocos compostos de 25 nanoindentações realizados em superfície polida; (b) Magnificação do bloco 2 apresentado em (a), onde é possível observar que as diferentes nanoindentações foram realizadas em distintos grãos da amostra. .... 143
- Figura 5.43 - Difratogramas de raios X para as amostras D4600 processadas por HPT com tensão de compressão de (a) 1,5 e (b) 3 GPa. .... 145
- Figura 5.44 - Imagens de microscopia ótica da amostra (a) D4600\_*As-cast* e (b) D4600\_*As-forged*. .... 147

|   |     |
|---|-----|
| Figura 5.45 - Imagens de microscopia ótica da amostra D4600 deformada por HPT: (a) 1,5n1, (b) 1,5n3, (c) 1,5n5, (d) 3n1, (e) 3n3 e (f) 3n5.....   | 148 |
| Figura 5.46 – Refinamento pelo método Rietveld da amostra D4600_3n1. (a) Gráfico com a sobreposição dos difratogramas experimental (vermelho) e calculado por refinamento (azul); (b) gráfico da diferença entre os padrões do item (a); (c) valores dos índices de concordância do refinamento correspondente ao item (a). .....         | 151 |
| Figura 5.47 - Variação da fração de fases para as amostras D4600. Os gráficos da esquerda e direita representam, respectivamente, as amostras deformadas por HPT com tensão de compressão de 1,5 e 3 GPa. A fração volumétrica indicada por $\beta$ inclui também a fração volumétrica da fase $\omega$ estruturalmente similar.....      | 152 |
| Figura 5.48 - Variação dos parâmetros de rede para as amostras D4600.....   | 153 |
| Figura 5.49 - Imagens de MET das amostras D4600: (a) Imagem de campo claro ( <i>Bright Field (BF)</i> ) da amostra <i>as-forged</i> ; e (b) Imagem de campo escuro ( <i>Dark Field (DF)</i> ) da amostra 3n5. Os respectivos SAED são apresentados no canto superior direito de cada imagem (escalas: (a) 1.00 1/Gm e (b) 10 1/nm)). .... | 155 |
| Figura 5.50 - Curvas de DSC para as amostras D4600. As curvas de aquecimento e resfriamento são apresentadas, respectivamente, nos gráficos da esquerda e da direita. A linha contínua representa o primeiro ciclo térmico, ao passo que a curva tracejada corresponde ao segundo ciclo térmico. ....                                     | 157 |
| Figura 5.51 - Mapeamento da microdureza Vickers para as amostras D4600 deformadas por HPT. É necessário apontar que o gradiente de cores utilizado é o mesmo da Figura 5.31, entretanto, a faixa de valores empregada na escala está deslocada para valores mais altos em 100 HV.....   | 161 |
| Figura 5.52 - Blocos de nanoindentações na amostra D4600. (a), (b) e (c) correspondem aos blocos 1, 2 e 3, respectivamente, compostos de 25 nanoindentações realizados em superfície plana e polida. ....   | 162 |
| Figura 5.53 - Difratogramas de raios X da amostra D700_ <i>As-forged</i> com e sem tratamento térmico de envelhecimento. Os termos A1,2 e A6 presentes na nomenclatura das amostras representam, respectivamente, o tempo de envelhecimento de 1,2 e 6 ks.....  | 165 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 5.54 - Difractogramas de raios X das amostras D700 deformadas por HPT anterior e posterior ao tratamento de envelhecimento para dois tempos distintos. Os termos A1,2 e A6 presentes na nomenclatura das amostras representam, respectivamente, o tempo de envelhecimento de 1,2 e 6 ks.....  | 168 |
| Figura 5.55 - Micrografia de MO da amostra <i>as-forged</i> (a) anterior e posterior ao tratamento térmico de envelhecimento por (b) 1,2 e (c) 6 ks. ....  | 170 |
| Figura 5.56 - Micrografia de MO das amostras D700 deformadas por HPT anterior e posterior ao tratamento térmico de envelhecimento por 1,2 ks. ....   | 171 |
| Figura 5.57 - Micrografia de MEV das amostras (a) D700_1,5n1 e (b) D700_1,5n5 após o tratamento térmico de envelhecimento por 6 ks.....  | 172 |
| Figura 5.58 - Mapeamento da microdureza Vickers para as amostras D700 deformadas por HPT e envelhecidas com tempo de 1,2 e 6 ks. É necessário apontar que o gradiente de cores utilizado é o mesmo das Figuras 5.31 e 5.51, entretanto, a faixa de valores utilizada aqui não é a mesma, sendo utilizado uma extensão mais ampla de valores..... | 175 |





## SÍMBOLOS E ABREVIações

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| <b>A</b>                          | Condição de como envelhecido   |
| <b>A<sub>F</sub></b>              | Temperatura de término da transformação martensítica reversa (K)   |
| <b>A<sub>S</sub></b>              | Temperatura de início da transformação martensítica reversa (K)  |
| <b>a<sub>x</sub></b>              | Parâmetro de rede da fase representativa x (Å)   |
| <b>AR</b>                         | Condição de como recebido  |
| <b>ARB</b>                        | <i>Accumulative Roll-Bonding</i>   |
| <b>ASTM</b>                       | <i>American Standard for Testing of Materials</i>  |
| <b>AT</b>                         | Condição de Alta temperatura   |
| <b>BF</b>                         | <i>Bright Field</i> (Campo Claro)  |
| <b>Bo</b>                         | Parâmetro eletrônico associado com a força de ligação covalente do titânio com o elemento M adicionado                         |
| <b><math>\overline{Bo}</math></b> | Média ponderada dos parâmetros Bo a partir da soma da fração atômica de cada elemento químico com seu respectivo valor teórico |
| <b>b<sub>x</sub></b>              | Parâmetro de rede da fase representativa x (Å)   |
| <b>C</b>                          | Deformada por ensaio de compressão   |
| <b>CCC</b>                        | Cúbica de corpo centrado   |
| <b>c<sub>x</sub></b>              | Parâmetro de rede da fase representativa x (Å)   |
| <b>CNPEM</b>                      | Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais   |
| <b>CP-Ti</b>                      | Titânio de pureza comercial  |
| <b>DEMa</b>                       | Departamento de Engenharia de Materiais  |
| <b>DF</b>                         | <i>Dark Field</i> (Campo escuro)   |
| <b>DPS</b>                        | Deformação plástica severa   |
| <b>DRX</b>                        | Difração de raios X  |
| <b>DRXAE</b>                      | Difração de raios X de alta energia  |
| <b>DSC</b>                        | <i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria diferencial de varredura)   |
| <b>ECAP</b>                       | <i>Equal-Channel Angular Pressing</i>  |

|  |   |
|--|---|
| <b>F</b>   | Condição como forjada.  |
| <b>FRP</b>   | <i>Friction Stir Processing</i>   |
| <b>G</b>   | Energia livre de Gibbs (J)  |
| <b>GOF</b>   | <i>Goodness of Fit</i> (Qualidade do ajuste)  |
| <b>h</b>   | Espessura do disco de HPT (mm)  |
| <b>HF</b>  | Ácido fluorídrico   |
| <b>HPT</b>   | <i>High-Pressure Torsion</i>  |
| <b>HNO<sub>3</sub></b>                               | Ácido nítrico   |
| <b>ICP-OES</b>                                       | Espectrometria de emissão óptica com plasma   |
| <b>IFW</b>   | <i>Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung<br/>Dresden</i>  |
| <b>LCE</b>   | Laboratório de Caracterização Estrutural  |
| <b>LNLS</b>  | Laboratório Nacional de Luz Síncrotron  |
| <b>l<sup>o</sup></b>                                 | Eixo maior de elipsoide oblato representativo de uma ripa de martensita $\alpha''$ (nm)   |
| <b>M</b>   | Metal adicionado ao Ti puro   |
| <b>Md</b>  | Nível de energia do orbital d do elemento M adicionado ao Ti (eV)   |
| <b><math>\overline{Md}</math></b>                    | Média ponderada dos parâmetros Md a partir da soma da fração atômica de cada elemento químico com seu respectivo valor teórico (eV) |
| <b>MEV</b>   | Microscopia eletrônica de varredura   |
| <b>MET</b>   | Microscopia eletrônica de transmissão   |
| <b>M<sub>S</sub></b>                                 | Temperatura de início da transformação martensítica (K)   |
| <b>M<sub>S</sub><sup><math>\alpha''</math></sup></b> | Temperatura de início da transformação martensítica para a fase martensítica $\alpha''$ (K)   |
| <b>M<sub>F</sub></b>                                 | Temperatura de término da transformação martensítica (K)  |
| <b>M<sub>f</sub><sup><math>\alpha''</math></sup></b> | Temperatura de término da transformação martensítica para a fase martensítica $\alpha''$ (K)  |
| <b>MO</b>  | Microscopia ótica   |
| <b>n</b>   | Número de revoluções completas do punção  |
| <b>P</b>   | Pressão (MPa)   |

|                                    |  |
|------------------------------------|--|
| <b>PIPS</b>                        | <i>Precision Ion Polishing System</i> (Sistema de polimento iônico de precisão)                    |
| <b>ppm</b>                         | Partes por milhão  |
| <b>R</b>                           | Condição de refundido  |
| <b>r</b>                           | Raio do disco de HPT (mm)  |
| <b>RF</b>                          | Condição de resfriado ao ar  |
| <b>SAED</b>                        | <i>Selected Area Electron Diffraction</i> (área selecionada de difração de elétrons)               |
| <b>SIM</b>                         | <i>Stress-induced martensite</i> (Martensita induzida por tensão)                                  |
| <b>SPD</b>                         | <i>Severe plastic deformation</i> (Deformação plástica severa)                                     |
| <b>ST</b>                          | Condição de solubilizada ( <i>Soluted treated</i> )  |
| <b>TNTZ</b>                        | Liga de composição Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr (%peso)  |
| <b>T<sub>q</sub></b>               | Temperatura final de têmpera (K)   |
| <b>T<sub>0</sub><sup>x/y</sup></b> | Temperatura onde as energias livres de Gibbs das fases x e y são iguais (K)                        |
| <b>t</b>                           | Tempo de duração do processamento por HPT (s)  |
| <b>t<sup>o</sup></b>               | Eixo menor de elipsoide oblato representativo de uma ripa de martensita α" (nm)                    |
| <b>t<sub>c</sub><sup>o</sup></b>   | Tamanho crítico do eixo menor de elipsoide oblato representativo de uma ripa de martensita α" (nm) |
| <b>UFG</b>                         | <i>Ultra-fined grains</i> (Grãos ultrafinos)   |
| <b>UFSCar</b>                      | Universidade Federal de São Carlos   |
| <b>VBF</b>                         | <i>Virtual Bright Field</i> (Imagem virtual de campo claro)  |
| <b>V<sub>m,α"</sub></b>            | Volume molar de fase α" (m <sup>3</sup> /mol)  |
| <b>x</b>                           | Percentual de oxigênio (%peso ou ppm)  |
| <b>x<sub>i</sub></b>               | Porcentagem atômica do elemento de liga <i>i</i>   |
| <b>XTMS</b>                        | <i>X-ray Scattering and Thermo-Mechanical Simulation</i>   |
| <b>α</b>                           | Fase cristalina de simetria hexagonal  |
| <b>α'</b>                          | Fase martensítica com estrutura hexagonal  |
| <b>α"</b>                          | Fase martensítica com estrutura ortorrômbica   |
| <b>β</b>                           | Fase cristalina com estrutura cúbica de corpo centrado   |

|                           |   |
|---------------------------|---|
| $\beta_c$                 | Ligas de fase $\beta$ menos estáveis  |
| $\beta_{transus}$         | Temperatura abaixo da qual a fase $\beta$ fica instável (K)   |
| $\beta_0$                 | Fase com mesma simetria de $\beta$ , porém com menor estabilidade, estando na fronteira de estabilidade de $\beta/\alpha''$ |
| $\beta'$                  | Solução sólida da fase $\beta$ enriquecida em Ta e Zr.  |
| $\beta_1$                 | Solução sólida da fase $\beta$ enriquecida em Ti.   |
| $\beta_2$                 | Solução sólida da fase $\beta$ empobrecida em Ti.   |
| $\gamma$                  | Deformação de cisalhamento  |
| $\gamma^{\alpha''/\beta}$ | Energia interfacial por área de $\alpha''/\beta$ (J)  |
| $\varepsilon$             | Deformação verdadeira acumulada   |
| $\dot{\varepsilon}$       | Taxa de deformação ( $s^{-1}$ )   |
| $\theta$                  | Ângulo de incidência dos raios X ( $^\circ$ )   |
| $\sigma_e$                | Limite de escoamento (MPa)  |
| $\sigma_{0,4}$            | Tensão para um nível de deformação de 0,4 (MPa)   |
| $\lambda$                 | Comprimento de onda da difração de raios X (m)  |
| $\eta$                    | Aspecto de razão ( $t^o/l^o$ )  |
| $\varphi$                 | Ângulo de rotação imposto pelo esforço de torção (rad)  |
| $\nu$                     | Coeficiente de Poisson  |
| $\omega$                  | Fase ômega com estrutura hexagonal ou trigonal  |
| $\omega_{ath}$            | Fase ômega atérmica   |
| $\omega_{iso}$            | Fase ômega isotérmica   |
| $\omega_{transus}$        | Temperatura acima da qual a fase $\omega$ fica instável (K)   |
| $\omega^*$                | Taxa de rotação do punção ( $rad\ s^{-1}$ )   |

## 1. INTRODUÇÃO

Ligas de Ti possuem uma alta variedade de aplicações devido as suas propriedades excelentes, como por exemplo alta resistência mecânica, baixa densidade e excelente resistência a corrosão [1-3]. Dentre as aplicações para as ligas de Ti temos principalmente aquelas na área aeroespacial e mais recentemente aquelas na área biomédica [1-4].

As ligas de Ti podem ser classificadas de acordo com as fases presentes em sua microestrutura, podendo ser denominados de  $\alpha$  (fase hexagonal),  $\beta$  (fase cúbica de corpo centrado (CCC)) ou  $\alpha + \beta$  [1, 2, 5]. A estabilidade dessas fases depende principalmente dos elementos de liga em sua composição [1, 3]. Além das citadas acima, pode-se observar a presença de outras fases em sua microestrutura como, por exemplo, as fases  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  e  $\omega$ , as quais podem ser formadas devido a processamentos termomecânicos e exercem influência significativa nas propriedades [1, 4-6].

As ligas de Ti  $\beta$ , apesar de menos empregadas na indústria [7, 8], apresentam algumas propriedades interessantes quando comparadas com as ligas de Ti  $\alpha$  e  $\alpha + \beta$ , como um menor módulo de elasticidade associado com uma alta resistência mecânica [1, 9]. Essa relação de propriedades tem despertado o interesse para aplicações, principalmente, no campo da biomedicina.

Dentre as ligas de Ti  $\beta$  uma classe de ligas tem se destacado, conhecidas como *Gum Metal*, as quais apresentam propriedades bastante atrativas como baixo módulo de elasticidade, da ordem de 55 GPa, superelasticidade na temperatura ambiente e elevada resistência mecânica [3, 9-17]. Essas ligas se caracterizam por possuir em sua composição apenas elementos  $\beta$ -estabilizadores, não tóxicos e não alérgicos. A fração desses elementos é distribuída na composição de forma a respeitar requisitos eletrônicos, os quais possibilitam a obtenção das propriedades descritas acima [10]. Essas propriedades são apenas observadas nessas ligas quando da presença de uma deformação mecânica a frio acentuada, da ordem de 90% [10, 15], a qual geralmente é obtida pelo processamento de forjamento rotativo associado com laminação a frio [17, 18].

No estudo pioneiro de Saito et al. [10], o qual projetou a primeira *Gum Metal*, foi proposto que a adição de um teor de oxigênio de cerca de 2000 ppm seria necessário para que as propriedades citadas anteriormente fossem observadas nas ligas produzidas. Autores sugerem que o oxigênio exerce importante papel na estabilização de fases, assim como nos mecanismos de deformação plástica dessas ligas [13, 15].

Novas formulações têm sido sugeridas na literatura para a produção de *Gum Metal*, bem como estudos têm sido conduzidos visando compreender a influência do oxigênio nessas ligas. Entretanto, nesses estudos existem ainda contradições relativas ao papel desse elemento na estabilização de fases, bem como nos mecanismos de deformação.

As *Gum Metal* pioneiras foram produzidas por uma rota de processamento convencional, como é usualmente reportado na literatura: via metalurgia do pó, seguida de forjamento rotativo a frio [10]. Novas rotas têm sido concebidas, utilizando-se principalmente de outros processos de deformação, como a laminação a frio e a deformação plástica severa. Uma possível rota alternativa de produção das *Gum Metal* consiste em utilizar fundição em atmosfera controlada, associado com forjamento rotativo a quente e deformação plástica severa (DPS). Dentre os métodos de deformação plástica severa têm-se o método por HPT (*High-Pressure Torsion*). Este método consiste em um processamento mecânico onde as amostras são sujeitas simultaneamente a tensões hidrostáticas compressivas e a esforços de torção [19]. Esse processamento propicia um acentuado refino dos grãos, concomitantemente com a criação de defeitos, exercendo influência direta nas propriedades mecânicas e na microestrutura da liga processada [19-23].

Baseado nisso, o presente trabalho se propõe a utilizar uma rota alternativa de produção da *Gum Metal* Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr-xO com três diferentes teores de oxigênio em sua composição:  $x = 0,07, 0,2$  e  $0,46$  (700, 2200 e 4600 ppm, respectivamente). Os teores de oxigênio em solução sólida empregados na produção da liga estão próximos dos valores propostos por Saito et al. [10] em seu trabalho pioneiro com as *Gum Metal*. A rota de processamento

do referente trabalho consistirá em fundição em atmosfera controlada, forjamento rotativo a quente e deformação plástica severa por HPT.

Além da linha principal de pesquisa desta tese de doutorado, um estudo preliminar e um posterior foi conduzido de forma a melhor compreender a evolução microestrutural da liga do presente trabalho. Num primeiro momento, amostras da liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr-xO com dois diferentes teores de oxigênio em sua composição,  $x = 0,0388$  e  $0,357$  (388 e 3570 ppm respectivamente), foram analisados *in situ* por difração de raios X de alta energia (DRXAE) durante deformação por compressão. Em um segundo momento, posterior ao estudo principal, amostras deformadas por HPT com menor teor de oxigênio, 700 ppm, foram tratadas termicamente na temperatura de  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  para dois diferentes tempos: 1,2 e 3,6 ks.

Em conjunto, as três partes descritas da presente tese buscam compreender o comportamento da liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr-xO quando processada por rotas não convencionais e para diferentes teores de oxigênio em sua composição.





## 2. OBJETIVOS E ORIGINALIDADE DA PROPOSTA

O presente trabalho tem como objetivo principal estudar o efeito da adição de oxigênio na microestrutura de uma liga *Gum Metal* com composição Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr-xO (TNTZ-O), com três diferentes teores de oxigênio, processada por uma rota composta por fundição, forjamento rotativo a quente, tratamento térmico de solubilização e deformação plástica severa por HPT. Por meio desse processamento, objetiva-se encontrar uma condição ótima, dentre os parâmetros empregados, na qual se observe um aumento significativo das propriedades mecânicas sem alterar de forma considerável o baixo módulo de elasticidade característico dessas ligas. A obtenção dessas propriedades ótimas depende diretamente da microestrutura final obtida, a qual é diretamente influenciada pelos parâmetros de processamento utilizados, bem como pelos diferentes teores de oxigênio adicionados.

A originalidade desta proposta se fundamenta no fato de que para novas composições de *Gum Metal* produzidas não se observam estudos sistemáticos que analisam em conjunto o papel do oxigênio e do processamento por deformação plástica severa nas transformações de fases. O oxigênio nessas ligas tende a inibir a formação das fases  $\omega$  e  $\alpha''$  e pode favorecer a formação da fase  $\alpha$ . Por outro lado, o HPT propicia um acentuado refino microestrutural, no qual grãos nanométricos podem ser obtidos, e introduz diversos defeitos estruturais, os quais podem acarretar em mudanças no campo de estabilização da fase  $\beta$ , resultando na formação de segundas fases como  $\omega$  e  $\alpha''$ .

Dessa forma, o presente trabalho busca por meio de duas variáveis de processo, rota e composição, expandir o conhecimento microestrutural, bem como sua correlação direta com as propriedades, para a liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr-xO.



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Ligas de Ti

##### 3.1.1 Classificação

As ligas a base de Ti são amplamente utilizadas em uma vasta gama de aplicações devido às propriedades ímpares apresentadas por essa classe de material, variando entre aplicações no campo da engenharia espacial a aplicações na área biomédica [1-4]. As ligas de Ti apresentam uma baixa massa específica associada com uma elevada resistência mecânica, um baixo módulo de elasticidade, uma alta resistência à corrosão e uma excelente biocompatibilidade [3, 5, 24, 25]. Elas apresentam custo relativamente alto, entretanto, suas propriedades especiais as tornam um material altamente competitivo para o campo da engenharia de materiais [1, 3]. Essa alta competitividade das ligas de Ti se deve principalmente aos diversos estudos realizados ao longo dos anos, combinando aspectos de performance, custos, métodos de processamento e propriedades.

As propriedades das ligas de Ti, por sua vez, dependem essencialmente da composição química, bem como da estabilização de fases no seu processamento [3, 5]. Elas podem ser classificadas em três tipos principais, tomando como referência sua microestrutura: ligas  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\alpha + \beta$  [1, 2, 5]. O Ti puro quando resfriado apresenta uma transformação de fase alotrópica a 882°C, mudando a estrutura de cúbica de corpo centrado (CCC) (fase  $\beta$ : grupo espacial  $Im\bar{3}m$ ) para uma estrutura hexagonal (fase  $\alpha$ , grupo espacial:  $P6_3/mmc$ ) [1]. Essa temperatura de transformação é conhecida como temperatura beta transus ( $\beta_{transus}$ ) e é altamente influenciada pelos elementos de liga intersticiais e/ou substitucionais adicionados ao Ti puro. Os elementos de liga são denotados respectivamente como elementos  $\alpha$ - ou  $\beta$ -estabilizadores, respectivamente, de acordo com o aumento ou diminuição da temperatura  $\beta_{transus}$  para o Ti puro [1].

Os elementos  $\alpha$ -estabilizadores podem ser divididos entre aqueles que apresentam um caráter peritético simples e aquelas que apresentam um caráter  $\alpha$ -peritetoide, ou sejam, favorecem a formação de reações peritéticas e peritetoídes, respectivamente, nos diagramas de fase binários Ti-X (onde X é o soluto considerado). Entre os elementos  $\alpha$ -estabilizadores pode-se destacar o

Al, como substitucional, e O, N e C, como intersticiais, conforme pode ser observado esquematicamente na Figura 3.1. O Al é o elemento de liga mais utilizado em ligas de Ti, uma vez que é o único metal que aumenta a temperatura  $\beta_{transus}$  e que possui uma larga solubilidade em ambas as fases  $\alpha$  e  $\beta$ . Entre os elementos intersticiais  $\alpha$ -estabilizadores, o oxigênio é o mais empregado, sendo principalmente utilizado para se obter um nível mais elevado de resistência mecânica [1].

Os elementos  $\beta$ -estabilizadores são divididos em elementos  $\beta$ -isomorfos,  $\beta$ -eutetóides e  $\alpha$ - $\beta$  isomorfos de acordo com o nível de solubilidade nas fases  $\alpha$  e  $\beta$ . Os três tipos de  $\beta$ -estabilizadores podem ser observados na Figura 3.1. Elementos que apresentam solubilidade limitada na matriz de fase  $\beta$  de Ti, formando intermetálicos quando em altas concentrações, são representados pelos diagramas  $\beta$ -eutetóide. Dentre esses elementos, temos Cr, Fe e Si que são amplamente utilizados em ligas de Ti, ao contrário de Ni, Cu, Mn, Ag, Pd e Bi, que apresentam utilização bastante limitada.

Elementos que apresentam solubilidade completa, ou quase completa, na matriz de fase  $\beta$  de Ti, mas solubilidade limitada na matriz de fase  $\alpha$ , são denotados como  $\beta$ -isomorfos. Os mais frequentemente utilizados elementos  $\beta$ -isomorfos em ligas de Ti são o Nb, V, Mo e W, todos os quais em concentrações adequadas conseguem estabilizar a fase  $\beta$  na temperatura ambiente [1]. Outros elementos pertencentes a este grupo são raramente utilizados devido a considerações de densidade como, por exemplo, o Ta e o Re. [1]. Os elementos  $\beta$ -isomorfos estão no cerne dos desenvolvimentos recentes de novas ligas de Ti  $\beta$  para aplicações em componentes biomédicos.

Elementos que possuem solubilidade completa tanto no Ti  $\beta$  quanto no Ti  $\alpha$  são denominados  $\alpha$ - $\beta$  isomorfos e se comportam de maneira mais ou menos neutra (Figura 3.1). Esses elementos, em baixas concentrações, abaixam ligeiramente a temperatura  $\beta_{transus}$ . Entretanto, podem elevar a mesma quando em concentrações maiores. Zr e Hf são exemplos desses elementos considerados neutros. O Sn, apesar de pertencer ao grupo de elementos formadores de  $\beta$ -eutetóide, também é considerado um elemento neutro, uma vez que essencialmente não exerce influência sobre as temperaturas de

transformação do Ti. Muitas ligas de Ti atualmente empregam Zr e Sn em sua composição. O comportamento desses elementos ditos neutros tende a sofrer influência de outros elementos de liga presentes no Ti, podendo assumir um papel de  $\alpha$ - ou  $\beta$ -estabilizador dependendo do caráter majoritário dos elementos presentes na composição da liga. A interação entre diversos elementos de liga nas ligas de Ti torna complicado o entendimento do comportamento e influência dos mesmos baseando apenas em um sistema binário Ti-X.

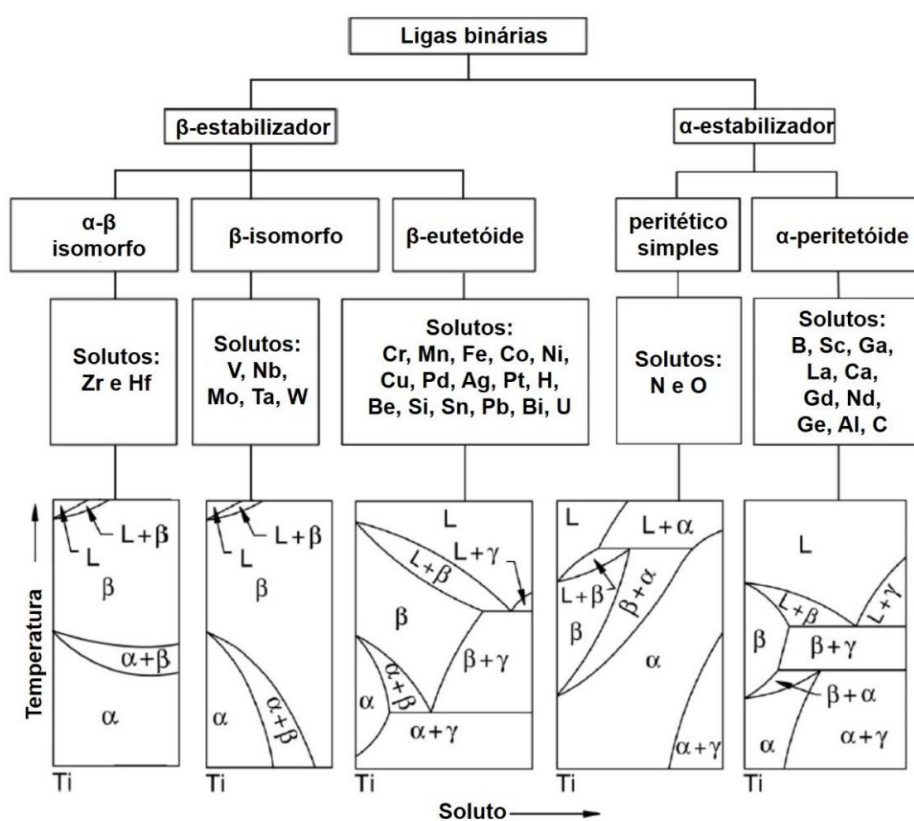


Figura 3.1 – Representação esquemática mostrando o efeito da adição de elementos de liga nos diagramas de fase binários de ligas de Ti. Adaptado de [26-28].

Em adição à transformação alotrópica estável envolvendo as fases  $\alpha$  e  $\beta$ , o Ti apresenta também uma transformação alotrópica metaestável a uma temperatura estimada de 485 °C, envolvendo as fases  $\beta$  de estrutura cúbica de corpo centrado e a fase  $\omega$  (hexagonal – grupo espacial: P6/mmm) [26]. Uma vez que a transformação  $\beta \rightarrow \omega$  caracteriza-se como uma transformação

metaestável, se faz necessário a utilização de um diagrama de fases metaestável  $\beta$ - $\omega$  para sua melhor compreensão. A transformação pode ser observada na Figura 3.2 onde é apresentado o diagrama de equilíbrio de fases  $\alpha$ - $\beta$ , sobreposto pelo diagrama metaestável  $\beta$ - $\omega$  para o sistema binário Ti-Nb. Esse diagrama é baseado em cálculos termodinâmicos de Zhang et al. [29] utilizando um modelo de solução regular. A linha  $M_S$  foi obtida por meio de dados experimentais compilados por Prabha et. al [30]. Esse diagrama de fases apresentado na Figura 3.2 é interessante pois indica a complexidade de possíveis transformações de fase, estáveis e metaestáveis, que podem ocorrer para as ligas Ti-Nb. Essas transformações serão discutidas na sequência.

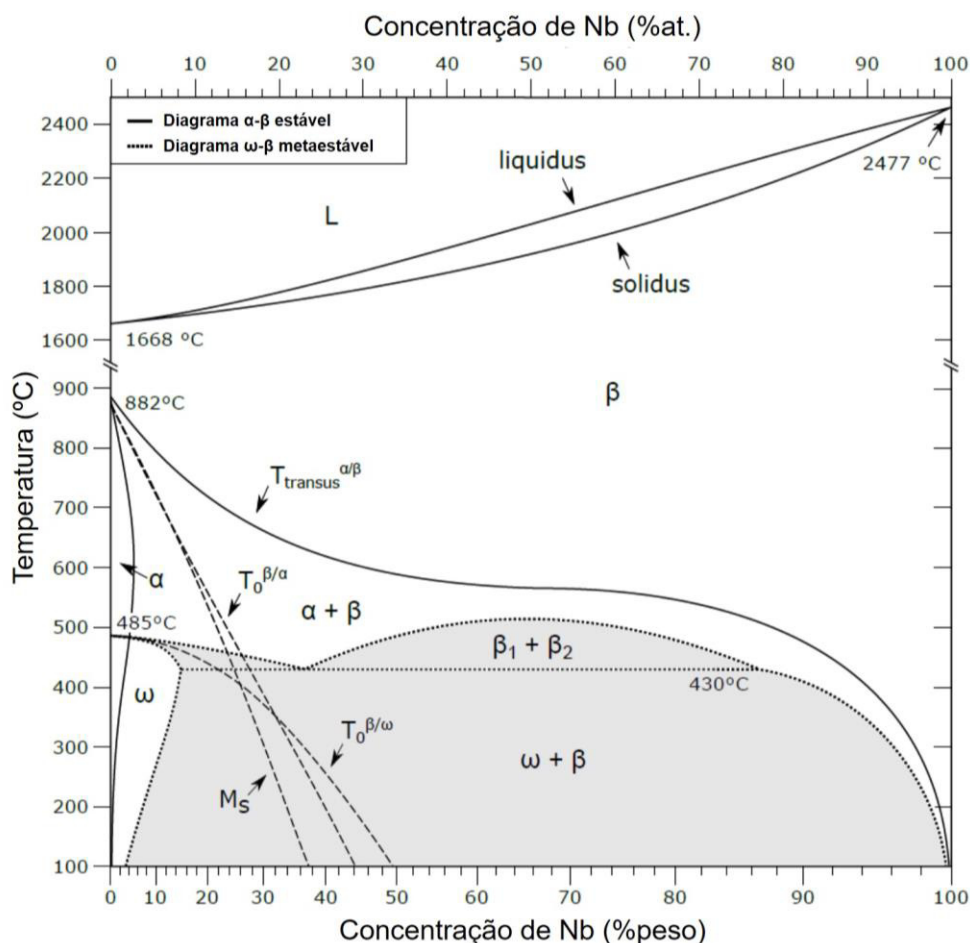


Figura 3.2 - Diagrama de equilíbrio de fases  $\alpha$ - $\beta$ , sobreposto pelo diagrama metaestável  $\beta$ - $\omega$  para o sistema binário Ti-Nb. O Nb é caracterizado como um elemento  $\beta$ -estabilizador, uma vez que aumenta o campo de estabilidade da fase  $\beta$ . Adaptado de [26].

A transformação observada entre as fases  $\alpha$  e  $\beta$  pode ocorrer por meio de um processo de nucleação e crescimento controlado por difusão ou por meio de uma transformação martensítica, ou seja, pelo movimento cooperativo entre os átomos em um processo de cisalhamento. Essas transformações dependem da composição da liga e da taxa de resfriamento empregada. Um diagrama esquemático, que leva em consideração esses aspectos, pode ser observado na Figura 3.3. Esse diagrama é usualmente utilizado para ligas de Ti com elementos  $\beta$ -isomorfos.

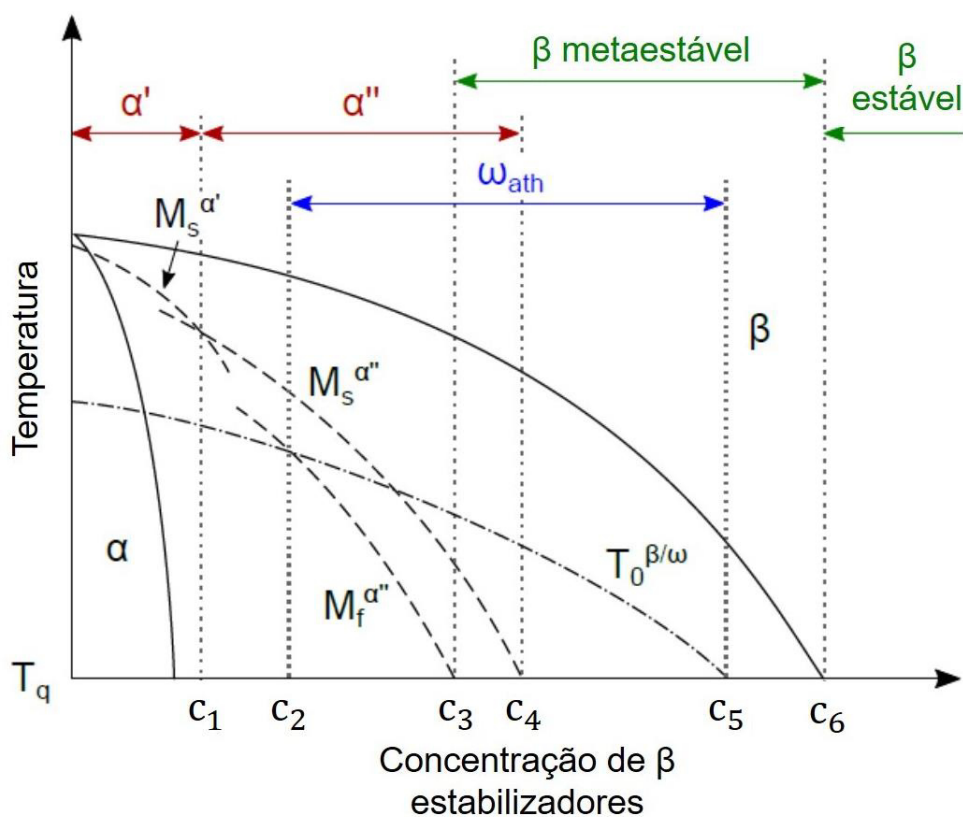


Figura 3.3 - Ilustração esquemática do diagrama binário Ti-X para elementos  $\beta$ -isomorfos, onde X pode corresponder aos elementos Nb, Ta, V, Mo e W. As fases que podem ser formadas sob resfriamento rápido são indicadas no topo da figura. Adaptado de [26, 27, 31, 32].

De acordo com o diagrama da Figura 3.3, para baixas concentrações de elementos  $\beta$ -isomorfos e por meio de resfriamento rápido a partir da fase  $\beta$ , será formada, por transformação martensítica, a martensita hexagonal designada por  $\alpha'$  (grupo espacial:  $P6_3/mmc$ ), a qual pode apresentar duas diferentes

morfologias: em ripas ou acicular. Em ligas com uma maior concentração de soluto (acima de  $c_1$ , Figura 3.3), a estrutura hexagonal da martensita  $\alpha'$  é distorcida, dando origem a uma martensita ortorrômbica, a qual é denominada por  $\alpha''$  (grupo espacial: Cmcm) [1]. Essa fase pode ser formada até uma concentração menor que  $c_4$  (Figura 3.3), uma vez que acima dessa concentração a temperatura de início da transformação martensítica  $M_S^{\alpha''}$  estará abaixo da temperatura final de têmpera ( $T_q$ , Figura 3.3). Para concentrações de soluto maiores que  $c_3$  e menores que  $c_6$  (Figura 3.3), as quais denotam respectivamente os pontos onde  $M_f^{\alpha''}$  e  $\beta_{transus}$  são iguais a  $T_q$ , a fase  $\beta$  será retida sob têmpera na forma metaestável. Acima da composição  $c_6$ ,  $\beta$  é termodinamicamente estável na temperatura ambiente.

Além dessas transformações, pode ocorrer uma decomposição de fases de forma atérmica durante o resfriamento gerando a precipitação de partículas da fase  $\omega$ , conforme já comentado anteriormente [33]. A fase  $\omega$  pode ser dividida em  $\omega_{ath}$  (atérmica) e  $\omega_{iso}$  (isotérmica). A primeira corresponde àquela formada a partir da fase  $\beta$  de forma atérmica, geralmente durante têmpera, envolvendo o cisalhamento da célula cúbica de corpo centrado [1, 33-35] (Figura 3.3). A fase  $\omega_{ath}$  compete com a fase  $\alpha''$  para ser formada, e pelo diagrama pode ser observada para o intervalo de concentrações entre  $c_2$  e  $c_5$ . Esse intervalo corresponde a faixa de composição onde a temperatura em que a energia livre de  $\beta$  e  $\omega$  são iguais ( $T_0^{\beta/\omega}$ ) é maior que  $M_f^{\alpha''}$  (concentração  $c_2$ ) e  $T_q$  (concentração  $c_5$ ). Essa fase pode ser dissolvida posteriormente na matriz  $\beta$  por meio de um tratamento térmico adequado, acima da temperatura  $\omega_{transus}$ .

A fase  $\omega_{iso}$  por sua vez se origina a partir da fase  $\omega_{ath}$  por meio de um tratamento isotérmico abaixo da temperatura  $\omega_{transus}$ , no qual os elementos  $\beta$ -estabilizadores contidos nas partículas da fase  $\omega_{ath}$  se difundem em direção à matriz  $\beta$ , dando origem as partículas de fase  $\omega_{iso}$ . Essa transformação ocorre por meio da reação de difusão com particionamento de elementos, de acordo com a seguinte reação:  $\omega_{ath} \rightarrow \omega_{ath}$  (pobre em soluto) +  $\omega_{ath}$  (rica em soluto)  $\rightarrow \omega_{iso} + \beta$  [33, 34]. Para tratamentos isotérmicos prolongados, a fase  $\omega_{iso}$  pode



dar origem a precipitação da fase  $\alpha$  tanto diretamente servindo como sítio de nucleação heterogêneo, como também indiretamente [36, 37]. As fases  $\alpha'$  e  $\alpha''$  também podem ser formadas na forma de precipitados na matriz  $\beta$ .

### 3.1.2 Estrutura cristalina

As fases observadas nas ligas de Ti, descritas anteriormente, apresentam estruturas cristalinas distintas. Nas Figuras 3.4 e 3.5 é possível observar as estruturas cristalinas das fases  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\omega$ . Na sequência serão apresentadas algumas características estruturais dessas fases.

#### 3.1.2.1 Fases $\alpha$ , $\alpha'$ e $\alpha''$

A fase  $\alpha$  apresenta estrutura hexagonal e é formada por difusão a partir da fase  $\beta$ , e conserva uma relação de orientação particular em relação a sua fase mãe [38]:

$$\{110\}_{\beta} // (0001)_{\alpha} \text{ e } \langle \bar{1}11 \rangle_{\beta} // \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha} \quad (4.1).$$

Essa relação 4.1, sugere a seguinte correspondência de rede: durante a transição de fase, os planos e direções densamente empacotados da rede CCC se tornam, respectivamente, o plano basal e as direções densamente empacotadas da rede hexagonal. Cada um dos seis planos do tipo  $\{110\}_{\beta}$  contém duas direções do tipo  $\langle \bar{1}11 \rangle_{\beta}$ . Assim, de acordo com a relação de orientação de Burgers (relação 4.1), 12 variantes de  $\alpha$  podem ser formadas a partir da fase  $\beta$ , cada uma com uma orientação cristalográfica diferente.

Para resfriamentos rápidos a transformação de  $\beta$  em  $\alpha$  será suprimida, ocorrendo uma transformação martensítica. A martensita formada dependerá do teor de elementos de liga presente. Para baixos teores, a estrutura produzida será a  $\alpha'$ , a qual apresenta estrutura cristalográfica idêntica àquela observada para a fase hexagonal  $\alpha$  (Figura 3.4 (a)) [26, 39, 40]. A relação de orientação de Burgers que se aplica à  $\alpha$  também se aplica à  $\alpha'$  devido a igualdade cristalográfica das duas fases.

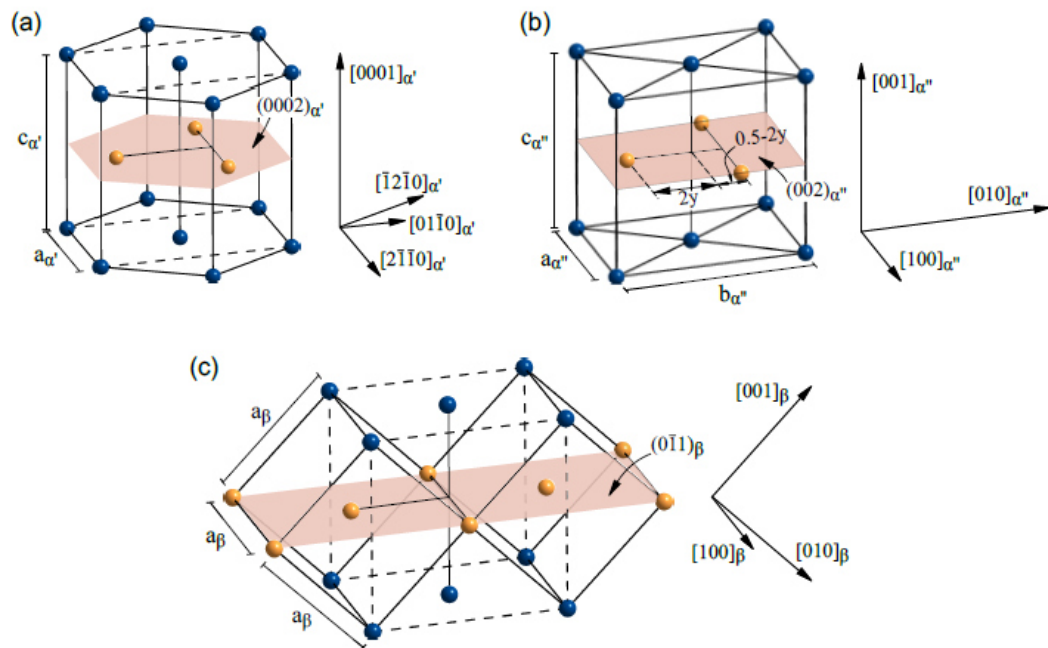


Figura 3.4 - Representação esquemática da: (a) Estrutura cristalina da martensita  $\alpha/\alpha'$  (hexagonal). O plano  $(0002)_{\alpha'}$  está sombreado de cor pêssego. (b) Célula unitária ortorrômbica da martensita  $\alpha''$ . A localização dos átomos no plano sombreado de cor pêssego  $(002)_{\alpha''}$  ao longo da direção  $[101]_{\alpha''}$  é determinado por  $y$ . A origem da célula  $\alpha''$  foi modificada por  $\left[0, y, \frac{1}{4}\right]$  em relação a notação utilizada na *International Tables for Crystallography*, em ordem de se obter uma melhor visualização gráfica. (c) Duas células unitárias vizinhas da fase  $\beta$  (CCC). O plano  $\{110\}_{\beta}$  está sombreado de cor pêssego. As linhas tracejadas em (a) e (c) delineiam as bordas de uma célula unitária equivalente ortorrômbica [26, 41].

Para teores maiores de soluto, a fase martensítica  $\alpha''$  ortorrômbica será formada (Figura 3.4 (b)). A fase  $\alpha''$  apresenta uma estrutura intermediária entre a hexagonal  $\alpha$  e a CCC  $\beta$  [40]. Dentre as três fases, é aquela que possui a menor simetria de rede, e aquela em que os parâmetros de rede mais sofrem influência dos elementos de liga adicionados. Estudos mostram que a adição de Nb tende a aumentar  $a_{\alpha''}$ , diminuir  $b_{\alpha''}$  e encolher ligeiramente  $c_{\alpha''}$  [26]. Também foi

sugerido que a adição de Nb a essas ligas tende a modificar as posições de alguns átomos dessa estrutura [26, 42, 43]. Para ambas as fases  $\alpha$  e  $\beta$ , a adição de Nb não parece alterar apreciavelmente os seus parâmetros de rede, da mesma forma que é observado para a fase  $\alpha''$  [26, 39, 43].

A relação de orientação entre  $\beta$  e  $\alpha''$  foi reportada como [44-46]:

$$\langle 0\bar{1}1 \rangle_{\beta} // [001]_{\alpha''} \text{ e } \{2\bar{1}1\}_{\beta} // \{110\}_{\alpha''} \quad (4.2).$$

Essa relação é acompanhada por uma ligeira rotação de 2-3 graus de  $[100]_{\alpha''}$  e  $[010]_{\alpha''}$  a partir de  $\langle 100 \rangle_{\beta}$  e  $\langle 011 \rangle_{\beta}$ , respectivamente [26, 47, 48]. Na transformação, os principais eixos da célula unitária ortorrômbica:  $[100]_{\alpha''}$ ,  $[010]_{\alpha''}$  e  $[001]_{\alpha''}$  são derivadas a partir das direções  $\langle 100 \rangle_{\beta}$ ,  $\langle 011 \rangle_{\beta}$  e  $\langle 0\bar{1}1 \rangle_{\beta}$  [26]. A relação estrutural bastante próxima entre  $\alpha'$  e  $\alpha''$  sugere que ambas se formam a partir de  $\beta$  de maneira muito parecida.

### 3.1.2.2 Fase $\omega$

A fase  $\omega$  por sua vez, corresponde a uma fase de equilíbrio para altas pressões e ocorre em metais e suas ligas de maneira metaestável na pressão ambiente [26]. Ela pode ser formada por difusão, termicamente ativada, dando origem a  $\omega_{\text{iso}}$ , ou por cisalhamento dando origem a  $\omega_{\text{ath}}$ . A fase atérmica usualmente se forma em pequenos volumes e dimensões de apenas alguns nanômetros, os quais se distribuem homogeneamente pela matriz de  $\beta$ . Durante envelhecimento, essas partículas dão origem à fase isotérmica, a qual cresce em tamanho podendo chegar a dimensões de cerca de 100 nm ou mais [49, 50].

A simetria de rede de  $\omega$  pode ser tanto hexagonal não-compacto (grupo espacial: P6/mmm)[51] ou trigonal (grupo espacial: (P $\bar{3}$ m1))[52], ambos com três átomos em cada célula unitária. Na Figura 3.5 uma representação esquemática do arranjo atômico da variante hexagonal de  $\omega$  e sua orientação relativa a  $\beta$  é mostrada. Ambas as estruturas, hexagonal ou trigonal, podem ser obtidas a partir de  $\beta$  por meio do deslocamento de átomos que “colapsam” pares de planos  $\{222\}_{\beta}$  adjacentes e paralelos, em posições intermediárias. Entre dois pares do

mesmo tipo  $\{222\}_\beta$ , um plano adjacente permanece estacionário e se torna o plano basal de  $\omega$  [26]. O tamanho do “colapso” estrutural depende basicamente da composição química. A fase  $\omega_{\text{ath}}$  trigonal, a qual está associada com um “colapso” incompleto, é observado para ligas ricas em elementos  $\beta$ -estabilizadores [53, 54]. Em envelhecimento,  $\omega_{\text{ath}}$  trigonal gradualmente se desenvolve em  $\omega_{\text{iso}}$  hexagonal. Esse processo acontece por meio de particionamento de soluto, ou seja, difusão, acompanhado pelo “colapso” dos planos  $\{222\}_\beta$  nas regiões empobrecidas de soluto.

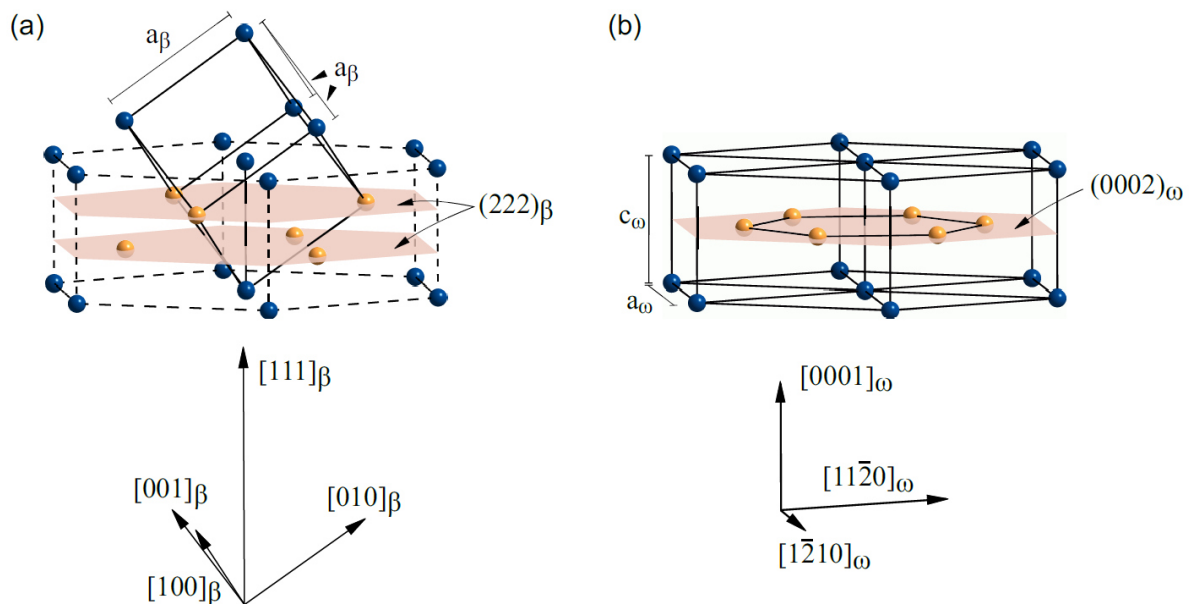


Figura 3.5 - Representação esquemática da: (a) Célula unitária CCC da fase  $\beta$  (linhas sólidas) onde dois planos adjacentes  $\{222\}_\beta$  são indicados (sombreados de cor pêssego). Linhas tracejadas descrevem a orientação da célula unitária  $\omega$  relativa à  $\beta$ . (b) Estrutura cristalina hexagonal  $\omega$ . Os átomos no plano  $\{222\}_\beta$  indicado em (a) formam o plano  $(0002)_\omega$  [26, 41].

Entre  $\beta$  e  $\omega$  (ambos atômica e isotérmica) a seguinte relação de orientação é observada [26]:

$$\{111\}_\beta // (0001)_\omega \text{ e } \langle 1\bar{1}0 \rangle_\beta // \langle 11\bar{2}0 \rangle_\omega \quad (4.3).$$

Isso sugere que o plano basal de  $\omega$  é derivado dos planos  $\{111\}_\beta$  e as três faces diagonais de  $\beta$ , que são paralelas ao plano basal de  $\omega$ , tornam-se as direções principais da rede de  $\omega$  [51]. Como existem quatro planos  $\{111\}_\beta$ , inclusões de  $\omega$  podem ser formadas em quatro possíveis orientações dentro da matriz de  $\beta$  [26, 27].

A formação cisalhante da fase  $\omega_{ath}$  a partir de  $\beta$  possui um caráter dominante de reposicionamento atômico (*shuffle*) com apenas mudanças marginais de volume devido a deformação de rede. Por essa razão a transformação  $\beta \rightarrow \omega_{ath}$  não é classificada como uma transformação martensítica apesar de sua natureza cisalhante e da conservação composicional da fase mãe.

### 3.1.3 Mecanismos de deformação em ligas de Ti

As ligas de Ti podem apresentar deformação por dois mecanismos principais: deslizamento de discordâncias e maclagem [1, 55]. As ligas  $\alpha$ , por exemplo, apresentam comportamento dúctil em baixas temperaturas devido a ativação do mecanismo de maclagem em conjunto com o deslizamento transversal de discordâncias [1]. A maclagem tende a ser suprimida em ligas  $\alpha$ , com a adição de elementos de liga como o alumínio e o oxigênio. Para CP-Ti com baixa concentração de oxigênio a maclagem desempenha um papel fundamental no modo de deformação.

Em contrapartida, as ligas  $\alpha + \beta$  apresentam maclagem suprimida, quase que totalmente, em razão da alta quantidade de soluto e da presença de intermetálicos [1]. Apesar da supressão da maclagem, essas ligas são geralmente bastante dúcteis na temperatura ambiente.

A fase  $\beta$  também apresenta maclagem em combinação com deslizamento, entretanto a maclagem nesse caso é limitada ao estado de uma única fase, e diminui sua presença com o aumento da concentração de soluto [1]. Comumente, para ligas  $\beta$  o modo de deformação muda de maclagem para deslizamento à medida que a estabilidade da fase  $\beta$  aumenta [25, 56]. Para

concentrações de soluto intermediárias, os dois mecanismos de deformação podem estar atuantes ao mesmo tempo. No caso de ligas  $\beta$  tratadas termicamente, as quais são endurecidas por precipitação de partículas  $\alpha$ , a maclagem é completamente suprimida. Nesse caso, a maclagem pode ocorrer durante etapas que antecedem o envelhecimento pela formação de partículas  $\alpha$  [1]. Algumas ligas de Ti  $\beta$  podem também apresentar formação de martensita induzida como mecanismo de deformação, o qual aumenta consideravelmente a conformabilidade dessas ligas [1]. Essa transformação produz o efeito conhecido como superelasticidade, a qual nesse caso está relacionada a transformação da martensita  $\alpha''$  a partir da fase mãe  $\beta$  [6, 57-59]. A formação de martensita induzida por tensão é bastante sensível a composição da liga, onde observa-se que a temperatura de início de transformação martensítica ( $M_S$ ) diminui monotonicamente com adição de elementos  $\beta$ -estabilizadores (Figura 3.3) [1, 9, 25].

Um diagrama baseado na teoria do orbital molecular para ligas de Ti utiliza parâmetros eletrônicos para prever os mecanismos de deformação dominantes para cada composição empregada. Esse diagrama é conhecido como diagrama  $\overline{Bo} - \overline{Md}$  e é ilustrado na Figura 3.6. Por meio desse diagrama é possível observar, através da composição, qual são as fases presentes, bem como os principais mecanismos de deformação. As linhas no diagrama correspondem a transições entre esses campos de fases e mecanismos de deformação, bem como representam as temperaturas de transformação martensítica ( $M_S$  e  $M_F$ ).

O diagrama em questão utiliza-se de dois parâmetros  $Bo$  e  $Md$ , onde o primeiro corresponde a um parâmetro eletrônico associado com a força de ligação covalente do titânio com o elemento  $M$  adicionado, e o segundo corresponde ao nível de energia do orbital  $d$  do elemento  $M$  adicionado ao Ti, que pode ser bem correlacionado com a eletronegatividade ou com o raio do elemento  $M$  [6, 25, 55, 60]. A determinação dos parâmetros eletrônicos  $Bo$  e  $Md$  (eV) tem sido realizada para diferentes tipos de elementos químicos, principalmente os metais de transição. É interessante notar que para o oxigênio o valor desses dois parâmetros não é conhecido, e, portanto, ele não é

considerado nos cálculos das ligas plotadas no diagrama  $\overline{Bo} - \overline{Md}$ . Na Tabela 3.1 são apresentados os valores para alguns elementos de liga de interesse.

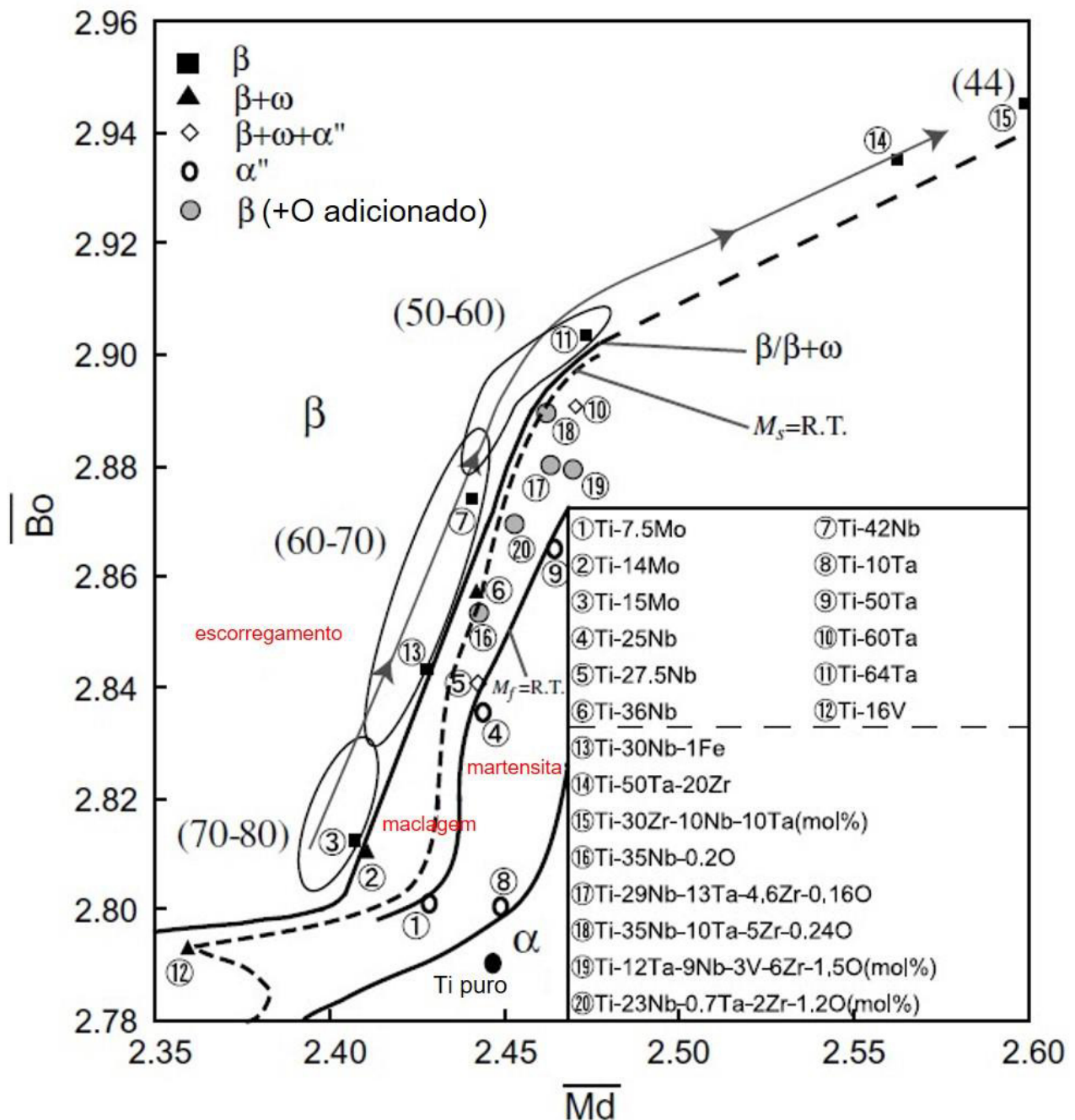


Figura 3.6 - Diagrama  $\overline{Bo} - \overline{Md}$  para diversas ligas a base de Ti. É possível observar no diagrama as regiões de estabilidade de fases, bem como as transições entre os diversos mecanismos de deformação. As linhas contínuas separam os campos de estabilidade de fases. Adaptado de [25].

Tabela 3.1 - Valores de  $B_o$  e  $M_d$  para alguns elementos de liga de interesse [6, 25].

| Elemento | $B_o$ | $M_d$ (eV) |
|----------|-------|------------|
| Ti       | 2,790 | 2,447      |
| Nb       | 3,099 | 2,424      |
| Zr       | 3,086 | 2,934      |
| Ta       | 3,144 | 2,531      |
| Mo       | 3,063 | 1,961      |

O valor equivalente dos parâmetros para as ligas de Ti é calculado por meio da média ponderada destes parâmetros a partir da soma da fração atômica de cada elemento químico com seu respectivo valor teórico:

$$\overline{B_o} = \sum_i x_i B_{oi} \quad (4.4).$$

$$\overline{M_d} = \sum_i x_i M_{di} \quad (4.5).$$

onde  $x_i$  representa a porcentagem atômica do elemento de liga [6, 60]. Uma vez calculados, os valores são plotados em um diagrama  $\overline{B_o} - \overline{M_d}$  (Figura 3.6).

Diferente dos diagramas convencionais, este diagrama  $\overline{B_o} - \overline{M_d}$  considera a formação de fases metaestáveis, como pode ser observado o campo de estabilidade da fase  $\beta$  na região superior esquerda do diagrama. Já na região inferior à direita, é possível observar o campo de estabilidade da fase  $\alpha$ . Intermediário a essas duas regiões se observa o campo de ( $\beta + \omega$ ) e ( $\beta + \omega + \alpha$ ). A linha tracejada no diagrama indica a temperatura de início de transformação martensítica  $M_s$ . O diagrama é ainda capaz de fazer uma previsão teórica sobre algumas propriedades, como, por exemplo o módulo de elasticidade. Os números em parênteses indicam os valores previstos para os módulo de elasticidade das composições analisadas. Pode-se observar na Figura 3.6, que existe uma tendência da diminuição do módulo de elasticidade com o aumento do parâmetro do eixo das ordenadas  $\overline{B_o}$ .



No canto inferior direito da Figura 3.6 são apresentadas algumas ligas de Ti plotadas no diagrama, como por exemplo, a liga (13)(Ti-30Nb-1Fe). Essa liga se encontra dentro do campo de estabilidade da fase  $\beta$ , entretanto muito próximo da fronteira de estabilidade de fase  $\beta/\beta + \omega$ . Ela apresenta mecanismo de deformação por deslizamento, mas também está muito próximo da fronteira para maclagem, e não se encontra muito distante da região de transformação martensítica. O diagrama também indica uma faixa de módulo de elasticidade previsto para essa liga, que no caso varia entre 60 a 70 GPa. Devido a essa proximidade da fronteira de estabilidade de fase  $\beta/\beta + \omega$ , esse tipo de liga é convencionalmente denotado como ligas de fase beta menos estáveis ( $\beta_C$ ) as quais apresentam uma baixa quantidade de elementos  $\beta$ -estabilizadores, entretanto, permanecem estáveis no campo de estabilidade da fase  $\beta$ . É interessante ressaltar, que essas ligas  $\beta_C$  apresentam o que chamamos de módulo de elasticidade mínimo.

Algumas ligas com adição de oxigênio são também apresentas no diagrama da Figura 3.6, como por exemplo a liga (20)(Ti-23Nb-0,7Ta-2Zr-1,2O (% at.)). Nesse caso, a liga se encontra no campo de fase  $\beta + \omega + \alpha''$ , apresentando como mecanismo de deformação martensita induzida por tensão em associação com maclagem.

Baseado nesses exemplos, pode-se observar que este diagrama apresenta ricas informações para possíveis novas composições de ligas de Ti, baseando-se apenas em parâmetros eletrônicos e na composição química. Esse tipo de diagrama tem sido bastante utilizado para o desenvolvimento de novas ligas de Ti uma vez que indica as fases estáveis, os mecanismos de deformação presentes na liga produzida, assim como algumas de suas propriedades [60, 61].

### 3.1.4 Ligas de Ti $\beta$

Dentre as ligas de Ti, as ligas  $\alpha + \beta$  possuem a grande maioria da fatia de mercado, com destaque para a liga Ti-6Al-4V amplamente utilizada em diversos setores industriais. A percentagem de ligas de Ti  $\beta$  comercialmente utilizadas é muito baixa quando comparado com as ligas  $\alpha$  e  $\alpha + \beta$  [8]. Isso pode ser observado na Figura 3.7, onde apenas 4% da produção de ligas de Ti nos

Estados Unidos da América, em 1998, correspondia à ligas de Ti  $\beta$ . Apesar dessa baixa fatia observada, o valor é superior ao observado anteriormente em 1994 quando o mesmo correspondia a apenas 1% da produção de ligas de Ti. Observa-se assim uma sútil tendência de aumento na utilização de ligas de Ti  $\beta$ , o qual teve seu início num passado bastante recente, datando no início da década de 90 [8].

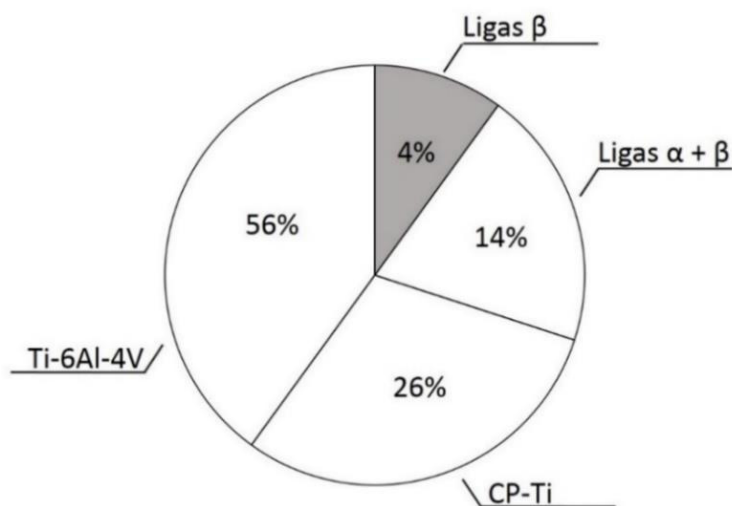


Figura 3.7 - Gráfico de repartição da fatia de mercado aproximada de ligas de Ti nos Estados Unidos da América em 1998. Adaptado de [7, 62].

É se de se esperar um crescimento no percentual da fatia de mercado para as ligas  $\beta$ , uma vez que um elevado crescimento de publicações e pesquisas para essas ligas tem sido observado, visando principalmente adequá-las a novas aplicações por meio de melhorias nas propriedades e no processamento [62].

As propriedades ímpares das ligas  $\beta$ , como seu menor módulo de elasticidade, seu alto limite de escoamento associado com uma excelente conformabilidade tem servido como motivação para o desenvolvimento de novas ligas para novas aplicações. Além disso, essas ligas também apresentam elevada resistência mecânica, alta tenacidade à fratura, excelente resistência à corrosão sob tensão e à fragilização por hidrogênio [1, 3, 6, 25, 55, 59].

Deve-se ressaltar que um baixo módulo de elasticidade é requerido para aplicações em implantes biomédicos, de forma a prevenir a absorção e

degradação do osso causada pela diferença entre os módulos de elasticidade do implante e do osso natural humano [15, 55, 63-66]. O módulo de elasticidade do osso cortical é de cerca de 10 a 30 GPa, enquanto os módulos de elasticidade das diferentes fases de ligas de Ti podem ser expressos da seguinte forma:  $E_{\beta} \cong E_{\alpha} \approx 60 \text{ a } 85 \text{ GPa} < E_{\alpha} \cong 100 \text{ GPa} < E_{\omega} \approx 130 \text{ GPa}$  [4, 6, 25, 55]. O módulo de elasticidade da fase  $\beta$  é usualmente o menor dentre todas as fases de Ti, possivelmente devido a menor densidade de sua estrutura cristalina cúbica de corpo centrado e dos baixos valores de algumas de suas constantes elásticas [3, 4, 67-69]. A fase  $\omega$ , a qual apresenta maior módulo de elasticidade, tende a ser evitada na confecção de produtos biomédicos, uma vez que aumenta o módulo de elasticidade da liga quando presente em elevadas frações volumétricas. Além disso, a fase  $\omega$ , a qual é frágil, tende a diminuir o limite de resistência à fadiga das ligas de Ti, propriedade também requerida para utilização na área biomédica. Entretanto, alguns estudos têm mostrado que para precipitados finamente dispersos na matriz, e em baixas concentrações, as propriedades de fadiga podem ser melhoradas, sugerindo que os precipitados nanométricos agem como anteparos à propagação de microtrincas [65, 70].

Para aplicações na área aeroespacial a precipitação é incentivada, uma vez que tende a gerar uma melhoria nas propriedades mecânicas. Além disso, estudos recentes sugerem que a precipitação promove uma melhoria nas propriedades de superelasticidade das ligas de Ti  $\beta$  [1, 55, 65]. Dessa forma, a formação e o controle de precipitados da fase  $\omega$ , bem como da fase  $\alpha$ , são de fundamental importância para adequar as propriedades mecânicas a aplicações diversas no campo da engenharia.

Pesquisas com ligas de Ti  $\beta$  que utilizam apenas elementos de liga não-tóxicos e não-alérgicos tem aumentado sensivelmente nos últimos anos. A utilização de tais elementos visa, além de produzir ligas de Ti biocompatíveis, melhorar as propriedades mecânicas, assim como produzir superelasticidade na temperatura ambiente [3, 9, 60, 71]. Essas novas ligas de Ti  $\beta$  apresentam uma grande perspectiva de aplicação na área biomédica, devido a sua excelente biocompatibilidade associada com o seu baixo módulo de elasticidade característico da fase  $\beta$  [6, 9, 25, 55, 60, 67, 72].

Dessa forma, as ligas de Ti  $\beta$  se apresentam como possíveis candidatas para substituir a já amplamente empregada liga Ti-6Al-4V, que vem tendo sua citotoxicidade questionada nos últimos anos [37, 60, 63, 64, 67]. A alta citotoxicidade do V, bem como a associação de íons Al, possivelmente liberados na corrente sanguínea, com o desenvolvimento de doenças neurológicas tem gerado diversas discussões a respeito da real biocompatibilidade dessas ligas [73, 74]. Da mesma forma, ligas com memória de forma a base de Ti-Ni (Nitinol<sup>®</sup>), também amplamente utilizadas na área biomédica, como por exemplo em *stents*, tem tido sua utilização questionada em virtude do Ni ser um elemento causador de hipersensibilidade [75-77].

Isso produz uma abertura de mercado para as ligas  $\beta$  de Ti que apresentam elementos atóxicos e não-alérgicos em sua composição. Nesse contexto, diversas pesquisas têm sido observadas, principalmente visando aplicações para a produção na área biomédica, como, por exemplo, *stents* e implantes. Essas ligas também têm sido desenvolvidas de forma a preencher os requisitos da área aeroespacial.

### 3.1.5 Gum Metal

Dentre as ligas de Ti  $\beta$  atualmente estudadas, têm-se destacado aquelas baseadas no quaternário Ti-Nb-Ta-Zr (ligas TNTZ), conhecidas como *Gum Metal* [3]. A primeira *Gum Metal* foi produzida por Saito et al. [10] em 2003, apresentando “super” propriedades, como um módulo de elasticidade próximo de 55 GPa, superelasticidade e superplasticidade na temperatura ambiente e um elevado limite de resistência [3, 10-14, 16, 17]. É importante apontar que o termo “superplasticidade” é largamente utilizado na área metalúrgica para designar alongamentos superiores a 400% em tração. No caso do trabalho reportado por Saito et al. [10], o termo superplasticidade denota um comportamento plástico perfeito (sem encruamento) combinado com uma elevada conformabilidade.

A composição da primeira *Gum Metal* obtida foi Ti-23Nb-0,7Ta-2Zr-1,2O (% at.), apresentando elementos não-tóxicos e  $\beta$ -estabilizadores. Apesar de o Zr ser considerado um elemento neutro, ele tende a se tornar  $\beta$ -estabilizador

quando da presença de uma quantidade considerável de outros elementos  $\beta$ -estabilizadores na composição nominal da liga [6].

Segundo Saito et al. [10] as propriedades obtidas para essa liga poderiam ser observadas para outras composições do mesmo sistema, se as mesmas respeitassem três números “mágicos” relacionados a parâmetros eletrônicos teóricos: (i) razão elétron/átomo de cerca de 4,24; (ii) ordem de ligação ( $\overline{Bo}$ ) próximo de 2,87; e (iii) nível de energia do orbital-elétron (valor de  $\overline{Md}$ ) de cerca de 2,45 eV.

As propriedades reportadas das *Gum Metal* são observadas apenas após deformação mecânica a frio acentuada, de cerca de 90% de redução de área [10, 12]. As *Gum Metal* pioneiras eram produzidas por uma rota composta por sinterização seguida de forjamento, tratamento térmico de solubilização e forjamento rotativo a frio com redução de área de 90%. Variações desse processo têm sido observadas, particularmente na deformação final, podendo ser substituído por laminação a frio ou deformação plástica severa. Tentativas também têm sido feitas para produzir essas ligas por rotas que envolvam fundição.

Conforme pode ser observada nas Figuras 3.8 e 3.9, após o processamento das *Gum Metal*, mais precisamente após a etapa de deformação plástica, é observada a presença de uma diminuição significativa do módulo de elasticidade, a obtenção de uma região elástica não-linear e de um platô na região plástica de deformação, o qual corresponde à superplasticidade durante o processo de deformação com a ausência do endurecimento da liga. Saito et al. [10] definiu em seu trabalho que a liga não sofre encruamento, ou seja, a deformação plástica se dá por um mecanismo livre de discordâncias. O autor também discute que o comportamento de superelasticidade apresentado por essas ligas não está relacionado com transformações de fase, contrariamente ao observado para ligas com memória de forma que também apresentam a propriedade de superelasticidade [10, 78].

O mecanismo de deformação plástica é atribuído a nanodistúrbios locais, formação de falhas gigantes (*giant faults*) (Figura 3.10) na rede cristalina e rotação cristalina transgranular [10-13, 18, 78]. Esses mecanismos de

deformação são favorecidos pela microestrutura formada após a deformação a frio, a qual apresenta um aspecto semelhante ao do mármore (*marble like*), e que possui um campo de energia de deformação elástica ao seu redor. A evolução da microestrutura durante o processo de deformação pode ser observada na Figura 3.11.

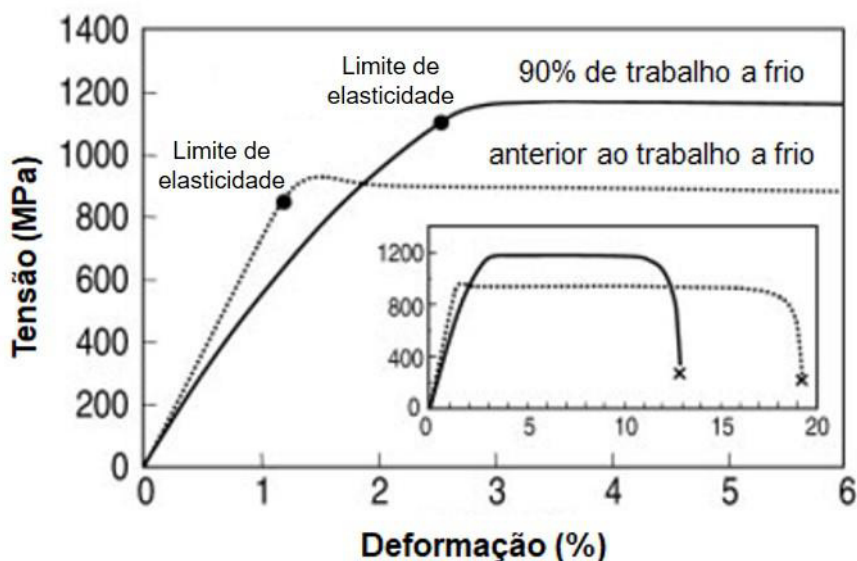


Figura 3.8 - Comparação do comportamento mecânico em tração para a liga Ti-12Ta-9Nb-3V-6Zr-1,5O (% at.) anterior e posterior ao trabalho a frio com 90% de redução de área. Adaptado de [10].

Recentemente, a partir do trabalho de Saito, novos trabalhos foram conduzidos com a mesma composição utilizada, assim como novas composições foram elaboradas na literatura utilizando-se dos números “mágicos” mostrados anteriormente [12, 18]. Nos novos estudos, observou-se que as *Gum Metal* sofrem deformação plástica por outros mecanismos além daqueles descritos anteriormente por Saito et al. [10, 14]. Foi visualizada a presença de deslizamento de discordâncias com posterior geração de *loops* imóveis [11, 18], além da formação de martensita induzida por tensão  $\alpha''$ , a qual está relacionada diretamente com o comportamento superelástico [14, 79-81]. Em adição, na Figura 3.11 (b) mostrada anteriormente, pode-se observar de

formação de maclas durante o processo de deformação a frio, indo contrário às hipóteses sugeridas por Saito [10].

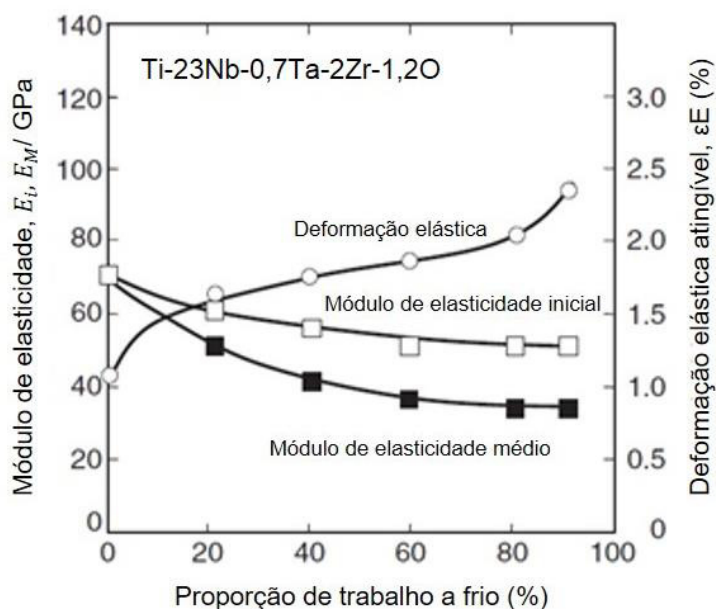


Figura 3.9 - Mudança das propriedades elásticas com o trabalho a frio por laminação na liga Ti-23Nb-0,7Ta-2Zr-1,2O (% at.). Observa-se que o trabalho a frio produz uma significativa diminuição no módulo de elasticidade, bem como gera um aumento nas deformações elásticas no material. Adaptado de [12].

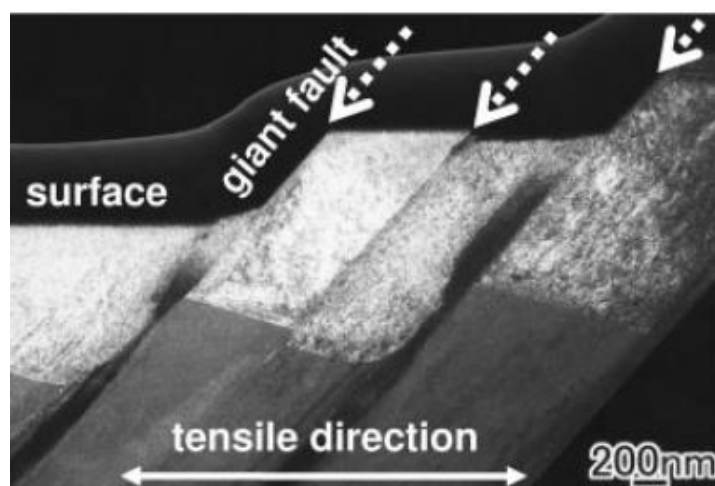


Figura 3.10 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) próxima à superfície da liga Ti-23Nb-0,7Ta-2Zr-1,2O (% at.) mostrando a presença das falhas gigantes (*giant faults*) após o processo de deformação mecânica [10].

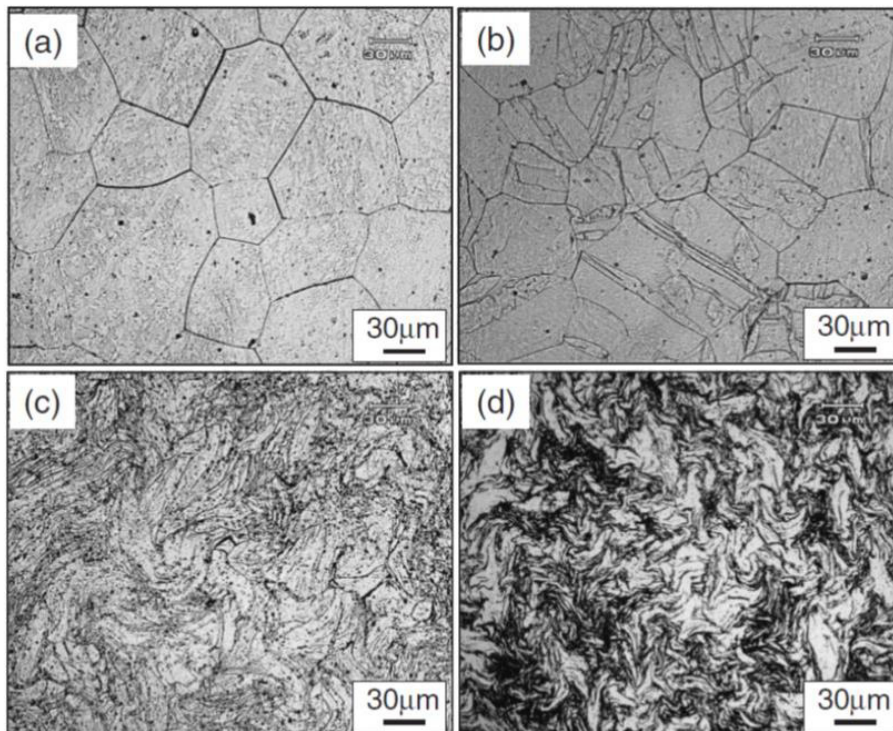


Figura 3.11 - Comparação da microestrutura por microscopia ótica (MO) da liga Ti-23Nb-0,7Ta-2Zr-1,2O (% at.) nas condições: (a) recozida a 1173 K e (b) deformada por forjamento a frio com 40, (c) 80 e (d) 90% de redução de área. A estrutura equiaxial da fase  $\beta$  em (a) é modificada para uma estrutura do tipo mármore (*marble like*) em (d) após a deformação a frio [12]. ,

Além disso, foi relatado na literatura que o trabalho a frio pode resultar na formação de um elevado número de precipitados de fase  $\omega$  e/ou de  $\alpha''$  induzidos por tensão [15, 79, 82], os quais exercem um papel importante nos mecanismos de deformação de ligas de Ti.

Apesar desses novos estudos que refutam algumas conclusões de Saito, existem alguns trabalhos atuais que concordam com os mecanismos apresentados por ele. Dessa forma, observa-se que uma diversidade de estudos tem sido realizada, e distintos resultados têm sido obtidos. Uma vez que se trata de um tema recente e bastante complexo, uma demanda científica nessa área se mostra presente [81].



### 3.1.5.1 Oxigênio nas *Gum Metal*

Para Saito et al. [10] o oxigênio é necessário na composição das *Gum Metal* para que as mesmas apresentem as propriedades relatadas, sendo requerido um teor entre 0,7 a 3 %at. [14]. Esse valor, uma vez que está em porcentagem atômica, tende a variar de acordo com a liga utilizada. Para as ligas estudadas por Saito este valor seria entre 1600 a 6900 ppm para a liga Ti-12Ta-9Nb-3V-6Zr %at. e 1873 a 8126 ppm para a liga Ti-23Nb-0,7Ta-2Zr %at. Um valor mínimo, próximo de 2000 ppm é usualmente recomendado na literatura.

O papel do oxigênio nas propriedades e nos mecanismos de deformação das *Gum Metal* é uma variável bastante estudada que ainda apresenta diversas contradições ao seu respeito. A adição de oxigênio, bem como de qualquer elemento intersticial, é responsável por um aumento na resistência mecânica, uma vez que produz endurecimento por solução sólida [55, 60]. Entretanto, a influência do mesmo é muito mais complexa, e alguns autores sugerem que a adição de oxigênio nessas ligas dificulta a formação das fases  $\alpha''$  e  $\omega$ , ou seja, exerce um papel fundamental nos mecanismos de deformação, uma vez que essas fases influenciam fortemente no comportamento elástico das ligas de Ti  $\beta$  [11, 13, 15, 16, 33, 55].

Em alguns estudos, foi reportado que a adição de oxigênio intersticial às ligas baseadas em Ti-Nb favorece a ocorrência de superelasticidade e do efeito de memória de forma, uma vez que essa adição aumenta a tensão crítica para deformação plástica por deslizamento [57]. O incremento dessas propriedades é atribuído à transformação reversível entre os domínios martensíticos modulados de tamanhos nanométricos e a martensita  $\alpha''$  de longo alcance, durante aquecimento e deformação tratativa, devido ao tensionamento estrutural [9, 24, 58]. Nanodomínios martensíticos são introduzidos na rede de forma a aliviar as tensões locais causadas pela distribuição randômica dos átomos de oxigênio intersticiais na matriz, suprimindo a formação da fase martensítica  $\alpha''$ , bem como da fase  $\omega$  [9, 24, 34, 83]. Apesar de esses domínios modulados terem sido observados através de microscopia eletrônica de transmissão (MET) [9, 83], o papel de átomos intersticiais no comportamento da transformação

martensítica, bem como na microestrutura, ainda não foi claramente compreendido [57].

Em outro trabalho da literatura, M. Niinomi et al. [34] relatou que ligas de Ti com maior teor de oxigênio tendem a reter maiores quantidades de fase  $\omega$  em tratamentos de envelhecimento, ao passo que menores teores de oxigênio favorecem a precipitação da fase  $\alpha$ . De acordo com análise química realizada por Niinomi e colaboradores, observou-se que a concentração de oxigênio na fase  $\omega$  é significativamente maior que na fase  $\beta$  (cerca de quatro vezes). Dessa forma, o oxigênio atuaria como parte estabilizante da fase  $\omega$ , indo em oposição com o conhecimento estabelecido de que a presença do oxigênio favorece a formação de fase  $\alpha$ , em detrimento da formação da fase  $\omega$ . A alta concentração de oxigênio dentro das partículas de fase  $\omega$  é associado com a estabilização dessa fase após tratamento de envelhecimento em altas temperaturas [34]. Nakai et al. [60], em contrapartida, em seu estudo a respeito da influência do oxigênio em ligas de Ti, observou que maiores concentrações de oxigênio propiciam, em tratamentos de envelhecimento, maior precipitação de fase  $\alpha$ , uma vez que o mesmo é considerado um elemento  $\alpha$ -estabilizador. É interessante notar que, tanto Niinomi como Nakai trabalharam com a mesma liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr e com as mesmas adições de oxigênio, 1000 e 4000 ppm.

Nagasoko et al. [13] por sua vez, trabalhando com a mesma composição de Saito, observou uma grande tendência do oxigênio de se associar próximo do Zr, formando nano-clusters de Zr-O. Foi também observada uma ausência de oxigênio nas proximidades de átomos de Nb. Nagasoko [13] propôs que a formação desses nano-cluster de Zr-O são responsáveis por inibir o movimento das linhas de discordâncias no material, indo de encontro com a teoria de Saito a respeito da deformação plástica com ausência de deslizamento de discordâncias. A presença desses nano-clusters de Zr-O supostamente aumentam a estabilidade da fase  $\beta$  nas *Gum Metal*.

Pode-se observar, dessa forma, que apesar de diversos estudos terem sido conduzidos, existem ainda incoerências, bem como desafios para a melhor compreensão da real influência do oxigênio nessas ligas, sendo necessário um maior aprofundamento no campo científico para esse tópico.

### 3.2.5.2 Liga TNTZ-xO

Apesar de diversos estudos terem sido desenvolvidos com respeito às *Gum Metal*, a maioria se concentra nas ligas descobertas por Saito, não sendo comumente observados estudos relativos a formulações de novas ligas para esse sistema. A partir dos três parâmetros eletrônicos sugeridos por Saito et al. [10], assim como da quantidade necessária de oxigênio presente na liga, é possível selecionar uma composição que possa apresentar as propriedades desejadas das *Gum Metal*. Vale ressaltar que a escolha de elementos  $\beta$ -estabilizadores que não sejam tóxicos são favorecidos em possíveis novas formulações, uma vez que possibilita a futura implementação da liga formulada em aplicações na área biomédica.

Uma composição obtida, que respeita os requisitos eletrônicos de Saito é a liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr (TNTZ). Essa liga apresenta apenas elementos  $\beta$ -estabilizadores, sendo todos atóxicos. Essa liga apresenta relação elétron/átomo de 4,25,  $\overline{Bo}$  de 2,878 e  $\overline{Md}$  de 2,462 eV. Com os valores eletrônicos observados, a liga se situa numa região próxima da linha de fronteira entre  $\beta/\beta + \omega$ , observada em um diagrama  $\overline{Bo} - \overline{Md}$  (Figura 3.12), apresentando assim uma estrutura com fase  $\beta$  de baixa estabilidade [16, 17, 25]. É interessante notar que com a adição combinada de oxigênio e Zr na presente liga, a linha de fronteira de fases (Figura 3.12) se desloca para baixos valores de  $\overline{Bo}$ , sendo representada pela linha tracejada, a qual situa a liga no campo de estabilidade apenas da fase  $\beta$ . Anteriormente a adição desses elementos, a linha de fronteira era representada pela linha contínua, a qual situava a liga no campo de fase  $\beta + \omega$ . Dessa forma, os elementos adicionais, oxigênio e Zr atuam como inibidores da formação da fase  $\omega$ , aumentando a estabilidade da fase  $\beta$ .

Um segundo diagrama  $\overline{Bo} - \overline{Md}$  apresentado por J. Stráský et al. [55] apresenta os campos de fases levando em consideração a fase  $\alpha''$ , e desconsiderando  $\omega$ . A liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr se encontra dentro no campo de fase  $\beta + \alpha''$ , conforme indicado pelo losango vermelho na Figura 3.13. Deve-se ressaltar que para o segundo diagrama a influência do oxigênio é omitida. Entretanto, é esperado que a adição de oxigênio gere um deslocamento da linha

de transição  $M_s$  (linha azul) para valores mais baixos de  $\overline{Bo}$ , favorecendo a estabilização da fase  $\beta$ .

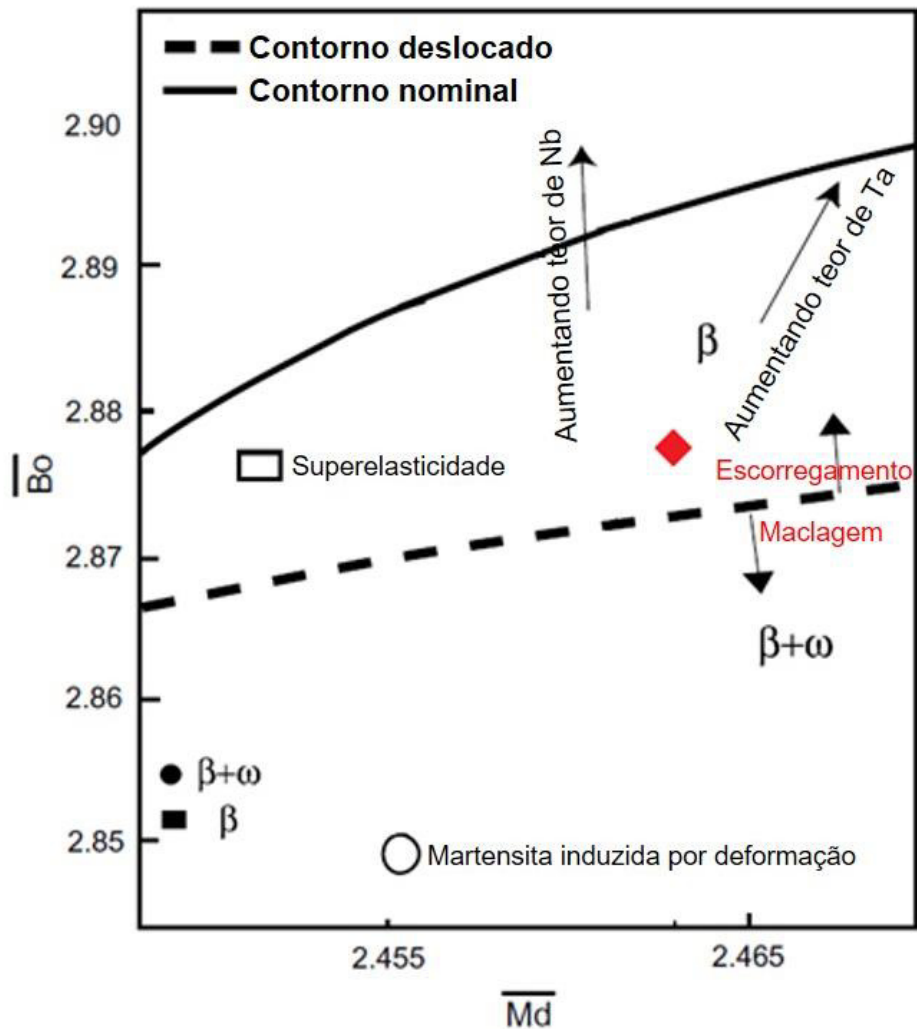


Figura 3.12 - Diagrama  $\overline{Bo} - \overline{Md}$  para a liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr-xO (losango vermelho). Pode-se observar que a liga analisada se encontra no campo de estabilidade da fase  $\beta$ . No diagrama é apresentado que a adição combinada de oxigênio e Zr desloca a fronteira de regiões de estabilidade de fases da linha contínua para a linha pontilhada. Adaptado de [25].

Os dois diagramas (Figuras 3.12 e 3.13) atuam de forma complementar, e nos indicam a probabilidade de formação de uma estrutura composta por  $\beta + \alpha'' + \omega$ . Dessa forma, visando a manutenção da fase  $\beta$  como a única presente no material se faz necessário a adição de oxigênio para inibir a formação tanto da

fase  $\omega$  (Figura 3.12) como da  $\alpha''$  (Figura 3.13) [16]. A adição de oxigênio nessa liga TNTZ deve ser efetuada próximo da faixa sugerida por Saito, uma vez que se trata de um elemento  $\alpha$ -estabilizador, e em grandes quantidades pode favorecer a formação da fase  $\alpha$  concomitantemente com a fase  $\beta$ . Entretanto, uma vez que se trata de uma liga nova, diferente daquela estudada por Saito, a faixa de oxigênio pode variar. Dessa forma, um estudo mais aprofundado das adições de oxigênio deve ser realizado, de forma a observar a sua influência na evolução microestrutural durante toda a rota de processamento da liga.

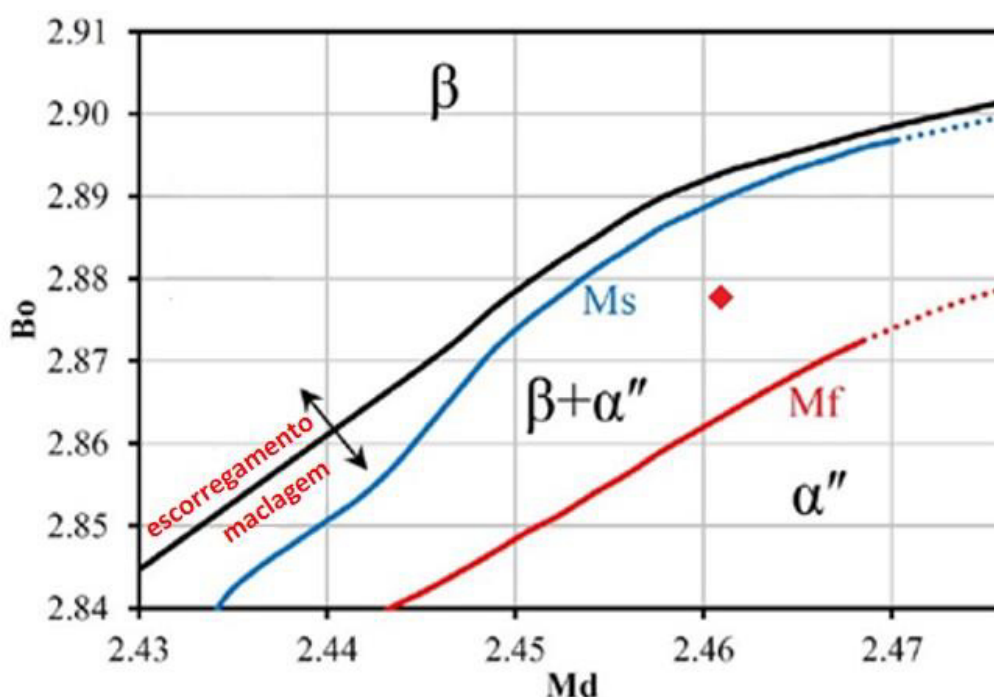


Figura 3.13 - Diagrama  $\overline{Bo} - \overline{Md}$  para a liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr (losango vermelho). Pode-se observar que a liga analisada se encontra no campo de estabilidade da fase  $\beta + \alpha''$ . Adaptado de [55].

### 3.2 Deformação plástica severa

Na confecção de ligas *Gum Metal*, como descrito acima, se faz necessário uma deformação a frio acentuada, a qual é usualmente realizada por forjamento rotativo ou laminação a frio [18]. Como também mencionado anteriormente, modificações da rota pioneira para produção de *Gum Metal* têm sido observadas, principalmente no processamento que fornece a deformação a frio final. Um

método que vem atualmente recebendo bastante destaque é o por deformação plástica severa (DPS), o qual consiste em processamentos com elevadas deformações que propiciam a formação de grãos ultra refinados (UFG – *ultra-fined grains*), culminando em uma melhoria das propriedades mecânicas das ligas processadas [23, 69, 84]. Entre os métodos de deformação plástica severa temos: ECAP (*Equal-Channel Angular Pressing*) [21, 85-87], ARB (*Accumulative Roll-Bonding*) [88, 89], FSP (*Friction Stir Processing*) [90] e HPT (*High-Pressure Torsion*) [19, 20].

### **3.2.1 High-Pressure Torsion (HPT)**

Dentre os métodos citados acima, o HPT e o ECAP têm se destacado como os dois métodos mais empregados atualmente no campo científico. Comparativamente, o HPT se mostra mais efetivo que o ECAP na produção de grão ultra refinados. [19, 91, 92]. Resultados de experimentos comparativos entre HPT e ECAP para uma mesma liga (Al com 3% de Mg em solução sólida) mostram a superioridade do primeiro frente ao segundo. Após o processamento por HPT, esta liga apresentou um tamanho de grão médio de 90 nm [93], ao passo que um tamanho de grão médio de 270 nm foi observado após o processamento por ECAP [94]. Essa tendência foi observada em outros trabalhos que utilizavam outros sistemas de ligas, conforme foi relatado por Zhilayaev [19]. Dessa forma, o HPT tem se destacado frente aos outros métodos de deformação plástica severa, propiciando um refino de grão mais acentuado do que aqueles obtidos pelos outros processos.

O HPT é caracterizado por ser uma técnica de deformação plástica severa na qual a amostra, em formato de disco, é alocada entre dois punções, sendo submetida a uma elevada tensão de compressão,  $P$ , enquanto é sujeita a uma deformação de torção, a qual é imposta através da rotação de um punção superior, ou inferior dependendo do arranjo do equipamento [19, 20]. Dessa forma, forças superficiais de fricção deformam o disco por cisalhamento, e o processo de deformação prossegue sob uma pressão quase-hidroestática, ou seja, sem introduzir nenhuma mudança significativa nas dimensões gerais da amostra. As tensões empregadas, a temperatura, e o número de rotações

utilizado são os parâmetros que influenciam na deformação do material [19]. Outros parâmetros adicionais são as dimensões utilizadas da amostra, como o diâmetro do disco empregado e a sua espessura. O processo de HPT é esquematizado na Figura 3.14 (a) [20]. Na Figura 3.14 (b) é esquematizada uma amostra utilizada em um processo de HPT.

No processamento por HPT, três diferentes tipos de matrizes podem ser empregadas, conforme indicado na Figura 3.15: matriz aberta, semiaberta e fechada, as quais influenciam na microestrutura final, bem como nas propriedades obtidas ao final do processamento [19].

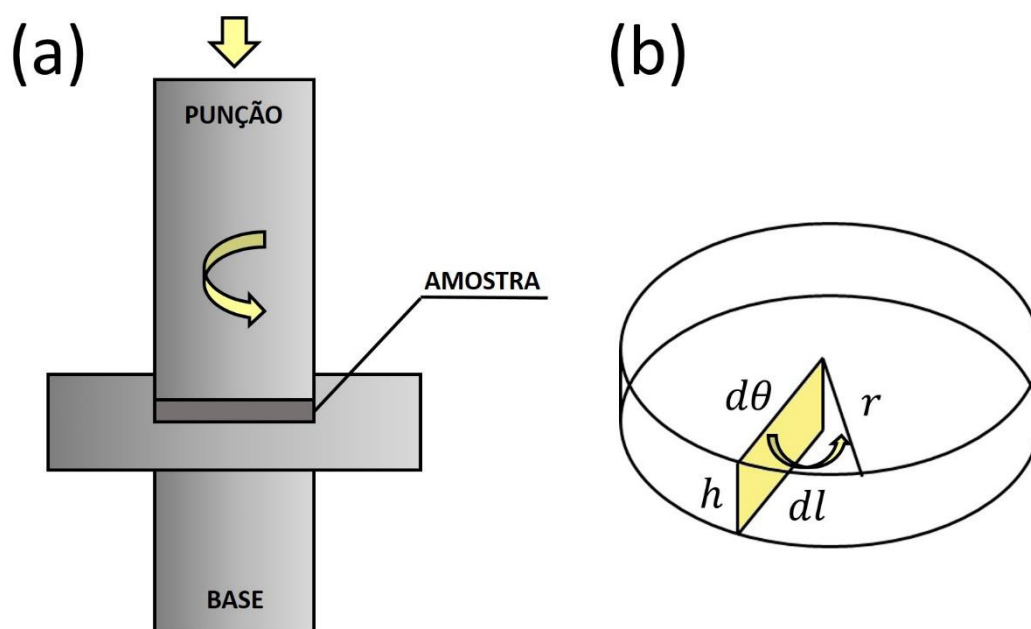


Figura 3.14 – Representação esquemática do: (a) Processo de HPT e (b) formato de uma amostra para deformação plástica severa por HPT. Adaptado de [19].

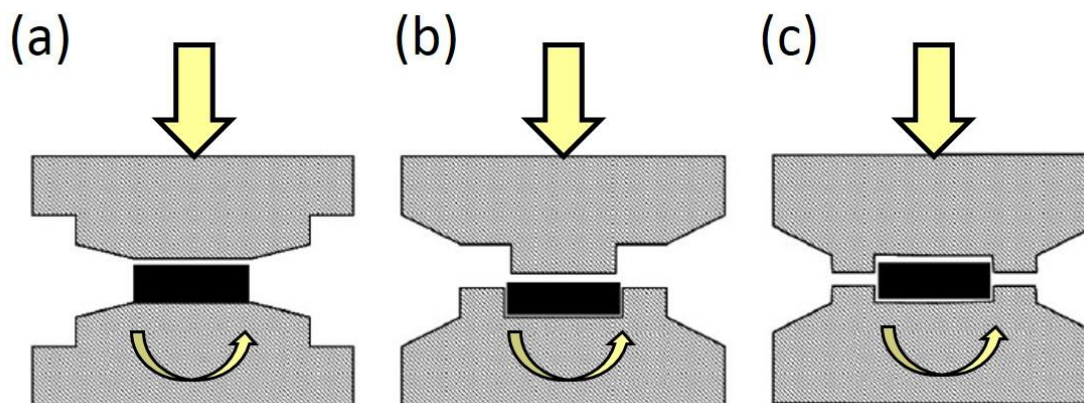


Figura 3.15 - Ilustração esquemática das matrizes utilizadas no processamento por HPT: (a) matriz aberta (não constricta), (b) matriz semiaberta e (c) matriz fechada (constricta) [19].

As propriedades do material assim como a estabilidade de fases são altamente dependentes dos processos metalúrgicos, como a deformação plástica, a qual pode produzir modificações microestruturais, textura, refino de grão e formação de fases [16, 17, 66]. A deformação por HPT promove o refinamento dos grãos para tamanhos nanométricos por meio de um elevado cisalhamento da estrutura do material processado. Em contrapartida, é também geralmente criada uma grande quantidade de defeitos como discordâncias, falhas de empilhamento e maclas, sendo necessário muitas das vezes a realização de tratamentos térmicos posteriores para a redução dos mesmos. Os defeitos acumulados em grande quantidade podem se rearranjar durante o processo de DPS e produzir uma microestrutura altamente refinada por meio de recristalização dinâmica. Essas alterações estruturais que podem ocorrer durante o processamento por HPT geram uma modificação nas propriedades dos materiais conformados por esse método [87, 92, 95, 96].

Apesar de ser observadas mudanças nas propriedades nas ligas processadas por HPT, o módulo de elasticidade parece sofrer pequena influência do mesmo [97]. Isso torna interessante a utilização desse processamento para produzir um aumento na resistência mecânicas, como limite de resistência e dureza, sem necessariamente modificar o módulo de elasticidade da liga processada. Dessa forma, é possível atingir altos níveis de



resistência com a manutenção de baixos módulos de elasticidade, como é usualmente recomendado em aplicações na área biomédica.

A deformação equivalente no processo de HPT pode ser estimada por meio da equação 4.6 [20].

$$\varepsilon = \frac{2\pi nr}{h\sqrt{3}} \quad (4.6).$$

onde  $n$  corresponde ao número de revoluções completas do punção,  $r$  o raio e  $h$  a espessura do disco. Essas equações são uma simplificação de equações anteriores, as quais consideraram  $(\varphi^*r/h) \gg 1$  e  $\varphi = 2\pi n$ , onde  $\varphi$  corresponde ao ângulo de rotação imposto pelo esforço de torção. O desenvolvimento dessas equações pode ser observado em [19].

Por meio da equação 4.6 é possível observar que a deformação nas amostras por HPT é maior na periferia do que nas proximidades do centro, considerando uma espessura fixa e um mesmo número de rotações do punção. Em princípio, a deformação no centro do disco é considerada igual a zero durante o processo por HPT. Dessa forma, como consequência dessa variação da deformação, é razoável antecipar que a microestrutura produzida pelo processamento por HPT será bastante heterogênea. Apesar disso, dados experimentais sugerem que existe um grande potencial para muitos materiais de atingir uma gradual evolução rumo a uma microestrutura homogênea. Isso tende a ser observado conforme se aumenta o número de rotações do punção, culminando com a saturação da deformação na periferia, ao passo, que a deformação próxima do centro continua aumentando, até se aproximar daquela observada na borda. Usualmente essa questão de homogeneidade é observada utilizando medidas de microdureza em associação com dados de microscopia.

### 3.2.2 HPT em ligas de Ti

Estudos na literatura utilizando DPS para o processamento de Ti puro mostraram que um refino de grão bastante considerável é obtido após por o processamento por DPS, culminando em melhorias significativas das

propriedades mecânicas, como limite de escoamento e microdureza Vickers [21, 22, 98]. Tamanhos de grão médio de cerca de 120 nm, com uma grande fração de contornos de alto ângulo e uma estrutura caracterizada por elevadas tensões internas foram obtidos para amostras de Ti puro submetidas ao processamento por HPT [19, 99].

Alguns estudos com ligas de Ti  $\beta$  reportaram que o processamento por DPS pode produzir um aumento no campo de estabilidade da fase  $\beta$ , uma vez que gera uma densidade elevada de discordâncias na estrutura, as quais inibem as transformações martensíticas que estão diretamente relacionadas com a estabilidade de fases [56, 66, 68, 91, 100]. Em outros trabalhos com ligas de Ti, foi observado a presença de uma cinética de transformação da fase  $\omega$  mais elevada quando a amostra é processada por HPT, sendo observada frações entre 25 - 30% de fase  $\omega$  após a DPS. A fração de fase  $\omega$  formada depende dos parâmetros empregados no processo de HPT, sendo observado um aumento da mesma conforme se aumenta a tensão de compressão e/ou a deformação de cisalhamento empregada, ou seja, o número de rotações do punção [19, 101].

No que tange ao processamento de ligas de Ti  $\beta$  por HPT, alguns trabalhos tem sido encontrados na literatura como o de Afonso et al. [102] e o de Perez et al. [103], os quais fazem parte do grupo de pesquisa do DEMa/UFSCar. No primeiro trabalho citado, o método por HPT foi empregado para a consolidação do pó da liga Ti-35Nb-10Ta-xFe em um *bulk* com baixa porosidade. Nesse trabalho observou-se a obtenção de um grande refino microestrutural, de aproximadamente 50 nm, bem como da precipitação da fase  $\omega$ . Apesar da presença dessa fase considerada de alta dureza, o módulo de elasticidade obtido após o processamento por HPT foi baixo, apresentando valores entre 80 a 100 GPa. No segundo trabalho citado, o HPT foi empregado no processamento da liga Ti-13Nb-13Ta, sendo obtido um refino microestrutural considerável com grãos da ordem nanométrica. Juntamente com o refino dos grãos observou-se um aumento acentuado da dureza. Além disso, a precipitação da fase  $\omega$  foi observada, bem como sua transformação subsequente em  $\alpha$ . A fração de fase  $\alpha$  transformada foi maior para maiores valores de tensões compressivas utilizadas.

Apesar do grande número de relatos utilizando HPT para o processamento de ligas de Ti, os trabalhos na literatura relacionados ao processamento das *Gum Metal* por HPT são muito poucos, dos quais merece destaque o de Furuta et al. [91], no qual o processamento por DPS foi empregado na liga Ti-36Nb-2Ta-3Zr-0.3O (% massa). Nesse trabalho observou-se um refino microestrutural acentuado, obtendo grãos com diâmetro médio entre 100 e 200 nm, partindo da condição inicial de 50 µm. Com relação às propriedades mecânicas, um aumento substancial nas tensões de escoamento e de resistência a tração do material foi observado, com uma baixa redução de sua ductilidade. Além disso, o módulo de elasticidade não sofreu modificação significativa, apresentando-se praticamente constante após a deformação plástica severa. Nesse trabalho, Furuta et al. [91] não observou a presença de maclagem nem de linhas discordâncias, reafirmando a hipótese de Saito et al. [91] de que os mecanismos de deformação dessa classe de liga ocorrem de acordo com um processo não-convencional de deformação.

Dessa forma, o método de deformação por HPT se mostra interessante para a produção de *Gum Metal*, uma vez que fornece o percentual de deformação a frio requerida, conforme sugerido por Saito et al. [10]. O processamento gera um refino acentuado dos grãos, e pode produzir diferentes microestruturas as quais irão influenciar nas propriedades da liga processada. Além disso, estudos mais detalhados sobre a evolução microestrutural se encontram ausentes na literatura, fazendo-se necessário, dessa forma, um estudo mais sistemático com respeito a evolução da microestrutura durante a deformação plástica severa de uma *Gum Metal*.



#### 4. MÉTODOS

Os métodos do presente trabalho foram divididos em três partes, nos quais a liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr, que se enquadra dentro das *Gum Metal*, foi analisada.

A primeira parte corresponde a um estudo inicial onde a liga TNTZ foi produzida com dois diferentes teores de oxigênio, solubilizada e analisada sob compressão em conjunto com difração de raios X de alta energia *in situ*. Após a deformação por compressão, tratamentos isotérmicos foram empregados nas amostras deformadas. As amostras nessa etapa foram também caracterizadas via microscopia.

A segunda parte do trabalho consistiu na preparação de lingotes da liga TNTZ com três diferentes teores de oxigênio, seguido de forjamento rotativo a quente, tratamento térmico de solubilização e deformação plástica severa por HPT. No processamento por HPT utilizou-se diferentes parâmetros de tensão compressiva (1,5 e 3 GPa) e de número de rotações do punção ( $n = 1, 3$  e 5 rotações), de forma a se obter um conjunto de 18 amostras ao final do processamento. As amostras obtidas foram caracterizadas microestruturalmente, termicamente e mecanicamente.

Na terceira etapa do presente trabalho, as amostras com 700 ppm de oxigênio (D700) com e sem deformação por HPT, produzidas na etapa anterior, foram tratadas isotermicamente a 400 °C para dois diferentes tempos: 1,2 e 6 ks. As amostras nessa etapa foram caracterizadas microestruturalmente, termicamente e mecanicamente.

Um lingote de 750 g da liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr foi utilizado como material base para as três partes do trabalho. O lingote adquirido da empresa Ercata apresentava teor de oxigênio de 300 ppm em solução sólida. Parte desse lingote foi empregado para a produção das amostras da parte 1 e o restante para a produção das amostras da parte 2. As amostras da parte 3 foram obtidas a partir daquelas processadas na parte 2.

Na Figura 4.1 é apresentado de forma esquemática um fluxograma com as atividades realizadas no presente trabalho.

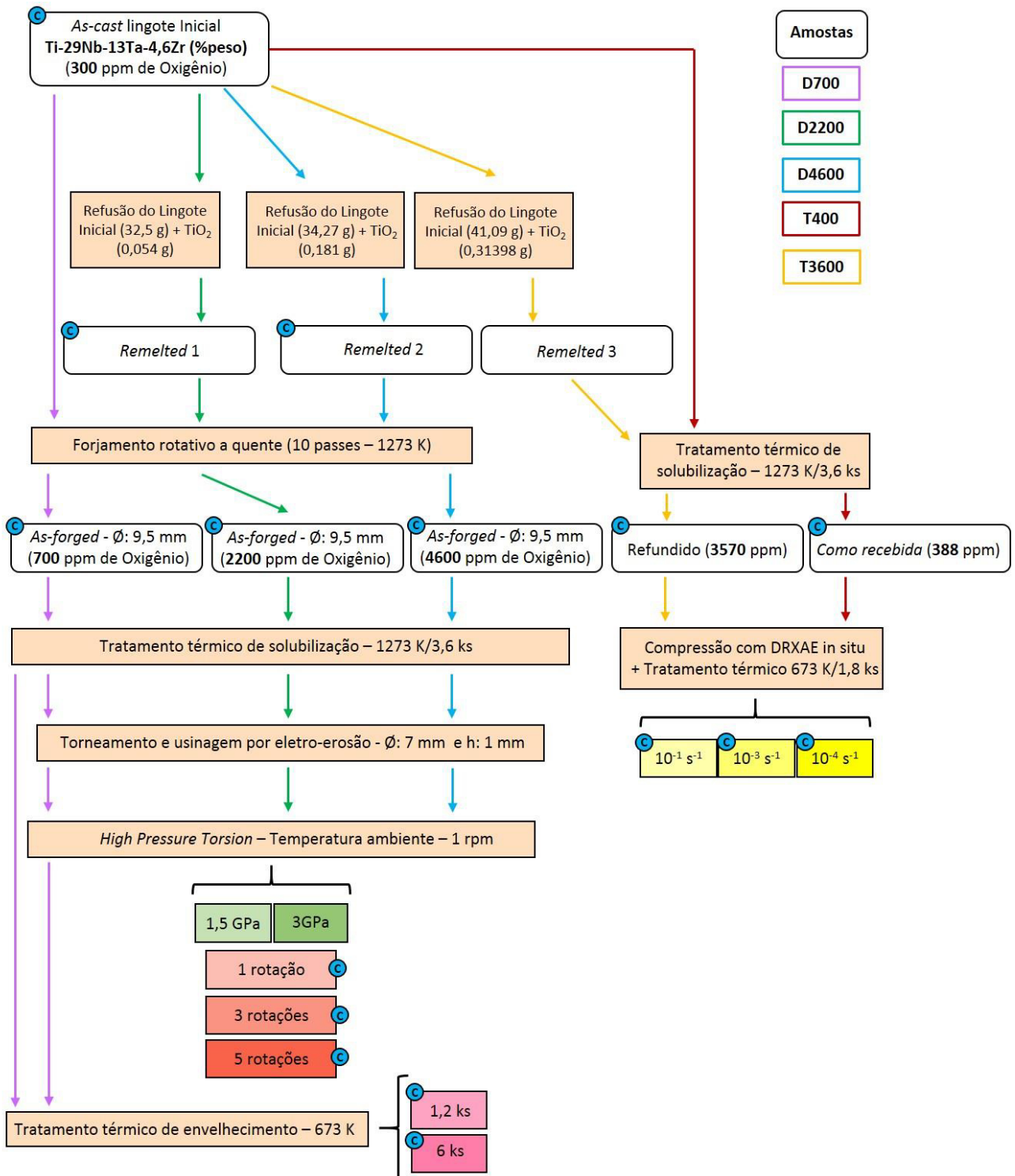


Figura 4.1 - Representação esquemática da rota de processamento do presente trabalho. Os círculos azuis com C interno correspondem às amostras que serão caracterizadas.

Na sequência serão descritas de forma mais detalhada as atividades apresentadas acima, bem como a descrição dos equipamentos utilizados e o local de sua utilização.

#### **4.1 Preparação de amostras para o estudo da liga TNTZ-xO por DRXAE**

##### ***in situ* (Parte 1)**

##### **4.1.1 Refusão dos lingotes**

Foram preparadas amostras com dois diferentes teores de oxigênio nessa parte do trabalho. Para as amostras com baixo teor de oxigênio foi utilizado o lingote adquirido pela Ercata, na condição como recebida. Para a amostra com teor maior de oxigênio empregou-se o método de refusão dos lingotes com adição de pó de rutilo ( $TiO_2$ ). O rutilo apresenta ponto de fusão próximo de 2100 K [104, 105], sendo menor que o da liga da presente tese, da ordem de 2300 K [106]. Durante o processo de refusão, o rutilo se dissolve completamente na liga TNTZ, incorporando o oxigênio na mesma. A refusão do lingote foi realizada visando a inserção de oxigênio numa concentração próxima de 3500 ppm. A massa de rutilo e da liga TNTZ adicionado para o processo de refusão foi respectivamente de 0,3139 e 41,09 g. A obtenção desses valores foi obtido por meio de cálculos estequiométricos considerando a quantidade inicial de oxigênio presente na liga e a quantidade final requerida. Foi também considerado nos cálculos de massa uma perda do pó de rutilo durante a abertura do arco elétrico para a refusão do conjunto. A perda foi estimada em 41% com base em dados empíricos em testes preliminares. O pó de rutilo foi alocado na base do cadinho de Cu ao passo que partes do lingote foram alocados acima do mesmo de forma atenuar as perdas observadas. A refusão foi conduzida por meio de fusão a arco em cadinho de Cu resfriado, no equipamento Edmund Bühler GmbH (Figura 4.2) no laboratório de Nanomateriais do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Para o processo de refusão do lingote, foi realizado a lavagem da câmara de fusão, a qual consistiu na obtenção de vácuo de  $7 \times 10^{-5}$  mbar seguida da inserção de Ar. A etapa de lavagem foi realizada três vezes. A fusão foi realizada em atmosfera de Ar com

ausência de *getter* de Ti, uma vez que sua função de retirar oxigênio remanescente na câmara após o processo de lavagem não se fez necessária. Visto que a liga do presente trabalho apresenta ponto de fusão bastante elevado foram realizadas múltiplas etapas de fusão para garantir a completa fusão do lingote e a homogeneidade na distribuição do oxigênio incorporado ao mesmo.



Figura 4.2 - Forno a arco elétrico Edmund Bühler GmbH.

#### 4.1.2 Tratamento térmico de solubilização

Conforme é recomendado pela literatura [18], um tratamento térmico de solubilização foi realizado nos lingotes, com baixo e alto teor de oxigênio, em forno EDG 3000, modelo 10P-5 (Figura 4.3). Tal tratamento consistiu em manter os lingotes em temperatura de 1273 K por 3,6 ks, seguido de resfriamento por têmpera em água a temperatura ambiente. O tratamento térmico foi realizado sem a utilização de atmosfera protetora ou vácuo.



Ao final do tratamento térmico, o teor de oxigênio foi mensurado nos dois lingotes via extração de gás quente por arraste utilizando o equipamento 436DR da marca LECO, resultando em  $388 \pm 29$  e  $3570 \pm 33$  ppm para as amostras como recebida e refundida, respectivamente. As amostras derivadas do lingote como recebida serão citadas nesse trabalho como T400, e aquelas derivadas do lingote refundido como T3600. Após a etapa de solubilização, as amostras serão consideradas na condição “Solubilizada”.



Figura 4.3 - Forno EDG 3000, modelo 10P-5.

#### 4.1.3 Deformação por compressão com DRXAE in situ

Os lingotes obtidos após o tratamento térmico de solubilização foram usinados por eletro-erosão em corpos de prova para ensaio de compressão com dimensão de  $4 \times 4 \times 8$  mm<sup>3</sup>. Possíveis oxidações oriundas do processo de solubilização foram removidas durante a usinagem. Os corpos de prova

usinados foram deformados por compressão na temperatura ambiente até uma deformação de 40%, uma vez que não ocorrem alterações mecânicas ou físicas importantes para deformações superiores. Foram empregadas três diferentes taxas de deformação:  $10^{-1}$ ,  $10^{-3}$  e  $10^{-4}$  s<sup>-1</sup>. Os ensaios de compressão foram conduzidos de forma combinada com difração de raios X de alta energia (DRXAE) *in situ*. Logo antes e depois dos ensaios de compressão foram também conduzidos DRXAE.

Na sequência a deformação, as amostras foram envelhecidas termicamente a 673 K por 1,8 ks. DRXAE foi realizada ao final do tratamento de envelhecimento em altas temperaturas (673 K).

Durante o processo de deformação, a amostra pode se deslocar levemente, resultando na perda do perfeito alinhamento obtido no início da análise. Por essa razão, ao final do processo, um padrão de difração adicional é tomado com o feixe do síncrotron realinhado. Esse padrão de difração é registrado à temperatura ambiente logo após o resfriamento ao ar da amostra oriunda do tratamento térmico de envelhecimento.

O DRXAE *in situ* para o processo de deformação pôde apenas ser obtido para uma estreita janela de aproximadamente 20°. Essa janela foi obtida em duas partes separadas:  $2\theta$  de 38 a 48° e 49 a 59°. Um pequeno intervalo com lacuna de dados, de aproximadamente 1°, é observado entre as duas faixas da janela. Os padrões de difração *in situ* foram registrados durante deformação contínua, sendo empregados tempos de aquisição distintos para as diferentes taxas empregadas. Para as taxas de deformação de  $10^{-4}$  e  $10^{-3}$  s<sup>-1</sup> foram utilizados os tempos de aquisição de 62 e 19,9 segundos, respectivamente. Para a taxa de deformação de  $10^{-1}$  s<sup>-1</sup>, os ensaios de compressão foram completados de forma bastante rápida, cerca de 4 segundos, impossibilitando a obtenção de padrões de DRXAE com qualidade suficiente. Para as DRXAE estáticas, isto é, não realizados durante deformação *in situ*, padrões de difração com janela completa de 5 a 105° foram obtidos, no qual cada difração de raios X foi registrada com um tempo de aquisição de 60 segundos.

A temperatura na análise foi mensurada usando o método de aquecimento resistivo direto, controlado por termopares do tipo K diretamente ligados por soldagem às amostras. A incerteza da temperatura é inferior a 1 °C.

Um dilatômetro a laser sem contato registrou a projeção da seção transversal da amostra no centro do medidor, o qual foi usado para calcular as deformações e tensões verdadeiras durante a deformação mecânica. Devido à presença de uma quantidade relativamente grande de ruído nas curvas tensão-deformação obtidas, as mesmas foram submetidas a um processo de suavização utilizando o método/filtro Savitzky–Golay com 50 pontos por janela e uma ordem polinomial igual a dois. Apenas as curvas obtidas com taxa de deformação de  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$  não foram suavizadas, visto que apresentaram uma baixa quantidade de ruído.

Para os ensaios utilizando DRXAE foi utilizado as instalações *X-ray Scattering and Thermo-Mechanical Simulation* (XTMS) do Laboratório Nacional de Nanotecnologia, localizado na linha de luz XRD-1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS. A instalação faz parte do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM, Campinas-SP, Brasil). O arranjo experimental consistiu na integração do simulador termomecânico customizado Gleeble® com raios X síncrotron de 12 keV ( $\lambda = 1.033 \text{ \AA}$ ), com intensidade de difração medida por dois módulos de detectores lineares MYTHEM-1K (microtira de silicone) com 1280 canais cada, posicionados em uma geometria de ângulo de incidência fixa.

## **4.2 Preparação de amostras da liga TNTZ-xO por HPT (Parte 2)**

### **4.2.1 Refusão dos lingotes**

Foram preparadas amostras com três diferentes teores de oxigênio nessa parte do trabalho. Utilizou-se o lingote adquirido pela Ercata: como recebido (300 ppm) para a confecção de novas amostras. Parte do lingote inicial comprado, não utilizado na primeira etapa do trabalho, foi seccionado em três regiões de mesmo volume, de forma a inserir três diferentes teores de oxigênio em sua composição, por volta de 700 ppm, abaixo do valor proposto para Gum Metal, 2200 ppm, próximo do valor sugerido na literatura para Gum Metal, e 4600 ppm, acima do valor sugerido na literatura. Para a amostra com 700 ppm utilizou-se a

inserção de oxigênio via forjamento rotativo a quente e tratamento térmico de solubilização, conforme será descrito abaixo. Para as outras duas amostras com maiores teores de oxigênio realizou-se a refusão de lingotes da liga TNTZ com adição de pó de rutilo ( $TiO_2$ ). Para a amostra com teor de oxigênio final de 2200 ppm utilizou-se no processo de refusão um lingote da liga TNTZ de 32,5 g com a adição de 0,054 g de pó de rutilo. Já para a amostra com teor final de 4600 ppm utilizou-se 34,27 g da liga TNTZ e 0,181 g de pó de rutilo. O processo de refusão empregado foi semelhante ao descrito no tópico 5.1.1.

#### **4.2.2 Forjamento rotativo**

Na sequência, os lingotes foram conformados por forjamento rotativo a quente na forja rotativa FENN 5F Swager (Figura 4.4) no Laboratório de Conformação Mecânica do Departamento de Materiais e Processos (IEM-MP) na Divisão de Engenharia Mecânica (IEM) do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA) em São José dos Campos.

Foi utilizada uma temperatura de 1273 K, sendo o ensaio realizado em atmosfera não controlada (aberta) de forma a facilitar a difusão de oxigênio para o interior do lingote processado. Foram realizados 10 passes, de forma a produzir uma redução de área de cerca de 70%, obtendo ao final um lingote com 9,5 mm de diâmetro.

O processamento por forjamento rotativo teve como objetivo, além da inserção de oxigênio no lingote, possibilitar um refino microestrutural e obter uma barra com diâmetro mais próximo daquela requerida para a usinagem do corpo de prova para o processamento via HPT.



Figura 4.4 - Forja rotativa FENN 5F Swager.

#### 4.2.3 Tratamento térmico de solubilização

Visando a inserção de uma maior quantidade de oxigênio, além de oferecer um recozimento para alívio de tensões inerentes ao processo de forjamento rotativo, um tratamento de solubilização foi realizado na sequência, conforme é recomendado pela literatura [18]. O tratamento térmico de solubilização foi realizado de forma similar àquela anteriormente apresentada no tópico 5.1.2.

Os cilindros obtidos desse tratamento foram torneados, visando a retirada da camada superficial de óxido formada durante o forjamento rotativo e o tratamento térmico de solubilização, para um diâmetro de 7 mm. A partir dos cilindros de 7 mm de diâmetro, foram usinados os discos para HPT com dimensões de 1 mm de espessura e 7 mm de diâmetro.

#### 4.2.4 Deformação plástica severa por HPT

O processamento por HPT foi realizado através da máquina universal de testes EMIC do Laboratório de Materiais Amorfos e Nanocristalinos do DEMa – UFSCar, adaptada para realizar a deformação plástica severa por torção e compressão, utilizando um punção e uma matriz semiaberta de HPT devidamente acoplados. O sistema utilizado para a realização do HPT pode ser visualizado na Figura 4.5.

Visando analisar a influência do processamento por HPT na estabilidade de fases, bem como na evolução microestrutural, duas variáveis foram estudadas: tensão de compressão e o número de rotações do punção. Foram utilizadas tensões de compressão de 1,5 e 3 GPa, e rotações completas do punção de 1, 3 e 5 voltas. O processo foi conduzido na temperatura ambiente com uma frequência de uma rotação por minuto (1 rpm). A Figura 4.6 apresenta as amostras usinadas logo após a solubilização (Figura 4.6 (a)) e logo após o processo de deformação plástica severa por HPT (Figura 4.6 (b)). Pela Figura 4.6 (b) é possível observar uma região limitada por um círculo amarelo pontilhado que corresponde a região da amostra que realmente é submetida a DPS. Uma borda é formada em torno da região central, a qual é originada devido a um escoamento inicial durante o processo de compressão do punção. Essa região não é incluída nas análises do presente trabalho.

A nomenclatura das amostras processadas por HPT pode ser observada na Tabela 4.1. De forma a simplificar a denotação das amostras analisadas na parte 2, as amostras anteriores ao processo de forjamento serão denotadas como “*As-cast*” e as amostras posteriores ao forjamento rotativo e ao tratamento de solubilização serão denotadas como “*As-forged*”.

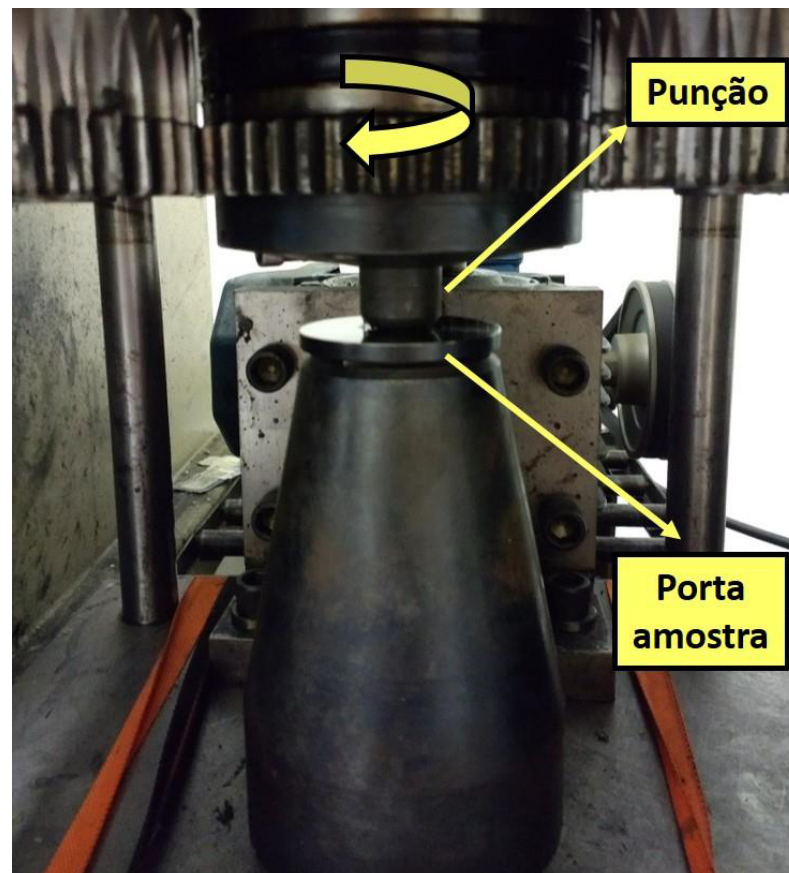


Figura 4.5 - Sistema utilizado para a realização da deformação plástica severa por HPT.

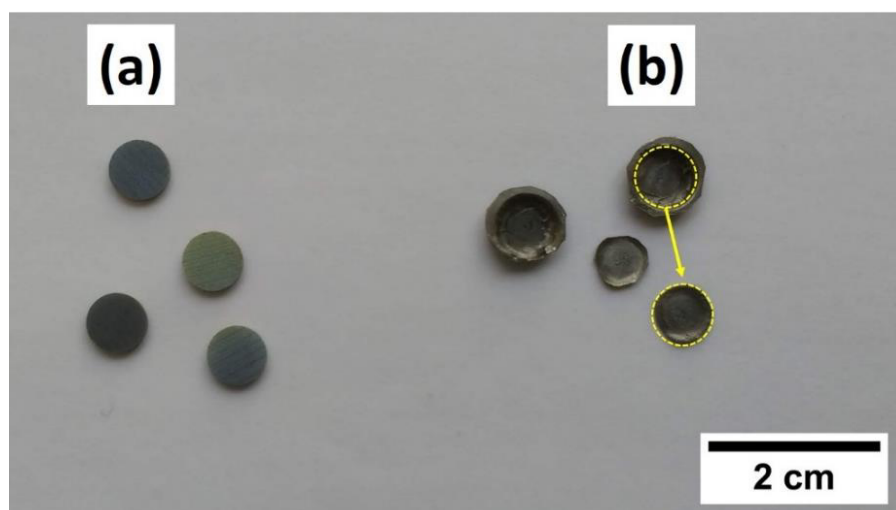


Figura 4.6 - Amostras da liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr-xO: (a) logo após processo de usinagem, apresentando formato de disco com diâmetro e espessura de 1 e 7 mm, respectivamente; (b) amostra deformada por HPT com 1,5 GPa e  $n = 3$ .

### **4.3 Preparação de amostras da liga TNTZ-xO para o tratamento de envelhecimento (Parte 3)**

#### **4.3.1 Tratamento térmico de envelhecimento**

Após a deformação plástica severa por HPT, realizada na parte 2 (tópico 5.2.4), as amostras com 700 ppm de oxigênio foram selecionadas para realização de tratamento isotérmico de envelhecimento, uma vez que resultados obtidos na parte 1 (tópico 6.1.1) indicaram que a utilização de tratamentos térmicos a 673 K tende a estabilizar a fase  $\beta$  em detrimento da fase  $\alpha$ ". Conforme será observado posteriormente no tópico 6.2.1.1, as amostras com 700 ppm de oxigênio, com e sem deformação, apresentaram maior fração de fase  $\alpha$ ", e, portanto, são excelentes candidatas para o estudo da influência do envelhecimento nessas ligas.

Devido à baixa quantidade de amostras restantes deformadas por HPT e visando a otimização do número de amostras, seccionou-se ao meio, utilizando cortadeira de precisão CUT OFF 2000 com disco diamantado, as amostras D700 deformadas por HPT. Metade de cada amostra foi empregada para um tempo de tratamento térmico de envelhecimento distinto. Foi realizado tratamento isotérmico na temperatura de 673K por 1,2 e 6 ks. O tratamento foi realizado em atmosfera protegida por Ar e as amostras foram encapsuladas a vácuo em cápsulas de quartzo (Figura 4.7). Ao término do tratamento térmico as amostras sofreram têmpera em água, com as respectivas cápsulas de quartzo sendo quebradas durante o processo, facilitando assim a extração de calor durante o resfriamento. O tratamento térmico foi realizado no mesmo forno indicado nos tópicos 5.1.2 e 5.2.3.

As amostras envelhecidas foram denotadas no presente trabalho de acordo com os tempos de envelhecimento empregados em ks. A nomenclatura utilizada é apresentada na Tabela 4.2. O valor "700" foi retirado da nomenclatura, uma vez que todas as amostras na parte 3 apresentam o mesmo teor de oxigênio.



Tabela 4.1 - Descrição das amostras da parte 2.

| <b>Amostra</b> | <b>Teor de oxigênio (ppm)</b> | <b>Tensão de compressão (GPa)</b> | <b>Número de rotações</b> |
|----------------|-------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|
| D700_1,5n1     | 700                           | 1,5                               | 1                         |
| D700_1,5n3     | 700                           | 1,5                               | 3                         |
| D700_1,5n5     | 700                           | 1,5                               | 5                         |
| D700_3n1       | 700                           | 3                                 | 1                         |
| D700_3n3       | 700                           | 3                                 | 3                         |
| D700_3n5       | 700                           | 3                                 | 5                         |
| D2200_1,5n1    | 2200                          | 1,5                               | 1                         |
| D2200_1,5n3    | 2200                          | 1,5                               | 3                         |
| D2200_1,5n5    | 2200                          | 1,5                               | 5                         |
| D2200_3n1      | 2200                          | 3                                 | 1                         |
| D2200_3n3      | 2200                          | 3                                 | 3                         |
| D2200_3n5      | 2200                          | 3                                 | 5                         |
| D4600_1,5n1    | 4600                          | 1,5                               | 1                         |
| D4600_1,5n3    | 4600                          | 1,5                               | 3                         |
| D4600_1,5n5    | 4600                          | 1,5                               | 5                         |
| D4600_3n1      | 4600                          | 3                                 | 1                         |
| D4600_3n3      | 4600                          | 3                                 | 3                         |
| D4600_3n5      | 4600                          | 3                                 | 5                         |



Figura 4.7 - Amostras D700 seccionadas ao meio e encapsuladas à vácuo em cápsulas de quartzo.

Tabela 4.2 - Descrição das amostras da parte 3.

| <b>Amostras</b> | <b>Envelhecimento 1,2 ks</b> | <b>Envelhecimento 6 ks</b> |
|-----------------|------------------------------|----------------------------|
| D700_As-forged  | As-forged_A1,2               | As-forged_A6               |
| D700_1,5n1      | D1,5n1_A1,2                  | D1,5n1_A6                  |
| D700_1,5n3      | D1,5n3_A1,2                  | D1,5n3_A6                  |
| D700_1,5n5      | D1,5n5_A1,2                  | D1,5n5_A6                  |
| D700_3n1        | D3n1_A1,2                    | D3n1_A6                    |
| D700_3n3        | D3n3_A1,2                    | D3n3_A6                    |

#### 4.4 Caracterização

A caracterização microestrutural foi realizada por meio de difração de raios X (DRX), microscopia ótica (MO), eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET). As análises químicas foram feitas por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) e via extração de gás quente por arraste. A caracterização térmica foi realizada por calorimetria diferencial de varredura (DSC). As propriedades mecânicas foram mensuradas via ensaio de compressão e ensaio de microdureza Vickers. Os módulos de elasticidade foram determinados através da técnica de nanoindentação e da técnica de excitação por impulso. Os métodos de caracterização estão descritos de forma mais detalhada na sequência.

##### 4.4.1 Difração de raios X (DRX)

Essa técnica possibilita a identificação das fases presentes em uma amostra através da difração de um feixe de raios X incidentes em planos específicos de cada fase. A análise por difração de raios X tem como objetivo observar as fases presentes nas amostras com diferentes teores de oxigênio após cada etapa de processamento empregado. A presença do oxigênio e a deformação plástica severa exercem forte influência na estabilidade de fases para ligas de Ti, sendo importante a utilização dessa técnica para acompanhar a evolução microestrutural durante o processamento da liga.

No presente trabalho foram empregados dois difratômetros, sendo um pelo método de reflexão e o outro pelo método de transmissão. As amostras analisadas por transmissão de raios X são aquelas correspondentes à parte 2 do presente trabalho. Os difratogramas obtidos por esse método foram posteriormente refinados pelo método Rietveld, conforme será descrito abaixo (tópico 5.4.1.1). Para o método de transmissão utilizou-se o difratômetro STOE STADI P com fonte de radiação Mo-K $\alpha$  com comprimento de onda  $\lambda = 0,709319$  Å localizado no *Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung* (IFW). Realizou-se a difração de raios X no intervalo  $2\theta$  de  $5 - 55^\circ$ , empregando-se um passo de  $2\theta = 0,015^\circ$ , com tempo de espera por passo de 2,7 segundos. As amostras para essa análise foram lixadas até uma espessura entre 60 a 100  $\mu\text{m}$  de forma a permitir a transmissão do feixe de raios X através de seu volume.

Para o método de difração de raios X por reflexão utilizou-se o difratômetro D8 Advance ECO da Bruker com fonte de radiação Cu-K $\alpha$  com comprimento de onda  $\lambda = 1,5406$  Å localizado no Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCE) no DEMa-UFSCar.

Para a indexação dos picos de raios X obtidos foi empregado o software X'Pert HighScore Plus.

#### **4.4.1.1 Refinamento Rietveld**

O refinamento por Rietveld têm como objetivo adquirir o melhor ajuste entre um padrão de difração calculado, a partir de uma função modelo, e um difratograma registrado experimentalmente, em ordem de se extrair informações estruturais das amostras analisadas por DRX [26, 107-109]. No presente trabalho, o refinamento por Rietveld de difratogramas de raios X forneceu informações cristalográficas das fases observadas e, em particular, dados relativos às frações volumétricas dessas fases.

Os difratogramas refinados por Rietveld correspondem ao das amostras presentes na parte 2 da presente tese, os quais foram obtidos por radiação de Mo-K $\alpha$  com comprimento de onda  $\lambda = 0,709319$  Å. O refinamento foi realizado utilizando o software X'Pert HighScore Plus com um perfil de função (*Profile Function*) Pseudo Voigt sem função de assimetria (*No Assymetry Function*). Para

cada padrão a linha base (*background*) foi modelada por uma série de segmentos lineares, as quais foram inclusas no refinamento. Um fator de polarização de Lorentz (POL) de 0,956 foi utilizado como fator de correção devido a utilização de um monocromador. Para todos os padrões analisados, o mesmo conjunto de parâmetros foi incluído no refinamento e o procedimento seguiu as instruções gerais propostas por McCusker et al. [109].

Para o refino das amostras do presente trabalho utilizou-se um *template* de função modelo gerado a partir do refinamento de uma amostra de padrão de Si. O *template* corresponde a um documento com extensão *\*hpf* parcialmente vazio, que pode ser utilizado como ponto de início para o refino de múltiplas análises. O *template* apresenta configurações gerais que incluem: o perfil da curva de calibração do instrumento, padrões de referência, os picos na lista de picos (*peak list*) e as fases a serem refinadas. A utilização de um *template* de um padrão visa minimizar a contribuição instrumental nos resultados de refinamento.

Visando diminuir os efeitos de assimetria e orientação preferencial no processo de refinamento, optou-se por restringir o refinamento nos difratogramas para uma faixa de  $2\theta$  entre 20 a 50 °. Além disso, devido à grande semelhança estrutural entre as fases  $\beta$  e  $\omega$ , múltiplas sobreposições de picos difratados ocorrem, resultando em contribuições múltiplas na intensidade observada. Dessa forma, optou-se por não efetuar o refino das duas fases em conjunto. Uma vez que, como será mostrado nos resultados, a matriz estrutural é composta majoritariamente da fase  $\beta$ , apresentando assim maior fração volumétrica que  $\omega$ , a fase cúbica foi considerada como aquela escolhida para o refinamento. Juntamente com  $\beta$ , a fase  $\alpha''$  também foi refinada. Importante ressaltar que como a fração volumétrica é definida principalmente pela intensidade dos picos, e, como os picos de  $\beta$  tem grande sobreposição com os da fase  $\omega$ , a qual não foi considerada no presente refinamento, a leitura da fração volumétrica de fase  $\beta$  obtida pelo refinamento Rietveld será interpretada como a fração combinada de  $\beta + \omega$ .

Para a avaliação da qualidade e evolução do refinamento por Rietveld utilizou-se dos índices de concordância (*Agreement Indices*), os quais estão descritos na sequência [109]:

-  $R_{expected}$ : Corresponde a uma avaliação estatística do ruído dos dados. Um baixo valor indica uma alta qualidade dos dados registrados.

-  $R_{profile}$ : Corresponde à diferença residual entre os difratogramas observados e calculados. Quanto menor o seu valor, melhor a qualidade do ajuste em termos matemáticos.

-  $Weighted R_{profile}$  ( $R_{wp}$ ): Utiliza uma função de ponderação para colocar maior ênfase no bom ajuste entre pontos de alta intensidade, como por exemplo os picos intensos, e menor ênfase nos dados de menor intensidade, como por exemplo ruído e linha base. Para um bom refinamento espera-se a obtenção de um valor de  $R_{wp}$  menor que 10. Quanto menor o seu valor, melhor a qualidade do ajuste em termos matemáticos.

-  $Goodness of Fit$  ( $GOF$ ): Corresponde ao quadrado da razão entre  $R_{wp}$  e  $R_{expected}$ . Espera-se em um bom refino um valor de  $GOF$  menor que 4.

Um quinto índice é apresentado no presente trabalho,  $I^*$ , e corresponde a uma média aritmética dos índices  $R_{wp}$ ,  $R_{profile}$  e  $GOF$ . Assume-se que para valores menores que 8 têm-se um bom refinamento. Esses índices de concordância são apresentados para todos os refinamentos realizados. O significado dos valores dos índices de concordância é puramente de natureza matemática e, portanto, se faz necessária uma avaliação individual dos parâmetros quanto à plausibilidade física da análise.

#### 4.4.2 Microscopia

As análises por microscopia, tanto ótica como eletrônica de varredura e transmissão, foram utilizadas para avaliação da microestrutura formada, ou seja, as fases presentes e suas respectivas morfologias, bem como investigar a presença de precipitados, discordâncias, maclas, etc. A utilização de microscopia eletrônica de transmissão se deu principalmente para investigar a presença de precipitados e discordâncias, assim como realizar distinção das fases presentes.

Para a análise em MO foi utilizado o microscópio ótico Nikon EPIPHOT-300 e para MEV o microscópio eletrônico Philips XL-30 FEG. Para a análise por MET foram empregados os microscópios FEI TECNAI G<sup>2</sup> F20 HRTEM e FEI

TECNAI G<sup>2</sup> S-TWIN LaB<sub>6</sub>, sendo o segundo equipado com uma unidade de mapeamento de fase e de orientação cristalográfica NanoMEGAS (Modelo ASTAR™) e com uma unidade Digistar P1000. Essa unidade foi empregada para realização do mapeamento de fases, o qual foi realizado com tamanho de passe (*step size*) de 5 nm com base em uma grade retangular (200 x 400 pixels). A indexação pelo ASTAR™ foi realizada utilizando os arquivos cristalográficos das seguintes fases:  $\beta$ ,  $\alpha$  e  $\alpha''$ .

Os microscópios descritos anteriormente se encontram presentes no Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCE) no DEMa-UFSCar.

As amostras analisadas por MO e MEV foram embutidas a frio em resina polimérica termofixa, lixadas com lixas d'água utilizando a sequência de malha de: 120, 240, 320, 400, 600, 1200, 1500, 2000 e 4000, polidas em solução de OPS coloidal com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em proporção de 9:1 até se obter uma superfície espelhada, e atacada quimicamente durante 30 segundos com solução de Kroll: H<sub>2</sub>O (77-78 cm<sup>3</sup>) - HNO<sub>3</sub> (20 cm<sup>3</sup>) – HF (3-2 cm<sup>3</sup>) [12, 58, 60, 64, 71].

As amostras de MET foram obtidas por meio de lixamento em lixas d'água de 400 e 600 mesh até a obtenção de espessura de amostra entre 80 a 100  $\mu$ m. Na sequência as amostras foram afinadas em equipamento GATAN 656, seguidas por eletropolimento utilizando PIPS (*Precision Ion Polishing System*).

#### **4.4.3 Análise química**

As análises químicas via espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES) visaram quantificar de forma precisa a composição da liga utilizada no presente trabalho. A análise por ICP-OES foi conduzida no equipamento modelo IRIS Intrepid II XUV da marca Thermo Fisher Scientific GmbH instalado no Departamento de Materiais Complexos do IFW-Dresden.

A quantificação do oxigênio, item fundamental do presente estudo, foi conduzida via extração de gás quente por arraste utilizando o equipamento 436DR da marca LECO.

#### **4.4.4 Análise térmica**

Os ensaios de DSC tiveram como objetivo verificar a estabilidade térmica das amostras da liga do presente trabalho, observando a presença de transformações de fase durante aquecimento e resfriamento.

Foi utilizado o equipamento de calorimetria diferencial de varredura modelo DSC 8500 da marca Perkin Elmer, o qual se encontra no Departamento de Materiais Complexos do IFW-Dresden. Os ensaios consistiram na ciclagem das amostras entre as temperaturas de 30 a 700 °C, utilizando uma taxa de 20 °C/min. Foram realizados dois ciclos de aquecimento/resfriamento por amostra ensaiada. Utilizou-se um fluxo contínuo de Ar e cadinhos de alumina. Amostras planas de 20-40 mg foram empregadas nessa análise. Além disso, visando a redução de ruídos nas análises e obtenção de resultados com linha base mais precisa, realizou-se a subtração das curvas de DSC obtidas para as amostras ensaiadas, utilizando-se como elemento de subtração curvas obtidas por corridas realizadas com cadinho de alumina vazio. Tais corridas apresentaram a mesma definição de parâmetros daquelas com a presença de amostras.

Para a análise e tratamento das curvas obtidas por DSC foi utilizado o software Pyris Series.

#### **4.4.5 Análise mecânica e física**

A evolução das propriedades mecânicas e físicas das amostras foi analisada por meio da dureza superficial, propriedades de compressão e do módulo de elasticidade. Para a obtenção das propriedades mecânicas utilizou-se o método de microdureza Vickers e ensaios de compressão. Para a obtenção do módulo de elasticidade empregou-se as técnicas de excitação por impulso bem como por nanoindentação. Tais análises são descritas na sequência.

##### **4.4.5.1 Microdureza Vickers**

O ensaio de dureza consiste em uma maneira rápida de se avaliar a resistência mecânica de um material, sendo utilizada principalmente para análise de propriedades mecânicas superficiais. A microdureza Vickers utiliza um

penetrador piramidal de diamante que é pressionado contra a superfície do material, gerando uma impressão de formato losangular, a partir da qual se obtém o valor de microdureza, de acordo com a norma ASTM-E92 [110].

De forma a avaliar a evolução das propriedades mecânicas das amostras processadas, foi realizado ensaio de microdureza Vickers, utilizando uma carga de 50 g por 15 segundos para cada indentação. As medidas de microdureza foram realizadas utilizando o microdurômetro FUTURE-TECH FM-800 do laboratório de ensaios mecânicos no DEMa-UFSCar.

Para as amostras submetidas a DPS por HPT, um mapeamento de microdureza foi realizado nos discos deformados. Uma indentação central inicialmente se faz necessária, de forma a servir como referência para as subsequentes indentações em direção a periferia do disco. Foram realizadas cinco indentações entre o centro e a periferia, para cada linha de medida, sendo oito linhas produzidas ao longo do disco. As linhas foram divididas de forma a se manter uma angulação de  $45^\circ$  entre as linhas mais próximas. Uma representação esquemática da configuração do mapeamento de dureza pode ser visualizada na Figura 4.8.

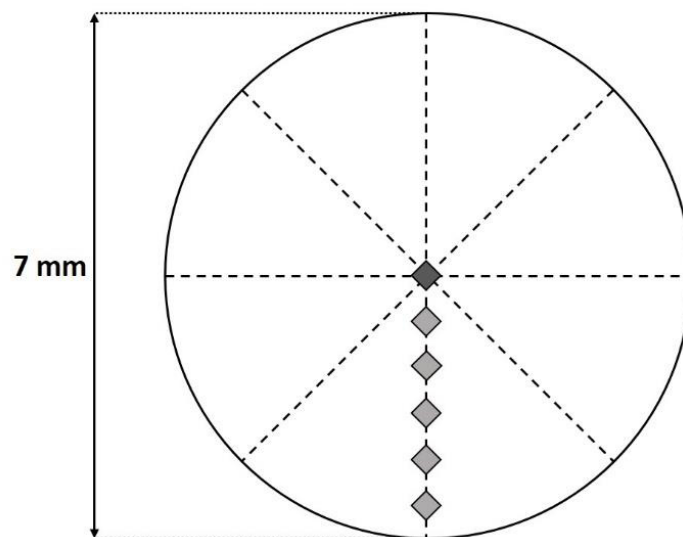


Figura 4.8 - Representação esquemática do mapeamento de durezas, mostrando as posições das linhas de dureza, bem como as indentações entre o centro e a periferia do disco



#### 4.4.5.2 Ensaio de compressão

Foi realizado ensaio de compressão nas amostras T400, de forma a esclarecer um comportamento atípico observado na região elástica das curvas obtidas por compressão *in situ*, conforme será discutido na seção 6.1.1. Utilizaram-se corpos de prova iguais aqueles anteriormente empregados durante compressão *in situ* (tópico 5.1.3). Os ensaios foram realizados replicando os parâmetros utilizados anteriormente, com taxas de deformação de  $10^{-1}$ ,  $10^{-3}$  e  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , com o ensaio sendo conduzido até uma deformação de 40% com a utilização de um extensômetro a LASER (Fiedler Optoelektronik) para medir a deformação durante o teste. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente, e foram conduzidos de acordo com a norma ASTM E9-19 [111]. Para estes ensaios utilizou-se uma máquina universal de ensaios INSTRON GmbH modelo 5869 com célula de carga de 50 kN, a qual se encontra no Departamento de Materiais Complexos do IFW-Dresden.

#### 4.4.5.3 Técnica de excitação por impulso

O módulo de elasticidade foi obtido pela utilização da técnica de excitação por impulso de acordo com a norma ASTM 1876 [112]. Tal análise foi conduzida utilizando equipamento Sonelastic, desenvolvido e fabricado pela empresa ATCP Engenharia Física. Essa análise foi conduzida no Grupo de Microestruturas e Propriedades em Processos de Solidificação no DEMa-UFSCar.

#### 4.4.5.4 Nanoindentação

Uma análise complementar para se obter o módulo de elasticidade foi realizada por nanoindentação. Foi empregando um nanodurômetro UNAT-SEM2 da marca Zwick-ASMEC GmbH, com ponta do tipo Berkovich com aplicação de uma carga máxima de 50 mN. As nanoindentações foram conduzidas na seção transversal dos discos anteriores ao processo por HPT. Foram produzidos três blocos de indentações espaçados de 30  $\mu\text{m}$  com 25 indentações por bloco em um arranjo de 5 x 5. O método de Oliver e Pharr, por meio do programa InsectorX

(ASMEC), foi utilizado para a determinação do módulo de elasticidade a partir das nanoindentações [113]. Tal ensaio foi realizado de acordo com a norma ISO 14577, sendo considerado um coeficiente de Poisson de  $\nu = 0,375$  [1, 26, 69, 114-118]. Os ensaios foram conduzidos no Departamento de Materiais Complexos do IFW-Dresden.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado da análise química, em porcentagem em peso, para a liga TNTZ adquirida para o presente trabalho é apresentada na Tabela 5.1. Esse material foi usado como base para o andamento de todo projeto, e será denotada na primeira parte dos resultados e discussão, como já descrito anteriormente, como amostra como recebida. Todas as amostras obtidas por processos posteriores de refusão e tratamentos termomecânicos foram oriundas do material inicial com composição descrita na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Composição química (%peso) da liga TNTZ adquirida para o presente trabalho.

| Elemento | Ti          | Nb          | Ta          | Zr         | O      | N      | H      |
|----------|-------------|-------------|-------------|------------|--------|--------|--------|
| (%peso)  | 53,88 ± 0,4 | 28,74 ± 0,5 | 12,72 ± 0,5 | 4,62 ± 0,4 | 0,0388 | 0,0017 | 0,0019 |

Os resultados apresentados nesse tópico estão resumidos no formato de tabela na seção Apêndice (Tabelas A.1, A.2 e A.3). Essas tabelas permitem uma melhor visualização e comparação dos resultados apresentados e discutidos nos itens 6.1, 6.2 e 6.3 os quais serão apresentados na sequência.

### 5.1 Estudo por DRXAE *in situ* da liga TNTZ-xO (Parte 1)

#### 5.1.1 Amostra T400

Nesse primeiro tópico será abordado o comportamento das amostras T400, sendo na sequência, discutido, de forma análoga, o comportamento para as amostras T3600.

A Figura 5.1 apresenta as curvas representativas de tensão-deformação por compressão para as amostras T400 e T3600 para as diferentes taxas de deformação utilizadas. Os dados obtidos estão resumidos na Tabela 5.2, onde  $\dot{\epsilon}$  corresponde à taxa de deformação compressiva empregada,  $\sigma_e$  ao limite de escoamento e  $\sigma_{0,4}$  a tensão obtida para o nível de deformação de 40% obtida ao final do ensaio de compressão.

As curvas de tensão-deformação da Figura 5.1 apresentam uma região elástica não-linear, a qual está relacionado ao comportamento superelástico, típico das *Gum Metal*, associado a formação de martensita induzida por tensão [14, 18]. Devido a esse comportamento, é difícil definir com exatidão o início da deformação plástica, bem como obter um valor confiável do módulo de elasticidade. Pelas curvas (Figura 5.1) estipula-se que os limites de escoamento para as amostras T400 se encontram numa faixa entre 140 e 200 MPa.

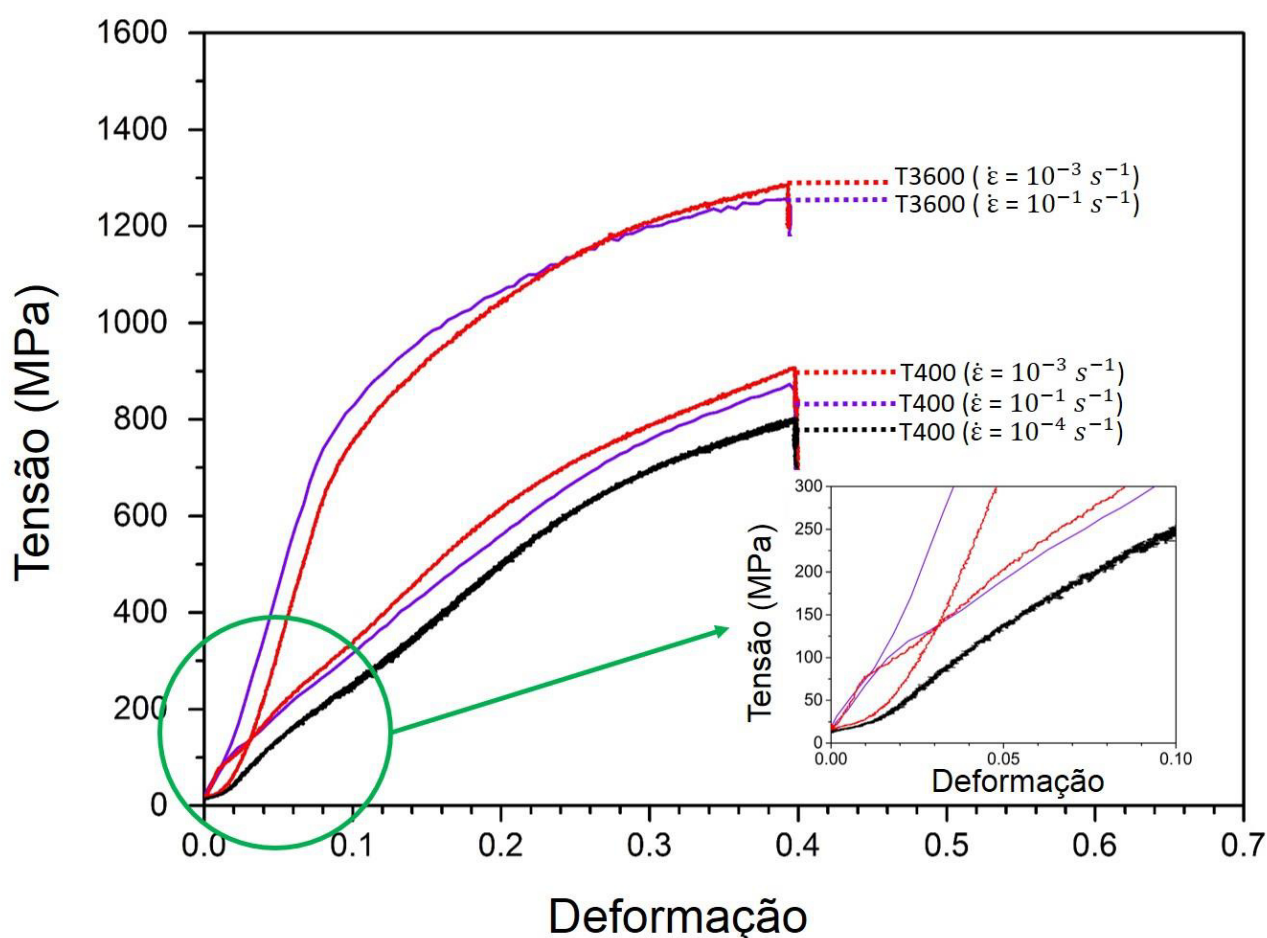


Figura 5.1 - Curvas tensão-deformação das amostras T400 e T3600 obtidas em compressão sob três distintas taxas de deformação. A inserção no canto inferior direito corresponde a uma magnificação da região elástica dessas curvas.

As maiores tensões para uma deformação de 0,4 foram obtidas para a amostra comprimida com taxa de deformação de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . A curva obtida com taxa de deformação de  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$  se apresentou bastante similar à curva a  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Para a amostra deformada com a menor taxa,  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , tensões menores foram obtidas, e um comportamento diferente foi observado para baixas tensões, no início da deformação. No detalhe na Figura 5.1 pode-se observar a presença de uma “barriga” no início da curva tensão-deformação da amostra deformada com taxa de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Esse comportamento está relacionado a um leve desalinhamento da amostra entre as placas de compressão. Nos ensaios de compressão, quando um deslocamento compressivo é aplicado, mesmo um ligeiro desalinhamento pode produzir uma concentração local de tensão, culminando com um escoamento não uniforme. Dessa forma, a amostra inicia o escoamento, quase que imediatamente a aplicação de uma carga, mascarando a resposta elástica verdadeira do material [119]. Por esse motivo, ensaios de compressão adicionais foram realizados em uma máquina universal convencional com alinhamento otimizado das amostras. O resultado desse segundo ensaio de compressão é apresentado na Figura 5.2. As curvas são bastante similares às aquelas apresentadas na Figura 5.1 com a diferença de que na região elástica não se observa a formação de “barriga”, apresentando um comportamento linear elástico, como esperado, para o início da deformação.

Tabela 5.2 - Dados mecânicos obtidos a partir das curvas tensão-deformação das Figuras 5.1 e 5.2.

| <b>Amostra</b> | <b>Condição</b> | <b>Teor de oxigênio</b> | <b><math>\dot{\epsilon}</math> (<math>\text{s}^{-1}</math>)</b> | <b><math>\sigma_e</math> (MPa)</b> | <b><math>\sigma_{0,4}</math> (MPa)</b> |
|----------------|-----------------|-------------------------|---|------------------------------------|--|
| <b>T400</b>    | Como recebida   | $388 \pm 29$            | $10^{-4}$   | 145                                | 796                                    |
| <b>T400</b>    | Como recebida   | $388 \pm 29$            | $10^{-3}$   | 129                                | 907                                    |
| <b>T400</b>    | Como recebida   | $388 \pm 29$            | $10^{-1}$   | 191                                | 871                                    |
| <b>T3600</b>   | Refundida       | $3570 \pm 33$           | $10^{-3}$   | 657                                | 1285                                   |
| <b>T3600</b>   | Refundida       | $3570 \pm 33$           | $10^{-1}$   | 675                                | 1256                                   |

Visando compreender os distintos comportamentos mecânicos para as diferentes taxas de deformação, foi realizada DRXAE durante as etapas de compressão e envelhecimento. Os difratogramas obtidos foram indexados com base nos padrões de difração das fases presentes em ligas de Ti-Nb. Esses padrões estão representados na Figura A1 em Apêndice. É importante apontar

que existe uma grande sobreposição de picos entre as quatro fases investigadas ( $\alpha''$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\omega$ ), o que acaba tornando bastante complicado a definição precisa das fases presentes para cada condição investigada.

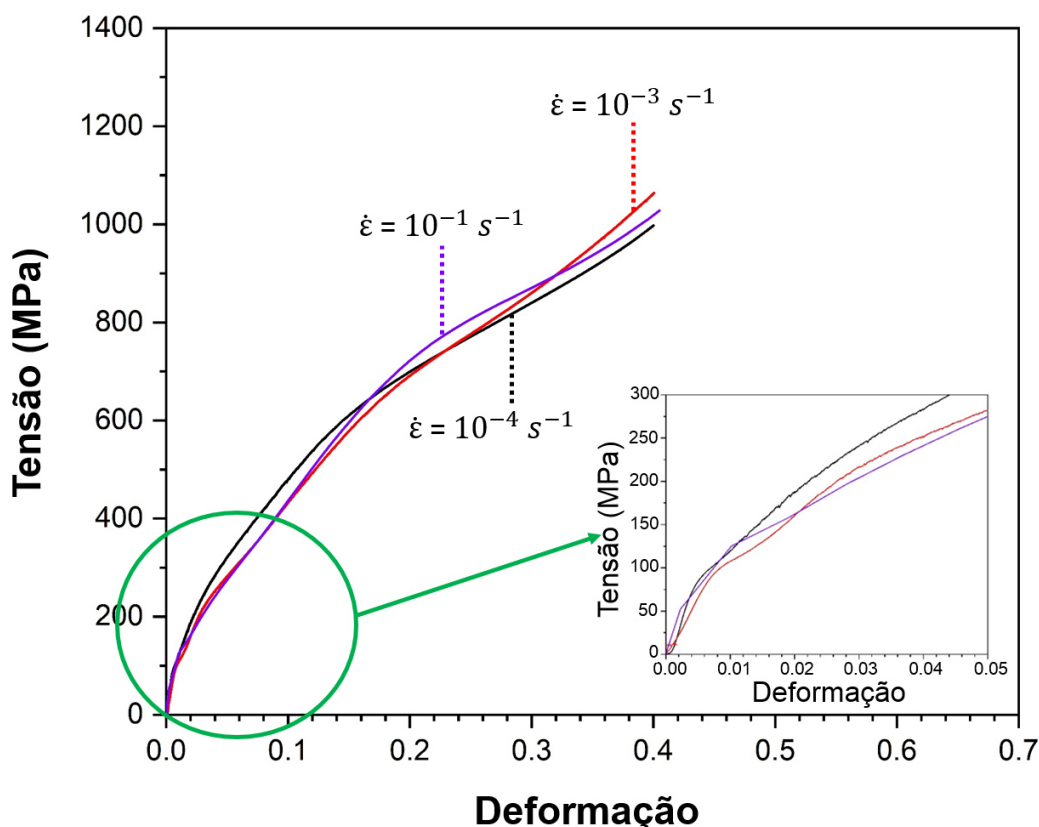


Figura 5.2 - Curvas tensão-deformação das amostras T400 obtidas em compressão sob três distintas taxas de deformação. A inserção no canto inferior direito corresponde a uma magnificação da região elástica dessas curvas. Essas curvas foram obtidas na temperatura ambiente utilizando uma máquina de ensaios universais Instron modelo 5869 localizada no instituto IFW.

A Figura 5.3 apresenta os padrões de difração para a amostra T400 comprimida com taxa de deformação de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Na condição solubilizada a formação de fase inicial consiste principalmente da fase  $\alpha''$  (grupo espacial:  $Cmcm$ ) com frações menores das fases  $\beta$  (grupo espacial  $Im\bar{3}m$ ) e  $\alpha$  (grupo espacial:  $P6_3/mmc$ ). Essa disposição foi confirmada por MO como pode ser observado na Figura 5.4 (a) e (b). As ripas de  $\alpha''$  podem ser claramente vistas na

micrografia por toda a extensão da amostra. Além disso, a presença de pequenas quantidades de fase  $\beta$  pode ser detectada, as quais apresentam aparência mais clara na micrografia. A presença da fase  $\alpha''$  na condição solubilizada pode ser atribuída ao baixo teor de elementos  $\beta$ -estabilizadores na liga TNTZ, reduzindo a estabilidade termodinâmica da fase  $\beta$  [120, 121]. A quantidade de  $\beta$ -estabilizadores na liga TNTZ é reduzida propositalmente de forma a se alcançar um menor módulo de elasticidade.

O tamanho de grão médio observado por MO para a amostra T400 na condição solubilizada foi de  $1275 \pm 458 \mu\text{m}$ . Esse valor é considerado alto e está provavelmente relacionado a uma baixa taxa de resfriamento empregado no processo de fundição, ou devido a algum tratamento térmico aplicado ao lingote posterior a sua fabricação. Ambas possibilidades permitem o crescimento de grão. Apesar de grandes, os grãos apresentaram formato equiaxial sem nenhuma textura cristalográfica. É interessante notar que uma certa heterogeneidade microestrutural é esperado para essa amostra, uma vez que a mesma apresenta estrutura bruta de fusão. Essa heterogeneidade pode acarretar na obtenção de difratogramas com intensidades de picos ligeiramente distintos para a condição solubilizada.

Após compressão, na condição deformada, os picos de Bragg da fase  $\beta$  se apresentaram como os mais intensos no padrão de difração e os picos da fase  $\alpha''$  permaneceram; entretanto, com uma diminuição na intensidade dos mesmos. Não foi observada a presença da fase  $\omega_{\text{ath}}$  após a compressão da amostra com taxa de deformação de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , o que não significa que a mesma não possa ter sido formada, sendo possivelmente apenas não encontrada. Para todas as outras amostras analisadas na parte 2 dessa tese, as quais serão apresentadas na sequência, foi observada a formação da fase  $\omega_{\text{ath}}$ , a qual é conhecida como uma fase induzida por tensão [53, 82, 102], podendo também ser formada durante resfriamento rápido. Essa fase é formada a partir de  $\beta$  pelo cisalhamento dos átomos que “colapsam” pares de planos  $\{222\}_{\beta}$  adjacentes e paralelos em uma posição intermediária. Entre dois pares do mesmo tipo

$\{222\}_\beta$ , um plano adjacente permanece estacionário se tornando o plano basal de  $\omega$  [26].

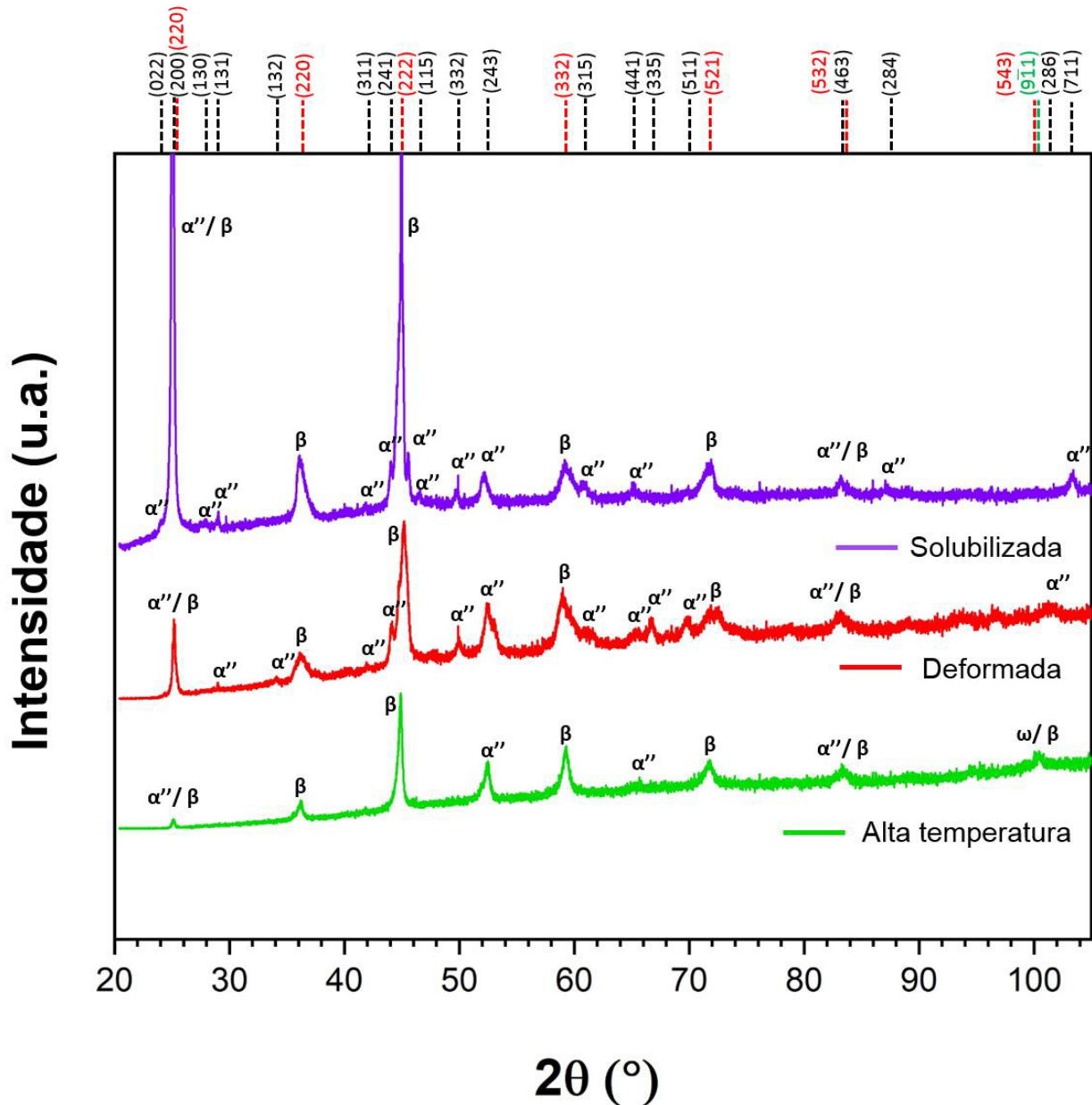


Figura 5.3 - Difratomogramas de raios X da amostra T400 nas condições: solubilizada (curva roxa), comprimida com uma taxa de deformação de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (curva vermelha) e tratada termicamente a 673 K por 1,8 ks (curva verde).

Na condição de alta temperatura observa-se uma diminuição na quantidade, bem como na intensidade dos picos de Bragg da fase  $\alpha''$ , mostrando que o tratamento térmico de envelhecimento pode ser utilizado como um bom



método para melhorar a estabilidade da fase  $\beta$  após um processo de deformação plástica. Além disso, é possível verificar a precipitação da fase  $\omega_{iso}$ , a qual foi provavelmente formada a partir de uma fase  $\omega_{ath}$  anterior, que não foi observada na condição previamente analisada.

Conforme discutido anteriormente, com relação a curva tensão-deformação apresentada na Figura 5.1, existem ainda algumas diferenças no início da região elástica, as quais foram atribuídas ao desalinhamento das placas de compressão. Entretanto, a amostra deformada com taxa de deformação de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  apresentou duas mudanças de inclinação na região elástica, como pode ser observado na Figura 5.5.

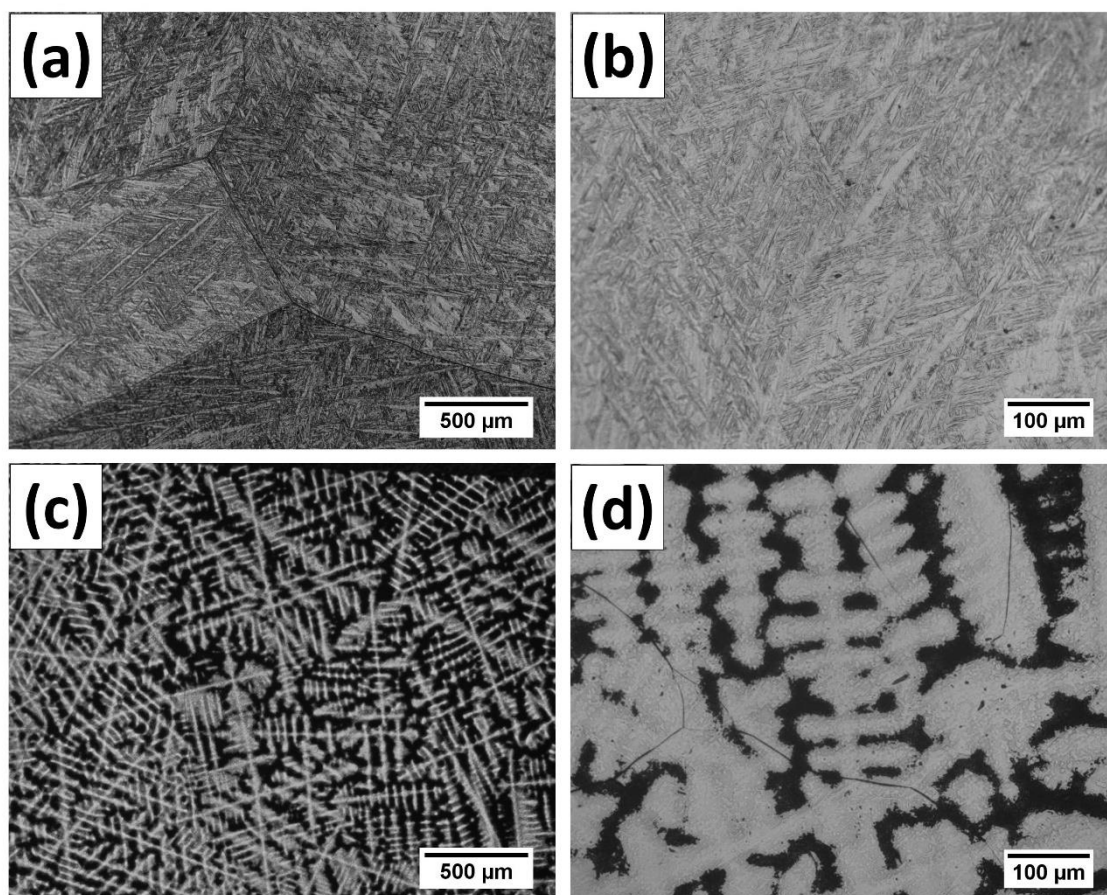


Figura 5.4 - Micrografia por MO na condição solubilizada das amostras (a) e (b) T400 e (c) e (d) T3600.

A primeira mudança é observada a um nível de deformação de aproximadamente 0,012 e a segunda a 0,042. Apenas a segunda inflexão foi observada na curva tensão-deformação obtida em equipamento convencional, no qual o desalinhamento das placas de compressão foi eliminado (Figura 5.2). O segundo ponto de inflexão provavelmente representa o início da deformação plástica, ou seja, o limite de escoamento.

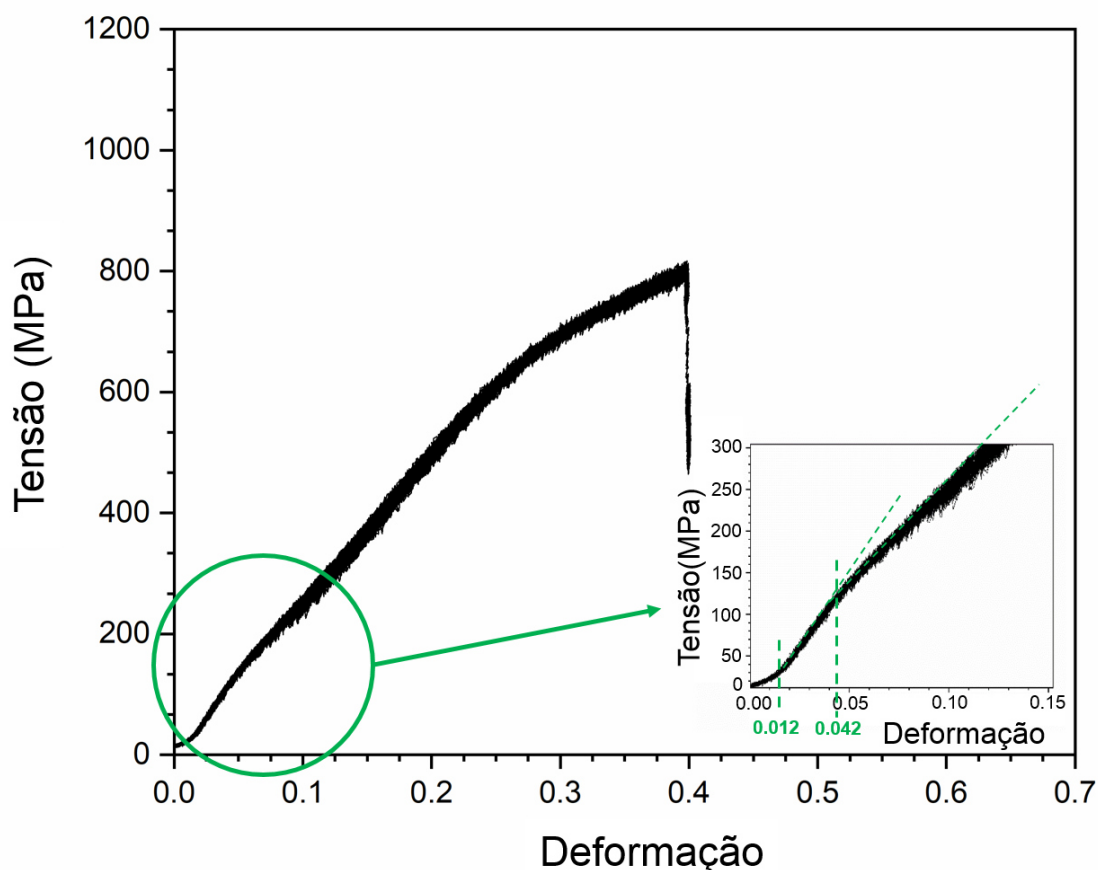


Figura 5.5 - Curvas tensão-deformação para a amostra T400 obtida por compressão a uma taxa de deformação de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Pode-se observar duas mudanças de inclinação na região elástica, a primeira para deformação de 0,012 e a segunda para 0,042.

A Figura 5.6 apresenta os difratogramas de DRXAE *in situ* realizados durante compressão da amostra T400 deformada com taxa de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  para uma faixa de deformação entre 0 a 0,055. As alterações mais importantes no difratograma, entre as deformações de 0,012 e 0,042, são destacadas na Figura

5.6. É observada uma divisão no pico  $(211)_\beta$ , resultando em dois diferentes picos, os quais continuam ambos correspondendo à fase  $\beta$ . Essa divisão está possivelmente relacionada com a formação de duas diferentes fases  $\beta$  com parâmetros de rede distintos. O pico de  $\beta$  à esquerda corresponde a uma fase  $\beta$  com maior volume de célula unitária, ao passo que o pico à direita corresponde a uma fase  $\beta$  com menor volume de célula unitária. Comportamentos similares têm sido reportados na literatura para ligas de Ti [54, 122-124]. Afonso et al. [125] observaram para a liga  $\beta$ -Ti-35Nb-7Zr-5Ta a separação do pico de reflexão da fase  $\beta$  em dois novos picos correspondentes a duas soluções sólidas  $\beta$  e  $\beta'$ , as quais apresentavam composições ligeiramente distintas, com a primeira apresentando enriquecimento em Nb e a segunda em Ta e Zr. Tal fenômeno foi atribuído a decomposição coerente espinodal formada durante envelhecimento prolongado, 673 K por 14,4 ks. Mais recentemente, o mesmo fenômeno foi observado durante processamento mecânico por meio de modificação nanocristalina superficial ultrasônica [126]. Nesse processamento superficial, uma ponta dura vibra em frequência ultrasônica e colide na amostra induzindo uma alta taxa de deformação plástica na superfície da mesma. As fases  $\beta_1$  e  $\beta_2$  foram observadas por separação do pico de fase  $\beta$ , sendo atribuída também a decomposição espinodal; entretanto, nesse caso, induzida por tensão. Nesse caso, as fases  $\beta_1$  e  $\beta_2$  são consideradas, respectivamente, enriquecida e empobrecida em Ti. De forma análoga, podemos atribuir o duplo pico de  $\beta$  observado na Figura 5.6 à decomposição espinodal decorrente da deformação mecânica na amostra.

À medida que a deformação por compressão continua, o pico à esquerda ( $\beta_2$ ) mantém inalterada sua intensidade, ao passo que o pico de maior intensidade ( $\beta_1$ ), à direita, diminui continuamente e se perde no ruído. Enquanto isto acontece, os picos de  $\alpha''$ , próximo aos picos centrais de  $\beta$ , desaparecem. O primeiro comportamento pode ser explicado pela orientação preferencial da fase  $\beta_2$  com relação a direção de compressão, sendo favorecida durante a deformação plástica. Já o segundo comportamento é associado com a transformação  $\alpha'' \rightarrow \beta$ , conhecida como transformação martensítica reversa [26,

127]. Essa transformação parece ser induzida por tensão e funciona como um mecanismo de deformação incremental para esta liga.

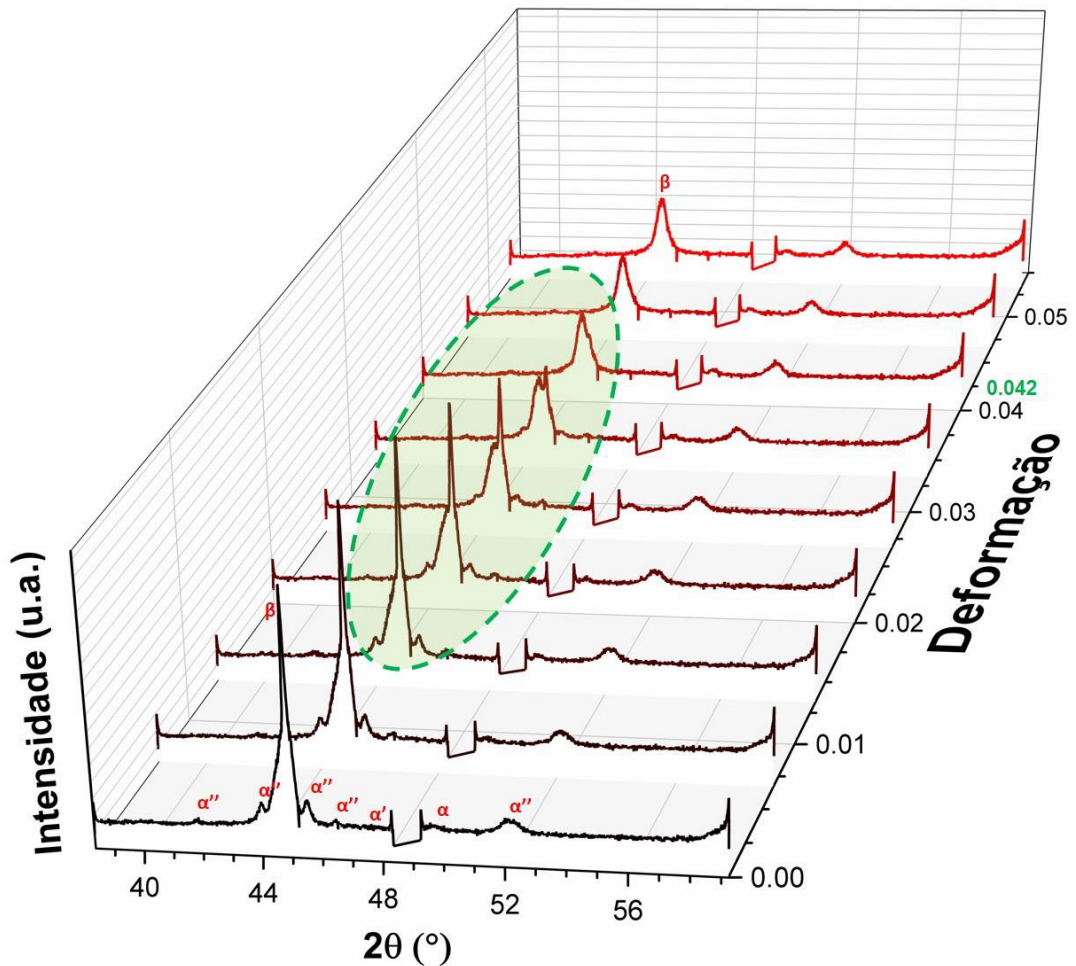


Figura 5.6 - Difratogramas de raios X *in situ* da amostra T400 durante compressão com taxa de deformação de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

Os difratogramas da amostra T400 comprimida com taxa de deformação de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  são apresentados na Figura 5.7. A formação de fase inicial da amostra é semelhante à anterior (Figura 5.3). Observa-se uma quantidade majoritária de picos de  $\alpha''$ , juntamente com a presença de picos de  $\beta$  e  $\alpha$ .

Após a compressão, é possível observar um aumento na intensidade das reflexões de  $\beta$ , bem como a formação de um novo pico  $(220)_{\beta}$ . O comportamento observado permanece bastante similar ao da amostra

anteriormente analisada, com a diferença de que é possível observar a formação da fase  $\omega$  ( $4\bar{1}3$ ) <sub>$\omega$</sub> .

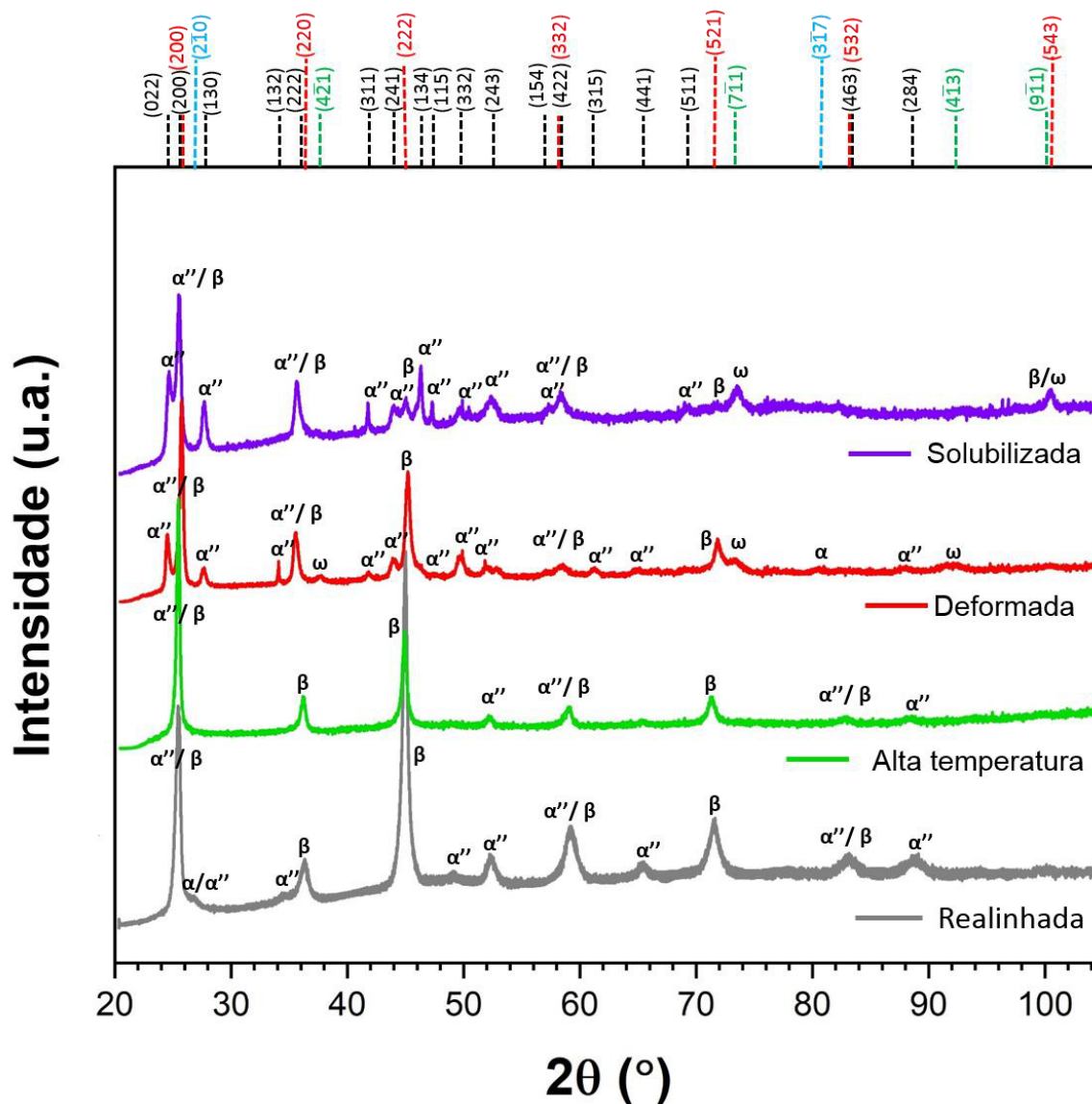


Figura 5.7 - Difratogramas de raios X da amostra T400 nas condições: solubilizada (curva roxa), comprimida com uma taxa de deformação de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (curva vermelha), tratada termicamente a 673 K por 1,8 ks (curva verde) e realinhada (curva cinza).

Na condição de alta temperatura, quase o mesmo comportamento é observado, com a diferença de que não é possível observar a precipitação da

fase  $\omega_{iso}$ . Durante o envelhecimento é razoável esperar que a fase  $\omega$  observada previamente na condição deformada, a qual foi provavelmente induzida por tensão, se transforme por difusão em precipitados de fase  $\alpha$  [120, 128, 129]. Nos sistemas Ti-Nb, a sequência de precipitação durante o envelhecimento geralmente segue a formação da fase  $\omega_{iso}$  a partir de  $\beta$ , ou a partir de uma fase  $\omega_{ath}$  que já estava presente na amostra [36]. Na sequência, precipitados de  $\alpha$  se formam a partir de uma fase  $\omega$  previamente formada, a qual atua como sítio de nucleação para a fase  $\alpha$ . De outra maneira, a fase  $\alpha$  pode ser formada a partir de uma decomposição espinodal a partir de uma fase  $\alpha''$  martensítica preexistente através da seguinte reação:  $\alpha'' \rightarrow \alpha''$  (empobrecida) +  $\alpha''$  (rica)  $\rightarrow \alpha$  +  $\beta$  [120]. Os dois mecanismos parecem estar atuando, uma vez que não é notada a presença da fase  $\omega$  após o envelhecimento, bem como observa-se a redução dos picos de Bragg de  $\alpha''$ . De fato, é possível observar após o envelhecimento o pico adicional  $(211)_{\alpha}$  para  $2\theta = 83^{\circ}$  (Figura 5.7). Apesar dessa evidência, a presença de precipitados de fase  $\alpha$  na presente amostra será confirmado por meio de MET, sendo a discussão de tal resultado apresentado na sequência. Os picos na condição envelhecida se deslocam para menores valores de  $2\theta$  quando comparados com a condição deformada. Isso pode ser atribuído a expansão dos parâmetros de rede em função das elevadas temperaturas presentes na amostra para a condição analisada.

A partir do difratograma na condição realinhada, realizada logo após o resfriamento da amostra tratada termicamente, observa-se um aumento na presença de picos de fase  $\alpha''$  e  $\alpha$ , quando comparada com a condição de alta temperatura. Essas fases são formadas durante o lento resfriamento em ar. A fase  $\alpha$  é conhecida por se formar por difusão durante o resfriamento, podendo ter a sua transformação suprimida na presença de um resfriamento rápido, por têmpera, ao final do envelhecimento. Uma outra forma de se evitar a formação dessa fase é aumentando o teor de elementos  $\beta$ -estabilizadores na composição da liga.

A Figura 5.8 apresenta os difratogramas de DRXAE obtidos *in situ* durante os ensaios de compressão para a amostra T400 com taxa de deformação de 10

$3 \text{ s}^{-1}$  até uma deformação máxima de 0,4. As intensidades das reflexões dos picos de Bragg claramente mudam com o decorrer do carregamento, assim como é possível observar a formação de novos picos, enquanto outros desaparecem. No início do processo de deformação, um aumento na intensidade de reflexão dos picos  $(221)_{\alpha''}$  e  $(133)_{\alpha''}$  indicam a formação da martensita  $\alpha''$  induzida por tensão (SIM), bem como deformação por maclagem de  $\alpha''$ . Após deformação de 0,2, esses picos começam a diminuir sua intensidade. Em contrapartida, o pico de Bragg  $(211)_{\beta}$  que também apresentou um ligeiro aumento de intensidade na faixa de deformação entre 0 e 0,2, continua apresentando aumento em sua intensidade até o final do processo de compressão. A diminuição observada na intensidade dos picos de  $\alpha''$  pode ser atribuída ao crescimento gradual de defeitos na amostra durante a deformação. No entanto, uma vez que o pico de  $\beta$  segue uma tendência oposta durante a deformação plástica da amostra, outro mecanismo deve estar presente. A fase ortorrômbica martensítica  $\alpha''$  pode se transformar em  $\beta$ , durante a deformação, de maneira semelhante à transformação martensítica reversa. Esse comportamento foi observado anteriormente para a amostra comprimida com taxa de deformação de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , tendo sido também relatado na literatura para ligas binárias de Ti-Nb [26, 127]. Assim, parece que, durante o processo de deformação plástica, mais de um mecanismo de deformação se encontra ativo na liga TNTZ do presente trabalho. Este mecanismo incremental pode ser o responsável pela alteração na taxa de encruamento da liga após deformação de cerca de 20% (Figura 5.1), provavelmente associada a uma maior quantidade de fase  $\beta$  formada em detrimento da fase ortorrômbica  $\alpha''$ . Essa transformação reversa será melhor discutida em tópicos posteriores na parte 2 da presente tese, uma vez que sua presença foi também observada após o processamento por HPT.

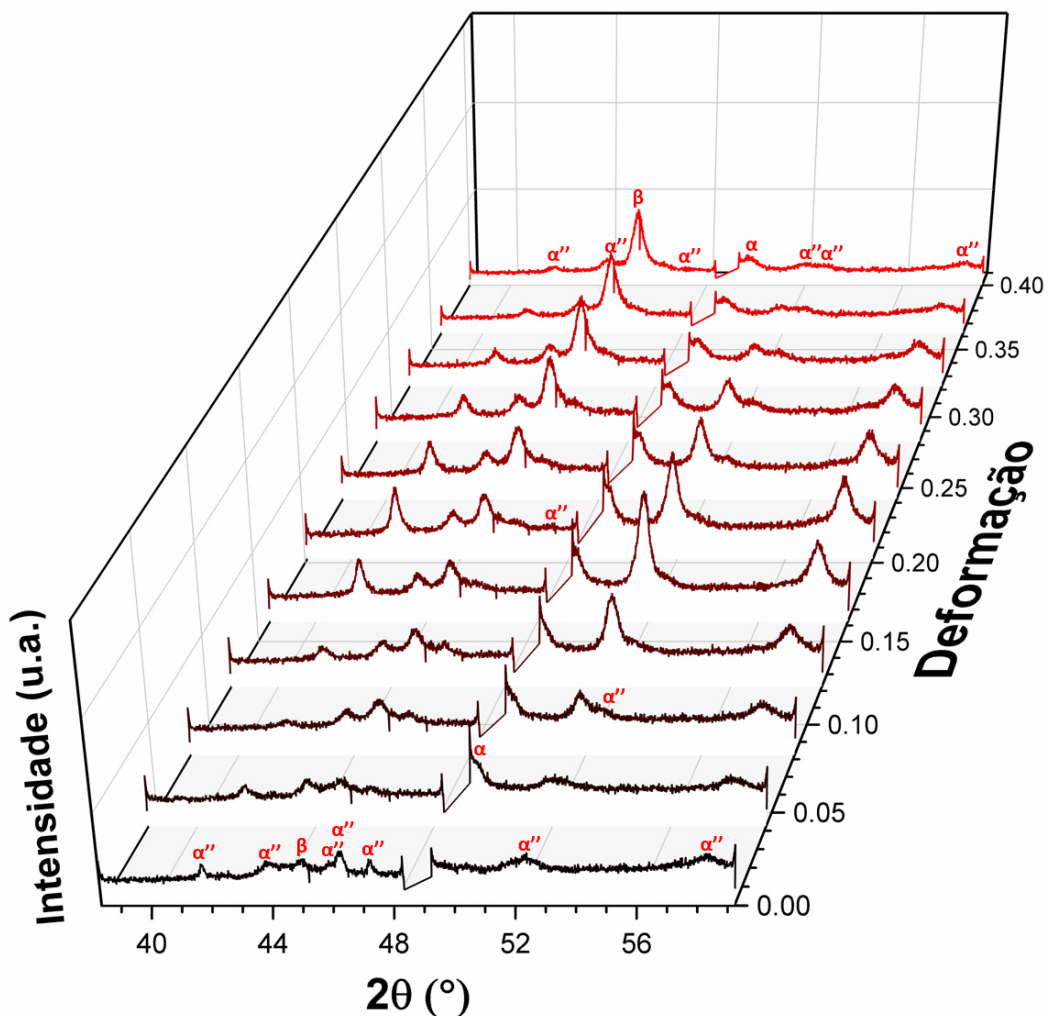


Figura 5.8 - Difratomogramas de raios X *in situ* da amostra T400 durante compressão com taxa de deformação de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Microscopia eletrônica de transmissão foi realizada na amostra T400 na condição realinhada, de forma a verificar a provável presença de precipitados, conforme discutido anteriormente (Figura 5.7). Tal amostra analisada, anteriormente a condição realinhada, foi comprimida até deformação de 40% com taxa de deformação de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  e envelhecida a 673 K por 1,8ks. A Figura 5.9 apresenta as correspondentes micrografias obtidas por MET. A microestrutura é majoritariamente composta de uma distribuição homogênea de precipitados lenticulares de tamanho nanométricos dispersos em uma matriz de fase  $\beta$ . Os precipitados são identificados como fase  $\alpha$ , conforme pode ser observado pelo SAED da Figura 5.9 (a). A morfologia lenticular do precipitado é



bastante semelhante à aquela identificada para a mesma liga em um trabalho anterior [120]. Geralmente, os precipitados da fase  $\omega$  apresentam uma morfologia esférica, a qual não foi observada aqui. Isso corrobora os resultados obtidos por DRXAE (Figura 5.7), no qual nenhuma fase  $\omega$  foi observada durante o resfriamento lento a partir de 673 K. Precipitados da fase  $\omega$  são coerentes e são cortados por discordâncias móveis durante a deformação plástica [1]. Isso resulta na formação de bandas de deslizamento intensamente localizadas, que tendem a diminuir a ductilidade das ligas  $\beta$  de Ti. Por outro lado, precipitados de fase  $\alpha$ , que são partículas incoerentes, são preferíveis, uma vez que atuam como partículas duras e não deformáveis, ancorando melhor o movimento das discordâncias, culminando assim com um maior aumento na resistência mecânicas. Além disso, a fase  $\alpha$  possui módulo de elasticidade menor que o da fase  $\omega$ . Dessa forma, a fim de se obter uma alta resistência mecânica sem aumentar significativamente o módulo de elasticidade da matriz  $\beta$ , uma microestrutura composta de  $\beta$  e nanoprecipitados de fase  $\alpha$  se apresenta como melhor opção do que aquela formada por precipitados de fase  $\omega$ .

Os precipitados de fase  $\alpha$  observados na Figura 5.9 possuem um comprimento típico de 50 nm e uma espessura de 7 nm, o que leva a uma razão de aspecto de 0,14. Os precipitados de  $\alpha$  resultam provavelmente da decomposição da fase  $\omega_{iso}$  durante o tratamento térmico na condição de alta temperatura. Após o processo de envelhecimento essa fase permanece na microestrutura.

Além disso, algumas partículas brancas se tornam visíveis na imagem de baixa magnificação de MET, conforme indicado pelas setas amarelas na Figura 5.9 (b). Essas partículas provavelmente correspondem a fase  $\alpha''$ . Essa fase foi detectada por DRXAE em todas as condições das amostras com baixo teor de oxigênio (Figuras 5.3, 5.7 e 5.9).

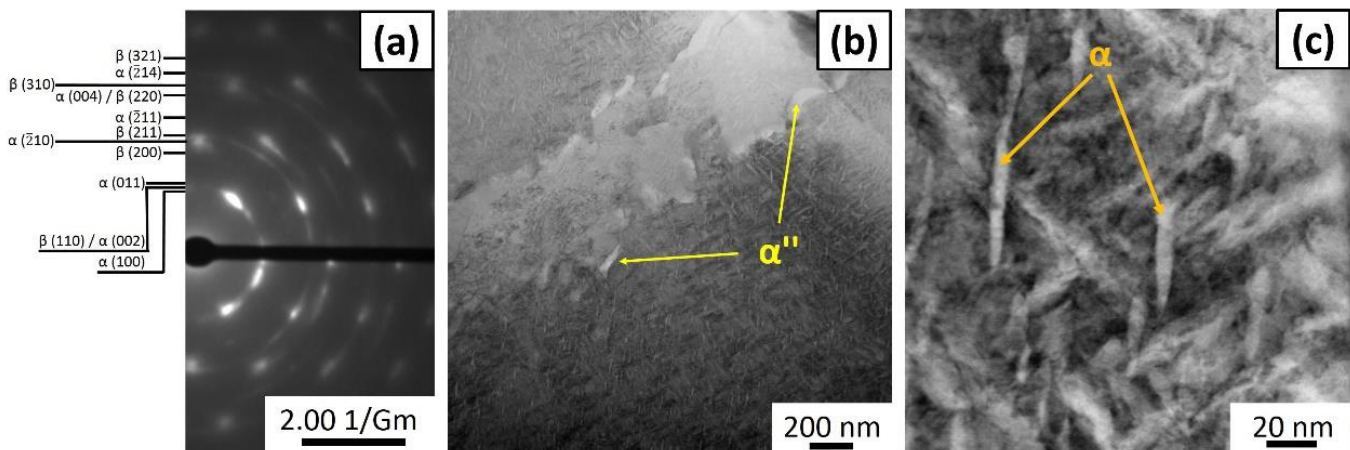


Figura 5.9 - Imagens de MET da amostra T400 na condição realinhada, tendo sido anteriormente comprimida até deformação de 40% com taxa de deformação de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  e envelhecida a 673 K por 1,8 ks. (a) Padrão SAED relativo a micrografia em (c) mostrando os anéis de difração das fases  $\beta$  e  $\alpha$ ; (b) Imagem de campo claro (*Bright Field (BF) image*) de baixa magnificação mostrando a presença de  $\alpha''$ ; (c) Imagem de campo claro (*Bright Field (BF) image*) de alta magnificação mostrando a presença de nanoprecipitados lenticulares de fase  $\alpha$  dispersos em uma matriz de  $\beta$ .

Os difratogramas da amostra T400 comprimida com taxa de deformação de  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$  são mostrados na Figura 5.10. Para condição solubilizada, a amostra T400 apresenta alguns picos com alta intensidade, que não são atribuídos a textura, mas sim com a presença de grãos largos na superfície da amostra, que podem levar a uma incorreta interpretação de orientação preferencial. A formação de fase nessa condição é similar às amostras anteriores (Figuras 5.3 e 5.7), mas com a presença adicional da fase  $\omega_{\text{ath}}$  que deve ter sido formada durante têmpera após tratamento térmico de solubilização, por meio do cisalhamento de rede da fase  $\beta$ . É possível que a fase  $\omega_{\text{ath}}$  tenha sido também formada na condição solubilizada das amostras anteriormente analisadas, mas não tenha sido detectada nos padrões de difração analisados, uma vez que a identificação dessa fase é bastante difícil de ser obtida.

Na condição deformada, o mesmo comportamento observado anteriormente (Figuras 5.3 e 5.7) é observado para a deformação com taxa de

$10^{-1} \text{ s}^{-1}$ . O pico  $(321)_\beta$  aumenta sua intensidade após a compressão. A fase  $\omega$  permanece presente após a deformação, uma vez que tem formação induzida por tensão.

O tratamento de envelhecimento desestabilizou a fase  $\alpha''$ , conforme pode ser observado no difratograma para a condição de alta temperatura (Figura 5.10). Entretanto, a fase  $\omega$  se manteve presente para essa condição. É razoável supor que a fase  $\omega_{\text{ath}}$  tenha evoluído para  $\omega_{\text{iso}}$  por difusão devido ao calor fornecido pelo tratamento de envelhecimento. Esse processo ocorre por meio de partição de soluto acompanhado pelo “colapso” dos planos  $\{222\}_\beta$  nas regiões empobrecidas de soluto [26]. A fase  $\omega_{\text{iso}}$  foi também observada para amostra comprimida com taxa de deformação de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (Figura 5.3).

A qualidade dos difratogramas das condições deformada e de alta temperatura é menor do que aquele da condição solubilizada (Figura 5.10). Isso é provavelmente associado com a deformação que move ligeiramente a amostra e modifica o alinhamento ideal. Na condição realinhada, a maior fração de picos observada corresponde a fase  $\beta$ , os quais apresentam elevada intensidade. No entanto, também pode ser observada a presença de martensita  $\alpha''$ , assim como a fase difusional  $\alpha$  e a fase  $\omega_{\text{ath}}$ . Como discutido anteriormente, essas fases se formam durante o resfriamento em ar, logo após o tratamento de envelhecimento.

DRXAE *in situ* da amostra comprimida com taxa de deformação de  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$  não foi realizado, uma vez que o processo completo de deformação ocorre em quatro segundos e leva-se pelo menos 10 segundos para a obtenção de um padrão de difração aceitável.

A partir dos resultados apresentados para as amostras T400, pode se inferir que um tratamento termomecânico consistindo sequencialmente de solubilização (1273 K por 3.6 ks) + compressão (até uma deformação de aproximadamente 0,4) + envelhecimento (673 K por 1.8 ks) + têmpera em água gelada é um método viável para se estabilizar a fase  $\beta$  metaestável nas amostras, preservando, ao mesmo tempo, algum grau de deformação plástica. Uma alta densidade de discordâncias é alcançada e conseqüentemente boas propriedades mecânicas são obtidas. Essa é uma boa abordagem, pois promove



Algumas outras fases podem estar presentes na forma de precipitados dispersos, como, por exemplo, a fase  $\alpha$ , a qual pode aumentar a resistência mecânica sem alterar consideravelmente o módulo de elasticidade. A fase  $\omega_{iso}$  (Figuras 5.3 e 5.10) e os nanoprecipitados de fase  $\alpha$  (Figuras 5.7 e 5.9) são formados durante o envelhecimento e podem permanecer na matriz de  $\beta$  após a têmpera. Embora o módulo de elasticidade da fase  $\omega$  seja maior que o da fase  $\beta$ , sua presença não afeta o módulo de elasticidade geral da amostra, se a precipitação de  $\omega$  ocorrer de maneira finamente dispersa na matriz de  $\beta$  [130]. Além disso, esse arranjo é bastante eficaz para ancorar o movimento de linhas de discordâncias [36, 131, 132].

### 5.1.2 Amostras T3600

As curvas tensão-deformação para duas taxas distintas de deformação para a amostra T3600, a qual apresenta maior teor de oxigênio em solução sólida, são apresentadas na Figura 5.1. A compressão com taxa de deformação de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  não foi realizada devido ao número limitado de amostras T3600 disponíveis. Os dados obtidos das curvas tensão-deformação são resumidos na Tabela 5.2. Pode ser observado pela Figura 5.1 que níveis similares de tensões foram obtidos para amostras deformadas com taxa de deformação de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  e  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Esse mesmo comportamento foi observado também para as amostras T400. Na região elástica existem algumas diferenças entre as curvas, que são similares aquelas observadas para a amostra T400 deformada com taxa de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , podendo também ser atribuídas ao desalinhamento entre as placas de compressão.

Outra característica importante é que o aumento no teor de oxigênio de 388 para 3570 ppm gerou um aumento de mais de três vezes no limite de escoamento. Valores de aproximadamente 129 e 657 MPa foram observados, respectivamente, para as amostras T400 e T3600 deformadas com mesma taxa de deformação de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . É conhecido que a adição de elementos de ligas intersticiais aumenta a resistência mecânica de materiais metálicos através de endurecimento por solução sólida. Entretanto, o aumento observado aqui é surpreendentemente alto considerando a pequena quantidade de oxigênio

adicionada. O aumento nas propriedades mecânicas pode estar relacionado também com diferentes tamanhos de grão. A amostra T3600 apresenta tamanho de grão médio de  $725 \pm 409 \mu\text{m}$  (Figura 5.4), e embora seja bastante grosseiro, apresenta-se refinado quando comparado com a amostra T400 ( $1275 \pm 458 \mu\text{m}$ ). Grãos menores apresentam maior fração de contornos de grão, os quais atuam como barreiras para o movimento de discordâncias, culminando com um aumento nas propriedades mecânicas. No entanto, as maiores tensões observadas para amostra T3600 são mais prováveis de estarem relacionadas com a adição incremental de oxigênio, uma vez que ambas as amostras continuam apresentando grãos grosseiros. Assim, o oxigênio parece desempenhar papel importante nos mecanismos de deformação dessas ligas, e o uso de DRXAE pode fornecer algumas informações relativas à estabilidade de fases durante o processo de deformação, o qual está diretamente relacionado com os mecanismos de deformação.

A Figura 5.11 apresenta os difratogramas da amostra T3600 comprimida com taxa de deformação de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . A formação inicial de fase da amostra refundida na condição solubilizada é diferente daquela para amostra com menor teor de oxigênio. Uma menor quantidade de picos de  $\alpha''$  é observado, indicando um aumento na estabilidade da fase  $\beta$ . De fato, o oxigênio estabiliza a fase  $\beta$ , dificultando a nucleação da fase  $\alpha''$  durante o resfriamento. É também possível observar a presença da fase  $\omega_{\text{ath}}$ , a qual foi provavelmente gerada durante têmpera após tratamento de solubilização, e a presença da fase  $\alpha$  que pode ter sido formada a partir da fase  $\omega$  ou  $\beta$  por meio de difusão atômica.

Micrografias por MO é apresentada na Figura 5.4 (c) e (d), onde se observa que a microestrutura refundida é completamente distinta daquela observada para amostra T400 (Figura 5.4 (a) e (b)). As fases  $\alpha''$ ,  $\alpha$  e  $\beta$ , que são esperadas para essa condição, baseado no DRXAE (Figura 5.11), não são claramente distinguidas na micrografia mostrada na Figura 5.4. É possível observar a presença de dendritas, que se formaram durante o processo de refusão. Segregação é observada na zona interdendrítica, a qual não foi completamente solubilizada no tratamento de solubilização após a refusão. A fim de se evitar essa estrutura dendrítica, um tempo de solubilização mais longo

deveria ter sido aplicado. Apesar disso, as propriedades mecânicas da liga refundida, como discutido anteriormente, apresentaram-se tipicamente como aquelas esperadas para as *Gum Metal*. Dessa forma, a microestrutura formada após o processo de refusão parece não influenciar negativamente nas propriedades mecânicas da liga.

Para condição deformada, no qual as amostras T3600 foram comprimidas com taxa de deformação de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (Figura 5.11), foi observado comportamento similar ao da amostra T400 comprimida com a mesma taxa de deformação (Figura 5.7). A fase  $\alpha''$  se transforma em  $\beta$  e a fase  $\omega_{\text{ath}}$  é induzida por tensão. A formação de  $\omega$  pode ser observada no difratograma pelo pico de Bragg  $(401)_{\omega}$  próximo de  $65^{\circ}$ .

Para a condição envelhecida, assim como foi observado para as amostras T400, a fase  $\beta$  permanece, aumentando sua fração em detrimento das demais fases. É razoável supor que se o tratamento térmico fosse realizado com um tempo de envelhecimento mais prolongado ou com uma temperatura mais elevada, o mesmo poderia gerar uma microestrutura com uma matriz composta apenas de fase  $\beta$  com alguns precipitados dispersos adicionais. Durante o envelhecimento, é de se esperar que ocorra a precipitação da fase  $\omega_{\text{iso}}$  e, com mais tempo, que a fase  $\alpha$  possa nuclear a partir da fase  $\omega_{\text{iso}}$  formada previamente, conforme foi observado anteriormente para amostra T400 (Figuras 5.7 e 5.9) [53, 131]. Uma vez que os picos de  $\alpha$  se mantêm presentes, e nenhuma fase  $\omega$  foi observada no difratograma para a condição de alta temperatura (Figura 5.11), é razoável deduzir que a fase  $\omega_{\text{ath}}$ , a qual foi observada na condição deformada, se transformou em fase  $\alpha$  durante o tratamento térmico. Na condição realinhada, uma vez que ocorre um resfriamento próximo do equilíbrio, a fase  $\beta$  parcialmente se transforma na fase  $\alpha$ , e, ao final do resfriamento, a formação de fase consiste das fases  $\alpha + \beta$ , com alguns picos de  $\alpha''$ . O maior teor de oxigênio favorece a formação da fase  $\alpha$  durante o resfriamento lento, evitando assim a formação de  $\alpha''$ , que tende a ser suprimida com o aumento da concentração de oxigênio em solução sólida [11, 13].

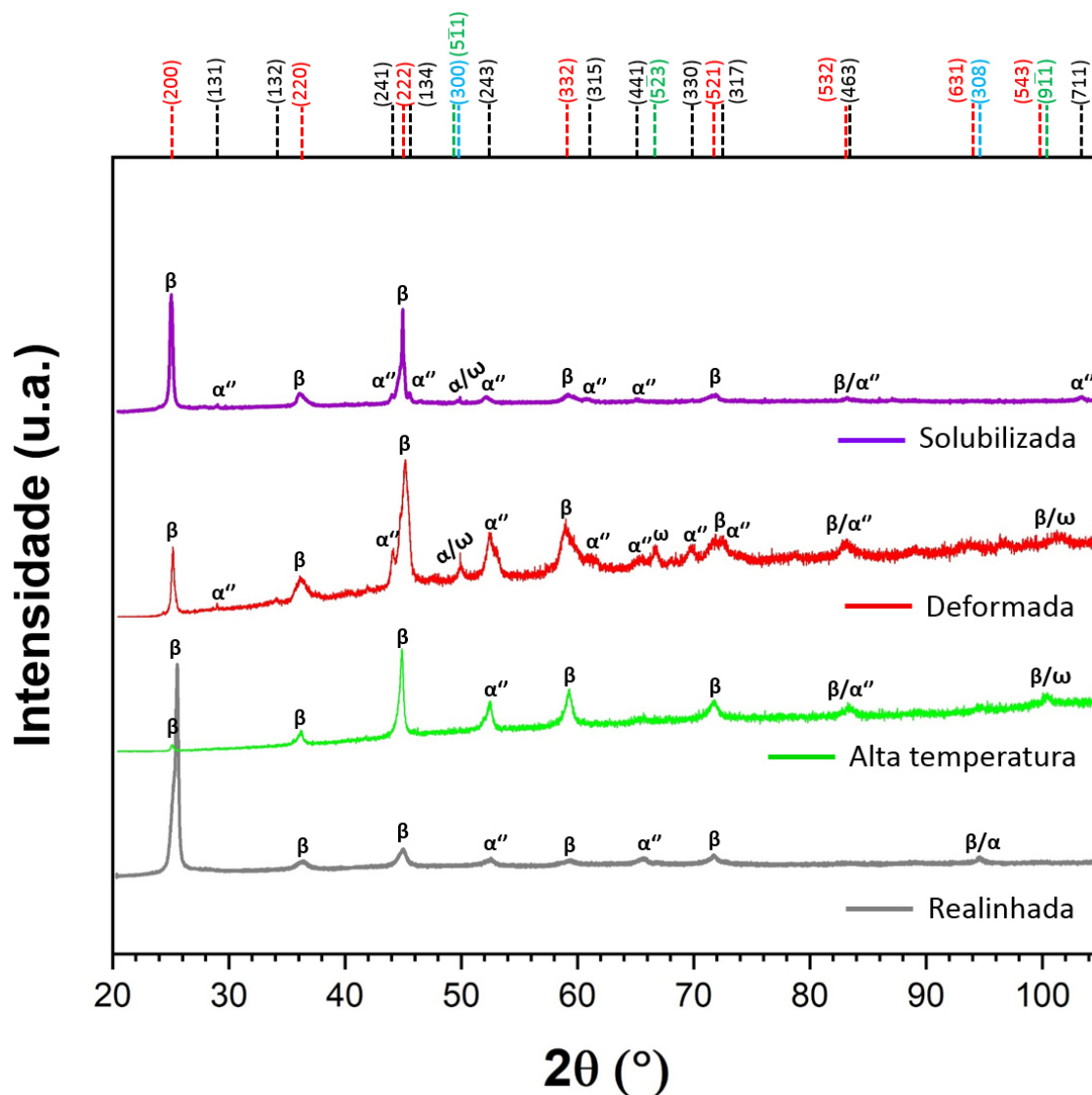


Figura 5.11 - Difratoogramas de raios X da amostra T3600 nas condições: solubilizada (curva roxa), comprimida com uma taxa de deformação de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (curva vermelha), tratada termicamente a 673 K por 1,8 ks (curva verde) e realinhada (curva cinza).

A Figura 5.12 apresenta DRXAE *in situ* durante compressão para amostra T3600 com taxa de deformação de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  em um intervalo de deformação entre 0 e 0,189. Pode-se observar que, à medida que a deformação progride, os picos tendem a se deslocar levemente para a direita, para maiores valores de  $2\theta$ , além de ter sua intensidade continuamente diminuída. Esse movimento para maiores valores de  $2\theta$  é devido provavelmente ao progressivo desalinhamento da



amostra durante a compressão. A diminuição da intensidade está relacionada à criação de defeitos durante o processo de deformação. Alguns picos que são representados na Figura 5.11 não se encontram presentes nos difratogramas de DRXAE *in situ* da Figura 5.12. O tempo de aquisição para cada varredura durante o modo de deformação é de 19,8 segundos, ao passo que o tempo de contagem para as varreduras estáticas da Figura 5.11 é três vezes maior, 60 segundos, não compartilhando assim a mesma razão de sinal por ruído de seus resultados.

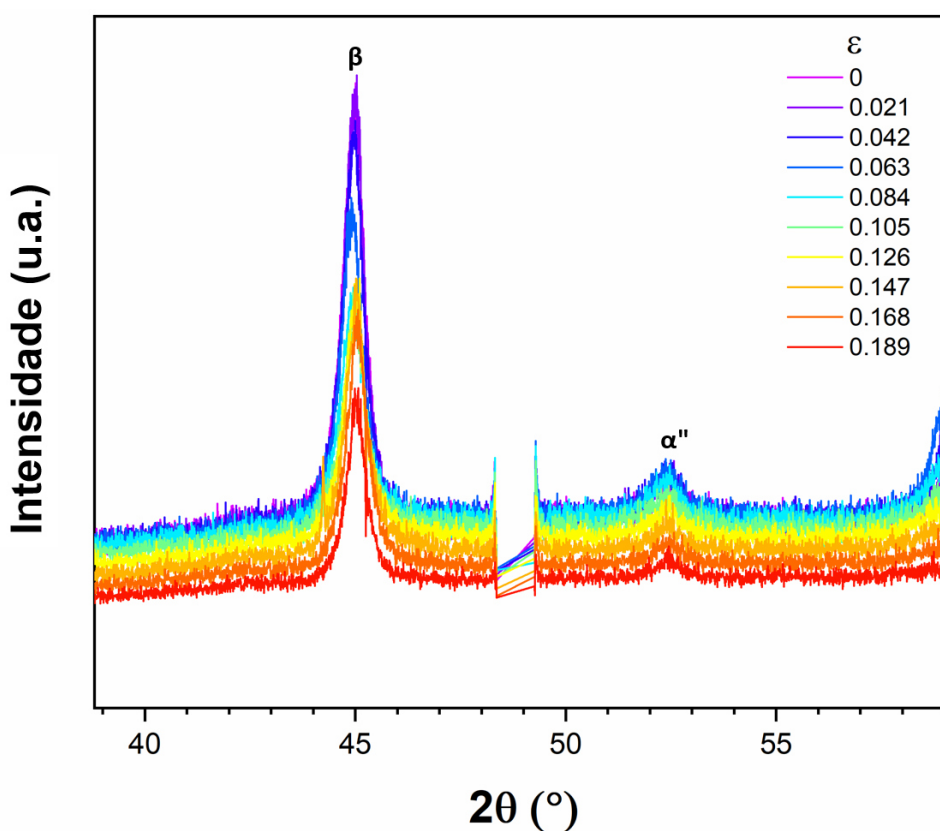


Figura 5.12 - Difratograma de raios X *in situ* durante compressão da amostra T3600 com uma taxa de deformação de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Os difratogramas para a amostra T3600 comprimida com taxa de deformação de  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$  são apresentados na Figura 5.13. A fase  $\beta$  é a mais pronunciada na condição solubilizada.

Após a deformação, alguns picos de  $\alpha''$  desaparecem, e, por outro lado, picos da fase  $\beta$  aumentam em quantidade. Observa-se a formação da fase  $\omega_{\text{ath}}$ , que apresenta o pico  $(5\bar{1}1)_{\omega}$  bastante evidente. Essa fase nem sempre é fácil

de ser observada pela análise de DRX e o uso do feixe de raios X síncrotron foi importante nesse caso, por causa de sua alta energia que fornece às varreduras maiores penetrações, pontos de contagem mais altos e melhor razão de sinal por ruído.

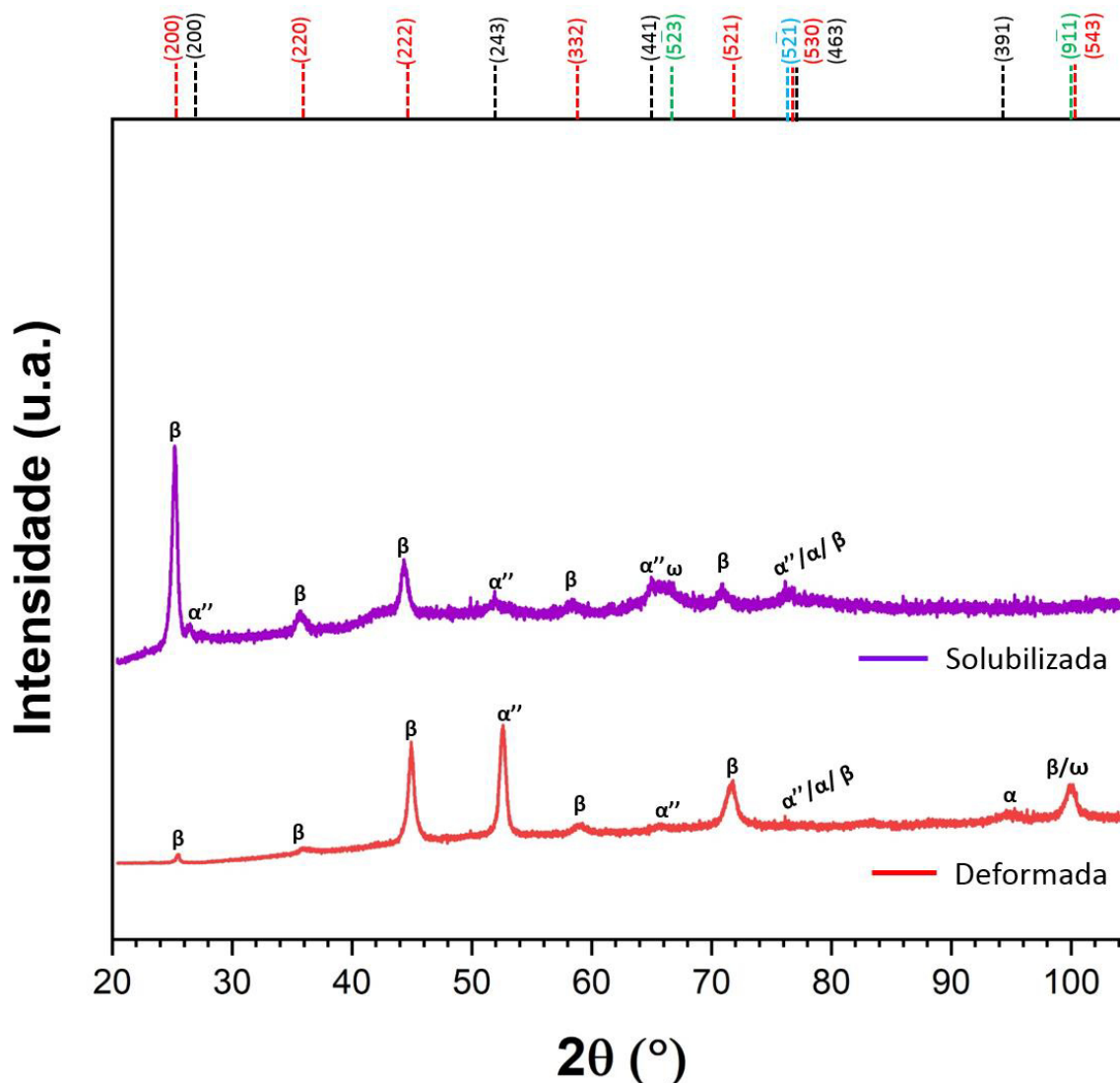


Figura 5.13 - Difrátogramas de raios X da amostra T3600 nas condições: solubilizada (curva roxa) e comprimida com uma taxa de deformação de  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$  (curva vermelha).

A partir dos resultados apresentados e discutidos previamente, foi possível observar que a adição de um maior teor de oxigênio em solução sólida resultou em algumas alterações na liga TNTZ-O. Primeiramente, a adição de oxigênio aumentou substancialmente a resistência mecânica da liga como

recebida. Em segundo lugar, aumentou a estabilidade da fase  $\beta$  em detrimento da instabilidade de  $\alpha''$ . Dessa forma, a adição de oxigênio deslocou a posição da liga TNTZ no diagrama  $\overline{B}_o - \overline{M}_d$  para maiores valores de  $\overline{B}_o$ , alocando a mesma mais próxima da temperatura de transformação martensítica ( $M_s$ ). Isso significa que a formação da fase  $\alpha''$  será mais difícil de ocorrer, culminando com uma maior fração de  $\beta$  na formação inicial de fase da condição solubilizada, conforme foi observado para as amostras T3600. Em contrapartida, a presença de oxigênio não parece influenciar diretamente na formação da fase  $\omega$ , uma vez que a mesma foi observada em várias condições para amostras com diferentes teores de oxigênio.

O processamento termomecânico da liga TNTZ-O por compressão seguida por envelhecimento fornece o conjunto de propriedades requeridas para aplicações biomédicas, ou seja, um baixo módulo de elasticidade, fornecido pela matriz de fase  $\beta$ , e uma alta resistência mecânica, fornecida tanto pela alta densidade de discordâncias, formadas durante o processo de deformação, como pelos nanoprecipitados dispersos na matriz obtidos pelo tratamento térmico de envelhecimento. A amostra T3600, a qual possui maior fração de fase  $\beta$ , é mais adequada para aplicações biomédicas, uma vez que essa fase apresenta um menor módulo de elasticidade.

Durante o processo de deformação por compressão foram observados mecanismos de deformação similares para todas as amostras analisadas. Tais mecanismos incluem maclagem, martensita e fase  $\omega$  induzida por tensão, assim como deslizamento de discordâncias. Para a amostra T400, foi também observado transformação martensítica reversa, a qual não está prevista no diagrama  $\overline{B}_o - \overline{M}_d$ . As amostras apresentaram comportamento mecânico similar, baseado nas curvas tensão-deformação, mesmo para distintas taxas de deformação aplicadas. Assim, não foi possível observar qualquer relação entre as distintas taxas de deformação utilizadas e sua influência no diagrama  $\overline{B}_o - \overline{M}_d$ .

### 5.1.3 Conclusões parciais

A liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr-xO foi analisada por compressão combinada com DRXAE *in situ*, e as conclusões parciais dessa primeira parte da presente tese foram:

1. O processo de deformação e o tratamento térmico de envelhecimento aumentaram a quantidade e intensidade dos picos da fase  $\beta$  em detrimento da diminuição da intensidade e do número de picos da fase  $\alpha$ ". De forma qualitativa, isso representa uma variação na fração volumétrica das fases presentes na condição inicial da liga, com aumento na fração de  $\beta$  e diminuição na fração de  $\alpha$ ". Um tratamento termomecânico consistindo em solubilização + deformação + envelhecimento + têmpera se apresenta como um bom método de se obter uma matriz de fase  $\beta$  com nanoprecipitados de fase  $\omega_{iso}$  e/ou  $\alpha$ ". A amostra T3600 é mais adequada para a obtenção dessa microestrutura uma vez que possui maior concentração de oxigênio, o qual dificulta a formação da fase  $\alpha$ ", favorecendo a estabilização da fase  $\beta$ .
2. As amostras apresentaram comportamento similar durante compressão. A liga se deforma por maclagem, martensita e fase  $\omega$  induzida por tensão, e transformação martensítica reversa. Algumas amostras apresentaram uma extensão da região elástica devido a reorientação da fase  $\beta$ , sendo esse comportamento apenas possível de ser visualizado com a implementação da análise por DRXAE *in situ*.
3. A adição de cerca de 3200 ppm de oxigênio culminou com um aumento de mais de três vezes no limite de escoamento. As amostras T400 e T3600 apresentaram valor de limite de escoamento aproximado de 140 a 200 e 650 a 680 MPa, respectivamente.

## 5.2 Estudo da DPS por HPT da liga TNTZ-xO (Parte 2)

Os resultados da análise química das amostras do presente trabalho podem ser observados na Tabela 5.3. Por meio da análise química é possível observar que as amostras estão dentro da composição planejada para essa liga, com alguns pequenos desvios observados para o Ta e o Zr. Em algumas amostras foi também observado a presença de impurezas como Fe, Cr e Mn. A presença dessas pequenas contaminações nas amostras analisadas está possivelmente relacionada com os processamentos empregados em sua produção. As amostras utilizadas para a análise química correspondem a amostras já no último estágio de processamento. Durante o forjamento rotativo a quente, bem como, durante o processamento por HPT ligeiras contaminações podem ter sido inseridas, uma vez das condições extremas de temperatura e pressão empregadas, respectivamente. Apesar disso, a quantidade de impurezas observadas é baixa, não afetando de forma crítica o estudo da presente liga.

Tabela 5.3 - Análise química das amostras D700, D2200 e D4600. O símbolo D representa detectado.

| Análise Química |             |             |             |            |      |       |    |        |        |        |
|-----------------|-------------|-------------|-------------|------------|------|-------|----|--------|--------|--------|
| Amostra         | Ti          | Nb          | Ta          | Zr         | Fe   | Cr    | Mn | O      | N      | H      |
| Referência      | 53,4        | 29          | 13          | 4,6        | -    | -     | -  | -      | -      | -      |
| Como recebida   | 53,88 ± 0,4 | 28,74 ± 0,5 | 12,72 ± 0,5 | 4,62 ± 0,4 | -    | -     | -  | 0,0388 | 0,0017 | 0,0019 |
| <b>D700</b>     | 55,1 ± 0,3  | 28,88 ± 0,4 | 11,81 ± 0,5 | 3,72 ± 0,5 | D    | D     | D  | 0,0696 | 0,0054 | 0,0148 |
| <b>D2000</b>    | 54,19 ± 0,8 | 28,45 ± 0,7 | 11,73 ± 0,7 | 3,6 ± 0,7  | 0,65 | < 0,1 | -  | 0,224  | 0,0495 | 0,0110 |
| <b>D4600</b>    | 54,59 ± 0,4 | 28,57 ± 0,4 | 11,91 ± 0,5 | 3,62 ± 0,2 | -    | -     | -  | 0,459  | 0,0509 | 0,0156 |

### 5.2.1 Amostra D700

#### 5.2.1.1 Microestrutura

A Figura 5.14 apresenta os difratogramas de raios X das amostras D700. Por meio dos difratogramas é possível observar que, inicialmente, na condição *as-cast*, a amostra apresenta uma microestrutura composta de  $\alpha$ " e  $\beta$ . A amostra *as-cast* para a condição D700 corresponde a uma amostra similar a aquela analisada na primeira parte da tese (T400 na condição *as-cast*), com a diferença

que esta não recebeu tratamento térmico de solubilização. Conforme já discutido anteriormente, a presença da fase  $\alpha''$  se deve ao baixo teor de elementos  $\beta$ -estabilizadores presentes na composição da liga. A quantidade de elementos em solução sólida situa a liga, no diagrama  $\overline{Bo} - \overline{Md}$  em uma região muito próxima da fronteira  $\beta / \beta + \alpha''$  (Figura 3.13), permitindo assim a formação de  $\alpha''$  durante a solidificação da mesma após o processamento por fundição. Além disso, é possível verificar, tanto no difratograma da amostra *as-cast*, como nos difratogramas subsequentes das amostras D700, um pico a  $2\theta = 31,16^\circ$  correspondente a  $(3\bar{1}1)_\omega$ , indicando a presença da fase  $\omega$  nessas amostras. A fase  $\omega$ , nesse caso, foi possivelmente formada durante o processo de resfriamento/solidificação da liga, correspondendo à fase  $\omega_{ath}$ , a qual se origina por meio de cisalhamento a partir da fase  $\beta$ .

A Figura 5.15 apresenta micrografia de MO da amostra D700\_*As-cast*. Pela imagem é possível observar a presença das fases  $\alpha''$  e  $\beta$ , conforme também foi observado por DRX. Essa imagem é bastante similar àquela apresentada na Figura 5.4 (a) e (b). Os contornos de grão são atribuídos a fase  $\beta$ , fase mais clara, e a microestrutura em formato de ripas corresponde a fase  $\alpha''$ . O tamanho de grão médio da amostra D700\_*As-cast* é  $1275 \pm 458 \mu\text{m}$ . Esse valor é considerado alto, sugerindo que um resfriamento bastante lento foi utilizado no processo de fundição da liga, ou que algum tratamento térmico pós-fundição foi empregado, permitindo assim o crescimento elevado dos grãos. Apesar de presente no DRX a fase  $\omega_{ath}$  não é observável nas micrografias de MO, uma vez que apresenta usualmente tamanho nanométrico, não sendo possível, portanto, a sua detecção por esse método.

Na sequência, a amostra D700\_*As-cast* passou pelo processo de forjamento, seguida por um tratamento térmico de solubilização. Observa-se na Figura 5.14 que as mesmas fases  $\alpha''$  e  $\beta$  continuam presentes na amostra, entretanto, com uma modificação na distribuição de intensidade dos picos. Um aumento na intensidade dos picos de  $\beta$  é notável, assim como nos picos de  $\alpha''$ , não sendo possível determinar visualmente a real variação das frações de fase

presentes. Dessa forma, se faz necessário uma análise mais detalhada empregando o refinamento por Rietveld, conforme será descrito posteriormente.

Na Figura 5.16 é possível observar o aspecto microestrutural da amostra D700 após o forjamento, e na sequência, após o tratamento térmico de solubilização. Na Figura 5.16 (a) observa-se a amostra logo após o processo de forjamento rotativo a quente. Um refino acentuado foi observado, obtendo-se ao final um tamanho de grão médio de  $106 \pm 12 \mu\text{m}$ . Após o tratamento térmico de solubilização, visando aliviar as tensões oriundas do processo de conformação, observou-se um ligeiro aumento do tamanho de grão médio para um valor de  $249 \pm 12 \mu\text{m}$ . O aspecto microestrutural é bastante semelhante ao da amostra D700\_As-cast, sendo observada a fase  $\alpha''$  com aspecto de ripas, e a fase  $\beta$  apresentando contornos de grão mais nítidos, bem como um aspecto mais claro na micrografia. A fase martensítica  $\alpha''$  observada na Figura 5.15 e 6.16 está disposta numa forma auto acomodada, a qual é obtida durante solidificação ou resfriamento da liga. Essa disposição da fase  $\alpha''$  tem a função de reduzir a energia de deformação elástica e evitar a variação macroscópica geral de forma durante a transformação a partir de  $\beta$ .

Inicialmente, no presente trabalho, a ideia da utilização do forjamento rotativo como rota de processamento se deu visando: (i) a redução do tamanho de grão médio do material inicial; (ii) conformação do material para o formato de cilindro, facilitando assim a obtenção de corpos de prova para HPT e; (iii) inserção de oxigênio. Com relação aos dois primeiros itens, observou-se um refino, bem como uma boa conformação dos lingotes. A inserção de oxigênio não foi bastante efetiva, uma vez que se formou uma camada externa de óxido no material forjado (Figura 5.17), impedindo o transporte difusivo de oxigênio para o interior do mesmo. Apesar disso, houve um aumento na concentração de oxigênio em solução sólida, tendo-se inicialmente 300 ppm para a condição *as-cast*, e passando-se a ter ao final de todo o processo, forjamento rotativo a quente mais tratamento térmico de solubilização, uma concentração de 700 ppm. Esse valor está de acordo e dentro da faixa inicialmente estipulada para o trabalho.

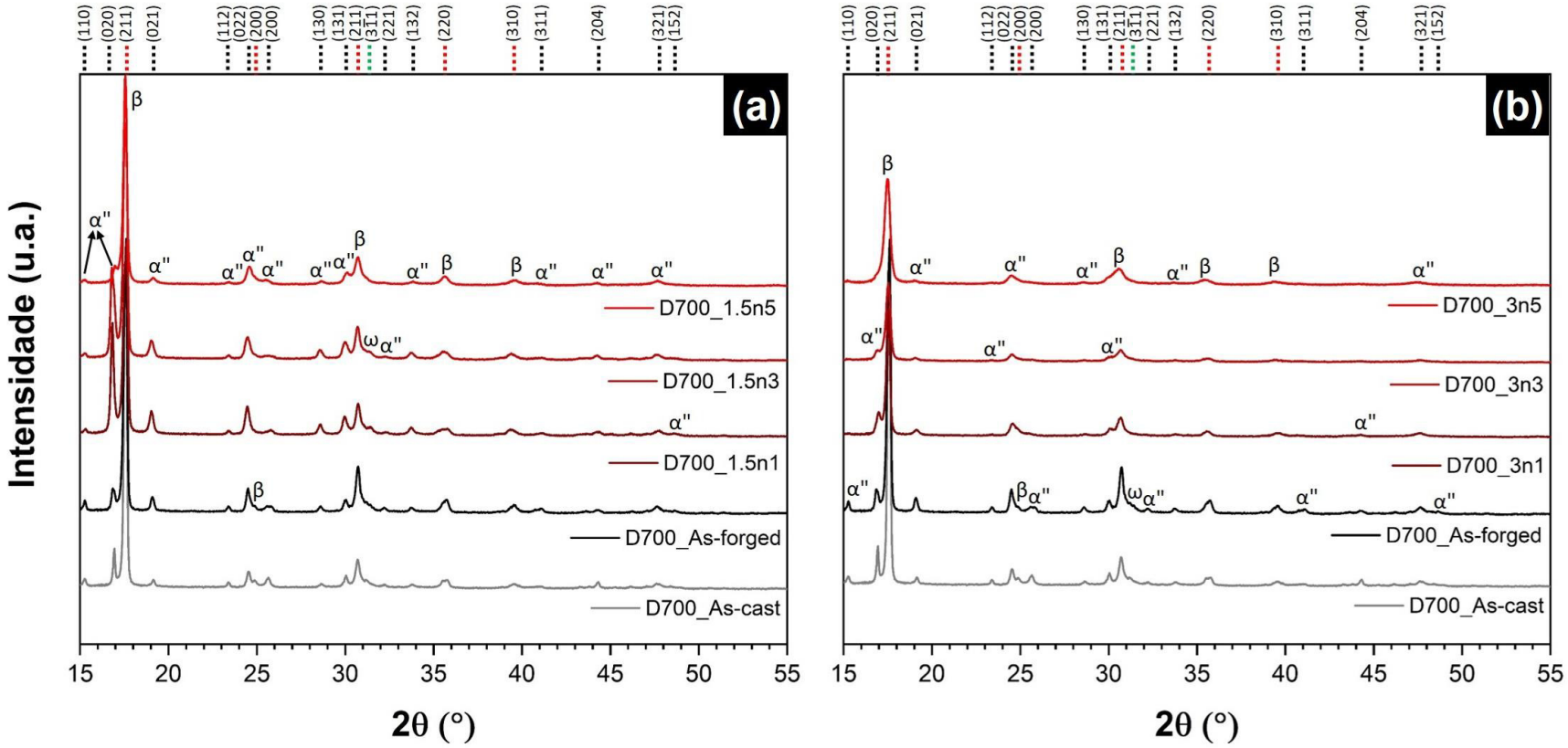


Figura 5.14 - Difratoigramas de raios X para as amostras D700 processadas por HPT com tensão de compressão de (a) 1,5 e (b) 3 GPa



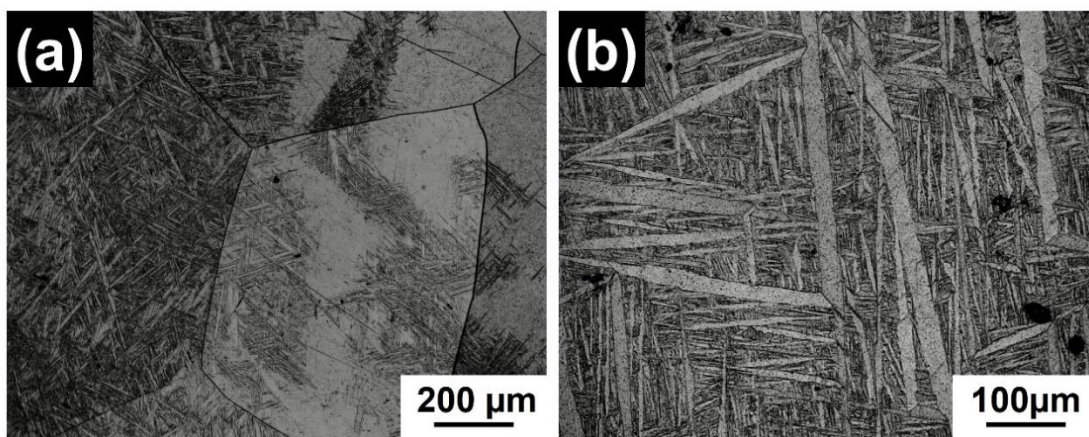


Figura 5.15 - Imagens de MO da amostra D700\_As-cast.

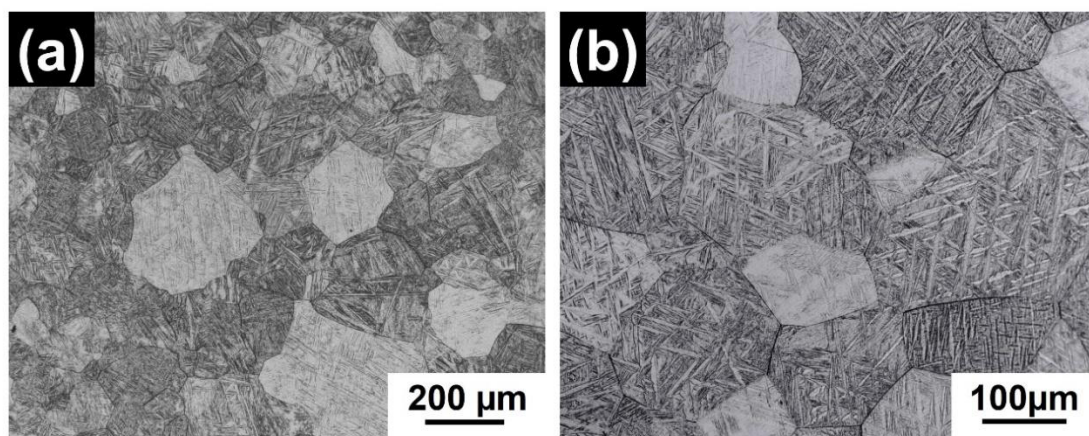


Figura 5.16 - Imagens de MO da amostra D700: (a) após o forjamento e (b) após o tratamento térmico de solubilização (D700\_As-forged).

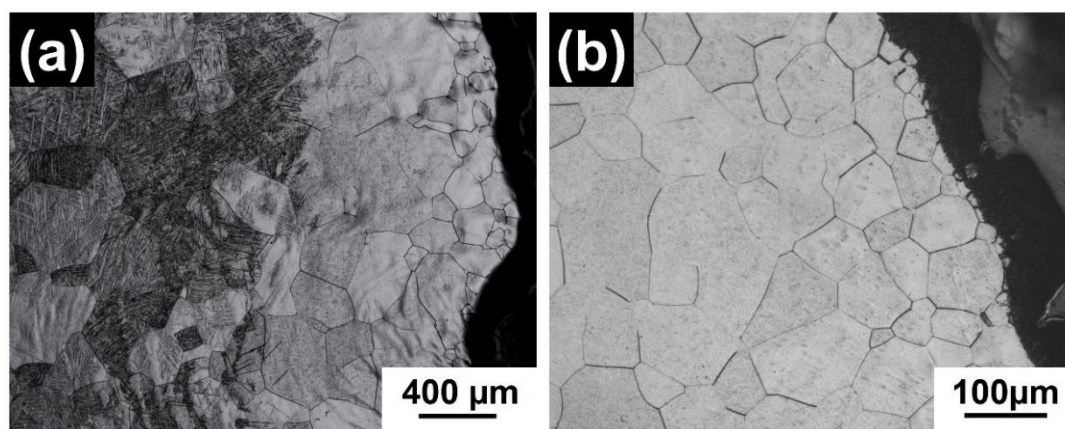


Figura 5.17 - Imagens de MO da amostra D700\_As-forged mostrando a camada de óxido superficial observada após o processo de forjamento rotativo.

A camada de óxido formada após o forjamento a quente apresentou uma espessura média de  $777 \pm 177 \mu\text{m}$ , composta de grãos equiaxiais de tamanho médio de  $160 \pm 39 \mu\text{m}$ . Essa camada de óxido é formada devido a difusão superficial de elementos externos, como oxigênio, presentes na atmosfera não protegida durante o forjamento rotativo. Essa camada de óxido é usualmente atribuída a fase  $\alpha$ , ( $\alpha$ -case [5, 133-135]). Entretanto, devido ao formato equiaxial dos grãos observados, esta pode ser associada com a fase  $\beta$ , a qual pode ter sido estabilizada devido ao alto teor de oxigênio em solução sólida na superfície do lingote forjado. Uma análise de DRX não foi realizada para confirmar a estrutura da presente camada formada. A presença dessa camada pode vir a fragilizar o lingote forjado, reduzindo drasticamente sua vida em fadiga, bem como sua ductilidade [5, 134]. Dessa forma, essa camada foi completamente removida por torneamento, anteriormente ao processamento de eletroerosão para a confecção dos corpos de prova para HPT. Essa remoção foi possível uma vez que o cilindro obtido ao final do processo de forjamento rotativo apresentava 9,5 mm de diâmetro, e a especificação da amostra de HPT para esse trabalho é de 7 mm de diâmetro. Dessa forma, essa camada não influenciou nas análises efetuadas posteriormente.

Os difratogramas de raios X das amostras deformadas por HPT com tensão de compressão de 1,5 e 3 GPa, são apresentados respectivamente na Figura 5.14 (a) e (b). Para ambas as tensões de compressão empregadas observa-se a ocorrência de uma redução na intensidade relativa dos picos, bem como um alargamento dos mesmos. Conforme aumenta-se o grau de deformação empregado, maior é o alargamento dos picos observado. Comportamento similar foi observado na primeira parte da presente tese, para as amostras deformadas por compressão. Esse comportamento é de fato esperado, e é atribuído ao efeito combinado do aumento da densidade de defeitos formados durante a deformação plástica com a formação de estruturas nanométricas nas amostras. Um ligeiro deslocamento dos picos para a esquerda é visualizado, indicando mudanças sutis nos parâmetros de rede das fases presentes.

As fases observadas nas condições *as-cast* e *as-forged* são também observadas nos difratogramas de raios X para as condições deformadas por HPT. Entretanto, a disposição/intensidade dos mesmos é alterada, mostrando que possivelmente ocorreu uma modificação na fração volumétrica das fases. Para as amostras com deformação de 3 GPa, uma menor quantidade de picos é observada, quando comparada com as amostras com deformação de 1,5 GPa. O pico da fase  $\omega$ , presente na condição *as-cast* e *as-forged*, permanece presente nas amostras deformadas até a condição de 3 rotações do punção com tensão de 1,5 GPa. Para a condição de 5 voltas do punção, essa fase, anteriormente presente, não é mais detectada, podendo ter sido transformada em  $\beta$  devido ao intenso cisalhamento presente na amostra. Já para as amostras deformadas com tensão de compressão de 3 GPa, a fase  $\omega$  se ausenta do difratograma logo na primeira condição de deformação, com 1 volta do punção. Isso parece indicar que a tensão de compressão exerce um papel mais significativo na estabilização da fase  $\omega$  do que o número de rotações do punção. É importante ressaltar que a fase  $\omega$  tem difícil visualização devido ao seu usual tamanho nanométrico, o qual as vezes não se encontra dentro do limite detectável para a técnica de difração de raios X. Outra complicação da indexação dessa fase é a severa sobreposição das reflexões de Bragg nos padrões de difração de  $\omega$  e  $\beta$ , dificultando a sua indexação/identificação. A posição semelhante dos picos das duas fases é mostrada na Figura 5.18 para a liga Ti-26Nb [26]. Essa semelhança observada é devida à similaridade estrutural entre as duas fases, e gera complicação para a identificação das mesmas.

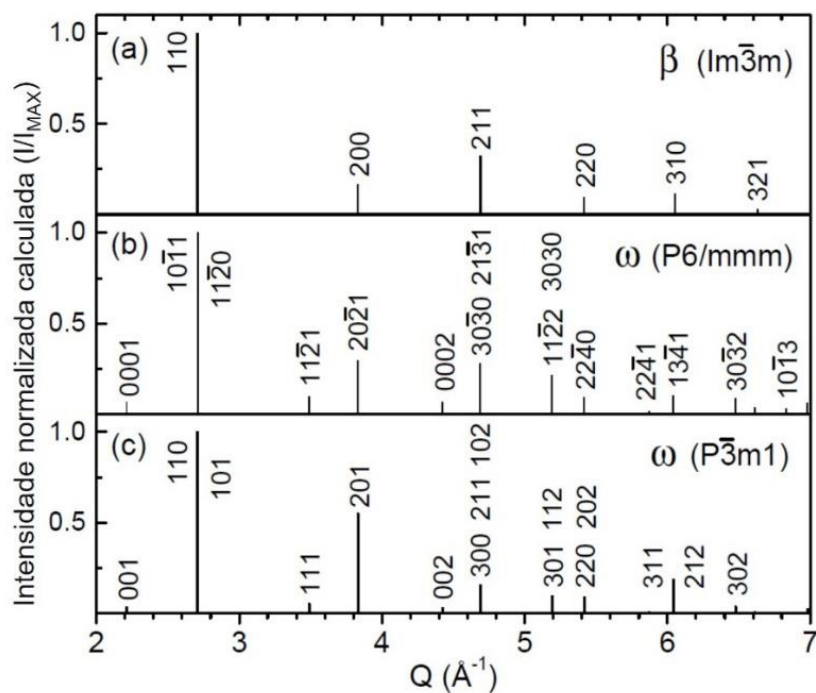


Figura 5.18 - Padrões calculados de difração de raios X das fases: (a)  $\beta$ -CCC, (b)  $\omega$ -hexagonal e (c)  $\omega$ -trigonal para a liga Ti-26Nb. Adaptada de [26].

Através da literatura, é de se esperar um aumento na concentração de fase  $\omega$  com o desenvolvimento da deformação severa por HPT, entretanto isso nem sempre pode ser observado por DRX, sendo às vezes necessário modificar a faixa varrida pelo difratômetro, ou até mesmo, modificar a radiação empregada na análise. As análises na parte 2 da presente tese foram conduzidas com radiação de Mo-K $\alpha$ , empregando a técnica por transmissão do feixe de raios X. Dessa forma, visando observar a presença da fase  $\omega$  nas amostras deformadas por HPT, foi também realizado difração de raios X utilizando a técnica de reflexão com radiação de Cu-K $\alpha$ . Pelo método de reflexão foi possível observar a formação da fase  $\omega$ , conforme é indicado nas Figuras 5.19 e 5.20. Nesses difratogramas observa-se um aumento na intensidade do pico de  $\omega$  a  $2\theta = 79^\circ$  conforme se aumenta a tensão de compressão empregada. Entretanto, nenhuma mudança significativa foi observada no formato/intensidade do pico conforme se aumenta o número de rotações do punção para um mesmo nível de tensão de compressão.

Por meio dos difratogramas obtidos em ânodo de Cu-K $\alpha$ , é possível concluir que a fase  $\omega_{\text{ath}}$  permanece nas amostras deformadas por HPT, mesmo após elevadas deformações. A fase  $\omega$  não foi identificada nos difratogramas obtidos por ânodo de Mo-K $\alpha$  para altas deformações, possivelmente devido ao alargamento dos picos do difratograma. Uma vez que o pico de  $\omega$  está muito próximo de alguns picos de  $\beta$ , uma possível sobreposição pode ter ocorrido, resultando em uma dificuldade na indexação do mesmo. Já para o caso do ânodo de Cu-K $\alpha$ , o pico da fase  $\omega$  apresenta-se mais deslocado dos outros picos, dificultando a ocorrência de sobreposição, e facilitando assim sua identificação.

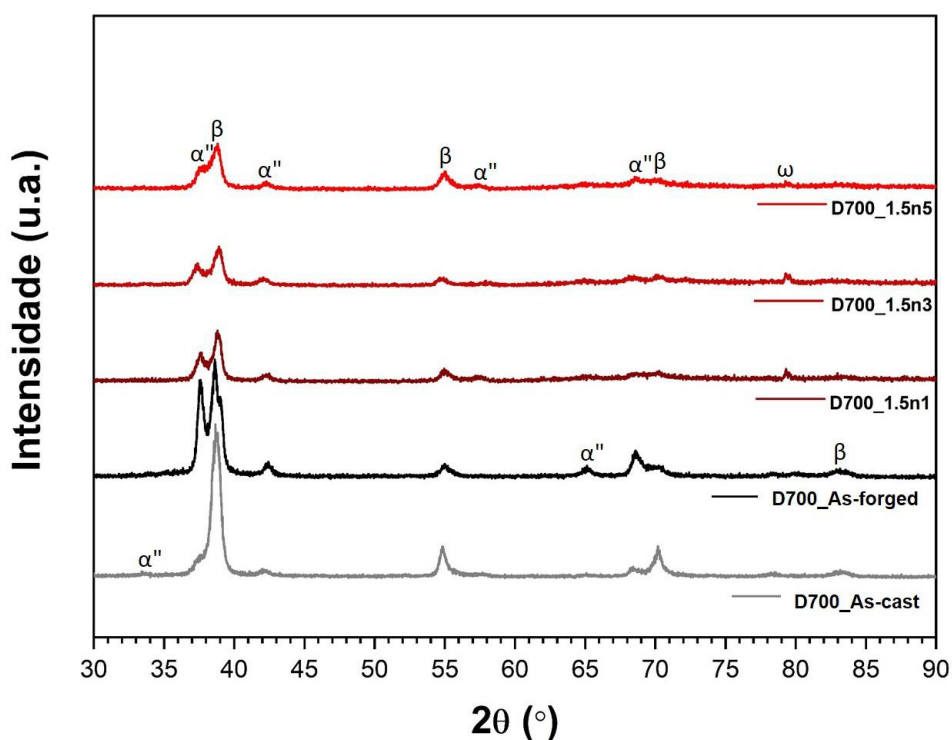


Figura 5.19 - Difratogramas de raios X com radiação de Cu-K $\alpha$  para as amostras D700 processadas por HPT com tensão de compressão de 1,5 GPa.

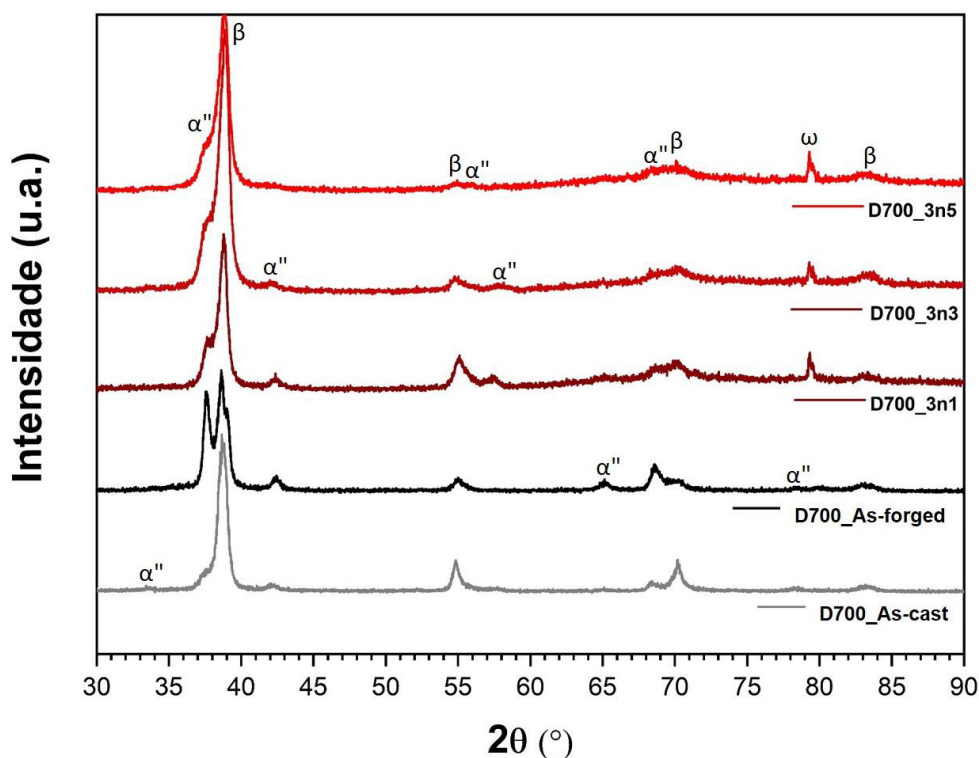


Figura 5.20 - Difratoogramas de raios X com radiação de Cu-K $\alpha$  para as amostras D700 processadas por HPT com tensão de compressão de 3 GPa.

A Figura 5.21 apresenta micrografias de MO obtidas para as amostras deformadas por HPT com tensão de compressão de 1,5 e 3 GPa. Conforme foi observado anteriormente nos difratogramas de raios X, é possível observar a presença das fases  $\alpha''$  e  $\beta$ , entretanto dispostas de maneira diferente de acordo com o valor de deformação empregada. Inicialmente para 1,5 GPa e  $n = 1$  (Figura 5.21 (a)) é possível observar que mesmo para as condições iniciais de DPS, com uma deformação ainda não tão severa, mudanças microestruturais já se fazem presentes. As ripas de  $\alpha''$  estão visualizadas na micrografia, entretanto, se encontram organizadas de forma paralela e com maior espessura do que aquelas observadas nas Figuras 5.15 e 5.16. Isso é atribuído ao crescimento de variantes que são orientadas favoravelmente em detrimento de outras. Os contornos de maclas que separam as variantes martensíticas usualmente são altamente móveis e podem se mover quando na presença de uma tensão externa. Esse movimento dos contornos de macla causa um crescimento de algumas variantes, e o encolhimento de outras. Nesse processo, a variante que

melhor relaxa a tensão externa aplicada cresce em detrimento daquelas ditas favoravelmente menos orientadas [45]. Esse fenômeno caracteriza-se com um dos mecanismos de deformação dessas ligas, o qual é usualmente chamado de demaclagem da martensita [26]. Já a martensita  $\alpha''$  observada nas Figuras 5.15 e 5.16 está disposta na sua forma auto-acomodada, a qual é formada durante a solidificação/resfriamento da liga, e tem como função minimizar as deformações elásticas e de forma que acompanham a transformação a partir de  $\beta$ .

As variantes  $\alpha''$  favoravelmente menos orientadas encolhem e são continuamente cisalhadas durante o processamento por HPT. Essa deformação não é bem visualizada na Figura 5.21, uma vez que ocorre localizada na amostra. A deformação localizada surge porque o fluxo plástico não é estabilizado pela tensão de compressão de 1,5 GPa. Dessa forma, a fase  $\alpha''$  que é mais macia e apresenta contornos altamente móveis tende a se deformar antes da fase  $\beta$ . Para esta condição, os contornos de grão da fase  $\beta$  não mudam significativamente e, portanto, a microestrutura geral não parece sofrer grandes alterações. Entretanto, em regiões localizadas na amostra, as pequenas ripas de  $\alpha''$  são deformadas ao passo que ripas maiores são concomitantemente formadas.

A evolução microestrutural com a continuidade da deformação por HPT para 3 e 5 voltas do punção pode ser observado na Figura 5.21 (b) e (c). Não se evidencia uma continuidade de engrossamento das variantes martensíticas, indicando que tal mecanismo de deformação, por meio de reorientação das variantes, finda-se na condição anterior, para  $n = 1$ . Para um maior número de voltas do punção ( $n = 3$  e  $5$ ), a demaclagem não é mais evidente e a fase  $\beta$  se deforma em conjunto com a fase  $\alpha''$ . Nessa condição, os contornos de grão da fase  $\beta$  começam a se modificar, e conseqüentemente, tornam-se difíceis de serem definidos com precisão. Para a amostra D700\_1,5n3 observa-se que as grossas ripas de  $\alpha''$ , anteriormente paralelas, se encontram agora com uma ligeira tendência de curvatura, devido a cisalhamento imposto pela torção do punção. Essa curvatura se acentua para a amostra com 5 rotações do punção, produzindo um inicial “embaralhamento” microestrutural. A amostra com 5 rotações do punção e tensão de 1,5 GPa (Figura 5.21 (c)) possui um aspecto

microestrutural bastante semelhante ao da amostra deformada com 3 GPa e uma rotação do punção (Figura 5.21 (d)), indicando que as condições se equivalem em termo de deformação imposta nos discos.

Para maiores tensões de compressão (3 GPa) o fluxo plástico se estabiliza e não ocorre deformações localizadas mesmo no início do processo. Por essa razão, as fases  $\alpha''$  e  $\beta$  começam a se deformar ao mesmo tempo. Isso produz mudanças notáveis na microestrutura logo no início do processo de HPT ( $n = 1$ ). Conforme a deformação plástica continua ( $n = 3$  e  $5$ ), uma microestrutura bastante cisalhada é observada. A diferença de dureza entre as fases  $\alpha''$  e  $\beta$  tende a gerar um fluxo de cisalhamento com distintos amplitude para as duas fases. A fase  $\beta$ , a qual possui dureza maior que a  $\alpha''$ , tende a fluir mais lentamente com a deformação cisalhante imposta, e conseqüentemente tende a distorcer o formato das variantes martensíticas  $\alpha''$ . Dependendo do grau de deformação imposto, isso pode gerar uma microestrutura muito similar com aquela apresentada para as *Gum Metal*, nominada como tipo mármore (*marble-like*). A amostra D700\_3n3 apresenta esse aspecto microestrutural na região periférica da amostra, que é sujeita a maior deformação plástica, conforme descrito pela equação 4.6. Já a amostra D700\_3n5 apresenta a estrutura tipo mármore por quase toda a sua extensão, com exceção da região central que apresenta deformação plástica reduzida. Essa microestrutura pode ser melhor observada na Figura 5.22. Dessa forma, pode se supor que a formação dessa estrutura do tipo mármore nas *Gum Metal* está associada a presença de duas ou mais fases com durezas distintas, as quais fluem com diferente intensidade quando na presença de uma tensão cisalhante externa.



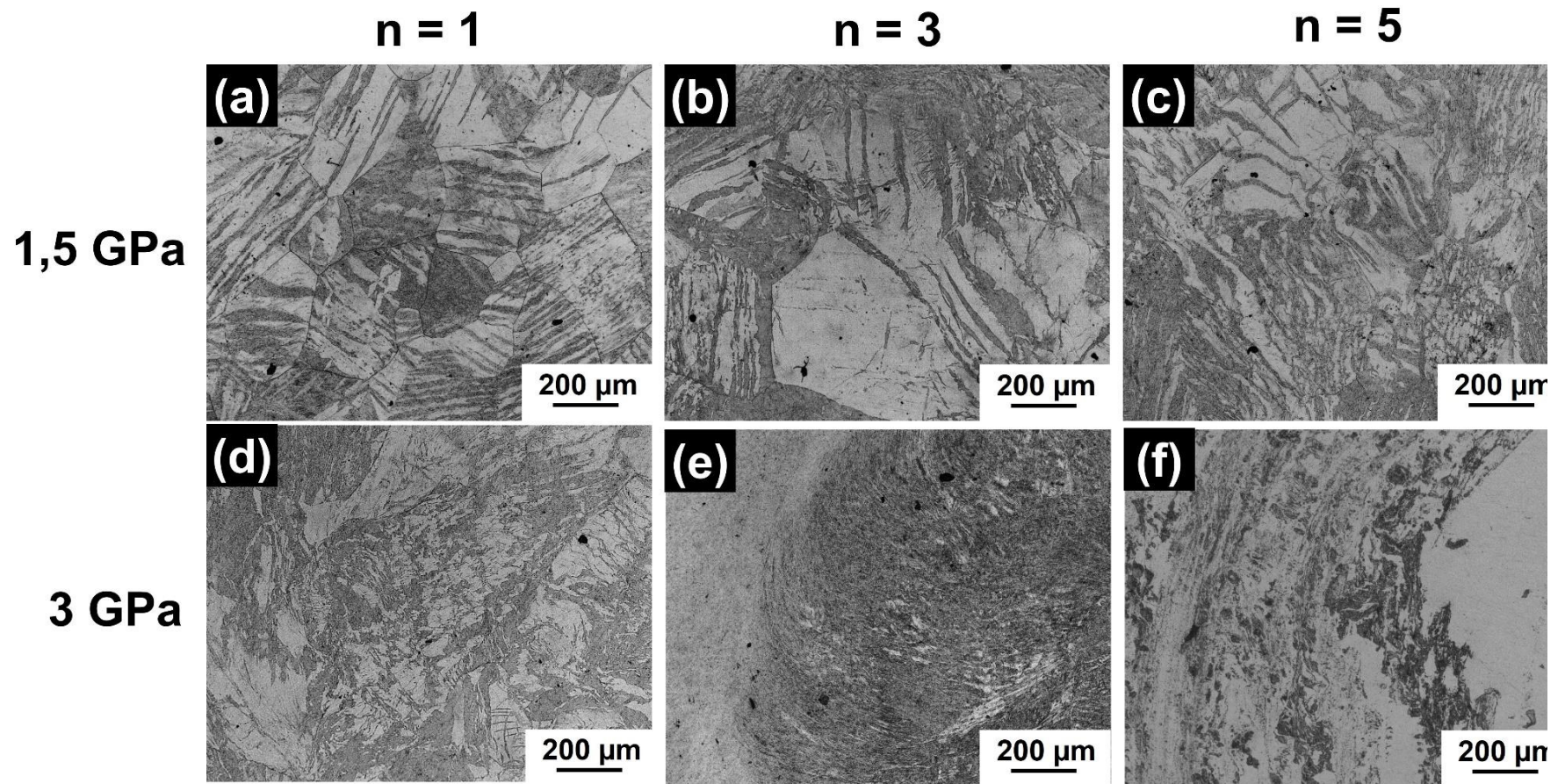


Figura 5.21 - Imagens de MO da amostra D700 deformada por HPT: (a) 1,5n1, (b) 1,5n3, (c) 1,5n5, (d) 3n1, (e) 3n3 e (f) 3n5.

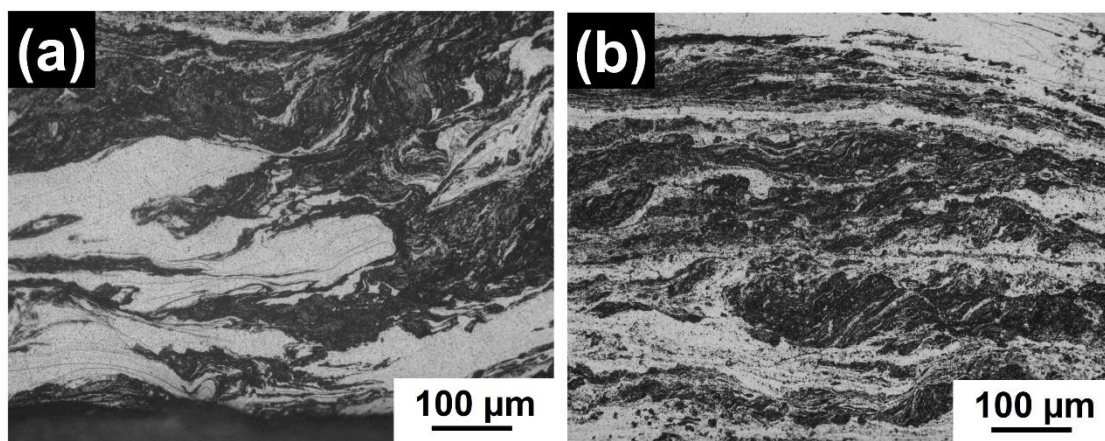


Figura 5.22 - Imagens de MO da amostra D700 deformada por HPT: (a) 3n3 e (b) 3n5. É possível observar a estrutura do tipo mármore formada após a elevada deformação plástica imposta nos discos.

Com relação ao tamanho de grão, observa-se que a amostra D700\_1,5n1 obteve, ao final do processamento por HPT, um tamanho de grão médio de  $193 \pm 21 \mu\text{m}$ , apresentando assim uma ligeira redução do tamanho de grão médio quando comparada com a amostra na fase anterior de processamento, na condição *as-forged* ( $249 \pm 12 \mu\text{m}$ ). Essa pequena diferença no tamanho de grão, observado na amostra, apesar da deformação plástica severa aplicada, pode ser atribuída a deformação plástica localizada devido ao fluxo plástico não localizado para a condição de menor tensão de compressão (1,5 GPa). Para as amostras com maior grau de deformação plástica, no qual não ocorreu deformação localizada, não foi possível identificar os contornos, e, portanto, não foi possível indicar com clareza e precisão o tamanho de grão médio por microscopia ótica. Uma vez que os contornos não são visíveis, pode-se criar a hipótese de que um refino acentuado aconteceu, culminando com a formação de grãos da escala nanométrica. Essa hipótese será abordada posteriormente com a utilização de MET.

Utilizando os difratogramas de raios X apresentados na Figura 5.14 realizou-se o refinamento por Rietveld. A Figura 5.23 apresenta um exemplo de um dos refinamentos por Rietveld realizado para amostra D700\_3n1. É importante destacar que o refinamento Rietveld se baseia num método

estatístico e, portanto, o mesmo está sujeito a ligeiras imprecisões nos resultados apresentados. Além disso, uma vez que as fases refinadas  $\alpha''$  e  $\beta$  possuem estruturas cristalinas não muito distintas, pequenos desvios dos valores reais da fração volumétrica de fase calculadas podem ocorrer. Apesar disso, esse método apresenta alta confiabilidade e se mostrou em boa concordância com outros resultados apresentados na presente tese. De forma comparativa entre as diferentes amostras seu resultado é um excelente indicador da influência na estabilidade de fases devido a adição de oxigênio ou da deformação plástica severa.

Por meio do refinamento foi possível identificar a fração de fases presentes em cada amostra, conforme é apresentado no gráfico da Figura 5.24. Devido a relação estrutural próxima entre  $\beta$  e  $\omega$ , e a resultante alta similaridade de seus padrões de difração, a fase  $\omega$  não foi levada em consideração nos cálculos de refinamento por Rietveld, uma vez que tende a gerar resultados físicos não condizentes com a realidade, apesar de ser possível a obtenção de bons índices de ajuste (*fitting*). Dessa forma, deve-se considerar ambos os termos,  $\beta + \omega$ , nos resultados de fração volumétrica indicados como apenas  $\beta$ .

Inicialmente, na condição *as-cast*, a amostra apresentou uma concentração ligeiramente maior de fase  $\alpha''$ , 53,9%, com 46,1% de fase  $\beta$ . Após o forjamento rotativo a quente e o tratamento térmico de solubilização, observou-se um aumento na fração da fase  $\alpha''$  (68,3%) e uma diminuição de  $\beta$  (31,7%). A fase  $\alpha''$  possivelmente foi induzida por tensão durante o forjamento rotativo a quente, ficando retida na estrutura do lingote mesmo após o tratamento térmico de solubilização. É de se esperar que tratamentos térmicos de solubilização mais longos permitam uma redução na fração de  $\alpha''$  formada, em detrimento da estabilização da fase  $\beta$ .

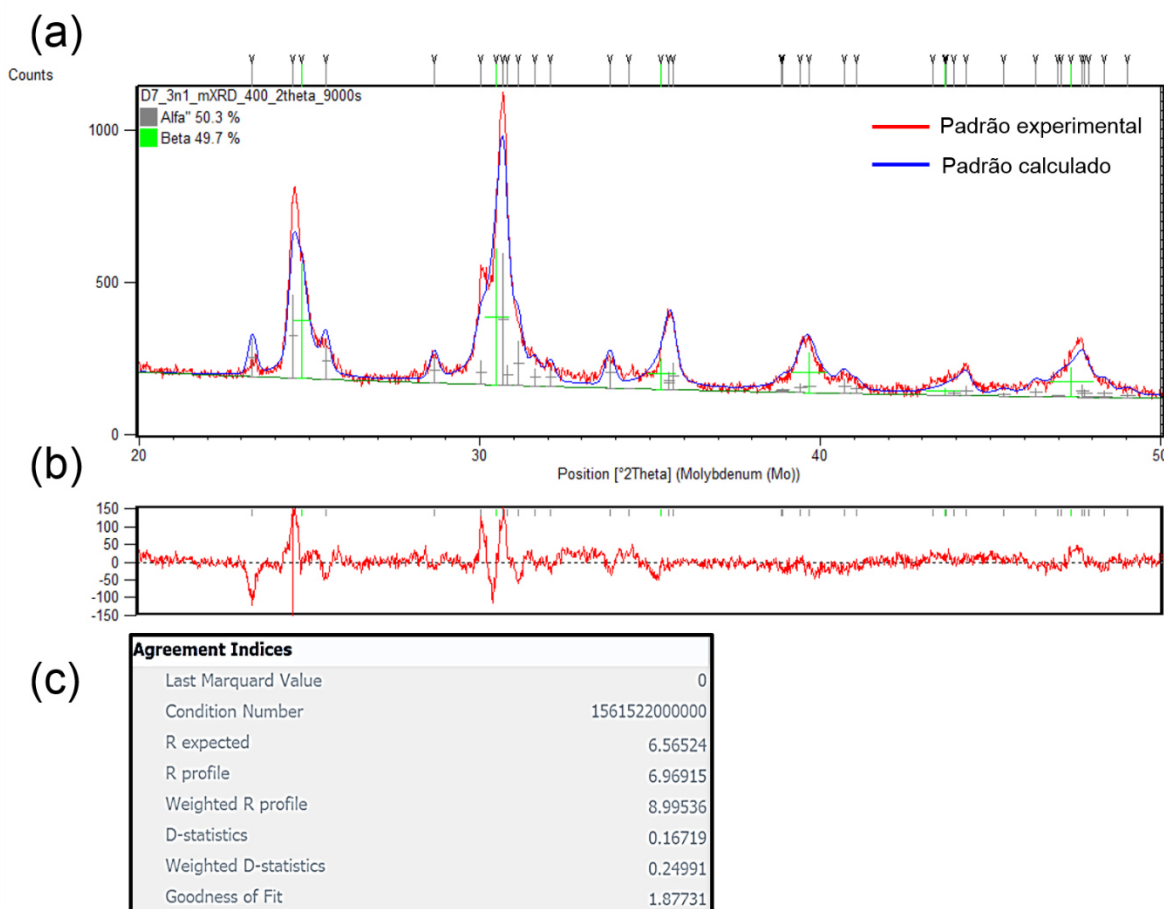


Figura 5.23 – Refinamento pelo método Rietveld da amostra D700\_3n1. (a) Gráfico com a sobreposição dos difratogramas experimental (vermelho) e calculado por refinamento (azul); (b) gráfico da diferença entre os padrões do item (a); e (c) valores dos índices de concordância do refinamento correspondente ao item (a).

Com o início da deformação plástica severa observa-se uma redução acentuada na fração de  $\alpha''$  em detrimento do aumento da fase  $\beta$ . Isso indica a presença de uma transformação assistida por tensão:  $\alpha'' \rightarrow \beta$ . Nessa condição (D700\_1,5n1), a transformação está provavelmente relacionada com a deformação localizada da fase  $\alpha''$ . Essa transformação foi também observada na primeira parte da presente tese, e é usualmente denotada como transformação martensítica reversa, sendo até então pouco reportada na literatura [26]. Com o prosseguimento da deformação plástica severa observa-se um incremento na fração de  $\beta$ , entretanto essa variação não é muito elevada

e pode estar associado a precipitação de fase  $\omega$  durante o HPT. Induz-se a partir desses resultados que o processamento por HPT tende a estabilizar a fase  $\beta$  em detrimento da fase  $\alpha''$ . Entretanto, o processamento não é eficiente em produzir ao final do processo uma microestrutura apenas formada por  $\beta$ , e/ou  $\beta + \omega$ .

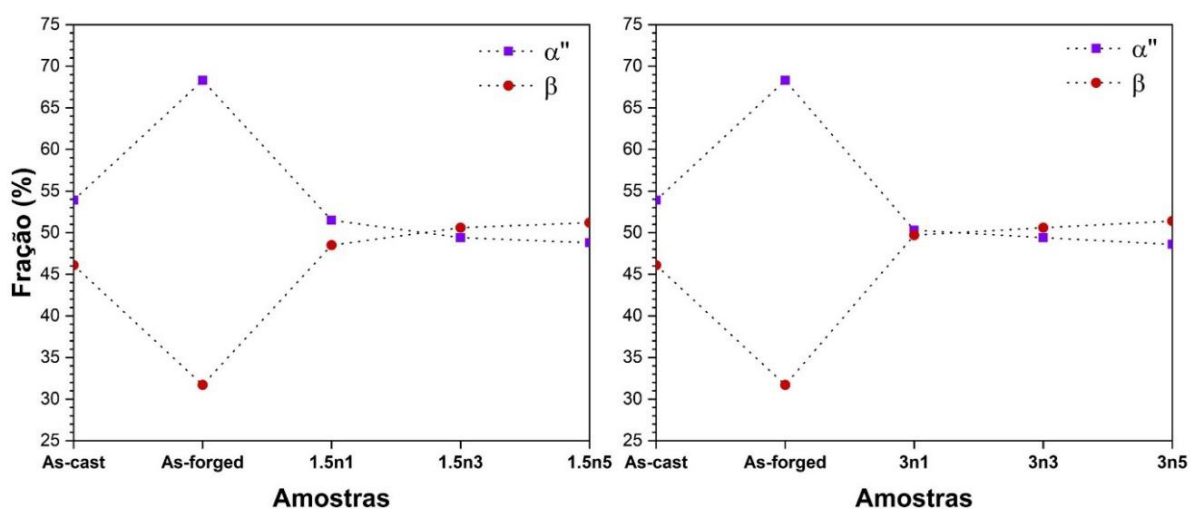


Figura 5.24 - Variação da fração de fases para as amostras D700. Os gráficos da esquerda e direita representam, respectivamente, as amostras deformadas por HPT com tensão de compressão de 1,5 e 3 GPa. A fração volumétrica indicada por  $\beta$  inclui também a fração volumétrica da fase  $\omega$  estruturalmente similar.

Apesar de pouco reportada na literatura, essa transformação martensítica reversa de  $\alpha''$  para  $\beta$  foi observada e atribuída por alguns autores ao aumento de temperatura localizado durante o processamento por HPT [136-139]. Tais autores sugerem que a temperatura no sistema durante a deformação plástica severa excede a temperatura  $A_S$ , ou seja, de início de transformação austenítica. Essa temperatura, conforme veremos posteriormente em análises por DSC, é superior a 400 °C; entretanto, podendo aparecer previamente próxima de 180 °C. Essa hipótese pode ser testada utilizando a equação 6.1 modelada por Pereira et al. [140], pela qual podemos calcular a variação de temperatura ( $\Delta T$ ) durante o processamento por HPT.

$$\Delta T = 0,22\sigma_e\omega^*[1 + 1,28(1 - e^{-t/482})] \quad (6.1).$$

onde  $\sigma_e$  (MPa) corresponde ao limite de escoamento da liga deformada,  $\omega^*$  (rad s<sup>-1</sup>) a taxa de rotação do punção e  $t$  (s) ao tempo de duração do processo. Uma vez que temos  $\omega^* = 0,105$  rad s<sup>-1</sup> (1 rpm), e estimando os valores de  $\sigma_e$  com base em uma interpolação “grosseira” a partir dos limites de escoamento obtidos na primeira parte da presente tese e de seus respectivos teores de oxigênio, obtemos que o máximo de aquecimento possível durante a deformação plástica severa por HPT seria algo em torno de 30 °C. Os dados dos cálculos estão sintetizados na Tabela 5.4. Apesar dos valores para o  $\sigma_e$  estarem longe do ideal, faz-se interessante observar que mesmo amostras com valores relativamente alto de limite de escoamento de cerca de 842 MPa não causam aquecimento significativo no processamento, estando os valores longe daqueles esperados para a temperatura  $A_5$ .

Tabela 5.4 - Dados obtidos a partir da equação 6.1.

| Parâmetros                           | Valores |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <b>Teor de oxigênio (ppm)</b>        | 700     | 700   | 700   | 2200  | 2200  | 2200  | 4600  | 4600  | 4600  |
| <b>n</b>                             | 1       | 3     | 5     | 1     | 3     | 5     | 1     | 3     | 5     |
| <b><math>\sigma_e</math> (MPa)</b>   | 219     | 219   | 219   | 458   | 458   | 458   | 842   | 842   | 842   |
| <b><math>\omega^*</math> (rad/s)</b> | 0,105   | 0,105 | 0,105 | 0,105 | 0,105 | 0,105 | 0,105 | 0,105 | 0,105 |
| <b><math>t</math> (s)</b>            | 60      | 180   | 300   | 60    | 180   | 300   | 60    | 180   | 300   |
| <b><math>\Delta T</math> (K)</b>     | 5,8     | 7,1   | 8,0   | 12,1  | 14,8  | 16,8  | 22,3  | 27,1  | 30,9  |

Uma segunda hipótese levantada por Zafari, et al. [127] envolve aspectos termodinâmicos. Zafari e colaboradores propuseram que a transformação martensítica reversa de  $\alpha''$  para  $\beta$  se dá devido ao efeito de Gibbs-Thomson, no qual um aumento acentuado na energia livre de Gibbs do sistema é observado quando as ripas de  $\alpha''$  atingem um tamanho reduzido crítico menor que 10-20

nm. No processo por HPT, as ripas de  $\alpha''$  são continuamente refinadas e fragmentadas devido ao intenso cisalhamento presente. Quando essas ripas atingem um determinado tamanho crítico elas “desaparecem”, ou seja, se transformam em  $\beta$ , uma vez que se tornam instáveis energeticamente devido à alta energia livre associada com seu refinamento. Em termos matemáticos podemos expressar a variação da energia livre de Gibbs do sistema devido a formação de  $\alpha''$  em função do tamanho de suas ripas, conforme se segue:

$$\Delta G = \left( \frac{(2\eta^{1,6} + 1)^{0,62}}{\eta} \right) \frac{\gamma^{\alpha''/\beta}}{t^0} V_{m,\alpha''} \quad (6.2).$$

onde  $\gamma^{\alpha''/\beta}$  corresponde a energia interfacial por área de  $\alpha''/\beta$  e  $V_{m,\alpha''}$  corresponde ao volume molar de fase  $\alpha''$ , calculado como 14,96 cm<sup>3</sup>/mol. Para essa equação as ripas de  $\alpha''$  são consideradas idealmente como um elipsoide oblato com um eixo menor  $t^0$  e eixo maior  $l^0$ , com aspecto de razão ( $t^0/l^0$ ) considerado igual a um valor constante  $\eta$ . Devido ao efeito Gibbs-Thomson a fase elipsoidal está sujeita a uma pressão extra ( $\Delta P$ ) em função da curvatura de sua superfície. Quanto menor o valor de  $t^0$  maior será a pressão extra superficial, e, conseqüentemente, maior será a variação positiva de sua energia livre de Gibbs. Entretanto, tal aumento é ínfimo e gradual até a obtenção de um tamanho crítico  $t_c^0$  entre 10 e 20 nm, no qual ocorre uma variação positiva drástica de sua energia livre de Gibbs. Esse aumento não é suportado pelo sistema, e, uma vez que se atinge tal tamanho crítico, a fase  $\alpha''$  se torna instável e se transforma em  $\beta$  por transformação martensítica reversa.

Além disso, Zafari [127] também aponta que a obtenção de grãos nanométricos da fase  $\beta$  dificulta a formação posterior da fase martensítica  $\alpha''$ , uma vez que energias extremamente elevadas passam a ser requeridas para a sua indução por tensão. Esse aumento na resistência à transformação está diretamente associado a redução do tamanho de grão da fase  $\beta$ , que reduz o número de possíveis variantes entre as fases, e, aumenta conseqüentemente a energia elástica necessária para induzir uma nova fase  $\alpha''$ . Tal energia é muito mais elevada do que aquela fornecida pelo processamento por HPT. O refino

dos grãos de fase  $\beta$  que dificultam a posterior nucleação da fase  $\alpha''$ , é ironicamente favorecido pela formação de finas ripas de  $\alpha''$  no início do processo de DPS, as quais dividem os grãos de  $\beta$  em pequenos domínios, devido a sua fragmentação em função do intenso cisalhamento fornecido pelo punção do HPT [127].

A Figura 5.25 apresenta alguns dados adicionais obtidos pelo refinamento por Rietveld. É possível observar a variação dos parâmetros de rede das fases refinadas, bem com o volume de cada célula unitária para cada condição de processamento. Pode se observar que apesar da grande deformação imposta nas amostras, não se observou mudanças significativas nos parâmetros de rede das fases refinadas.

Os valores detalhados obtidos do refinamento por Rietveld para cada amostra pode ser visualizado na Tabela 5.5.

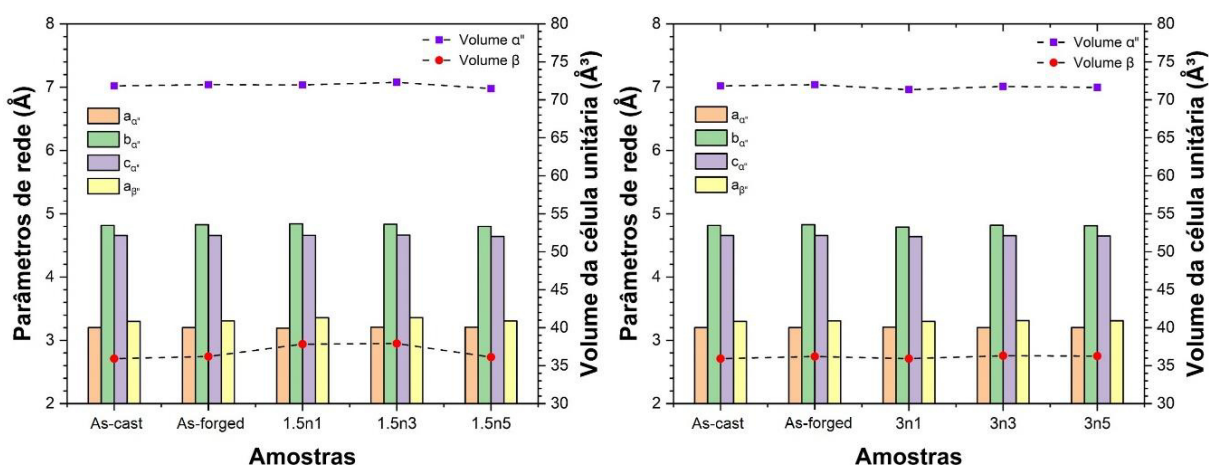


Figura 5.25 - Variação dos parâmetros de rede para as amostras D700.

A Figura 5.26 apresenta imagens de MET das amostras D700 com os seus respectivos SAED (*Selected Area Electron Diffraction*) para diferentes condições. As respectivas indexações dos SAED da Figura 5.26 podem ser visualizadas no Apêndice A em Figura A.2.



Tabela 5.5 - Dados obtidos a partir do refinamento por Rietveld das amostras D700.

| Amostras         | Parâmetros de rede e fração de fases |                          |            |                 |       |       |                          |            | Índices de concordância |                   |      |         |
|------------------|--------------------------------------|--------------------------|------------|-----------------|-------|-------|--------------------------|------------|-------------------------|-------------------|------|---------|
|                  | Fase $\beta$                         |                          |            | Fase $\alpha''$ |       |       |                          |            | Rietveld                |                   |      |         |
|                  | a (Å)                                | Volume (Å <sup>3</sup> ) | Fração (%) | a (Å)           | b (Å) | c (Å) | Volume (Å <sup>3</sup> ) | Fração (%) | R <sub>wp</sub>         | R <sub>prof</sub> | GOF  | I* (<8) |
| <b>As-cast</b>   | 3,30                                 | 35,92                    | 46,1       | 3,20            | 4,82  | 4,66  | 71,83                    | 53,9       | 10,27                   | 7,72              | 2,73 | 6,91    |
| <b>As-forged</b> | 3,31                                 | 36,21                    | 31,7       | 3,20            | 4,83  | 4,66  | 71,99                    | 68,3       | 10,58                   | 8,33              | 3,98 | 7,63    |
| <b>1,5n1</b>     | 3,36                                 | 37,84                    | 48,5       | 3,19            | 4,84  | 4,66  | 71,95                    | 51,5       | 11,17                   | 8,39              | 4,18 | 7,91    |
| <b>1,5n3</b>     | 3,36                                 | 37,91                    | 50,6       | 3,21            | 4,83  | 4,66  | 72,30                    | 49,4       | 11,99                   | 8,99              | 4,5  | 8,49    |
| <b>1,5n5</b>     | 3,31                                 | 36,12                    | 51,2       | 3,21            | 4,80  | 4,64  | 71,48                    | 48,8       | 9,12                    | 7,12              | 2,29 | 6,18    |
| <b>3n1</b>       | 3,30                                 | 35,92                    | 49,7       | 3,21            | 4,79  | 4,64  | 71,33                    | 50,3       | 8,99                    | 6,96              | 1,87 | 5,94    |
| <b>3n3</b>       | 3,31                                 | 36,31                    | 50,6       | 3,20            | 4,82  | 4,66  | 71,78                    | 49,4       | 7,27                    | 5,71              | 0,92 | 4,63    |
| <b>3n5</b>       | 3,31                                 | 36,26                    | 51,4       | 3,20            | 4,81  | 4,65  | 71,63                    | 48,6       | 7,08                    | 5,47              | 1,21 | 4,59    |

Na Figura 5.26 (a) é apresentado uma micrografia da amostra D700\_As-forged, na qual é possível observar apenas um grão, conforme esperado, considerando o tamanho médio de grão para essa amostra,  $249 \pm 12 \mu\text{m}$ , bem como a magnificação proporcionada pela MET. Não é possível identificar pela micrografia as fases presentes, entretanto pelo SAED dessa amostra se observa os *spots* derivados da fase  $\beta$  e  $\alpha$ ". Essas duas fases eram esperadas uma vez que foram observadas anteriormente por DRX e MO. Esses *spots*, com o advento da deformação por HPT, assumem o formato de anéis à medida que se aumenta o número de rotações do punção. São denotados de anéis de Debye, sendo observados para as amostras D700\_3n3 e D700\_3n5, Figura 5.26 (c) e (d), respectivamente. Sua indexação corresponde também ao conjunto  $\beta + \alpha$ ", entretanto o seu formato em anel indica a presença de uma microestrutura nanométrica. Essa estrutura é formada devido ao aumento dos contornos de alto ângulo, bem como dos contornos de subgrão com o aumento da deformação imposta no processamento por HPT. Dessa forma, pequenos grãos e/ou subgrãos são formados com a deformação plástica severa, e a desorientação dos grãos aumenta com o número de voltas do punção. Pelas imagens da Figura 5.26 não é possível quantificar exatamente o refino que ocorre nas amostras processadas. Entretanto, subgrãos/grãos menores que 50 nm são claramente observados para as amostras D700\_3n3 e D700\_3n5, Figuras 5.26 (c) e (d), respectivamente.

Além das fases  $\beta$  e  $\alpha$ ", observou-se uma concordância do padrão de difração da fase  $\alpha$  com o SAED das micrografias das imagens da Figura 5.26. Inclusive, foi observada que um dos anéis do SAED apresentou apenas concordância com essa fase, correspondendo ao plano  $(\bar{2}10)_\alpha$ . A presença da fase  $\alpha$  não era esperada, uma vez que a mesma não foi observada nas análises por DRX. Uma possível explicação para sua ocorrência pode estar relacionada com o processo de preparação de amostras para MET por PIPS, o qual pode gerar um aumento na temperatura da amostra durante a preparação de cerca de 100 a 150 °C. Esse aumento de temperatura, para longos períodos de tempo, durante o polimento para obtenção de uma área fina, pode ter colaborado para a transformação termicamente ativada de  $\alpha$ "  $\rightarrow$   $\alpha$ . Essa transformação foi

visualizada na parte 1 da presente tese quando do aumento de temperatura no processo de envelhecimento. Além disso, conforme será apresentado na sequência, durante aquecimento por DSC, foram observados picos de fluxo de calor endotérmicos em temperaturas próximas de 200 °C para algumas amostras D700. Esses picos são um indicativo de que a amostra não se encontra estável termodinamicamente nessa faixa de temperatura, ou seja, que  $\alpha''$  tende a se decompor em  $\beta_0$ , para curtos períodos de tempo, e em  $\beta + \alpha$  para períodos mais longos.

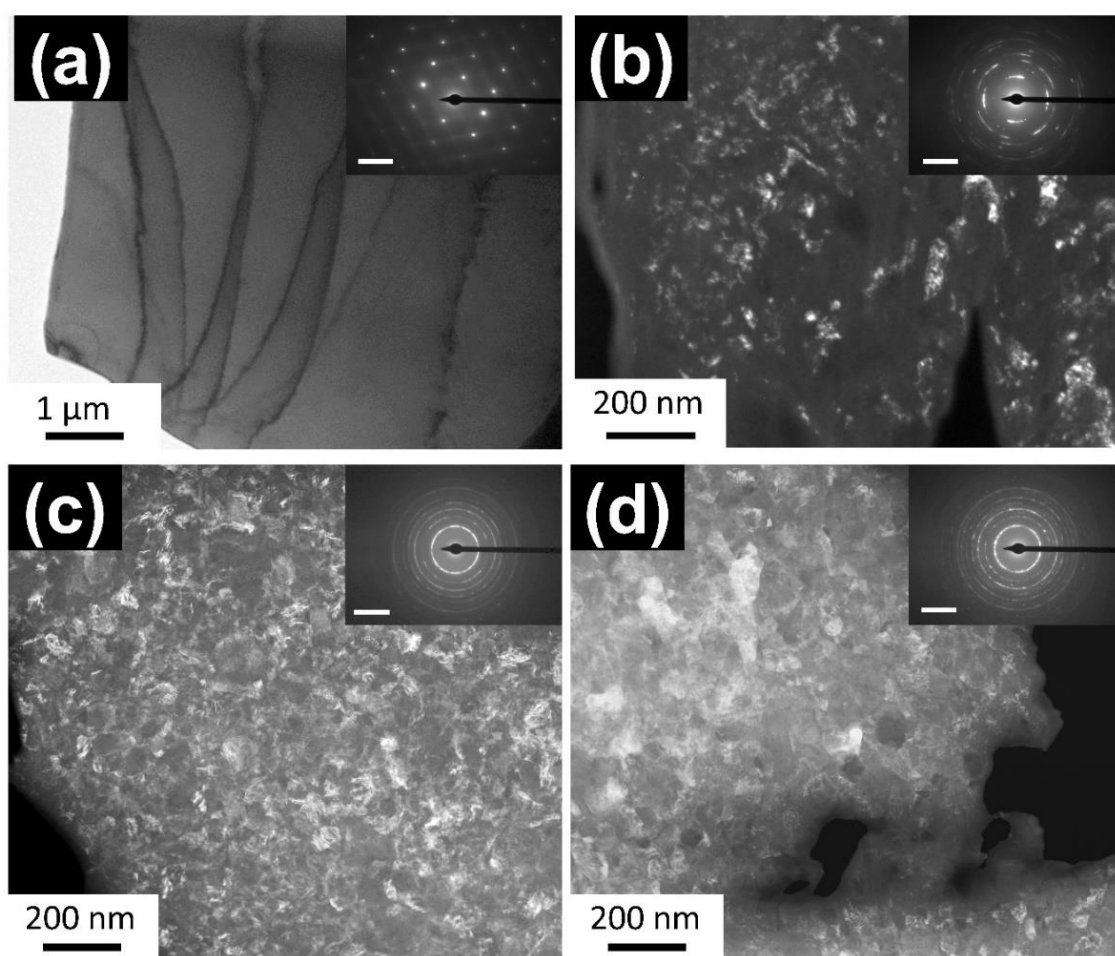


Figura 5.26 - Imagens de MET das amostras D700: (a) Imagem de campo claro (*Bright Field (BF)*) da amostra *as-forged*; Imagem de campo escuro (*Dark Field (DF)*) das amostras (b) 3n1; (c) 3n3 e (d) 3n5. Os respectivos SAED são apresentados no canto superior direito de cada imagem (escala 2.00 1/Gm).

Nos SAED da Figura 5.26 não foi possível identificar a presença da fase  $\omega$  nas amostras analisadas, uma vez que existe uma grande similaridade entre os padrões de difração das fases  $\beta$  e  $\omega$ , conforme já explicitado anteriormente. Entretanto, por meio de nanodifração no eixo de zona  $[101]_{\beta}$  de uma região de maior magnificação foi possível obter os padrões de difração não sobrepostos das duas fases, com uma relação cristalográfica  $\langle 110 \rangle_{\beta} // \langle 1\bar{1}20 \rangle_{\omega}$ , permitindo assim identificar a presença da fase  $\omega$ . Tais resultados são apresentados na Figura 5.27 e corroboram com as discussões anteriores dos resultados de DRX, que indicavam a formação de fase  $\omega$  nessas amostras.

Além disso, os defeitos criados durante o processamento por HPT podem ser melhor visualizados para maiores magnificações (Figure 6.27). A Figura 5.27(a) apresenta pequenos contrastes em formato de bandas, os quais são conhecidos como franjas de *Moiré*  $[100]$ . A presença dessas bandas implica que grãos estão sobrepostos na matriz, os contornos estão dobrados e que deformação interna foi introduzido na amostra devido à alta densidade de discordâncias. Esses defeitos são formados devido à deformação severa aplicada nas amostras durante o processamento por HPT.

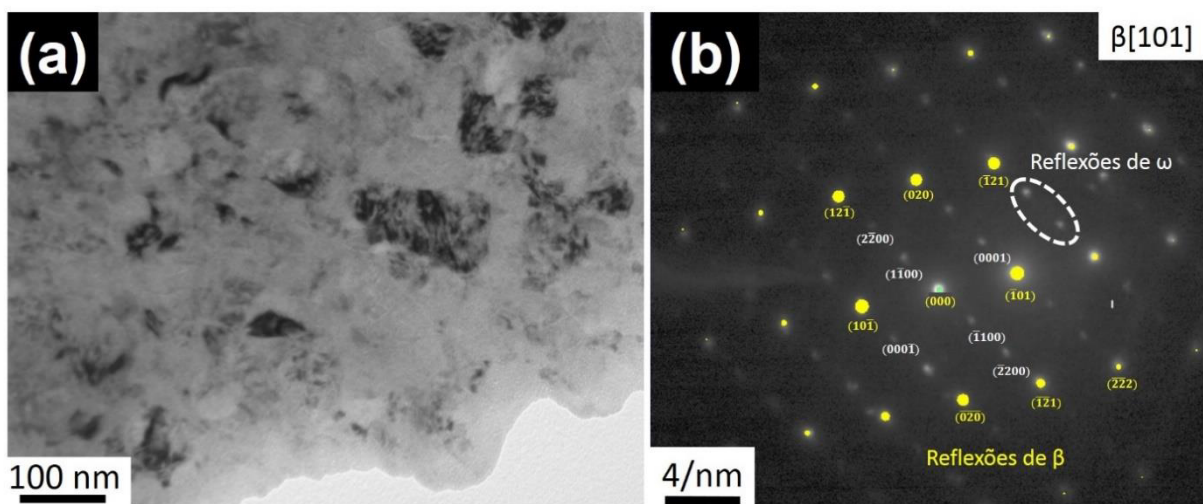


Figura 5.27 - (a) Imagem de campo claro (*Bright Field (BF) image*) por MET da amostra D700\_3n5 e (b) respectiva nanodifração com indexação das fases  $\beta$  e  $\omega$  no eixo de zona  $[101]_{\beta}$  e relação de fases  $\langle 110 \rangle_{\beta} // \langle 1\bar{1}20 \rangle_{\omega}$ .

Nas Figuras 5.28 e 5.29 são apresentadas imagens de MET da amostra D700\_3n5 obtidas por meio do software de análise cristalográfica ASTAR. Na primeira figura é apresentado um mapa de orientação (Figura 5.28 (b)), a partir do qual é possível observar a ausência de textura na região analisada da amostra processada por deformação plástica severa. Na Figura 5.28 (c) é apresentada uma imagem de confiabilidade (*reliability*), que corresponde a um mapa quantitativo associado ao grau de confiança de escolha da melhor orientação específica para cada padrão experimental individual obtido na varredura da amostra [141]. É obtido por meio de uma relação entre os dois melhores possíveis índices. Um valor médio de 86 foi obtido para essa amostra, indicando uma boa concordância nos resultados. O índice de confiabilidade diminui quando mais de uma solução é possível para o padrão de difração analisado. O índice obtido permite revelar de forma clara os contornos de grão, subgrão e de fase nos mapas de confiabilidade obtidos [141]. Na Figura 5.28 (c) é possível observar os contornos de subgrão formados pela deformação plástica severa, sendo possível mensurar o tamanho dos mesmos. Para a presente amostra o tamanho de grão médio mensurado foi de  $72 \pm 10$  nm, caracterizando um elevado refino microestrutural para as amostras processadas por HPT para a condição de maior deformação. O mecanismo desse refino acentuado durante o processamento por HPT, conforme é relatado na literatura [19, 100], é originado a partir de uma sequência de acúmulo de discordâncias, seguido da formação de contornos de subgrão, aumento do ângulo de desorientação e absorção de discordâncias nos contornos de alto ângulo.

Ainda utilizando o sistema ASTAR, a Figura 5.29 apresenta o mapeamento de fases obtido para a mesma amostra e varredura apresentada na Figura 5.28. São indicados dez pontos no mapeamento para ilustrar os padrões de difração obtidos na varredura, bem como as indexações fornecidas pelo software. Três fases foram utilizadas para a indexação,  $\beta$ ,  $\alpha''$  e  $\alpha$ , não sendo considerada a presença da fase  $\omega$ . Essa escolha se deu em função do melhor índice de confiabilidade para esse arranjo. Deve-se ressaltar que os precipitados da fase  $\omega_{\text{ath}}$  são da ordem 2 a 6 nm [1, 53], não sendo portanto identificados pelo ASTAR, uma vez que o limite de detecção do microscópio é de até 20 nm

em função do tamanho do feixe. Dessa forma, deve-se considerar, similarmente ao empregado no refinamento por Rietveld, que a fração de fase  $\beta$  indexada pelo ASTAR incorpora também a fase  $\omega$ .

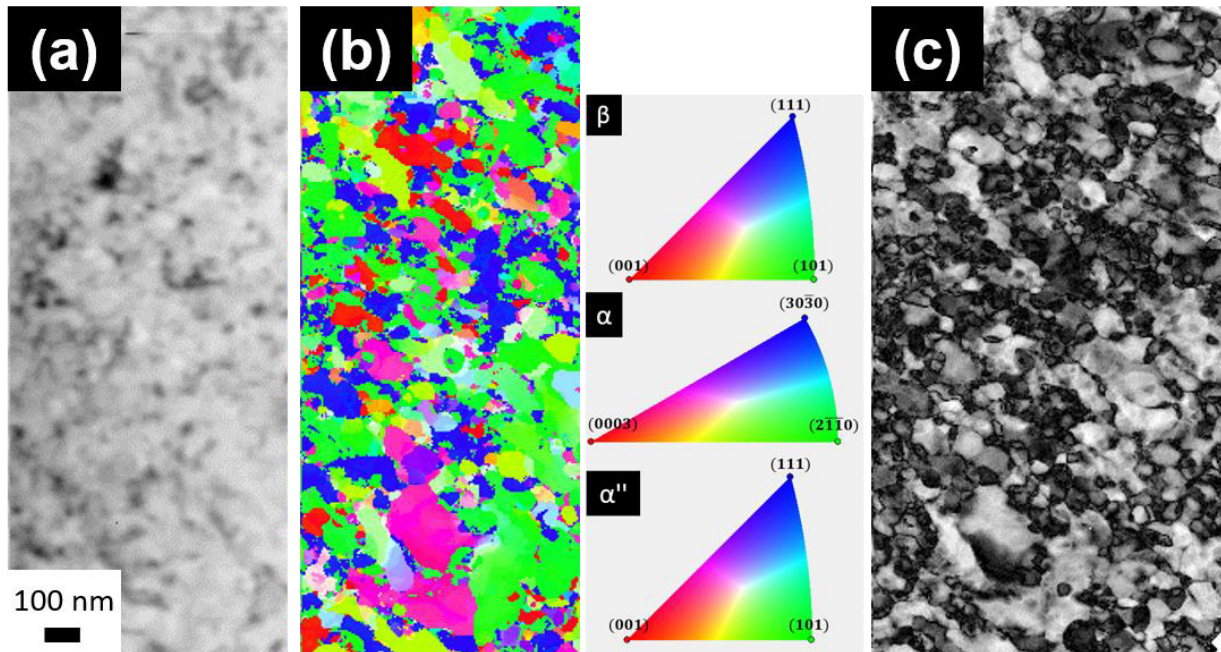


Figura 5.28 - Imagens de MET obtidas por ASTAR da amostra D700\_3n5: (a) Imagem virtual de campo claro (*Virtual Bright Field* (VBF)) e o respectivo (b) mapa de orientação e (c) índice de confiabilidade (*reliability*) com valores próximos de 86.

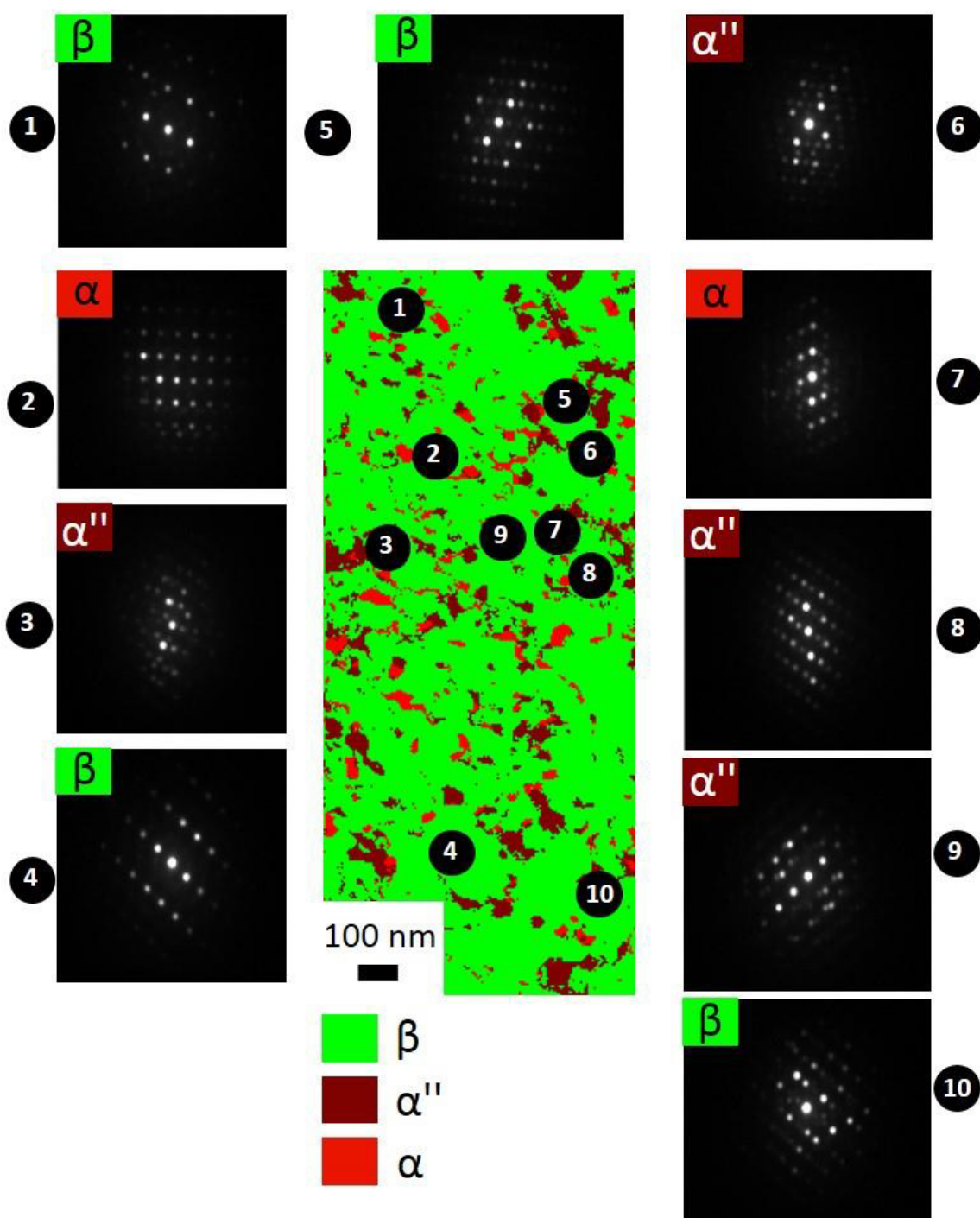


Figura 5.29 - Mapeamento de fases obtido por MET/ASTAR da amostra D700\_3n5 para as fases  $\beta$ ,  $\alpha''$  e  $\alpha$ . Dez pontos foram selecionados para ilustrar os padrões de difração obtidos, bem como a indexação definida pelo software ASTAR.

As frações obtidas para cada fase foram:  $\beta$  ( $\beta + \omega$ ) - 83%,  $\alpha''$  - 11% e  $\alpha$  - 6%. A presença de  $\alpha$ , assim como a maior e menor, respectivamente, fração de  $\beta$  e  $\alpha''$  é atribuída novamente a preparação da amostra por PIPS que favorece a decomposição de  $\alpha''$  em  $\beta + \alpha$ . Entretanto, os valores observados não estão em boa concordância com aqueles obtidos por Rietveld para a mesma amostra:  $\beta$  - 51,4% e  $\alpha''$  - 48,6%. Observando com mais atenção os padrões de difração apresentados na Figura 5.29 podemos notar que alguns deles apresentam padrões extras, semelhantes aqueles observados na Figura 5.27 relativos à fase  $\omega$ . Quando da presença de mais de um padrão de difração, para um determinado ponto analisado, apenas um deles será indexado, sendo o outro de menor intensidade desconsiderado, resultando assim em uma quantificação não exata da fração de fases na área varrida. Esse fenômeno, juntamente com o fato de que os padrões de difração para as fases do Ti serem bastante similares, acaba por dificultar o processo de indexação automático do software. O refinamento por Rietveld apresenta resultados para fração de fases com maior confiabilidade, e, portanto, análises por mapeamento de fases por TEM não serão realizados para as amostras com maiores teores de oxigênio.

### 5.2.1.2 Análise térmica

Os resultados obtidos por análise térmica aqui apresentados, bem como aqueles referentes às amostras posteriores, seção 6.2.2.2 e 6.2.3.2, são discutidos com base nos trabalhos de Bönisch, et al. [26, 59] com ligas de Ti-Nb. Nesses trabalhos, análises térmicas foram realizadas com *design* experimental similar ao da presente tese e curvas de DSC semelhantes foram obtidas, as quais tiveram as transformações de fases dos seus picos identificadas com base em resultados de DRX *in situ* para diferentes temperaturas.

A Figura 5.30 apresenta os resultados obtidos por DSC para as amostras D700. À esquerda são apresentadas as curvas de aquecimento, e a direita as de resfriamento. As curvas contínuas representam o primeiro aquecimento/resfriamento, ao passo que as curvas tracejadas representam o aquecimento/resfriamento subsequente. Três amostras foram selecionadas para o estudo das propriedades térmicas da presente liga. Visando a comparação das



diferentes condições de processamento, selecionou-se uma amostra anterior ao processo de HPT, D700\_As-forged, e duas amostras sujeitas a um menor e um maior nível de DPS, respectivamente, D700\_1,5n3 e D700\_3n3.

A amostra *as-forged* apresentou, tanto no primeiro como no segundo aquecimento, picos de pouca intensidade. Em uma larga faixa de temperatura, entre 350 e 450 °C observou-se um pico endotérmico que possivelmente corresponde decomposição da fase  $\alpha''$  em  $\alpha + \beta$ . Sabe-se pela literatura que a fase martensítica  $\alpha''$  é instável termicamente e tende a se decompor difusivamente nesses dois componentes [59, 120]. Com a continuidade de aquecimento, a fase  $\alpha$  formada anteriormente tende a se transformar em  $\beta$  quando acima da temperatura  $\beta_{transus}$ , a qual é reportada na literatura como sendo próxima de 740 °C [142-144]. Durante o resfriamento não foi possível observar com boa resolução a presença dos picos de transformação, entretanto supõe-se que tenha ocorrido a formação de  $\alpha''$  a partir de  $\beta$ , como seria natural de se esperar para essa liga. Entretanto, uma vez que os picos observados no segundo aquecimento apresentam menor intensidade, supõe-se que a fração de  $\alpha''$  presente ao final do primeiro resfriamento é menor do que aquela encontrada anteriormente à ciclagem térmica (68,3% - Tabela 5.5). No segundo aquecimento/resfriamento o comportamento observado da amostra é semelhante ao ciclo anterior, mas com menor intensidade. É importante apontar que durante o primeiro ciclo de aquecimento pode vir a ocorrer oxidação na superfície da amostra termicamente ciclada, apesar da análise térmica ser conduzida em atmosfera inerte (Ar). Isso se deve à grande reatividade das ligas de Ti com oxigênio em altas temperaturas. A ocorrência de tal oxidação, mesmo que pequena, pode acarretar em uma atenuação dos picos térmicos observados. Visto que o segundo ciclo de aquecimento apresentou menor intensidade para todas as amostras investigadas da presente tese, a presença de oxidação deve ser também considerada para todas as análises térmicas apresentadas e discutidas na sequência.

A amostra D700\_1,5n3 apresentou picos mais intensos que o da amostra anterior. Inicialmente, durante aquecimento, picos endotérmicos, razoavelmente estreitos, são observados na faixa entre 150 e 300 °C. Essa transformação

provavelmente corresponde a transformação martensítica reversa  $\alpha'' \rightarrow \beta_0$ . A fase  $\beta_0$  corresponde a uma fase com mesma simetria de  $\beta$  porém com menor estabilidade, estando na fronteira de estabilidade de  $\beta / \alpha''$ . Essa transformação pode ter sido facilitada, devido a deformação imposta na amostra pelo processamento via HPT. Entretanto, tal reação não foi observada para a amostra D700\_3n3, sugerindo que outros efeitos devem influenciar em sua ocorrência. Com a continuidade do aquecimento, assim como observado para a amostra *as-forged*, ocorre novamente a formação de um pico endotérmico possivelmente associado a decomposição de  $\alpha''$  em  $\alpha + \beta$ . O pico dessa transformação não apresenta grande definição, sendo isso provavelmente atribuído a menor fração de  $\alpha''$  presente na amostra para essa temperatura, uma vez que parte da mesma já havia se transformado previamente em  $\beta_0$  em menores temperaturas. Esse pico associado a transformação de  $\alpha''$  em  $\alpha + \beta$  é melhor visualizado no segundo aquecimento, o qual não apresenta os picos em menores temperaturas associados a transformação de  $\alpha''$ . Acima da temperatura  $\omega_{transus}$ , usualmente reportado na literatura como 485 °C [26], observa-se um pico endotérmico. Este pico provavelmente está relacionado com a decomposição da fase  $\omega$ , a qual acima dessa temperatura se torna instável. Essa transformação indica que a deformação por HPT induz a formação de  $\omega$  em suas amostras, uma vez que esse pico foi também observado para a amostra D700\_3n3, a qual foi deformada por HPT, e não foi visualizada nas curvas de aquecimento da amostra *as-forged*, a qual não foi submetida a DPS. A transformação ocorre numa faixa relativamente larga e pode ser descrita como  $\omega_{iso} \rightarrow \beta_0$ . Uma vez que  $\beta_0$  não apresenta grande estabilidade térmica, a mesma tende a se transformar em  $\alpha$  logo na sequência. Essa transformação pode ser verificada pelo pico endotérmico próximo de 650 °C. Com um posterior aquecimento acima de  $\beta_{transus}$  é de se esperar que toda a fase  $\alpha$  formada se converta em  $\beta$ . Durante resfriamento subsequente observa-se um comportamento diferente da amostra *as-forged*. Por volta de 300 °C, um pico exotérmico é observável, indicando a formação de  $\omega_{ath}$ . Entretanto, essa quantidade parece ser inferior ao observado antes da ciclagem térmica do material, visto que nenhum pico na faixa de

$\omega_{transus}$  é observável. No segundo aquecimento, apenas é possível observar transformações semelhantes às aquelas descritas para a amostra *as-forged*.

A amostra D700\_3n3 apresenta no primeiro aquecimento um comportamento similar ao da amostra anterior, D700\_1,5n3. A grande diferença está na ausência dos picos estreitos entre 150 e 300 °C, resultando assim em um pico de desestabilização da fase  $\alpha''$  mais acentuado na faixa de 400 °C. Outra diferença marcante é a ausência de um pico exotérmico no gráfico da direita, indicando a possível não formação de fase  $\omega$  durante o processo de resfriamento da amostra.

Por meio de análise por DSC foi possível concluir que a fase  $\omega$  foi formada durante o processo de deformação plástica severa, e que esta fase apresenta uma instabilidade térmica acima de 500 °C. Da mesma forma, é possível observar que acima da temperatura de 400 °C a fase  $\alpha''$  tende a se tornar instável termicamente e se decompõe em  $\alpha + \beta$ . Isso abre espaço para possíveis tratamentos térmicos de envelhecimento, os quais podem produzir microestruturas com baixo módulo de elasticidade e ainda manter uma elevada resistência mecânica.

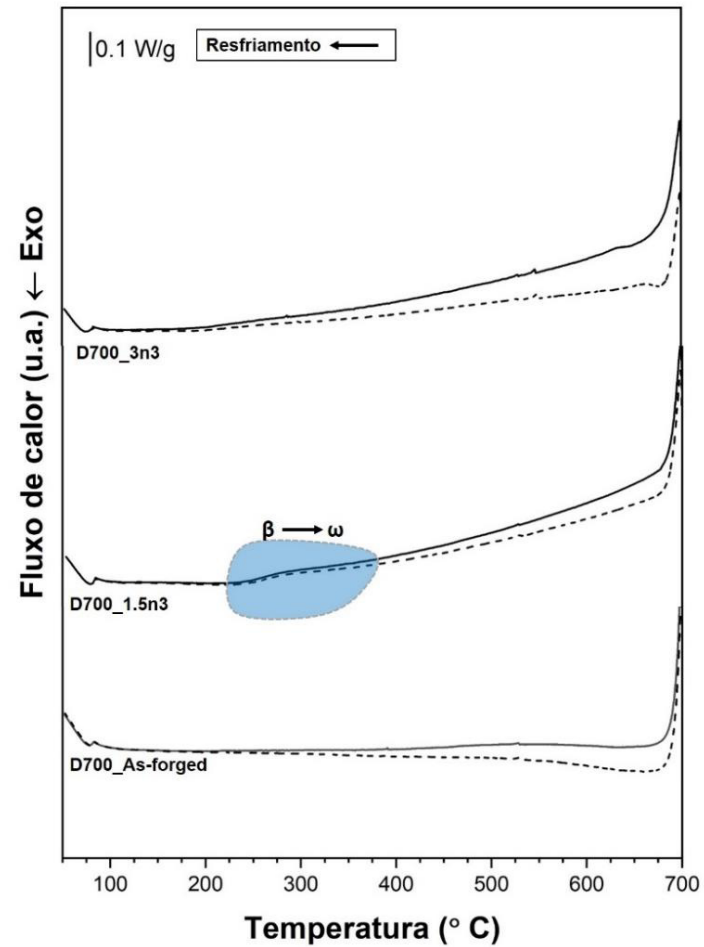
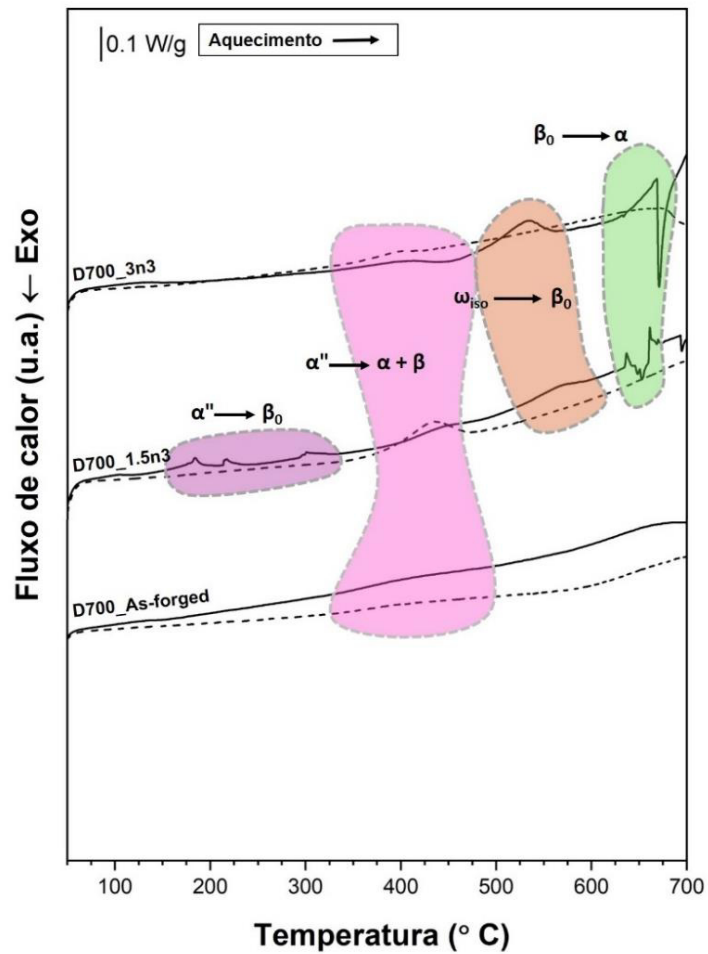


Figura 5.30 - Curvas de calorimetria diferencial de varredura para as amostras D700. As curvas de aquecimento e resfriamento são apresentadas, respectivamente, nos gráficos da esquerda e da direita. A linha contínua representa o primeiro ciclo térmico, ao passo que a curva tracejada corresponde ao segundo ciclo térmico.

### 5.2.1.3 Propriedades mecânicas

A microdureza Vickers média das amostras D700\_*As-cast* e D700\_*As-forged* foi, respectivamente,  $159 \pm 10$  HV e  $141 \pm 4$  HV. Apesar de possuir um menor tamanho de grão médio, a amostra *as-forged* apresentou menor dureza que a amostra *as-cast*. Isso pode ser atribuído a diferença na fração de fases das duas amostras. A amostra forjada apresenta 68,3% de  $\alpha''$ , 14,4% a mais que a amostra *as-cast*. A fase  $\alpha''$  não apresenta solubilidade sólida tão elevada quanto a fase  $\beta$ , apresentando assim uma solução sólida reduzida quando comparada com a fase CCC. Isso acarreta um menor endurecimento por solução sólida, o que gera uma menor dureza para a fase martensítica. Dessa forma, é de se esperar que a amostra *as-forged* apresente um valor reduzido de sua dureza.

A Figura 5.31 apresenta os mapas de microdureza das amostras D700 obtidas por deformação plástica severa, sendo possível visualizar a evolução da microdureza de acordo com a deformação plástica. As primeiras amostras apresentaram durezas em torno de 160 HV, representando um ligeiro aumento em relação à amostra *as-forged*. Para as amostras com maiores deformações, as durezas ficaram em torno de 260 HV. Esse aumento pode ser atribuído a três fatores principais: (i) Pela transformação de  $\alpha''$  em  $\beta$ , a qual, conforme discutido anteriormente, corresponde a uma fase de maior dureza. Esse fator tem maior influência para as primeiras rotações do punção, uma vez que na sequência a fração de  $\beta$  formada é pequena; (ii) A precipitação de  $\omega$  induzida por tensão, a qual corresponde a uma fase bastante dura, e que mesmo em pequenas quantidades pode elevar consideravelmente a dureza do material. A fase  $\omega$ , conforme discutida anteriormente, foi observada por DRX (Figuras 5.14, 5.19 e 5.20), utilizando tanto o ânodo de Cu-K $\alpha$  como o ânodo de Mo-K $\alpha$ , por MET (Figura 5.27), bem como também por meio dos picos endotérmicos nas análises por DSC (Figura 5.30), corroborando a hipótese de sua formação durante a DPS; (iii) Pelos diversos defeitos surgidos na amostra durante a deformação plástica severa. Nesse caso, quanto maior a deformação plástica, ou seja, quanto maior o número de voltas do punção, maior será a quantidade de defeitos criados, e portanto maior será a dureza do material. Espera-se que o número de defeitos

criados alcance um valor de saturação para uma determinada quantidade de rotações do punção, resultando assim em uma estabilização das propriedades mecânicas observadas. Entretanto, pela Figura 5.31 observa-se que esse valor ainda não foi atingido, e, portanto, uma maior quantidade de rotações do punção deve gerar um maior aumento na dureza das amostras processadas.

É possível observar que a dureza não é homogênea por toda a amostra, sendo maior na periferia e menor no centro. Isso vai de acordo com a literatura [19] e com a equação 4.6, que apontam que a deformação via HPT é menor na região central do que na periferia do disco processado, resultando assim em uma quantidade menor de defeitos criados no centro, e por consequência em uma dureza menor.

Relacionando as micrografias da Figura 5.21 com os mapas de dureza da amostra D700\_3n3 e D700\_3n5 (Figura 5.31), podemos concluir que as regiões que apresentam microestrutura do tipo mármore possuem microdureza Vickers entre 240 e 280 HV. Essa microestrutura apresenta uma dureza mais elevada que a observada nas amostras *as-cast* e *as-forged*, uma vez que se encontra bastante deformada devido ao severo cisalhamento imposto pelo punção durante o processamento por HPT.

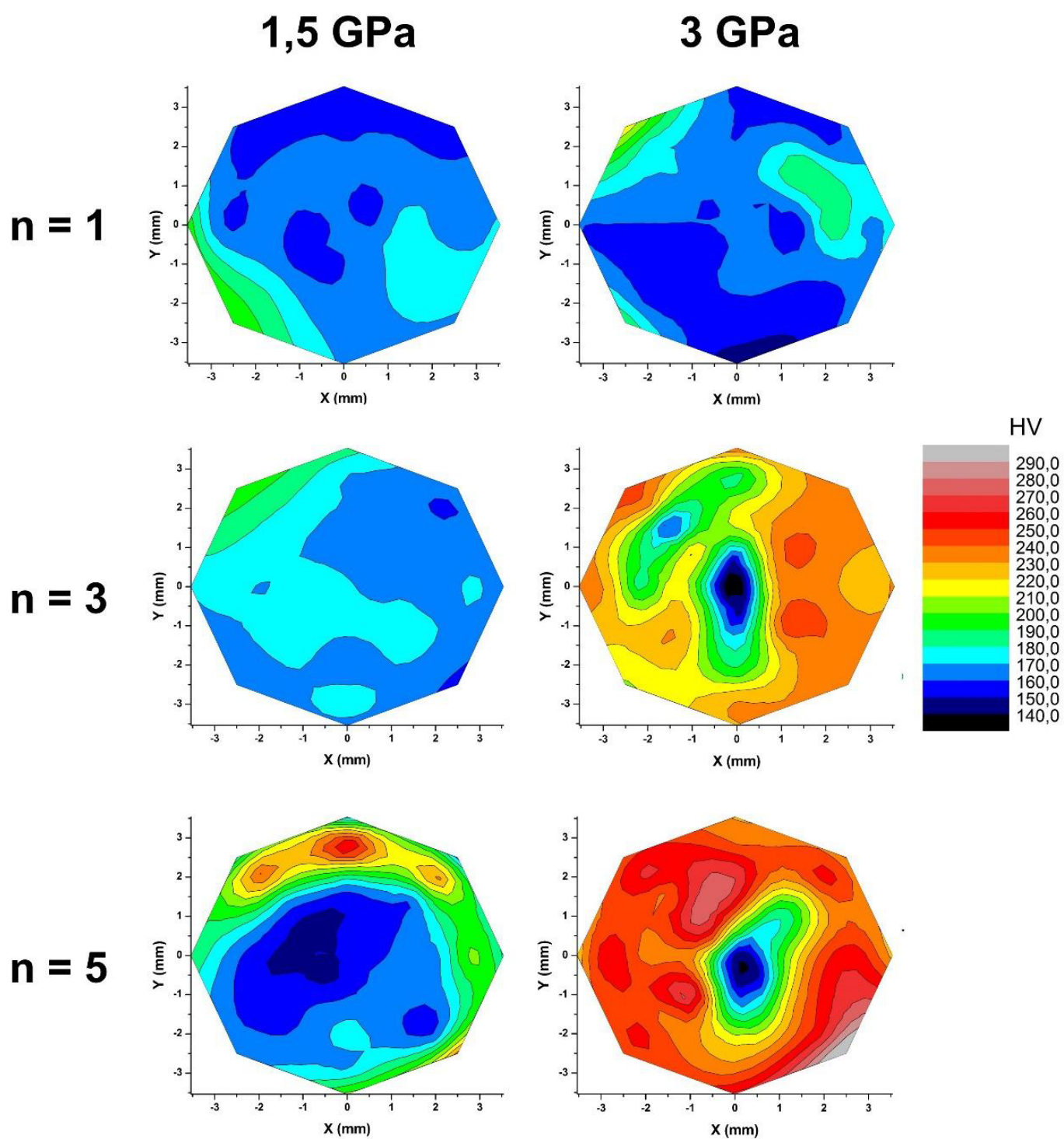


Figura 5.31 - Mapeamento da microdureza Vickers para as amostras D700 deformadas por HPT.

### 5.2.1.4 Módulo de elasticidade

Os valores do módulo de elasticidade das amostras D700, obtidas tanto pela técnica de excitação por impulso como por meio de nanoindentação, estão apresentadas na Tabela 5.6. Para as amostras submetidas a DPS não foi possível a obtenção dos módulos de elasticidade. Para ambos os métodos empregados na obtenção dessa propriedade física, a geometria da amostra deformada por HPT não se apresentou adequada de acordo com as especificações de medição. Para a técnica de excitação por impulso a amostra não apresentou área suficiente para a devida emissão de ondas sonoras, as quais são registradas, quantificadas e por meio de cálculos fornecem o módulo de elasticidade. Já para a técnica de nanoindentação, as amostras necessitavam estar polidas, com superfícies paralelamente planas. A deformação por HPT produz uma redução na espessura útil da amostra, bem como resulta em superfícies não perfeitamente paralelas devido a elevada deformação plástica imposta. Além desses métodos, tentou-se também empregar o método de obtenção do módulo de elasticidade por ultrassom; entretanto, as amostras, mesmo sem deformação por DPS, não apresentaram espessura suficiente para a leitura adequada das ondas mecânicas transversais transmitidas através da amostra.

Tabela 5.6 - Módulos de elasticidade para as amostras D700.

| <b>Amostras</b>         | <b>Excitação por impulso (GPa)</b> | <b>Nanoindentação (GPa)</b> |
|-------------------------|------------------------------------|-----------------------------|
| <b><i>As-cast</i></b>   | 59 ± 2                             | -                           |
| <b><i>As-forged</i></b> | 65 ± 4                             | 69 ± 3                      |

Analisando os dados da Tabela 5.6, nota-se, para a amostra *as-forged*, que existe uma concordância de valores para os módulos obtidos pelos dois métodos utilizados. A amostra *as-cast* apresentou menor módulo de elasticidade comparado com a amostra *as-forged*, o que está diretamente relacionado com a diferença na fração de fases das duas amostras. Para ligas multifásicas, o módulo de elasticidade é determinado pelo módulo das fases individuais e pelas suas frações volumétricas [145]. A amostra *as-cast* possui maior fração de fase



$\beta$ , 46,1% contra 31,7% da amostra *as-forged*. A fase  $\beta$  é conhecida por ser a fase de menor módulo de elasticidade em ligas de Ti, dessa forma quanto maior sua fração menor tende a ser o módulo medido da liga.

Para as amostras processadas por HPT, conforme explicitado anteriormente, não foi possível obter o valor de seus respectivos módulos de elasticidade. Entretanto, baseado na literatura, é de se esperar que os módulos de elasticidade diminuam ligeiramente com a deformação plástica severa [69, 146]. Essas diminuições dos módulos provêm da deformação elástica adicional fornecida pelas discordâncias que se “curvam/inclinam” para fora de seus planos de deslizamento. Com o aumento do número de rotações do punção, e conseqüentemente aumento da densidade de discordâncias, ocorre um aumento nessa energia elástica adicional e dessa forma uma diminuição do módulo. Por certo, essa energia elástica adicional é saturada para um valor limite de densidade de discordâncias, a qual deve ser atingida para poucas voltas do punção.

Dessa forma, um baixo módulo de elasticidade deve ser observado nas amostras processadas por HPT, combinado com uma alta densidade de discordâncias, e conseqüentemente uma elevada resistência mecânica. O módulo tende a ser reduzido ainda mais para amostras processadas por HPT se a fração de fase  $\beta$  for aumentada posteriormente. Conforme visto na parte 1 da presente tese, o aumento da fração de fase  $\beta$  foi obtido após tratamento térmico de envelhecimento, onde ocorreu a desestabilização da fase  $\alpha$ ". Baseado nisso, surge a prerrogativa para a parte 3 do presente trabalho, onde a amostra com composição D700, anterior e posterior a DPS, foi submetida a um tratamento térmico de envelhecimento para dois tempos distintos. Tal condição foi escolhida uma vez que essa amostra apresenta maior fração de fase  $\alpha$ " comparada com as amostras D2200 e D4600, conforme será mostrado posteriormente. A maior fração de  $\alpha$ " permite uma maior modificação microestrutural, possibilitando assim uma melhor compreensão dos mecanismos operantes durante o envelhecimento de amostras processadas por HPT.

Um fato interessante observado na micrografia da amostra D700\_*As-forged*, submetida ao teste de nanoindentação, foi a formação induzida por

tensão da fase  $\alpha''$ . A formação dessa fase pode ser facilmente observada ao redor da maioria, senão todas, indentações apresentadas na Figura 5.32. Conforme discutido acima, esse é considerado um dos mecanismos iniciais de deformação atuantes no processo de deformação para amostra D700. Tal comportamento, conforme será apresentado nos tópicos posteriores, não foi observado para as amostras D2200 e D4600, indicando que a adição de um maior teor de oxigênio atua como um possível inibidor dessa transformação induzida.

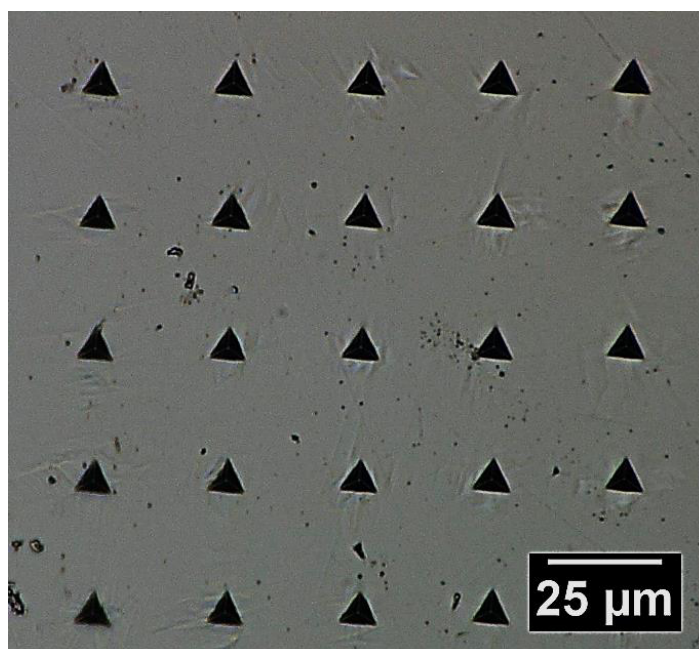


Figura 5.32 - Bloco de nanoindentações na amostra D700. É possível observar a formação de martensita ( $\alpha''$ ) induzida por tensão em regiões adjacentes as indentações.

## 5.2.2 Amostra D2200

### 5.2.2.1 Microestrutura

A Figura 5.33 apresenta os difratogramas de raios X das amostras D2200. Apesar da diferença no formato e na intensidade dos picos, observa-se que tanto as amostras deformadas por HPT, com 1,5 e 3 GPa, quanto as amostras *as-cast* e *as-forged*, apresentaram basicamente a mesma distribuição de picos. Mais especificamente, após HPT o comportamento das amostras foi bastante similar,

ocorrendo um alargamento e uma diminuição na intensidade dos picos. Esse comportamento foi também reportado para as amostras D700. O padrão de difração corresponde em sua grande extensão à fase  $\beta$ , com alguns picos de baixa intensidade correspondentes a fase  $\alpha''$ . Isso indica que comparativamente com a amostra D700, a pequena adição de oxigênio de 1500 ppm gerou uma grande estabilização da fase  $\beta$  nas amostras D2200. A formação da fase  $\alpha''$  tende a ser suprimida quando da adição de oxigênio, favorecendo, dessa forma, a estabilização da fase  $\beta$ . Entretanto, a adição de oxigênio nesse caso não foi suficiente para reter uma microestrutura composta 100% pela fase  $\beta$ . Além disso, não foi observado picos da fase  $\omega$ . Entretanto, conforme já discutido anteriormente, deve-se considerar sua presença nessas amostras, uma vez que os picos dos padrões de  $\beta$  e  $\omega$  apresentam elevada sobreposição, dificultando a identificação de sua presença na amostra. Análises por DSC, microdureza e MET discutidas na sequência confirmam a hipótese da presença dessa fase.

A Figura 5.34 apresenta micrografias de MO da amostra D2200 na condição *as-cast* e *as-forged*. Observa-se que a refusão do lingote para adição de oxigênio gerou uma microestrutura com a presença de dendritas de solidificação, semelhante àquela observada para a amostra T3600 (Figura 5.4 (b) e (c)). Por meio das micrografias de MO não foi possível distinguir as fases presentes, sendo dessa forma necessária a utilização, novamente, do método de refinamento por Rietveld para mensurar a fração de cada fase nas amostras D2200. Tal análise será apresentada posteriormente.

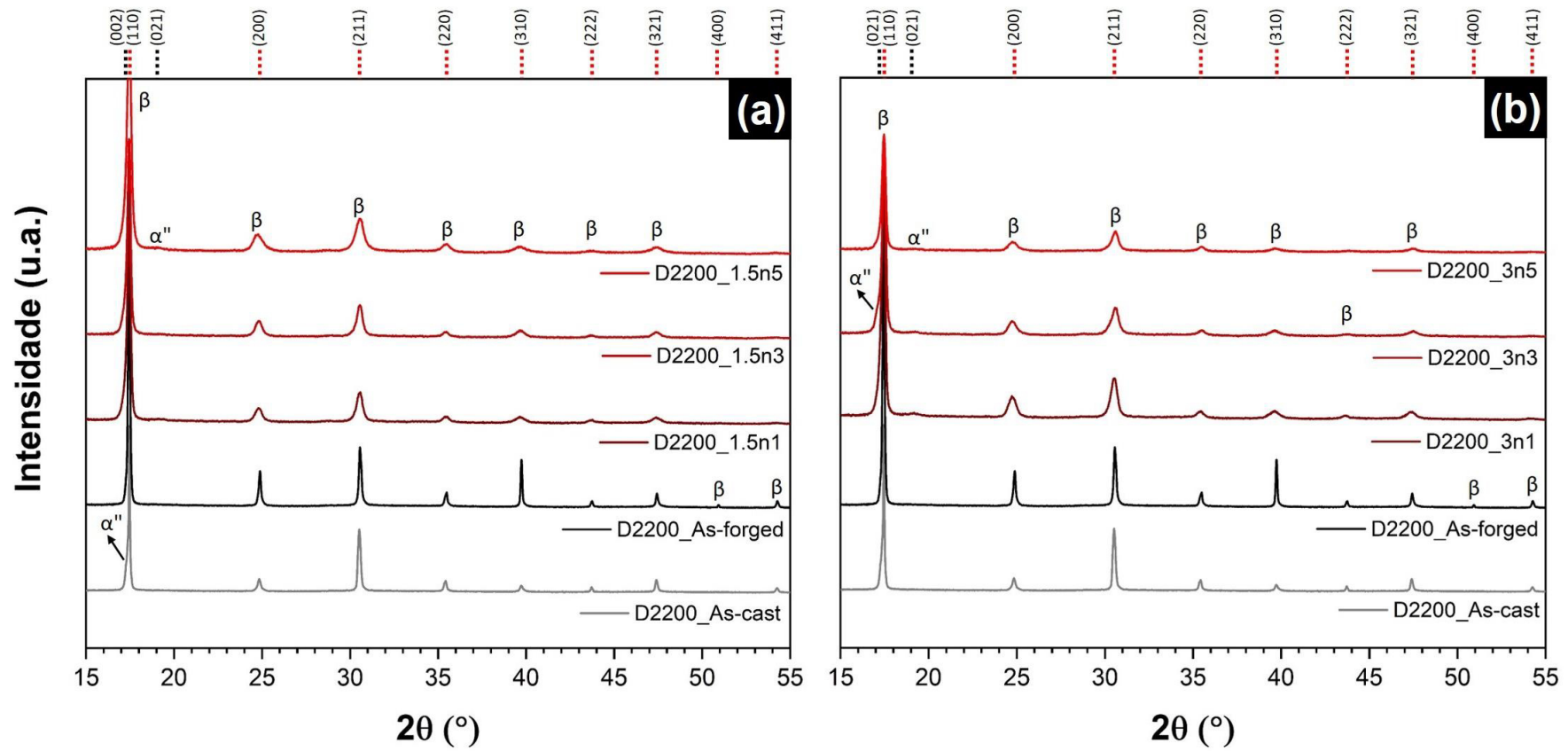


Figura 5.33 - Difratogramas de raios X para as amostras D2200 processadas por HPT com tensão de compressão de (a) 1,5 e (b) 3 GPa

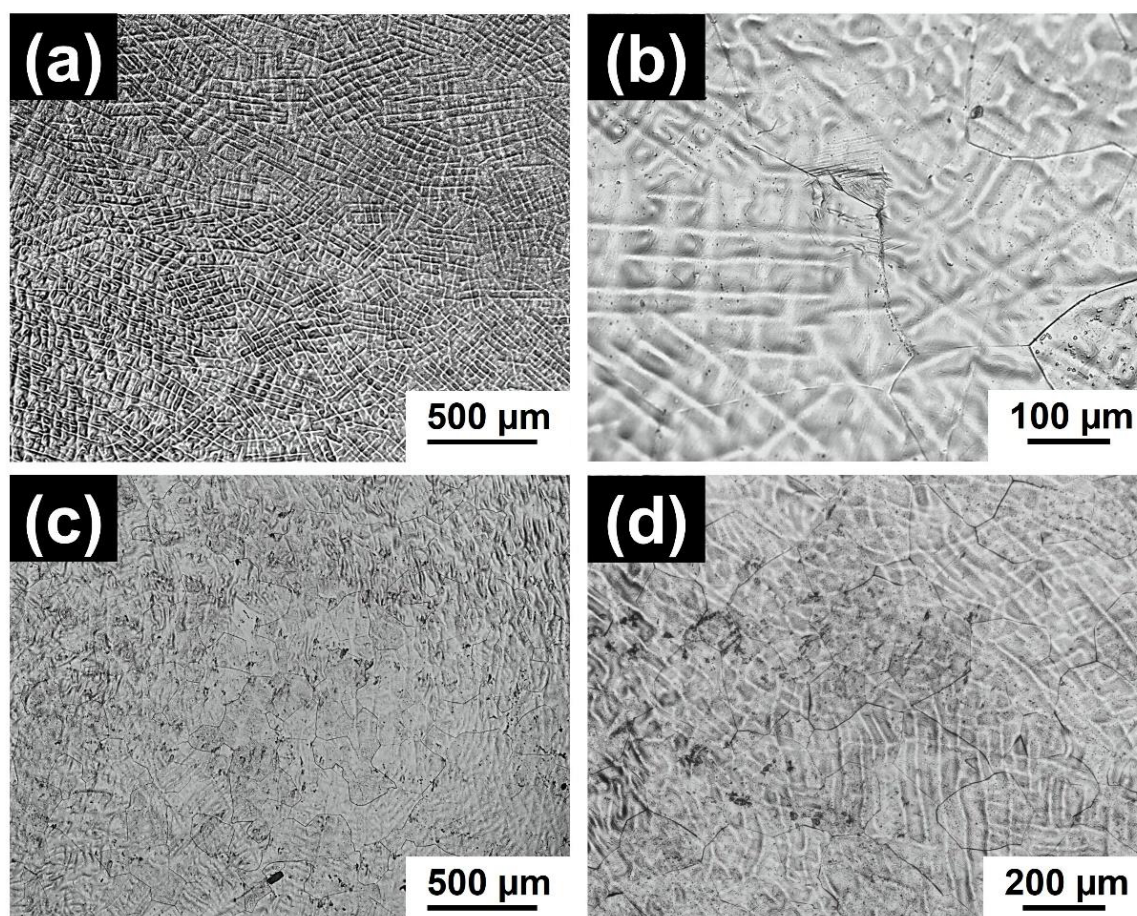


Figura 5.34 - Imagens de microscopia ótica para dois distintos aumentos: (a) e (b) D2200\_As-cast e (c) e (d) D2200\_As-forged.

Com relação aos tamanhos de grão, observou para a amostra *as-cast* uma distribuição não tão homogênea dos tamanhos de grão, apresentando um valor médio de  $451 \pm 198 \mu\text{m}$ . Esse valor pode ser considerado alto, entretanto, quando comparado com amostra *as-cast* com menor teor de oxigênio ( $1275 \pm 458 \mu\text{m}$ ) nota-se que a refusão em molde de Cu resfriado com água propicia um refino considerável nos grãos do material. Comportamento similar foi relatado na primeira parte do trabalho, para as amostras como recebida e refundida. Após o forjamento rotativo a quente e tratamento de solubilização, conforme esperado, o tamanho de grão médio foi reduzido para  $154 \pm 31 \mu\text{m}$ , apresentando uma distribuição mais homogênea. Refino de grão foi também observado para amostra forjada com 700 ppm de oxigênio, no qual se obteve ao final do tratamento de solubilização um tamanho de grão médio de  $249 \pm 12 \mu\text{m}$ . A

diferença nos distintos tamanhos de grão para as duas amostras forjadas é atribuída aos grãos iniciais nas condições *as-cast*, os quais apresentam valores significativamente diferentes, dependendo da presença ou não de refusão em molde Cu. Uma similaridade observada é que o forjamento rotativo propicia uma homogeneização dos tamanhos de grão ao longo do lingote, conforme pode ser notado nos baixos valores observados do desvio padrão. Com relação à microestrutura, após o forjamento, a amostra D2200 manteve as dendritas de solidificação, mas, em virtude das altas temperaturas (1273 K) utilizadas no processamento, uma solubilização das mesmas foi visualizada, não apresentando a mesma clareza/distinção de identificação anteriormente observada na amostra D2200\_*As-cast*.

A micrografia das amostras processadas por HPT são apresentadas na Figura 5.35. Observa-se pelas micrografias que o processamento por deformação plástica severa cisalhou a estrutura dendrítica formada anteriormente. O aspecto microestrutural mais distorcido é observado para as amostras submetidas a maiores deformações plásticas, conforme pode ser observado pelo refino contínuo nas micrografias da Figura 5.35. Entretanto, esse refino não é tão visível quanto aquele observado para a amostra D700. O aspecto típico de mármore foi apenas observado para regiões mais periféricas da amostra, apresentando-se em uma quantidade reduzida comparativamente a amostra D700. Assim como foi reportado para as amostras com menor teor de oxigênio sujeitas a HPT, os tamanhos de grão médio não foram mensurados pelas micrografias de MO, sendo necessária a utilização de microscopia eletrônica para a quantificação dos mesmos. Com relação às fases, observou-se a presença de ripas deformadas de  $\alpha''$  pela amostra, entretanto, a possível quantificação da fração de fases somente foi obtida por meio do refinamento por Rietveld, sendo que os resultados serão apresentados imediatamente na sequência.

Utilizando os difratogramas de raios X apresentados na Figura 5.33 realizou-se o refinamento por Rietveld. A Figura 5.36 apresenta um exemplo de um dos refinamentos por Rietveld realizados para a amostra D2200\_3n1.

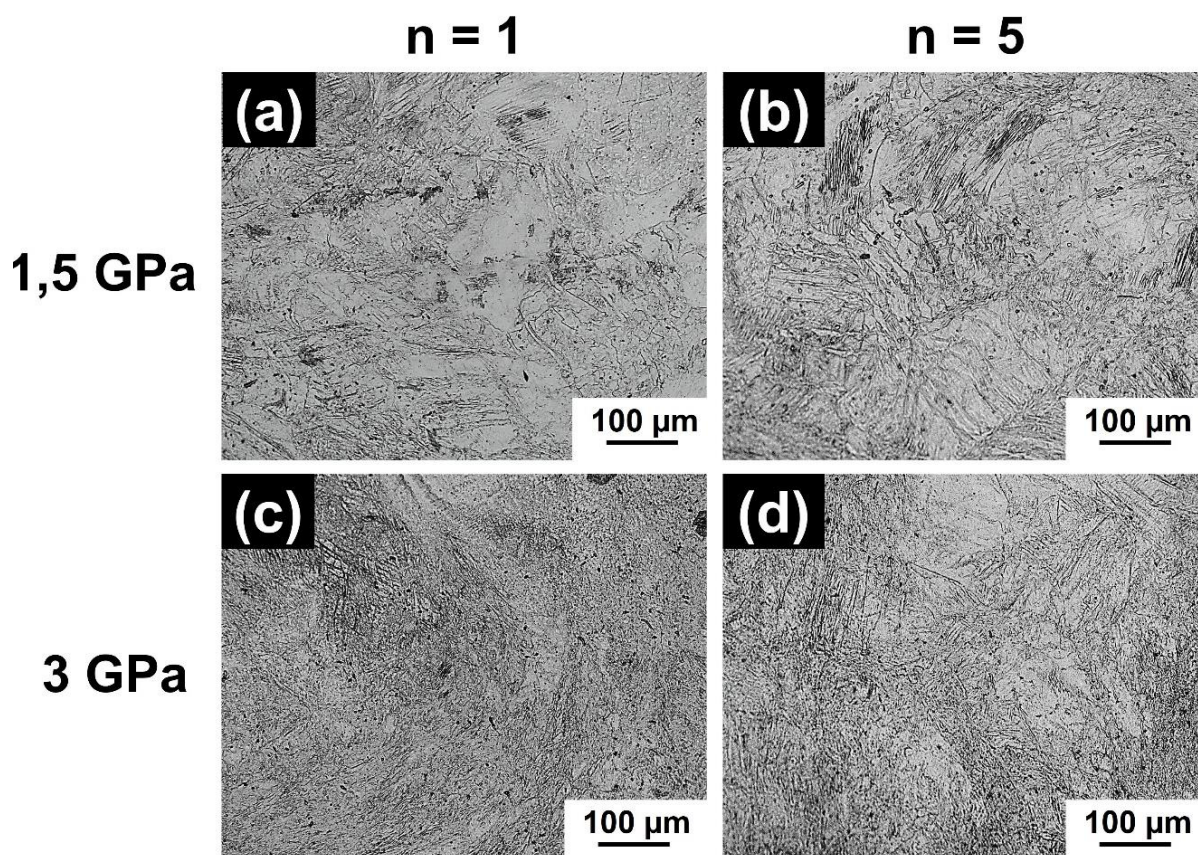


Figura 5.35 - Imagens de MO das amostras D2200 deformadas por HPT: (a) 1,5n1, (b) 1,5n5, (c) 3n1 e (d) 3n5.

A Figura 5.37 apresenta as frações de  $\alpha''$  e  $\beta$  obtidas por refinamento Rietveld das amostras D2200. Novamente, como realizado para as amostras D700, deve-se considerar ambos as fases  $\beta$  e  $\omega$  nos resultados de fração volumétrica indicados como apenas  $\beta$ . Para a amostra *as-cast*, observou-se uma fração de  $\beta$  e  $\alpha''$  de 74,8 e 25,2 % respectivamente. Isso vai de acordo com a análise do difratograma de raios X que mostrou uma diminuição na quantidade e na intensidade dos picos de  $\alpha''$ , conforme discutido anteriormente. O emprego do forjamento rotativo não gerou grandes modificações na fração das fases presentes, ao contrário da amostra D700 onde o forjamento a quente favoreceu a formação da fase  $\alpha''$  em detrimento da fase  $\beta$ . O maior teor de oxigênio na amostra D2200 parece restringir a formação de  $\alpha''$  após o forjamento rotativo e tratamento térmico de solubilização. Vale ressaltar que para a amostra D700, a condição *as-cast* se encontrava em um estado bruto de fusão, produzida,

conforme discutido, com resfriamento lento ao final do processo. Já para as amostras D2200 e D4600 a condição *as-cast* apresenta uma estrutura mais refinada, uma vez que foi produzida em forno a arco refrigerado com Cu. Dessa forma, a estrutura produzida após o forjamento e tratamento térmico de solubilização seguido de têmpera deve ser bastante similar a condição *as-cast*.

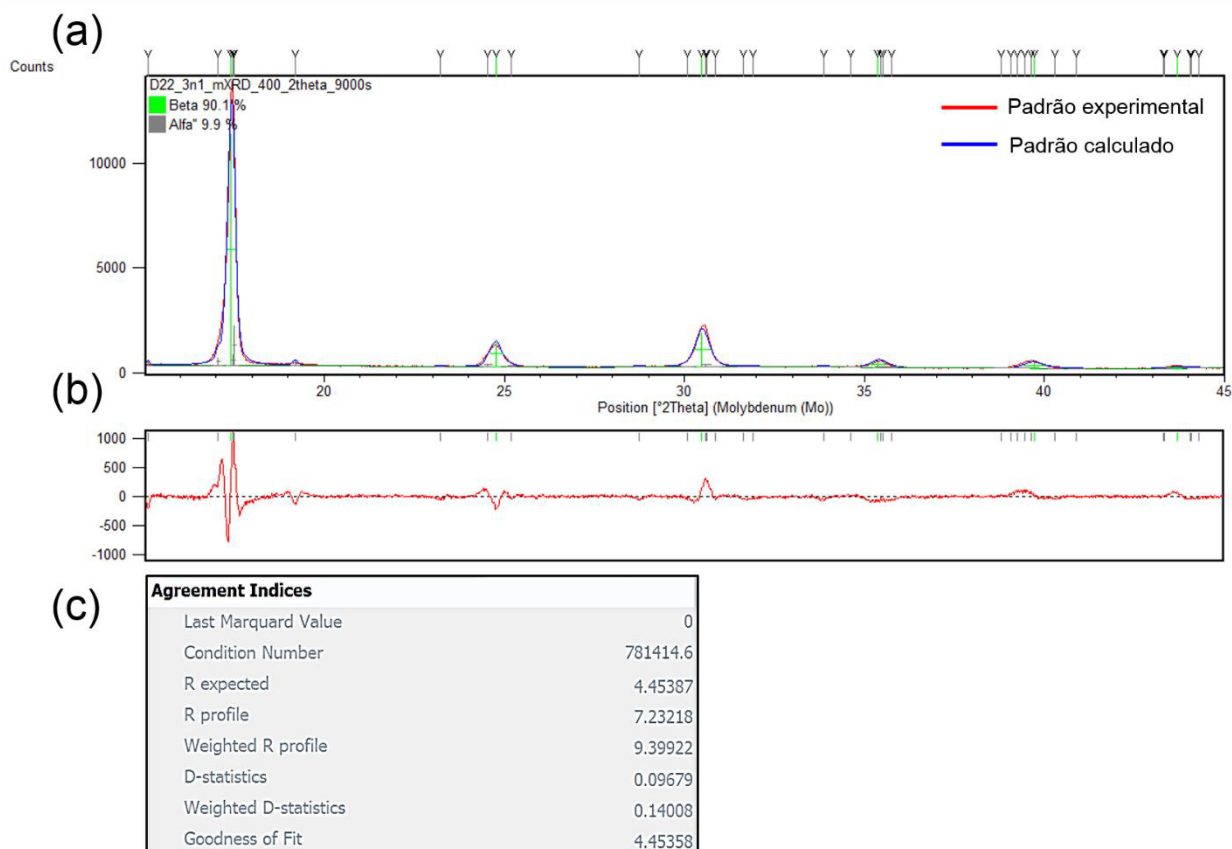


Figura 5.36 – Refinamento pelo método Rietveld da amostra D2200\_3n1. (a) Gráfico com a sobreposição dos difratogramas experimental (vermelho) e calculado por refinamento (azul); (b) gráfico da diferença entre os padrões do item (a); (c) valores dos índices de concordância do refinamento correspondente ao item (a).

Novamente, com o advento da deformação plástica severa por HPT a fração de  $\beta$  é incrementada em detrimento da fase  $\alpha''$ , sugerindo novamente a transformação martensítica reversa ( $\beta \rightarrow \alpha''$ ). Para as amostras deformadas com



tensão de compressão de 1,5 GPa, se observa a formação de um platô na fração de fases, sugerindo novamente que a formação de  $\beta$  a partir de  $\alpha''$  apenas ocorre no início do processo de DPS. Após o primeiro ciclo, a variação nas frações de fase é pequena, indicando que após o início da deformação por HPT outros mecanismos, como deslizamento por linhas de discordâncias, devem prevalecer. Comportamento similar na evolução das frações de fase foi observado para a amostra D700 conforme discutido anteriormente. Valores de frações próximos de 90% para  $\beta$  e 10% para  $\alpha''$  foram encontrados para essas amostras. Já para as amostras D2200\_3 se observa uma ligeira variação nas frações calculadas, sugerindo que, para tensões maiores e maiores voltas do punção, a fase  $\alpha''$  pode ser novamente induzida por tensão a partir da fase  $\beta$ .

A evolução dos parâmetros de rede das amostras D2200 obtidos por refinamento por Rietveld são apresentados na Figura 5.38. Novamente, assim como observado para a amostra D700, não ocorreram mudanças significativas nos parâmetros observados, bem como nos volumes das células unitárias de  $\alpha''$  e  $\beta$ . O valor médio obtido para os parâmetros de rede foram:  $a_{\alpha''} = 3,25 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $b_{\alpha''} = 4,75 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $c_{\alpha''} = 4,64 \pm 0,01 \text{ \AA}$  e  $a_{\beta} = 3,29 \pm 0,01 \text{ \AA}$ . O correspondente parâmetro de rede para cada amostra analisada pode ser observado na Tabela 5.7.

A Figura 5.39 apresenta resultados obtidos por MET para duas amostras D2200, nas condições sem deformação plástica severa (*as-forged*) e de maior deformação por HPT (3n5). Para a primeira condição, Figura 5.39 (a), observa-se uma região de contorno entre dois grãos, podendo ser visualizado ripas da fase martensítica  $\alpha''$  dispostas em uma matriz de fase  $\beta$ . O SAED da respectiva amostra se apresenta no formato pontual, semelhante aquele observado para a amostra D700 na mesma condição, sendo a indexação atribuída ao conjunto  $\beta + \alpha''$ . As indexações dos padrões de difração apresentados na Figura 5.39 podem ser visualizadas no Apêndice A, em Figura A.3.

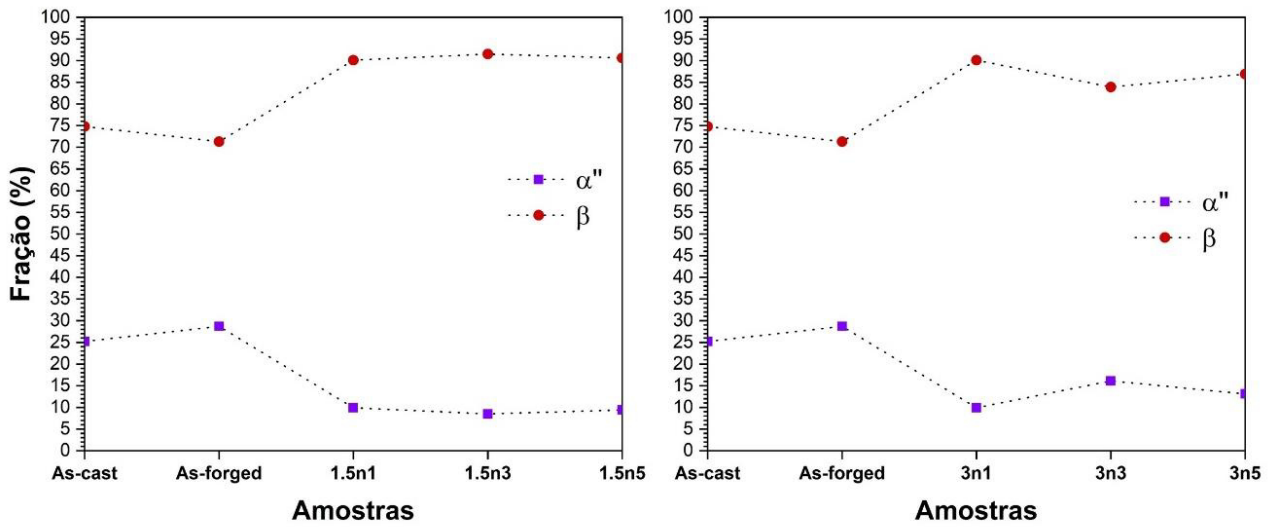


Figura 5.37 - Variação da fração de fases para as amostras D2200. Os gráficos da esquerda e direita representam, respectivamente, as amostras deformadas por HPT com tensão de compressão de 1,5 e 3 GPa. A fração volumétrica indicada por  $\beta$  inclui também a fração volumétrica da fase  $\omega$  estruturalmente similar.

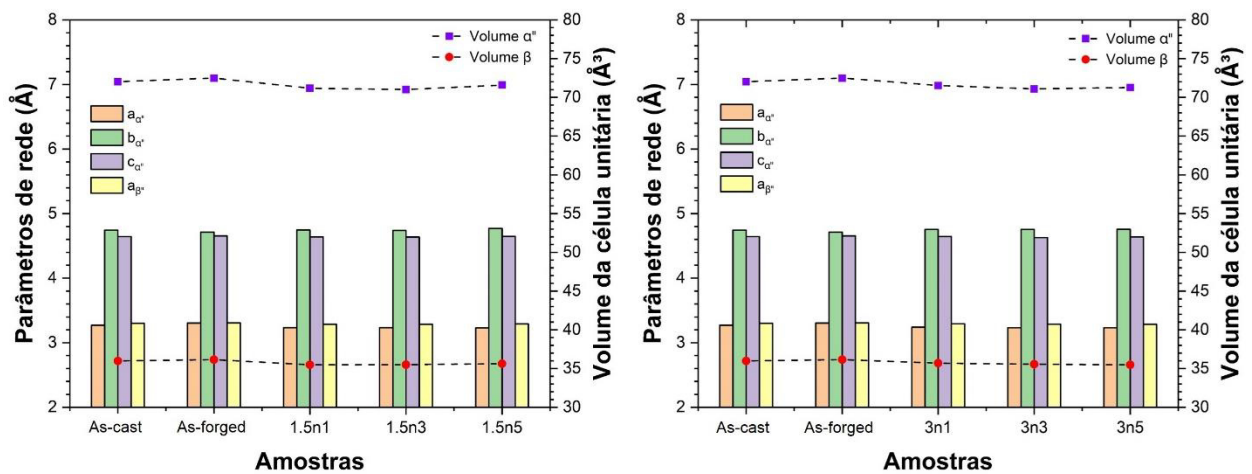


Figura 5.38 - Variação dos parâmetros de rede para as amostras D2200.

Tabela 5.7 - Dados obtidos a partir do refinamento por Rietveld das amostras D2200.

| Amostras         | Parâmetros de rede e fração de fases |                          |             |                 |       |       |                          |             | Índices de concordância |                   |      |         |
|------------------|--------------------------------------|--------------------------|-------------|-----------------|-------|-------|--------------------------|-------------|-------------------------|-------------------|------|---------|
|                  | Fase $\beta$                         |                          |             | Fase $\alpha''$ |       |       |                          |             | Rietveld                |                   |      |         |
|                  | a (Å)                                | Volume (Å <sup>3</sup> ) | Fração (%)  | a (Å)           | b (Å) | c (Å) | Volume (Å <sup>3</sup> ) | Fração (%)  | R <sub>wp</sub>         | R <sub>prof</sub> | GOF  | I* (<8) |
| <b>As-cast</b>   | 3,30                                 | 35,97                    | <b>74,8</b> | 3,27            | 4,74  | 4,64  | 72,02                    | <b>25,2</b> | 7,97                    | 5,7               | 2,16 | 5,28    |
| <b>As-forged</b> | 3,31                                 | 36,15                    | <b>71,3</b> | 3,30            | 4,71  | 4,65  | 72,49                    | <b>28,7</b> | 12,06                   | 8,38              | 6,71 | 9,05    |
| <b>1,5n1</b>     | 3,29                                 | 35,49                    | <b>90,1</b> | 3,23            | 4,75  | 4,64  | 71,17                    | <b>9,9</b>  | 9,86                    | 7,5               | 4,14 | 7,17    |
| <b>1,5n3</b>     | 3,29                                 | 35,50                    | <b>91,5</b> | 3,23            | 4,74  | 4,64  | 71                       | <b>8,5</b>  | 10,02                   | 7,38              | 4,15 | 7,18    |
| <b>1,5n5</b>     | 3,29                                 | 35,62                    | <b>90,6</b> | 3,23            | 4,77  | 4,65  | 71,59                    | <b>9,4</b>  | 8                       | 6,3               | 3,34 | 5,88    |
| <b>3n1</b>       | 3,29                                 | 35,70                    | <b>90,1</b> | 3,24            | 4,75  | 4,64  | 71,53                    | <b>9,9</b>  | 9,39                    | 7,23              | 4,45 | 7,02    |
| <b>3n3</b>       | 3,29                                 | 35,56                    | <b>83,9</b> | 3,23            | 4,75  | 4,63  | 71,10                    | <b>16,1</b> | 9,54                    | 7,32              | 3,65 | 6,84    |
| <b>3n5</b>       | 3,29                                 | 35,49                    | <b>86,9</b> | 3,23            | 4,76  | 4,64  | 71,28                    | <b>13,1</b> | 8,11                    | 6,15              | 1,9  | 5,39    |

Para a condição deformada, Figura 5.39 (b), observa-se um aspecto microestrutural diferente, devido ao grande cisalhamento imposto na amostra. O SAED dessa amostra apresenta-se no formato de anéis de Debye. Entretanto, esses anéis não são tão contínuos quanto aqueles observados na Figura 5.26 (c) e (d), indicando assim um refino de grão menos acentuado comparado com a amostra D700 na mesma condição.

Isso levanta a hipótese de que a adição de oxigênio diminui a susceptibilidade de refinamento por deformação plástica severa, na medida em que atua aumentando a resistência mecânica da liga. Esse aumento na resistência mecânica pela adição de oxigênio, o qual foi abordado na parte 1 da presente tese, bem como será abordado posteriormente nos mapas de microdureza para as amostras com maior oxigênio, limita os mecanismos de refino de grão durante a deformação plástica severa. A mobilidade das discordâncias é restringida, bem como, conseqüentemente, a formação dos contornos de subgrão. Dessa forma, é de se esperar que para amostra D4600 o refinamento microestrutural seja ainda menor.

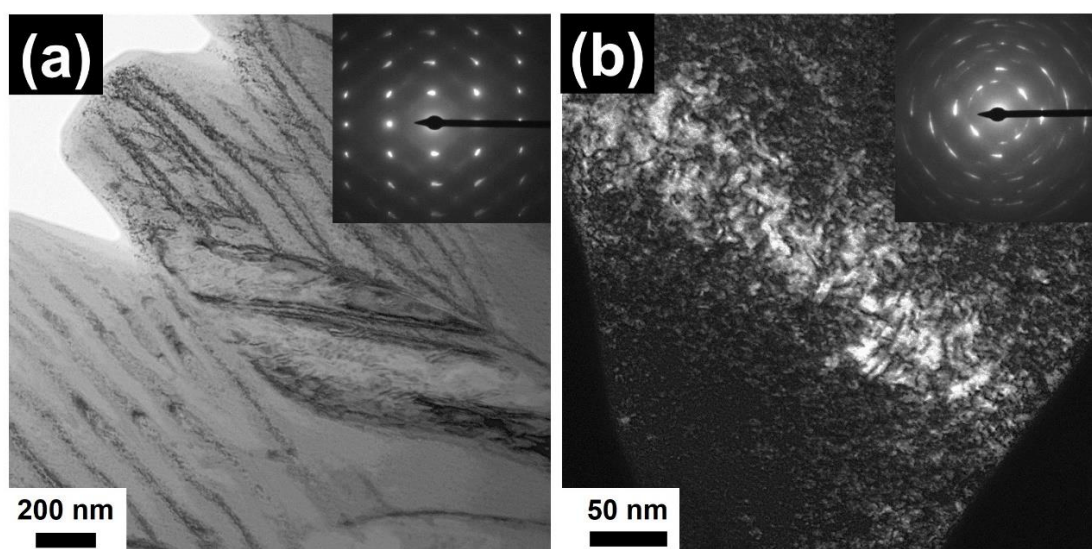


Figura 5.39 - Imagens de MET das amostras D2200: (a) Imagem de campo claro (*Bright Field (BF)*) da amostra *as-forged*; e (b) Imagem de campo escuro (*Dark Field (DF)*) da amostra 3n5. Os respectivos SAED são apresentados no canto superior direito de cada imagem.

### 5.2.2.2 Análise térmica

A Figura 5.40 apresenta as curvas obtidas por DSC para as amostras D2200. À esquerda são apresentadas as curvas de aquecimento, e a direita as curvas de resfriamento. As curvas contínuas representam o primeiro aquecimento/resfriamento, ao passo que as curvas tracejadas correspondem ao segundo aquecimento/resfriamento. As amostras: D2200\_*As-forged*, D2200\_1,5n3 e D2200\_3n3 foram selecionadas para a análise das propriedades térmicas seguindo a mesma lógica apresentada no tópico 6.2.1.2.

A amostra *as-forged*, a qual não foi submetida ao processo de deformação plástica severa, apresentou picos de baixa intensidade. Tanto no primeiro aquecimento, como no segundo, os únicos picos observados são aqueles atribuídos provavelmente a decomposição de  $\alpha''$ . Esta fase tende a se transformar em  $\beta_0$ , para baixas temperaturas, ou em  $\beta + \alpha$  para temperaturas próximas de 400 °C. Acima de 700 °C, tanto  $\alpha$  quanto  $\beta_0$  tendem a se converter em  $\beta$ . Em resfriamento, não é possível visualizar nenhum pico de transformação de fases, mas, é de se esperar que a fase  $\alpha''$  seja formada, resultando em uma microestrutura similar àquela anterior a primeira ciclagem. Pode-se dizer que o comportamento da amostra *as-forged* é bastante semelhante para os dois teores de oxigênio analisados até aqui: 700 e 2200 ppm.

A amostra D2200\_1,5n3, a qual apresenta uma relação de fração volumétrica de fases  $\beta : \alpha''$  igual a 9: 1, também não apresentou reações térmicas muito intensas. Observa-se novamente picos que indicam a decomposição de  $\alpha''$  em duas faixas de temperatura. Após a segunda decomposição de  $\alpha''$ , observa-se um pico endotérmico acima da região de  $\omega_{transus}$ , seguida por pico exotérmico. O primeiro pico está provavelmente associado a solubilização de  $\omega$ , formando  $\beta_0$ . Uma vez que  $\beta_0$  é instável em altas temperaturas, o mesmo se transforma em  $\alpha$  logo na sequência, conforme é indicado pelo pico exotérmico. Apesar de não estar identificado nas curvas da Figura 5.40, acima de 700 °C a fase  $\alpha$  formada se converte totalmente em  $\beta$ , a partir da qual, em resfriamento, precipitará  $\alpha''$ . Uma vez que a fase  $\omega$  foi solubilizada durante aquecimento e não foi formada durante resfriamento, é sensato esperar a não reincidência do pico

acima de 500 °C no segundo aquecimento. A fase  $\omega$  observada no primeiro aquecimento foi formada na amostra durante o processamento por HPT, sendo a mesma induzida por tensão. O pico de solubilização de  $\omega$  foi também observado para a amostra D2200\_3n3, não sendo observado para a amostra *as-forged*, corroborando que sua formação ocorreu devido a intensa deformação plástica aplicada a amostra.

A amostra D2200\_3n3 apresentou picos mais intensos que as amostras anteriores, entretanto, comportamento muito similar ao da amostra 1,5n3. A diferença observada entre as duas amostras está no comportamento durante o primeiro ciclo de aquecimento, onde é possível observar para a amostra 3n5 a presença de dois picos endotérmicos, os quais provavelmente estão associados à decomposição de  $\alpha''$ . Logo após o segundo pico, por volta de 320 °C se observa uma transformação exotérmica que, provavelmente, corresponde a formação de  $\omega_{iso}$  a partir da recém-formada  $\beta_0$ .

Apesar do diferente teor de oxigênio entre as amostras D700 e D2200, o comportamento térmico das duas amostras foi bastante similar, apresentando decomposição de  $\alpha''$  em baixas temperaturas e logo acima de 400 °C. A formação de  $\omega$  foi corroborada pela análise por DSC para as duas composições, bem como sua solubilização foi observada numa faixa de temperatura muito próxima. Isso indica que, apesar de mudar a fração de fases presentes nas amostras, a distinta concentração de oxigênio não gera alterações significativas nas temperaturas de solubilização das fases  $\alpha''$  e  $\omega$ . Dessa forma, possíveis tratamentos térmicos que podem ser observados para uma condição, possivelmente terão resultados similares para outras condições com mais ou menos oxigênio.

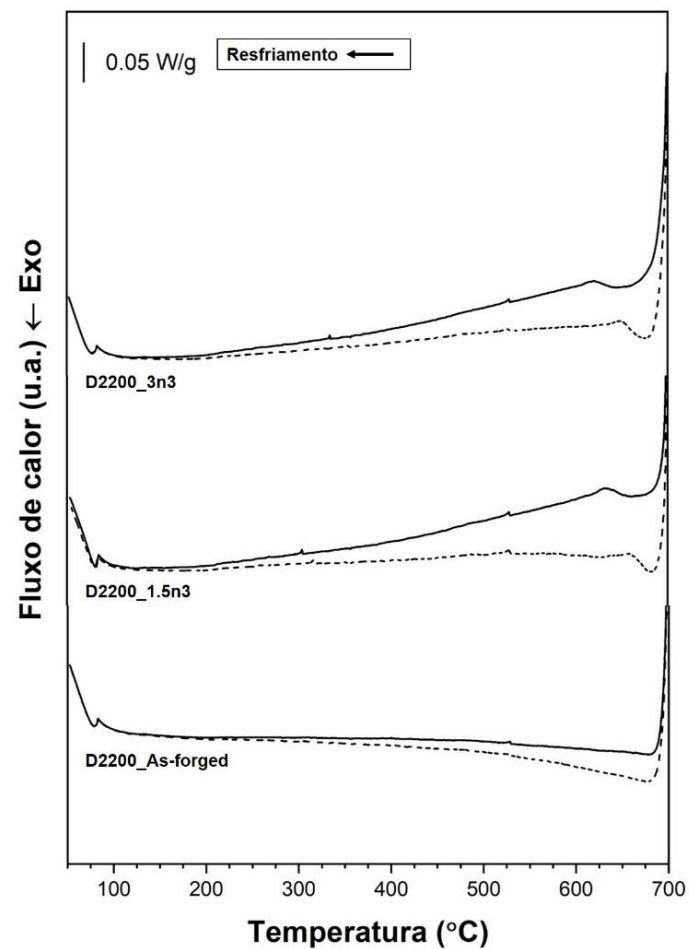
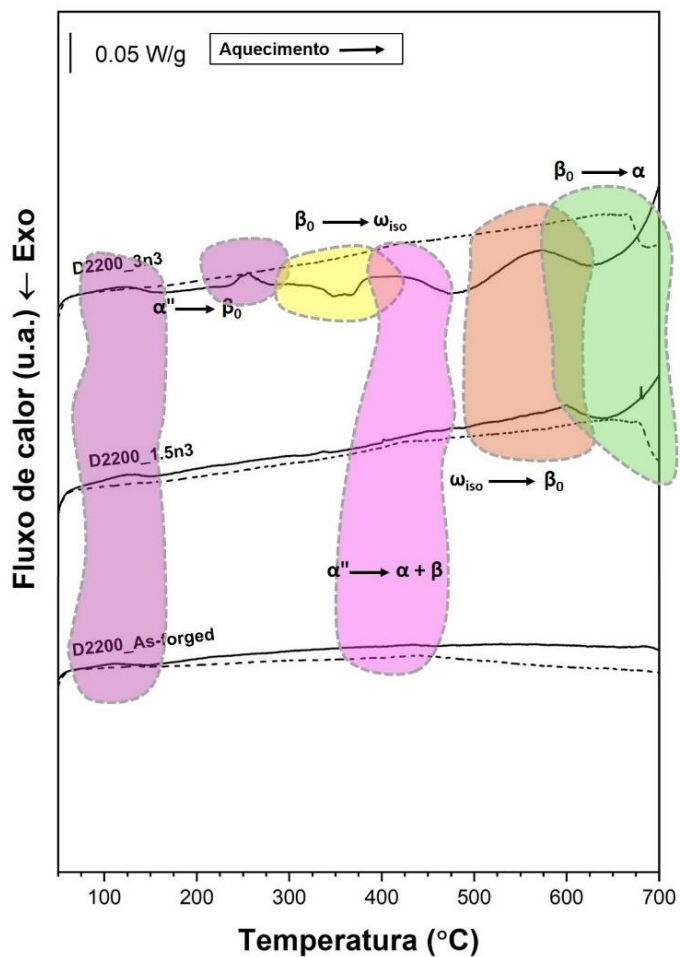


Figura 5.40 – Curvas de calorimetria diferencial de varredura para as amostras D2200. As curvas de aquecimento e resfriamento são apresentadas, respectivamente, nos gráficos da esquerda e da direita. A linha contínua representa o primeiro ciclo térmico, ao passo que a curva tracejada corresponde ao segundo ciclo térmico.

### 5.2.2.3 Propriedades mecânicas

Foi realizado medidas de microdureza Vickers para as amostras D2200. Para as amostras *as-cast* e *as-forged* a microdureza Vickers média foi de, respectivamente,  $237 \pm 4$  HV e  $214 \pm 8$  HV. A amostra *as-forged* apresentou dureza média ligeiramente menor que a amostra *as-cast*, apesar de possuir menor tamanho de grão médio. Esse comportamento foi também observado para a amostra D700 para as mesmas condições, sendo atribuído à diferença na fração de fases entre as duas condições. A fase  $\alpha''$  apresenta menor dureza que a fase  $\beta$ , e um ligeiro aumento em sua fração acarreta em uma ligeira diminuição na dureza média da amostra. Para ambas amostras, D700 e D2200, um aumento na fração de  $\alpha''$  é observado logo após o forjamento seguido de solubilização (Figuras 5.24 e 5.37), culminando assim com a redução na dureza média para a condição *as-forged*.

Comparativamente com a amostra D700 na condição não deformada por HPT, a amostra D2200 apresentou microdureza substancialmente maior, de cerca de 80 HV. Isso mostra que a adição de oxigênio à liga do presente trabalho, mesmo que em pequenas quantidades, da ordem de 500 ppm, acarreta um aumento considerável das propriedades mecânicas da mesma. O aumento das propriedades mecânicas foi anteriormente visualizado na parte 1 da presente tese, por ensaio de compressão (Figura 5.1), entretanto a adição de oxigênio envolvida era maior (3200 ppm).

A Figura 5.41 apresenta a evolução da dureza das amostras deformadas por HPT por meio de um gráfico de linhas com a origem representando o centro do disco deformado por HPT. O mapeamento de dureza para a condição D2200 não foi realizado, uma vez que a amostra não apresentou pontos suficientes para a construção do mesmo. Entretanto, o gráfico de linha possui uma abordagem similar à do mapeamento, permitindo também observar a evolução da dureza da região central para a periferia.

Para as amostras deformadas com rotação unitária do punção, para ambas as cargas 1,5 e 3 GPa, observa-se um aumento na dureza dos discos para valores entre 250 - 260 HV (Figura 5.41). Nessas amostras não se observou diferença significativa entre as durezas da região central e da região periférica.



Já para as amostras deformadas com 3 e 5 voltas do punção, para ambas as cargas, observou-se que o aumento da dureza é maior conforme se distancia do centro da amostra. Valores de microdureza acima de 300 HV foram observados para amostra D2200\_1,5n5 em uma região entre o centro e o limite da periferia. Apesar desse alto valor obtido, o aumento da dureza com o processamento por HPT não foi tão significativo quanto aquele observado para a amostra D700. A variação de dureza máxima observada para a amostra D700 foi de cerca 140 HV, ao passo que para a amostra D2200 esse valor foi de aproximadamente de 85 HV. Entretanto, os discos não deformados de ambas as amostras apresentavam durezas iniciais distintas, com diferença de cerca de 80 HV. Dessa forma, deve se considerar mais dificultoso o processo de deformação plástica e de endurecimento de um material com dureza inicial média mais elevada, acarretando assim em uma variação de dureza máxima menor. Mesmo comportamento foi também observado para a amostra D4600, conforme será discutido posteriormente.

O aumento na dureza observada após o processamento por HPT pode ser atribuído ao aumento da fração de fase  $\beta$ , a precipitação de  $\omega$  induzida por tensão, a qual foi observada por meio dos picos endotérmicos nas análises por DSC (Figura 5.40), e aos diversos defeitos inseridos na amostra durante a deformação plástica severa. Todos esses mecanismos foram discutidos com mais detalhes para a amostra D700.

#### **5.2.2.4 Módulo de elasticidade**

Os valores do módulo de elasticidade da amostra D2200 na condição *as-forged*, obtidos tanto pela técnica de excitação por impulso como por meio de nanoindentação, estão apresentadas na Tabela 5.8. Os blocos de indentações podem ser observados na Figura 5.42. Observa-se que as nanoindentações, performadas em blocos, varrem uma área composta por mais de um grão, aumentando assim a confiabilidade dos dados.

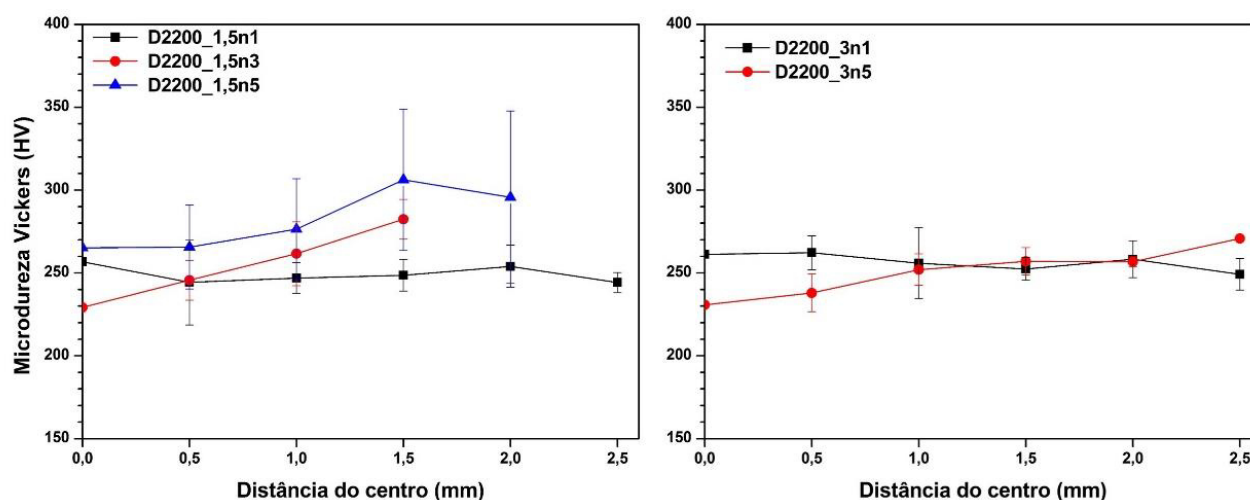


Figura 5.41 - Linhas de microdureza Vickers para as amostras D2200 deformadas por HPT. As origens das coordenadas cartesianas utilizadas no gráfico correspondem ao centro das amostras deformadas.

Tabela 5.8 - Módulos de elasticidade para a amostra *as-forged* D2200.

| Excitação por impulso (GPa) | Nanohardness (GPa) |
|-----------------------------|--------------------|
| $53 \pm 3$                  | $61 \pm 2$         |

Não foi realizada a quantificação do módulo de elasticidade da amostra *as-cast* devido a indisponibilidade de amostras para esse ensaio. As amostras deformadas por HPT não tiveram os seus módulos de elasticidade mensurados pelo mesmo motivo indicado anteriormente para as amostras D700.

Os valores obtidos do módulo de elasticidade apresentaram-se ligeiramente distintos para os dois métodos empregados. Assim como observado para amostra D700, os valores mensurados pela técnica de excitação por impulso foram menores que aqueles obtidos por nanoindentação. Comparativamente, a amostra com maior teor de oxigênio apresentou menores valores de módulo de elasticidade, indo de acordo com a discussão anterior que atribuiu menores módulos para amostras com maiores frações de fase  $\beta$ . Conforme indicado pelo refinamento por Rietveld, na condição *as-forged*, as amostras D700 e D2200 apresentaram, respectivamente, fração de  $\beta$  de 31,7 e 71,3%. Conforme discutido anteriormente, a maior presença de oxigênio atua na

instabilização da fase  $\alpha''$ , a qual possui módulo de elasticidade maior do que aquele da fase  $\beta$ .

Da mesma forma que foi discutido anteriormente para amostra D700, espera-se que ocorra uma posterior ligeira redução do módulo de elasticidade com o advento da DPS, pelos mesmos motivos indicados.

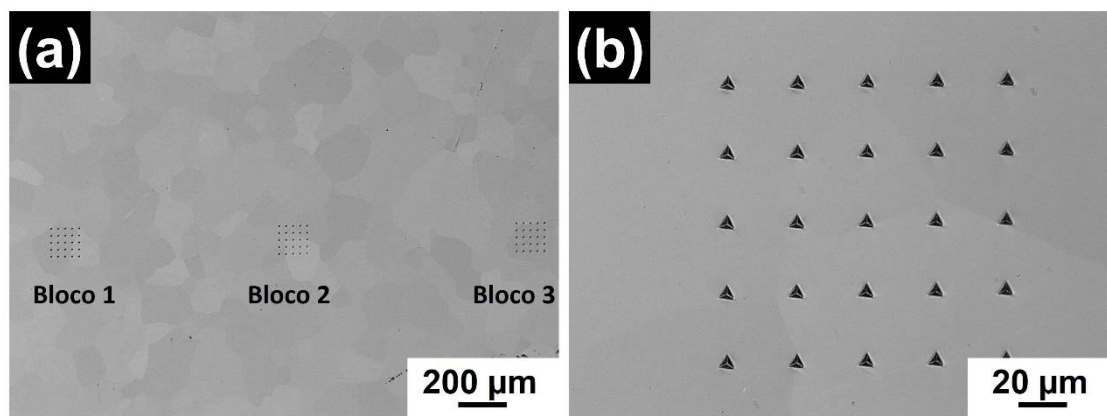


Figura 5.42 - Blocos de nanoindentações na amostra D2200. (a) Três blocos compostos de 25 nanoindentações realizados em superfície polida; (b) Magnificação do bloco 2 apresentado em (a), onde é possível observar que as diferentes nanoindentações foram realizadas em distintos grãos da amostra.

Comparando as micrografias da amostra D2200\_As-forged da Figura 5.34 (c) e (d), polida e atacada, e 6.41, apenas polida, é possível observar algumas diferenças no aspecto microestrutural. Apesar das duas amostras apresentarem mesmo tamanho de grão médio, a amostra apenas polida não apresentou estrutura dendrítica de solidificação, a qual provavelmente é apenas revelada durante o ataque químico. A amostra apenas polida apresenta maior nitidez dos contornos de grão, o que permite uma melhor obtenção do seu tamanho médio, o qual foi similar ao calculado para a amostra atacada.

### 5.2.3 Amostra D4600

#### 5.2.3.1 Microestrutura

Os difratogramas de raios X da amostra D4600 são apresentados na Figura 5.43. Um comportamento bastante similar ao da amostra D2200 pode ser

observado, com a presença majoritária de picos da fase  $\beta$  com alta intensidade para todas as condições. Para as amostras *as-cast* e *as-forged* observa-se uma assimetria em alguns picos. Uma observação mais detalhada revela a presença de pequenos picos de outras fases como é indicado pelas setas pretas. A fase  $\alpha$  ainda se faz presente na liga, apesar do teor mais elevado de oxigênio em solução sólida. A fase  $\omega_{ath}$  é também observada, evidenciando sua formação durante os resfriamentos rápido dos processos de fundição, para a amostra *as-cast*, e de têmpera após tratamento térmico de solubilização, para a amostra *as-forged*. A fração das fases presentes para essas duas amostras será abordada mais a frente com a utilização do refinamento por Rietveld.

Para as amostras deformadas por HPT, apenas picos da fase  $\beta$  foram observados. Entretanto, não se deve descartar a presença de outras fases, como  $\alpha$  e  $\omega$ , as quais podem não ter sido detectadas pelo DRX devido a suas baixas frações volumétricas na amostra. Assim como foi observado para as amostras com menor teor de oxigênio deformadas por HPT, uma diminuição na intensidade, bem como com um alargamento dos picos de fase  $\beta$  foi visualizado para as amostras D4600 deformadas por HPT. Conforme já discutido anteriormente, esse comportamento se atribui as deformações inseridas na rede, com o aumento da densidade de defeitos criados, bem como pela formação de nanogrãos no material deformado.

As micrografias de MO da amostra D4600 nas condições *as-cast* e *as-forged* são apresentadas na Figura 5.44. Para a condição *as-cast*, a presença de dendritas de solidificação é novamente observada, assim como foi para a amostra D2200 na mesma condição (Figura 5.34 (a) e (b)). Da mesma forma, as fases também não puderam ser distinguidas pelas micrografias, sendo necessária a utilização do refinamento por Rietveld para as amostras D4600, o qual será apresentado posteriormente na sequência.

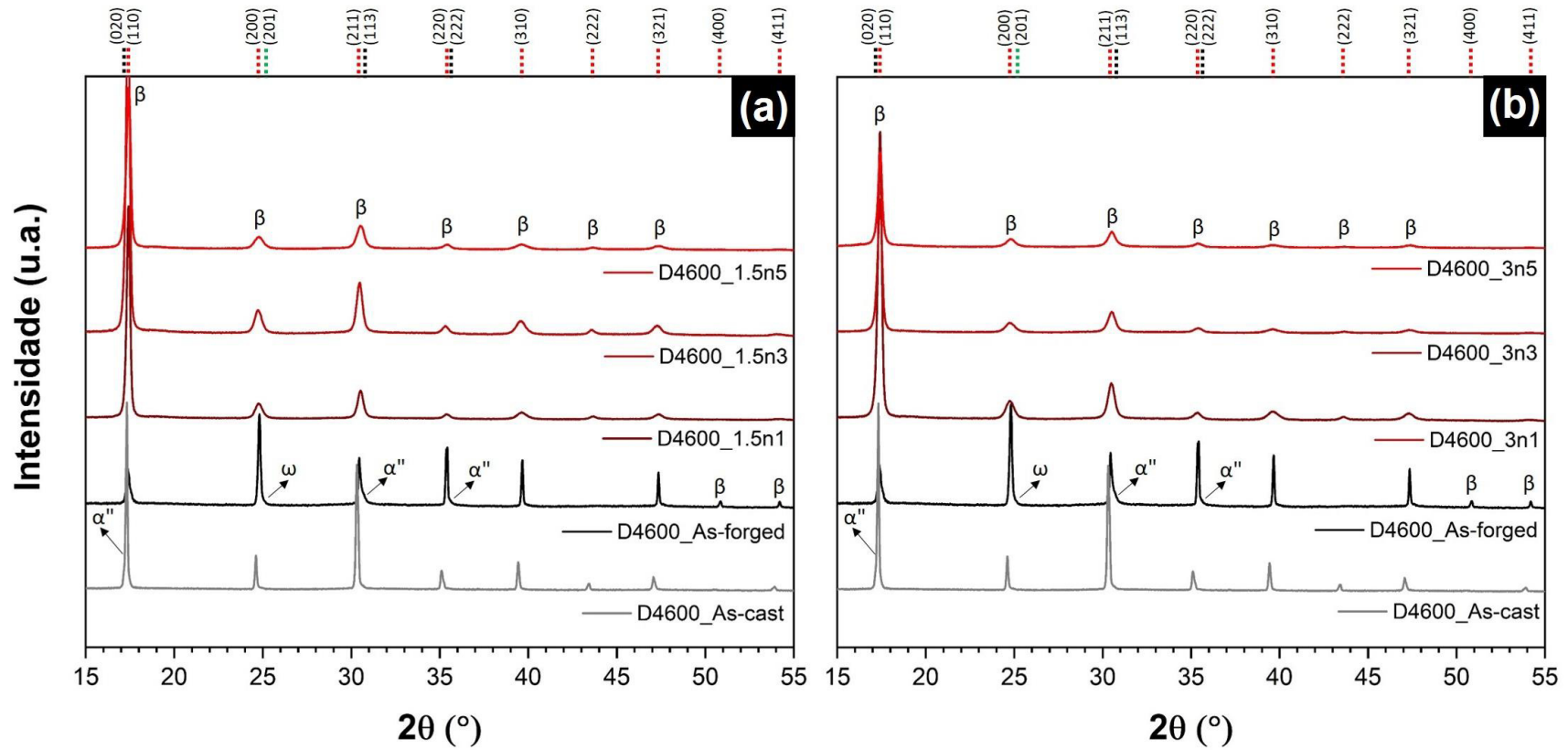


Figura 5.43 - Difratoigramas de raios X para as amostras D4600 processadas por HPT com tensão de compressão de (a) 1,5 e (b) 3 GPa.

A microestrutura da amostra D4600\_*As-forged*, Figura 5.44 (b) também apresentou as dendritas de solidificação observadas na condição *as-cast*, embora sua visualização apresente menor definição. Isso indica, conforme também ocorreu com a amostra D2200\_*As-forged*, que ocorreu uma solubilização parcial das mesmas, em virtude das altas temperaturas em que a amostra foi exposta durante o forjamento e tratamento térmico de solubilização. Alguns pontos pretos podem ser visualizados na micrografia da amostra *as-forged*, os quais são possivelmente associados a resquícios particulados oriundos do polimento, e/ou a oxidação durante o ataque químico da amostra.

Pela micrografia (Figura 5.44 (b)) não é possível observar a presença de ripas e/ou agulhas de martensita, sugerindo a hipótese de sua ausência na amostra, ou, de sua reduzida fração volumétrica. Entretanto, tal hipótese não foi confirmado por Rietveld, uma vez que o refinamento não foi conduzido nessa amostra por motivos detalhados na sequência. Apesar disso, a hipótese apresentada acima se apresenta como razoável, uma vez que o refinamento por Rietveld das amostras *as-cast* e D4600\_1,5n1, que devem apresentar formação de fases mais parecida com a da amostra *as-forged*, indicaram uma reduzida fração volumétrica de fase martensítica  $\alpha''$  de 6,1 e 5,8%, respectivamente. Dessa forma, é de se esperar para a amostra *as-forged* uma fração da fase  $\alpha''$  próxima desses valores.

Por meio das micrografias foi possível obter o tamanho de grão médio das amostras *as-cast* e *as-forged*. Para a primeira condição, observou-se uma distribuição heterogênea do tamanho de grão médio, com um valor de  $707 \pm 305 \mu\text{m}$ . Esse valor se encontra intermediário aos valores das amostras D700 ( $1275 \pm 458 \mu\text{m}$ ) e D2200 ( $451 \pm 198 \mu\text{m}$ ) para a condição *as-cast*. Um valor menor que o da amostra D700 era esperado, uma vez que a amostra D4600 foi resfriada em molde de cobre, o qual fornece uma maior taxa de resfriamento, propiciando um maior refino de grãos do lingote refundido. Entretanto, a diferença no tamanho de grão médio observada entre as duas amostras refundidas não era esperada, podendo ser atribuída a diferentes regiões tomadas na análise, uma vez que a amostra apresenta elevada heterogeneidade de tamanhos de grão por toda sua extensão. Já após o forjamento rotativo a quente e tratamento de

solubilização, o tamanho de grão médio observado foi próximo daqueles mensurados anteriormente para as amostras com menores teores de oxigênio. O valor obtido de tamanho de grão médio para a amostra D4600\_*As-forged* foi de  $133 \pm 16 \mu\text{m}$ , apresentando uma distribuição homogênea dos mesmos. As amostras D700 e D2200 na condição *as-forged* apresentaram tamanho de grão médio de  $249 \pm 12 \mu\text{m}$  e  $154 \pm 31 \mu\text{m}$ , respectivamente, conforme descrito anteriormente. O forjamento rotativo a quente gerou, novamente, apesar da grande heterogeneidade de tamanhos de grão da amostra anterior, uma homogeneização considerável do tamanho de grão médio, bem como um refino microestrutural acentuado. Esse comportamento foi observado para todas as amostras analisadas, validando assim o seu emprego na rota proposta do presente trabalho.

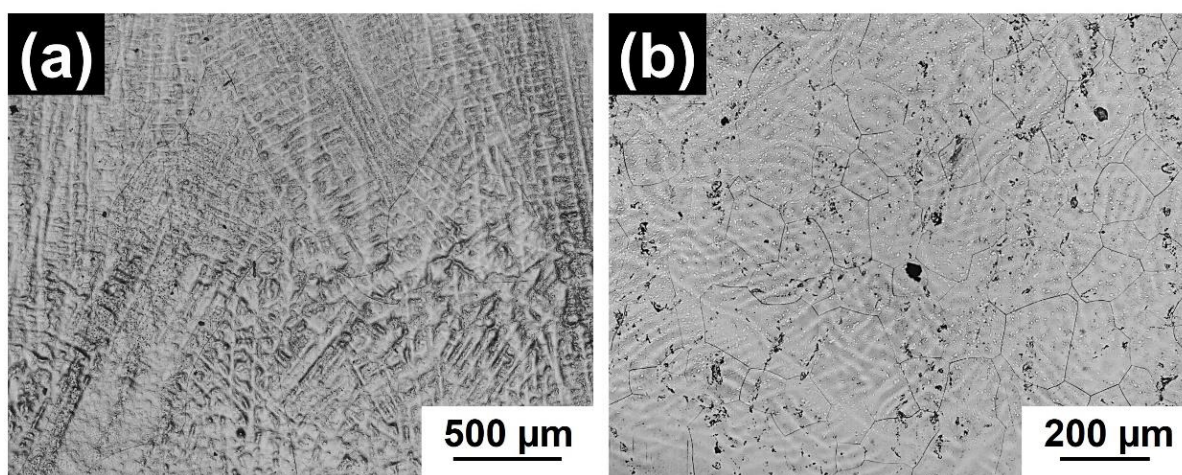


Figura 5.44 - Imagens de microscopia ótica da amostra (a) D4600\_*As-cast* e (b) D4600\_*As-forged*.

As micrografias das amostras processadas por HPT são apresentadas na Figura 5.45. Assim como relatado para as amostras com menor teor de oxigênio, observa-se que o cisalhamento na microestrutura é maior conforme se aumenta tanto o número de voltas do punção como a tensão de compressão empregada.

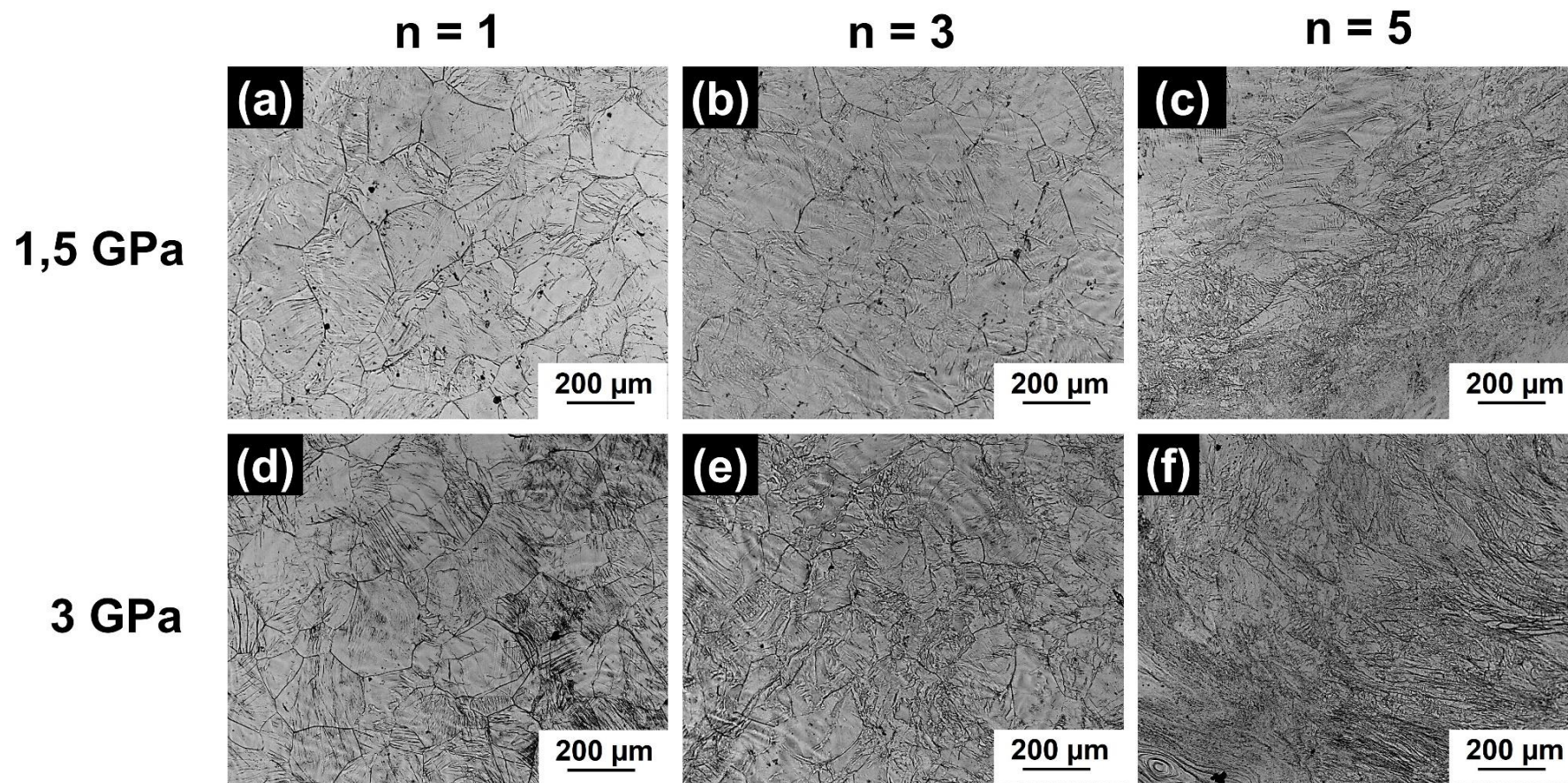


Figura 5.45 - Imagens de microscopia ótica da amostra D4600 deformada por HPT: (a) 1,5n1, (b) 1,5n3, (c) 1,5n5, (d) 3n1, (e) 3n3 e (f) 3n5.



Entretanto o refino não é tão acentuado quanto aquele observado para as amostras D2200. De fato, conforme relatado anteriormente, o refino das amostras D2200 foi também menor que aquele das amostras D700. Nas amostras D700 foi possível observar a estrutura típica de mármore em várias regiões de sua extensão, ao passo que na amostra D2200 apenas em regiões periféricas foi possível a sua identificação. Já para as amostras com maior teor de oxigênio, D4600, a microestrutura com aspecto típico de mármore foi raramente observada, dando indícios que a estrutura se deformou menos. Isso pode ser atribuído a maior resistência mecânica ao cisalhamento apresentada pelas amostras com maior teor de oxigênio, as quais apresentam maior endurecimento por solução sólida. Outra prova de tal comportamento, é o fato de ser possível visualizar os grãos, e seus contornos, não tão deformados na região central das amostras D4600 deformadas por HPT. Esses grãos foram mensurados para as amostras D4600 processadas por DPS. A única exceção, na qual não foi possível mensurar o tamanho de grão na região central, se dá para a amostra D4600\_3n5, a qual apresentou microestrutura bastante cisalhada. O tamanho de grão médio na região central dessas amostras deformadas é bastante similar daquele obtido para a amostra D4600\_As-forged ( $133 \pm 16 \mu\text{m}$ ). Tais valores estão resumidos na Tabela 5.9

Tabela 5.9 - Tamanho de grão médio na região central das amostras D4600 deformadas por HPT.

| <b>Amostra</b> | <b>Tamanho de grão médio (<math>\mu\text{m}</math>)</b> |
|----------------|---|
| <b>1,5n1</b>   | $137 \pm 20$  |
| <b>1,5n3</b>   | $122 \pm 8$   |
| <b>1,5n5</b>   | $112 \pm 23$  |
| <b>3n1</b>     | $126 \pm 20$  |
| <b>3n3</b>     | $121 \pm 20$  |

Com relação às fases, observou-se a formação de maclas de deformação nas amostras deformadas com menor intensidade (Figura 5.45 (a)). Isso indica a presença de transformação martensítica induzida por tensão com a

subsequente demaclagem de  $\alpha''$ . Entretanto, deve-se ressaltar que a análise por DRX (Figura 5.43) não observou picos evidentes desta fase, podendo alguns destes estarem sobrepostos com os picos de  $\beta$ . Assim, é de esperar que a fração transformada de  $\alpha''$ , durante a deformação inicial, seja pequena. A fração de fases será abordada imediatamente na sequência com os resultados obtidos por refinamento por Rietveld.

Foi realizado o refinamento por Rietveld das amostras D4600 utilizando os difratogramas de raios X apresentados na Figura 5.43. Um exemplo de um dos refinamentos realizados é apresentado na Figura 5.46 relativo à amostra D4600\_3n1. As frações de fases obtidas pelo refinamento são apresentadas na Figura 5.47.

Novamente, com o aumento do teor de oxigênio ocorreu um aumento na fração volumétrica da fase  $\beta$  retida no material após o seu processamento por fundição. A amostra D4600\_As-cast apresentou uma fração de 93,9% de fase  $\beta$ , ao passo que as amostras As-cast com 700 e 2200 ppm de oxigênio apresentaram fração de 46,1 e 74,8%, respectivamente. Isso vai de acordo com a literatura que afirma que a adição de oxigênio tende a inibir a formação de  $\alpha''$  durante o resfriamento, favorecendo assim a estabilização da fase  $\beta$ . Vale ressaltar novamente, que devido as semelhanças entre os padrões de  $\beta/\omega$  deve ser considerar  $(\beta + \omega)$  onde se indica a variação da fração de fase  $\beta$ .

A amostra D46\_As-forged apresentou textura com inversão dos picos de maior intensidade conforme pode ser observado no difratograma da Figura 5.43. O padrão de difração de raios X da estrutura  $\beta$  CCC possui o pico de Bragg  $(110)_\beta$  como aquele de maior intensidade. A presença de textura não é recomendada para amostras em que se deseja realizar o refinamento por Rietveld, uma vez que tendem a distorcer resultados, gerando assim, conclusões não condizentes com a realidade. Dessa forma, a amostra D4600 na condição *as-forged* não teve seu padrão de difração de raios X refinado pelo método Rietveld. A textura observada no DRX é possivelmente atribuída ao processo de forjamento rotativo a quente. Entretanto, tal textura, com a inversão dos picos de maior intensidade, não foi observada para as outras amostras *as-forged*. As amostras D700\_As-forged e D2200\_As-forged apresentam relação de

intensidade dos picos em concordância com o padrão da fase  $\beta$ , com uma ligeira orientação preferencial na direção  $\langle 110 \rangle$ , não atrapalhando assim o refinamento posterior.

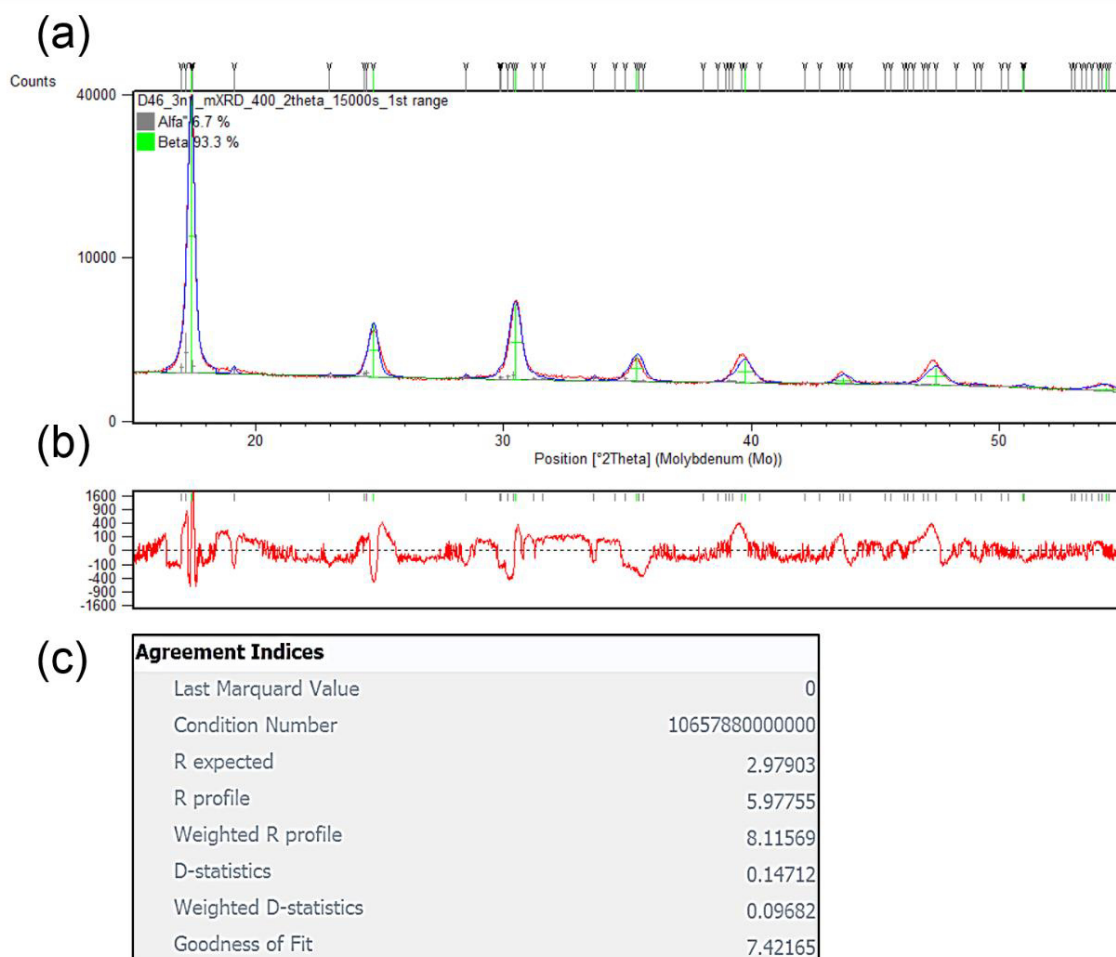


Figura 5.46 – Refinamento pelo método Rietveld da amostra D4600\_3n1. (a) Gráfico com a sobreposição dos difratogramas experimental (vermelho) e calculado por refinamento (azul); (b) gráfico da diferença entre os padrões do item (a); (c) valores dos índices de concordância do refinamento correspondente ao item (a).

Para as amostras deformadas por HPT observou-se comportamentos dissimilares para os dois parâmetros de tensão de compressão. Para 1,5 GPa observou-se uma manutenção na fração de fases com o aumento no número de

voltas do punção. O aumento na fração da fase  $\beta$  com o advento do HPT, conforme observado nas amostras anteriores, não foi visualizado aqui. Nesse caso, o processamento por HPT parece ter influência reduzida na estabilização da fase  $\beta$ , a qual já se encontra altamente estabilizada em virtude do elevado teor de oxigênio em solução sólida. Em contrapartida, para 3 GPa, a deformação por HPT não apenas não favoreceu a formação de  $\beta$ , como auxiliou na transformação martensítica  $\beta \rightarrow \alpha''$ .

Dessa forma, pode-se postular a hipótese de que amostras com elevado teor de oxigênio apresentam majoritariamente microestrutura formada por fase  $\beta$ , e, como consequência, não apresentam o mecanismo inicial de deformação por transformação martensítica reversa. Além disso, essas amostras, para altas deformações, tendem a deformar plasticamente por meio do mecanismo de formação de martensita  $\alpha''$  induzida por tensão a partir da fase  $\beta$ .

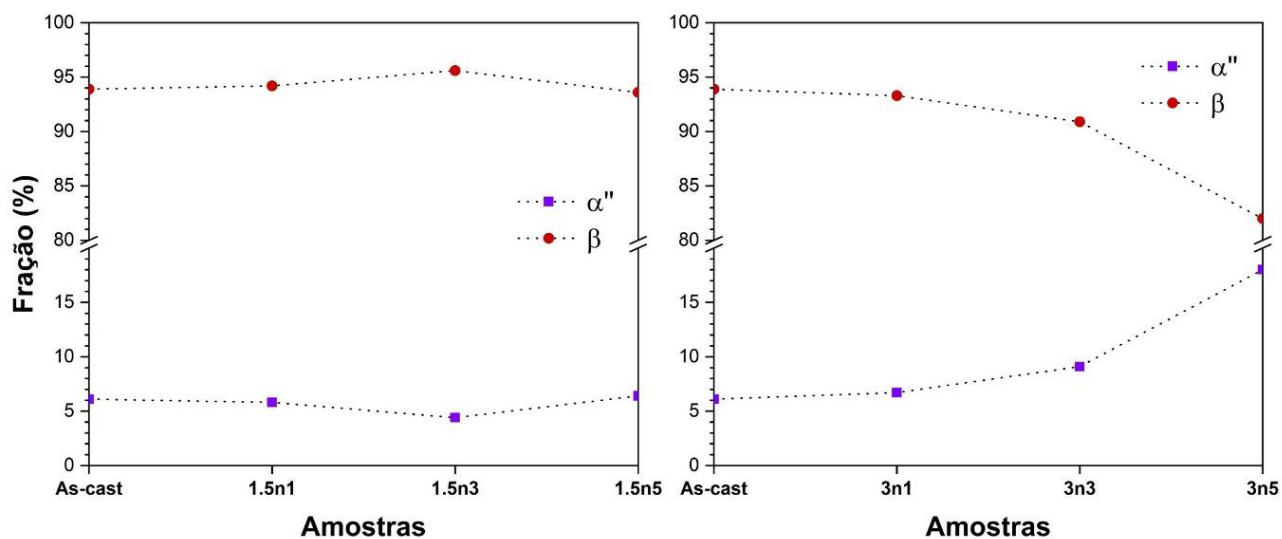


Figura 5.47 - Variação da fração de fases para as amostras D4600. Os gráficos da esquerda e direita representam, respectivamente, as amostras deformadas por HPT com tensão de compressão de 1,5 e 3 GPa. A fração volumétrica indicada por  $\beta$  inclui também a fração volumétrica da fase  $\omega$  estruturalmente similar.

A Figura 5.48 apresenta a evolução dos parâmetros de rede para as amostras D4600 obtidos por refinamento Rietveld.

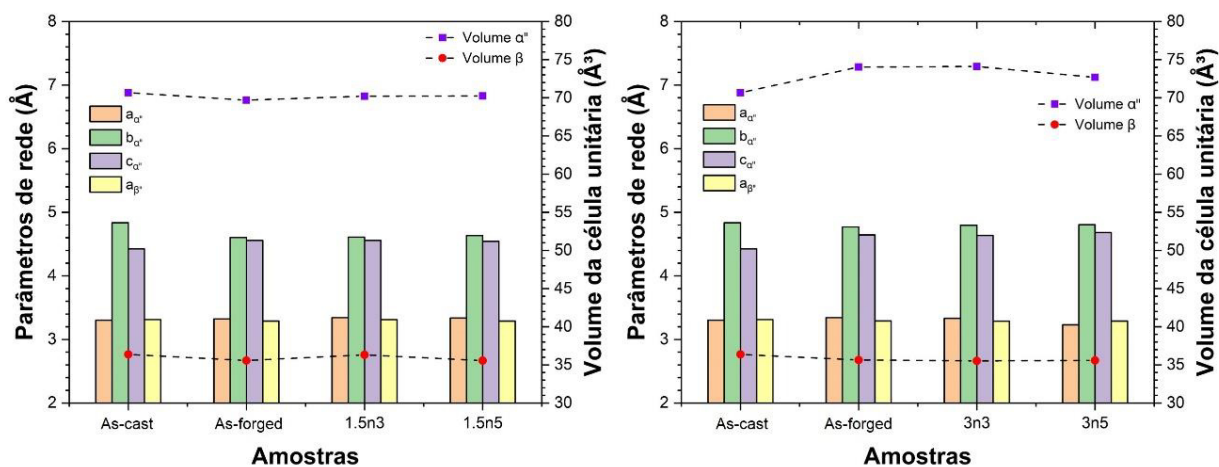


Figura 5.48 - Variação dos parâmetros de rede para as amostras D4600.

Os parâmetros de rede das amostras deformadas com tensão de compressão de 1,5 GPa não sofreram modificação significativa. Em contrapartida, para as amostras deformadas com 3 GPa, observou-se uma variação dos parâmetros de rede da fase  $\alpha''$ , culminando assim com uma variação em seu volume de  $70,67 \text{ \AA}^3$  na condição *as-cast* para até  $74,11 \text{ \AA}^3$  para 3 voltas do punção. Provavelmente a fase martensita  $\alpha''$  induzida por tensão após processamento por HPT apresenta um ligeiro desvio dos parâmetros de rede observados na fase  $\alpha''$  formada durante resfriamento da liga na condição *as-cast*. Os parâmetros de rede, bem com os outros dados relativos ao refinamento por Rietveld estão sumarizados na Tabela 6.10.

A Figura 5.49 apresenta os resultados obtidos por MET para as amostras D4600. Na Figura 5.49 (a), para a condição *as-forged*, não é possível visualizar as ripas de  $\alpha''$  que foram observadas nas amostras anteriores para a mesma condição de processamento. Entretanto, apesar de não ser visualmente observada, nota-se sua presença pelo SAED, com a estrutura da amostra consistindo de uma matriz de fase  $\beta$  com  $\alpha''$ . Este resultado está de acordo com aqueles discutidos anteriormente por DRX para esta amostra. As indexações dos SAED da Figura 5.49 são apresentadas no Apêndice A, em Figura A.4.

Tabela 5.10 - Dados obtidos a partir do refinamento por Rietveld das amostras D4600.

| Amostras         | Parâmetros de rede e fração de fases |                          |             |                 |       |       |                          |            | Índices de concordância Rietveld |            |      |                   |
|------------------|--------------------------------------|--------------------------|-------------|-----------------|-------|-------|--------------------------|------------|----------------------------------|------------|------|-------------------|
|                  | Fase $\beta$                         |                          |             | Fase $\alpha''$ |       |       |                          |            | $R_{wp}$                         | $R_{prof}$ | GOF  | $I^*$<br>( $<8$ ) |
|                  | a (Å)                                | Volume (Å <sup>3</sup> ) | Fração (%)  | a (Å)           | b (Å) | c (Å) | Volume (Å <sup>3</sup> ) | Fração (%) |                                  |            |      |                   |
| <b>As-Cast</b>   | 3,31                                 | 36,37                    | <b>93,9</b> | 3,30            | 4,84  | 4,42  | 70,67                    | <b>6,1</b> | 9,96                             | 7,39       | 1,99 | 6,45              |
| <b>As-Forged</b> | -                                    | -                        | -           | -               | -     | -     | -                        | -          | -                                | -          | -    | -                 |
| <b>1,5n1</b>     | 3,29                                 | 35,57                    | <b>94,2</b> | 3,32            | 4,60  | 4,56  | 69,69                    | <b>5,8</b> | 9,53                             | 6,51       | 6,78 | 7,61              |
| <b>1,5n3</b>     | 3,31                                 | 36,32                    | <b>95,6</b> | 3,34            | 4,61  | 4,56  | 70,22                    | <b>4,4</b> | 9,5                              | 6,86       | 8,22 | 8,19              |
| <b>1,5n5</b>     | 3,29                                 | 35,56                    | <b>93,6</b> | 3,34            | 4,63  | 4,54  | 70,24                    | <b>6,4</b> | 8,69                             | 6,55       | 5,49 | 6,91              |
| <b>3n1</b>       | 3,29                                 | 35,64                    | <b>93,3</b> | 3,34            | 4,77  | 4,64  | 74,04                    | <b>6,7</b> | 8,11                             | 5,97       | 7,41 | 7,16              |
| <b>3n3</b>       | 3,29                                 | 35,53                    | <b>90,9</b> | 3,33            | 4,80  | 4,64  | 74,11                    | <b>9,1</b> | 8,14                             | 6,26       | 3,78 | 6,06              |
| <b>3n5</b>       | 3,29                                 | 35,59                    | <b>82</b>   | 3,23            | 4,80  | 4,68  | 72,68                    | <b>18</b>  | 7,33                             | 5,78       | 2,84 | 5,32              |

Na micrografia da Figura 5.49 (b), para a condição 3n5, processada por HPT, observa-se uma microestrutura deformada semelhante àquela da Figura 5.39 (b), com a formação de anéis de Debye em seu respectivo SAED. Analogamente a amostra D2200\_3n5, o formato dos anéis de Debye não é tão contínuo quanto aqueles observados na Figura 5.26 (c) e (d), indicando assim, novamente, um refino de grão menos acentuado. De certa forma, os anéis das amostras D2200 e D4600 são bastante similares, indicando que talvez a restrição pela adição de oxigênio a formação dos contornos de subgrãos apresente um valor crítico de saturação, não gerando grandes modificação para valores superiores a 2200 ppm.

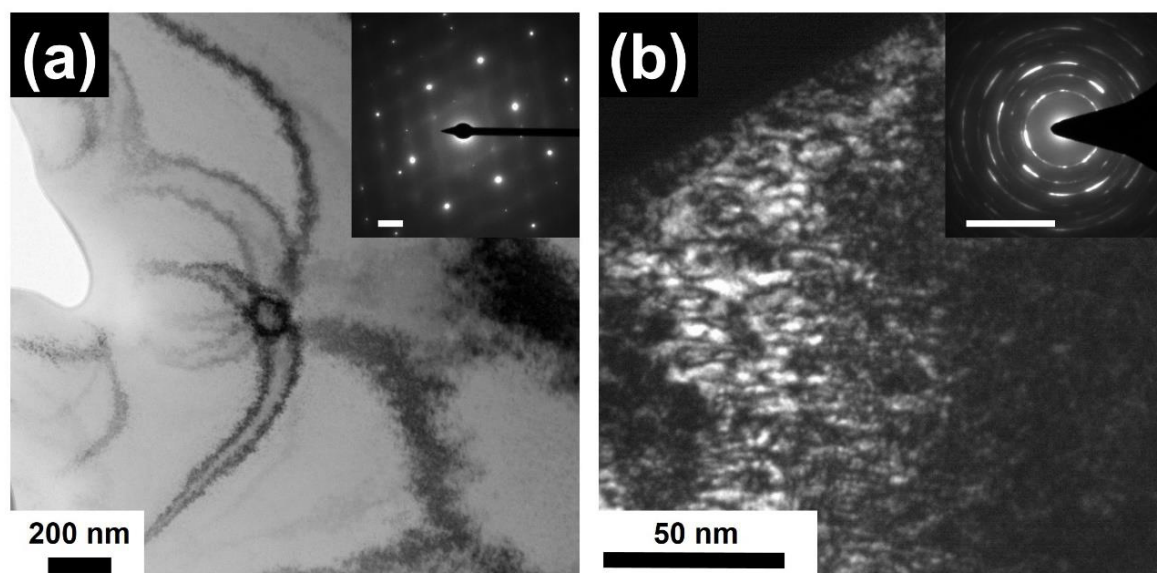


Figura 5.49 - Imagens de MET das amostras D4600: (a) Imagem de campo claro (*Bright Field (BF)*) da amostra *as-forged*; e (b) Imagem de campo escuro (*Dark Field (DF)*) da amostra 3n5. Os respectivos SAED são apresentados no canto superior direito de cada imagem (escalas: (a) 1.00 1/Gm e (b) 10 1/nm)).

### 5.2.3.2 Análise térmica

A Figura 5.50 apresenta os resultados obtidos por DSC para as amostras D4600. A esquerda é apresentada as curvas de aquecimento, e a direita as curvas de resfriamento. As curvas contínuas representam o primeiro aquecimento/resfriamento, ao passo que as curvas pontilhadas representam o

aquecimento/resfriamento subsequente. Três amostras foram selecionadas para o estudo das propriedades térmicas: D4600\_As-forged, D4600\_1,5n3 e D4600\_3n3, seguindo o mesmo princípio utilizado nas análises térmicas anteriores.

Conforme pode ser observado na Figura 5.50 o comportamento das amostras é bastante similar ao das amostras anteriores de menor teor de oxigênio. Decomposição de  $\alpha''$  é indicada por picos endotérmicos para as três amostras em duas faixas de temperaturas: próximo de 100 e 450 °C. A primeira decomposição de  $\alpha''$  produz  $\beta_0$  que é instável termicamente, transformando-se possivelmente na sequência em  $\omega_{iso}$  conforme indicado pelo pico exotérmico próximo de 180 °C.

Para a amostra *as-forged* um pico endotérmico é observado, logo após a formação de  $\omega_{iso}$ . Esse pico possivelmente representa a sequencial transformação de  $\omega_{iso}$  em  $\beta_0 / \beta$  ou uma terceira decomposição de  $\alpha''$ , conforme foi também observado para a amostra D2200\_3n3 (Figura 5.40). Além das transformações descritas acima, é também indicado a transformação de  $\beta_0$  em  $\alpha$  em altas temperaturas, com uma esperada posterior transformação de  $\alpha$  em  $\beta$ , uma vez que acima da temperatura  $\beta_{transus}$   $\alpha$  se torna instável termicamente.

Para as amostras deformadas por HPT foi observado picos endotérmicos que indicam decomposição de  $\omega_{ath}$  em  $\beta_0$  acima da temperatura  $\omega_{transus}$ , por volta de 550 °C. Isso mostra que as amostras deformadas por HPT com 4600 ppm de oxigênio também apresentaram precipitação de fase  $\omega$  durante seu processamento mecânico.



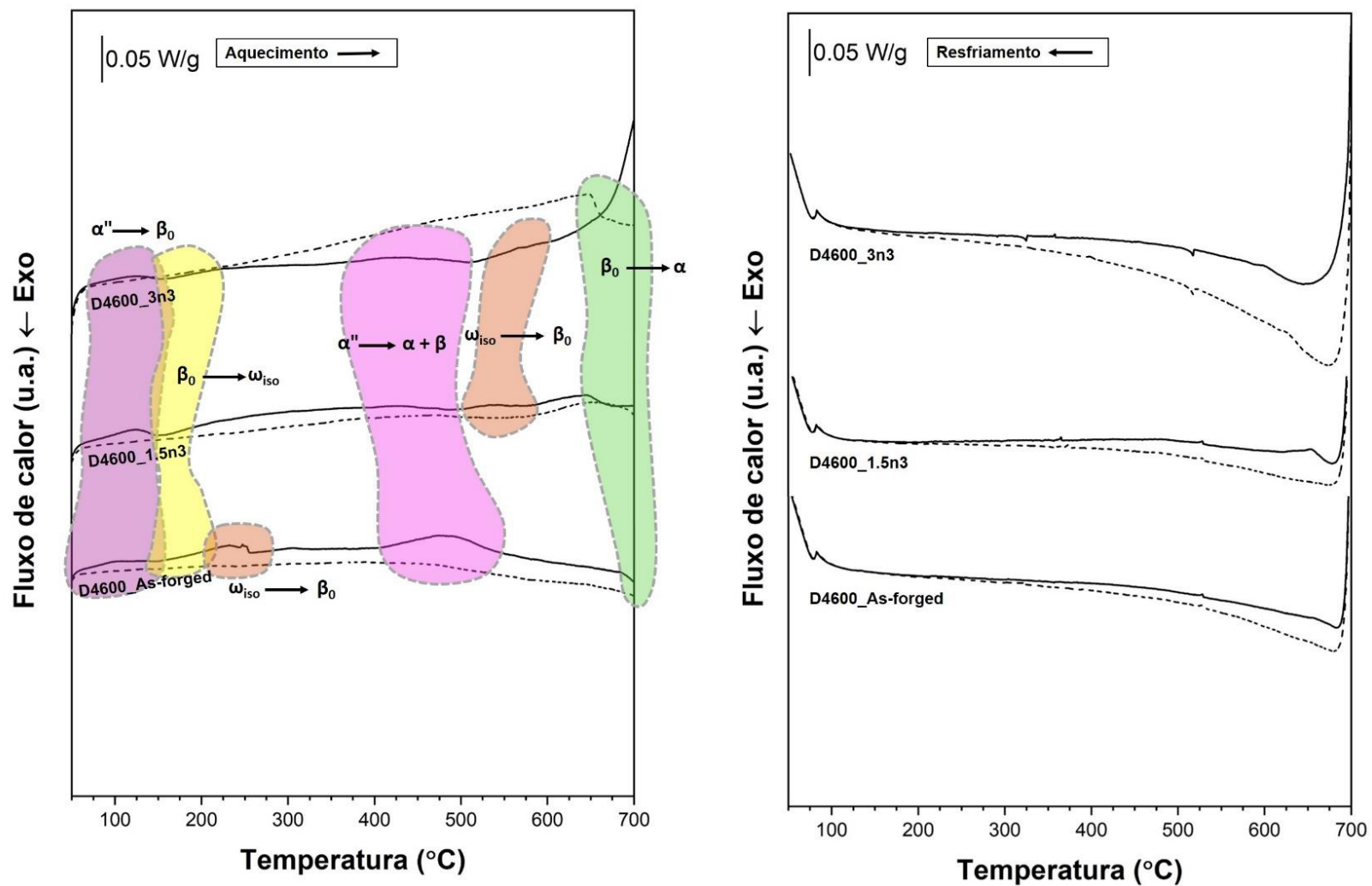


Figura 5.50 - Curvas de DSC para as amostras D4600. As curvas de aquecimento e resfriamento são apresentadas, respectivamente, nos gráficos da esquerda e da direita. A linha contínua representa o primeiro ciclo térmico, ao passo que a curva tracejada corresponde ao segundo ciclo térmico.

A maior concentração de oxigênio, apesar de inibir a formação de  $\alpha''$ , parece não exercer influência na formação de  $\omega$  induzido por tensão durante processamento por HPT. De fato, conforme é relatado em algumas publicações [60, 147], a presença do oxigênio tende a dificultar o cisalhamento de rede da fase  $\beta$ , dificultando a formação da fase martensítica  $\alpha''$ . Uma vez que a fase  $\omega$  apresenta mecanismos de formação semelhantes, sendo parcialmente formada por cisalhamento, é provável que a fração de  $\omega$  formada por HPT seja menor que nas outras amostras. Essa hipótese não pode ser comprovada/invalidada por Rietveld devido à grande semelhança dos padrões de difração de  $\beta$  e  $\omega$ , sendo necessária uma análise aprofundada por microscopia eletrônica de transmissão.

### 5.2.3.3 Propriedades mecânicas

Medidas de microdureza Vickers foram realizadas nas amostras D4600. Para as condições *as-cast* e *as-forged* os valores médios obtidos de microdureza foram, respectivamente,  $309 \pm 7$  e  $303 \pm 10$  HV. Esses valores estão apresentados na Tabela 5.11, na qual é possível comparar com os valores obtidos para as amostras na mesma condição e com menor teor de oxigênio. O ligeiro menor valor de microdureza observado para a amostra *as-forged* possivelmente está relacionada com uma sutil maior fração de fase  $\alpha''$  em sua microestrutura. Tal explicação foi também atribuída para o mesmo comportamento das amostras D700 e D2200. Entretanto, uma vez que não foi possível realizar o refinamento por Rietveld da amostra D4600\_*As-forged*, essa hipótese não pode ser diretamente comprovada.

Observa-se pela Tabela 5.11 que o incremento no teor de oxigênio produziu um aumento significativo da dureza das amostras. O aumento na dureza com a adição de oxigênio, anteriormente observada para a amostra D2200, foi também visualizado para a amostra com 4600 ppm de oxigênio. Esse aumento visualizado é significativamente grande, de forma que as amostras

D4600 não deformadas por HPT tem dureza igualadas com os valores máximos de dureza obtidos para as amostras D2200 deformadas severamente por HPT.

Tabela 5.11 - Dados de microdureza agrupados do presente trabalho para as amostras nas condições *as-cast* e *as-forged*.

| Amostras     | Condição       |                  | Variação máxima de dureza para amostras deformadas por HPT |
|--------------|----------------|------------------|--|
|              | <i>As-cast</i> | <i>As-forged</i> |  |
| <b>D700</b>  | 159 ± 10 HV    | 141 ± 4 HV       | 140 HV   |
| <b>D2200</b> | 237 ± 4 HV     | 214 ± 8 HV       | 85 HV  |
| <b>D4600</b> | 309 ± 7 HV     | 303 ± 10 HV      | 70 HV  |

A Tabela 5.11 apresenta também os dados relativos à variação máxima de dureza para amostras deformadas por HPT. Conforme discutido anteriormente para as amostras D700 e D2200, considerou-se que a variação máxima na dureza seria menor para maiores valores de dureza inicial do disco utilizado no processo de HPT. Esse comportamento é também observado para a amostra D4600, a qual apresenta uma variação máxima de 70 HV. Essa variação pode ser observada na Figura 5.51, a qual apresenta os mapas de dureza das amostras D4600 deformadas por HPT.

Pelos mapas de dureza da Figura 5.51, não se observa uma grande diferença entre os valores de dureza para as distintas condições de processamento. Além disso, também não é possível observar uma grande distinção entre os valores de dureza obtidos no centro e na periferia das amostras. Em geral, todas as amostras apresentaram um valor de microdureza próximo, variando entre 320 e 370 HV. Esse comportamento aponta para um limite do aumento da dureza nas amostras D4600, indicando que os mecanismos operantes no endurecimento por HPT nessas ligas atingiram um valor de saturação. Os mecanismos de endurecimento durante o processamento nessas amostras são os mesmos descritos anteriormente para a amostra D700 e D2200. Essa saturação dos mecanismos de endurecimento acarreta na estabilização do aumento das propriedades mecânicas observadas.

#### 5.2.3.4 Módulo de elasticidade

A Figura 5.52 apresenta a superfície da amostra D4600\_*As-forged* com a presença das nanoindentações realizadas. Da mesma forma que observada para a amostra D2200, observa-se que as nanoindentações varrem uma área composta por mais de um grão, aumentando assim a confiabilidade dos dados.

Os valores dos módulos de elasticidade das amostras D4600 na condição *as-forged*, obtidas tanto pela técnica de excitação por impulso como por meio de nanoindentação, são apresentados na Tabela 5.12. Na mesma tabela é possível comparar os valores de módulo de elasticidade da amostra D4600\_*As-forged* com os valores obtidos no presente trabalho para as amostras com menor teor de oxigênio na mesma condição, *as-forged*. A quantificação do módulo de elasticidade da amostra *as-cast* não foi realizada devido a indisponibilidade de amostras para esse ensaio. As amostras na condição deformadas por HPT não tiveram os seus módulos de elasticidade mensurados pelo mesmo motivo indicado anteriormente para as outras duas amostras.

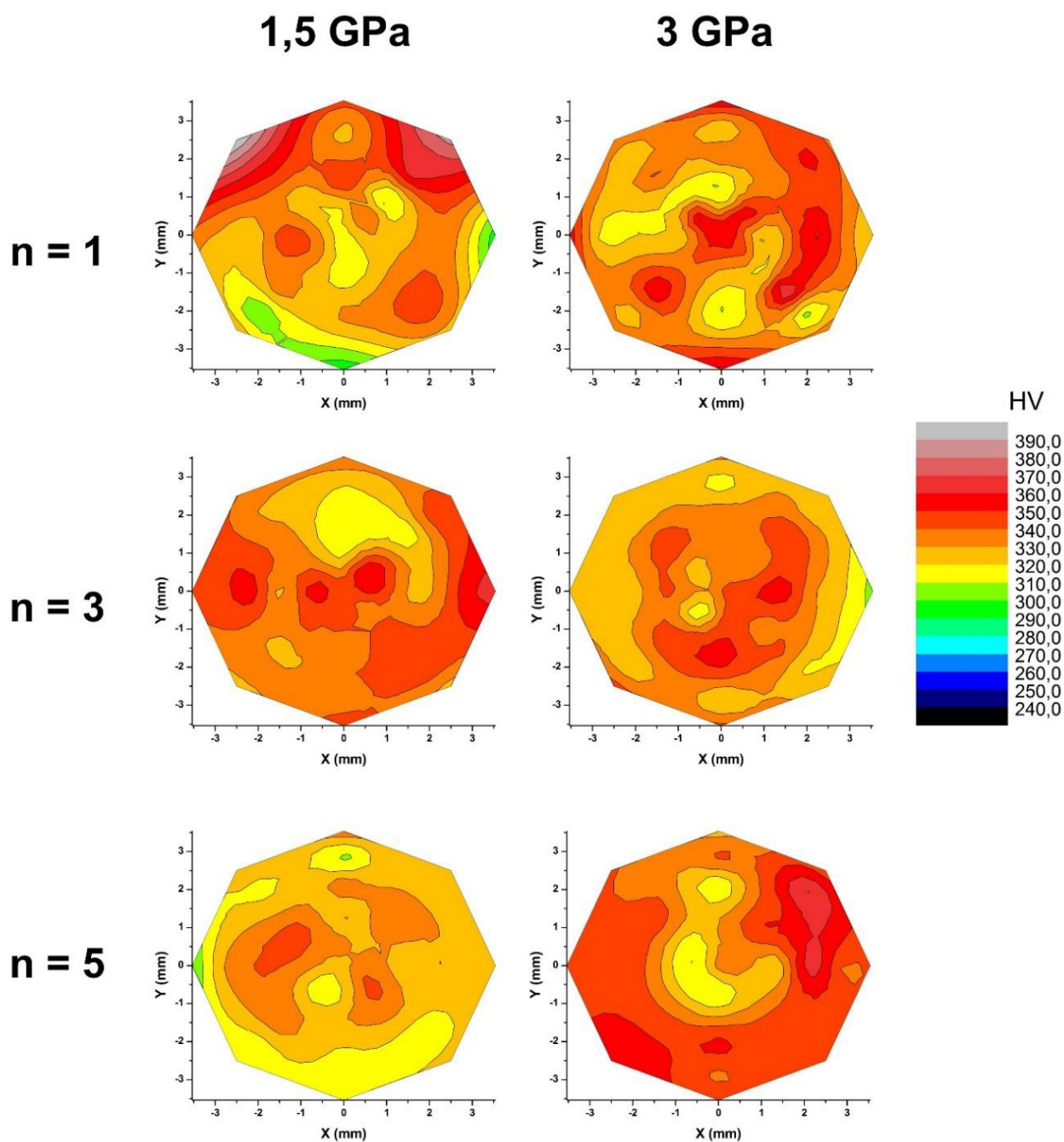


Figura 5.51 - Mapeamento da microdureza Vickers para as amostras D4600 deformadas por HPT. É necessário apontar que o gradiente de cores utilizado é o mesmo da Figura 5.31, entretanto, a faixa de valores empregada na escala está deslocada para valores mais altos em 100 HV.

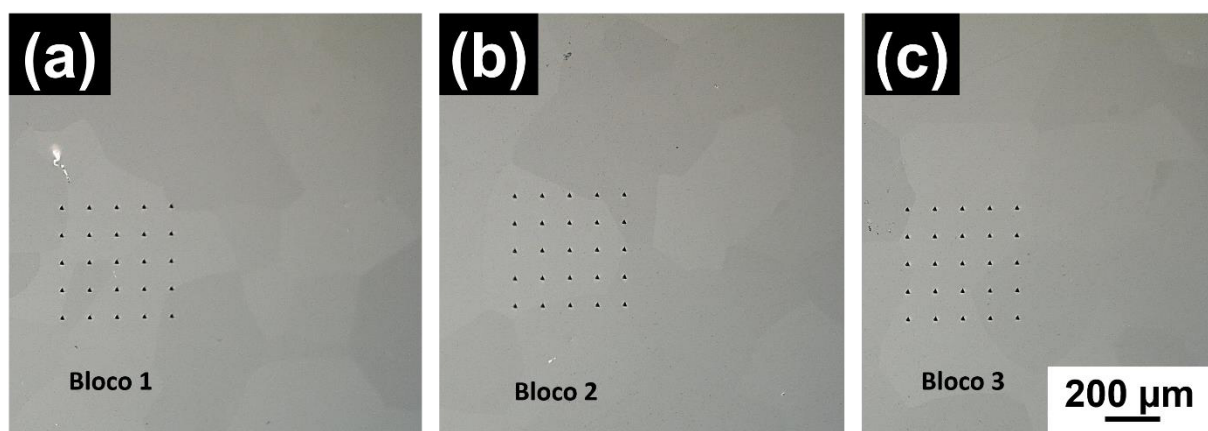


Figura 5.52 - Blocos de nanoindentações na amostra D4600. (a), (b) e (c) correspondem aos blocos 1, 2 e 3, respectivamente, compostos de 25 nanoindentações realizados em superfície plana e polida.

Tabela 5.12 - Agrupamento dos módulos de elasticidade do presente trabalho para as amostras na condição *as-forged*.

| Amostra                | Técnica empregada           |                      |
|------------------------|-----------------------------|----------------------|
|                        | Excitação por impulso (GPa) | Nanoindentação (GPa) |
| <b>D700_As-forged</b>  | $65 \pm 4$                  | $69 \pm 3$           |
| <b>D2200_As-forged</b> | $53 \pm 3$                  | $61 \pm 2$           |
| <b>D4600_As-forged</b> | $59 \pm 6$                  | $66 \pm 7$           |

Novamente, observa-se que os valores de módulo de elasticidade obtidos pela técnica de nanoindentação apresentam-se maiores que aqueles obtidos por excitação por impulso. Entretanto, era de se esperar que com o aumento da fração de fase  $\beta$  e diminuição da fração da fase  $\alpha$  na amostra com maior teor de oxigênio ocorreria uma redução do módulo de elasticidade ainda maior do que aquela observada para amostra D2200. Os módulos de elasticidades obtidos foram maiores que os da amostra D2200, mas menores que os da D700. Deve se ressaltar que o desvio padrão para os valores obtidos para a amostra D4600 foram maiores que das outras duas amostras. Tal desvio pode estar relacionado com uma diferença de módulo em uma região analisada com menor fração de

fase  $\beta$ . De qualquer forma, observa-se que, de modo geral, o módulo de elasticidade, para as três condições de teor de oxigênio, foi considerado baixo, ou seja, abaixo de 70 GPa, estando de acordo para com o esperado para essa liga.

#### 5.2.4 Conclusões parciais

A liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr-xO foi produzida com três diferentes teores de oxigênio, 700, 2200 e 4600 ppm, e foi processada por deformação plástica severa por HPT. As conclusões parciais da presente segunda parte desta tese são:

1. A deformação plástica severa por HPT gerou um aumento na estabilidade da fase  $\beta$  em detrimento da fase  $\alpha$ ", aumentando assim sua fração volumétrica à medida que o número de rotações do punção era aumentado. Além disso, o processamento por HPT propiciou a formação da fase  $\omega$  induzida por tensão, a qual foi observada por MET e por DSC.
2. O emprego do processamento por HPT aumentou substancialmente as propriedades mecânicas dos discos, representadas aqui por medidas de microdureza, atingindo valores de até 140 HV maiores do que aqueles nas condições sem deformação. O endurecimento observado foi atribuído ao aumento da fração de fase  $\beta$ , a formação da fase  $\omega$  induzida por tensão, e principalmente pelo aumento na densidade de defeitos criados durante a deformação.
3. Um aumento substancial da microdureza foi obtido para as amostras com maior teor de oxigênio. Associado a esse endurecimento por solução sólida intersticial, a condição de maior dureza foi obtida após o processamento por HPT, sendo observadas durezas da ordem de 370 HV para as amostras D4600.
4. A adição de um maior teor de oxigênio restringiu a formação da fase  $\alpha$ ", favorecendo assim a formação de uma microestrutura composta majoritariamente pela fase  $\beta$ . Entretanto, o maior teor de oxigênio não restringiu a formação da fase  $\omega$  induzida por tensão durante o

processamento por HPT, sendo a presença dessa fase indicada nos resultados de DSC.

5. A adição de oxigênio a liga não gerou modificações significativas no módulo de elasticidade da mesma. Da mesma forma, de acordo com a literatura, o processamento por HPT tende também a não exercer grande influência nessa propriedade física. Dessa forma, pode se concluir que a adição de oxigênio associado com o processamento por DPS produziu uma microestrutura com alta densidade de discordâncias, e por consequência, alta resistência mecânica, associado com um baixo módulo de elasticidade. Essa combinação de propriedades é aquela desejada na presente tese, visando principalmente aplicações para a área biomédica.

### **5.3 Estudo do envelhecimento da liga TNTZ-xO previamente deformado por HPT (Parte 3)**

Nos resultados de DSC da Figura 5.30, foi possível observar que acima da temperatura de 673 K, a fase  $\alpha''$  tende a se tornar instável termicamente e se decompõe em  $\alpha + \beta$ . Conforme discutido anteriormente, essa decomposição abre espaço para possíveis tratamentos térmicos de envelhecimento, os quais podem produzir microestruturas com baixo módulo de elasticidade, mantendo ainda uma alta resistência mecânica.

Baseado nisso, a parte 3 da presente tese consiste na realização de tratamentos térmicos de envelhecimento para as amostras D700, as quais possuem maiores frações volumétricas de  $\alpha''$ , e, portanto, possibilitando uma melhor avaliação e compreensão do efeito do envelhecimento.

As amostras com 700 ppm de oxigênio da parte 2 do presente trabalho foram envelhecidas a 673 K para dois tempos distintos: 1,2 e 6 ks. Na sequência serão apresentados os resultados e a respectiva discussão dos mesmos.



### 5.3.1 Microestrutura

Os difratogramas de raios X da amostra D700\_As-forged com e sem o tratamento térmico de envelhecimento são apresentados na Figura 5.53. A amostra na condição forjada e solubilizada, *as-forged*, conforme descrito anteriormente na parte 2 da presente tese, apresenta microestrutura constituída pelas fases  $\beta$  e  $\alpha''$ . Após o tratamento térmico de envelhecimento para os distintos tempos empregados, observou-se uma diminuição da intensidade e da quantidade de picos de  $\alpha''$ . Conforme vimos anteriormente por DSC (Figura 5.30), na temperatura do presente tratamento térmico, a fase  $\alpha''$  se torna instável e sua decomposição é favorecida. Para a amostra envelhecida com 1,2 ks observou-se uma decomposição parcial, sendo ainda presente, embora com menor intensidade, picos da fase  $\alpha''$  no difratograma analisado. Para a amostra envelhecida com tempo mais longo, 6 ks, observou-se uma decomposição completa, resultando em um difratograma composto apenas pelos picos da fase  $\beta$ .

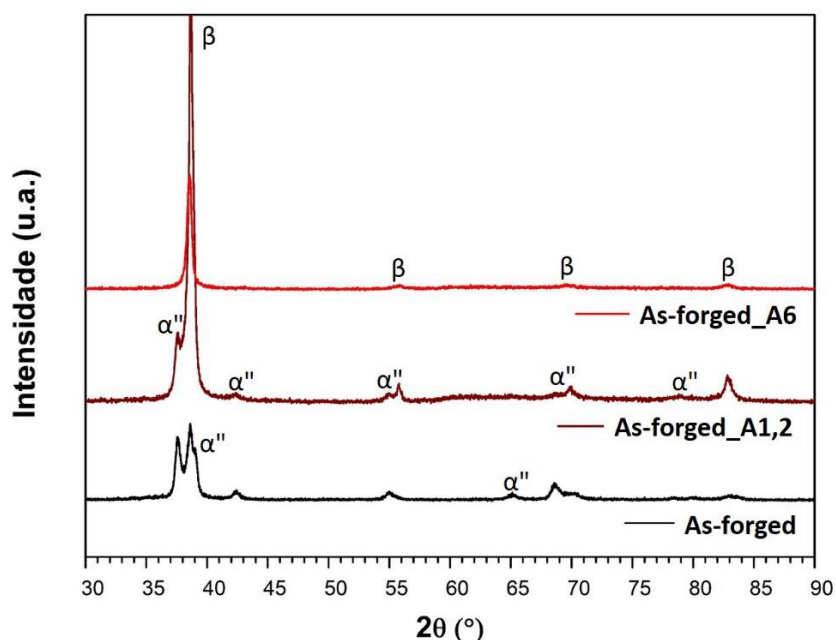


Figura 5.53 - Difratogramas de raios X da amostra D700\_As-forged com e sem tratamento térmico de envelhecimento. Os termos A1,2 e A6 presentes na nomenclatura das amostras representam, respectivamente, o tempo de envelhecimento de 1,2 e 6 ks.

A Figura 5.54 apresenta os difratogramas de raios X das amostras processadas por HPT antes e após o tratamento térmico de envelhecimento. Anteriormente ao tratamento térmico de envelhecimento, de forma geral, a microestrutura das amostras D700 deformadas por HPT era composta pelas fases  $\beta$ ,  $\alpha''$  e  $\omega$ , sendo a última induzida por tensão durante a DPS. A análise e discussão detalhada dos difratogramas dessas amostras anteriores ao tratamento de envelhecimento foi apresentada na parte 2 da presente tese (seção 6.2.1.1).

Após o envelhecimento para o menor tempo de tratamento, 1,2 ks, observou-se a solubilização completa das fases  $\alpha''$  e  $\omega_{ath}$  na matriz de fase  $\beta$ , a qual se apresentou como a única presente ao final do tratamento. Apenas a amostra D1,5\_n3 não apresentou solubilização completa (Figura 5.54 (b)), sendo visualizado um pico remanescente da fase  $\alpha''$  no seu respectivo difratograma. É interessante apontar que os picos observados após o envelhecimento por 1,2 ks se mantêm relativamente largos, conforme foi também observado para as amostras deformadas por HPT, sendo esse comportamento atribuído a deformação plástica acentuada nas amostras. Esses picos mais largos podem mascarar possíveis outras fases presentes em menor fração volumétrica nas amostras envelhecidas para 1,2 ks. Dessa forma, apesar de uma solubilização completa ser visualizada, uma pequena fração de segundas fases pode estar presente.

O comportamento de solubilização total não foi observado para a amostra D700\_As-forged quando submetida ao envelhecimento para 1,2 ks. Supõe-se então que a DPS, anterior ao envelhecimento, auxilia no processo de desestabilização da fase  $\alpha''$ . Essa hipótese foi anteriormente discutida, na parte 2 da presente tese, onde também se observou que a DPS atua como um agente desestabilizador da fase  $\alpha''$ , favorecendo a estabilidade da fase  $\beta$ . Pode-se então concluir que a DPS introduzida pelo HPT reduz a energia crítica necessária para a solubilização/decomposição da fase  $\alpha''$ . Isso vai de encontro com os resultados de DSC apresentados na Figura 5.30 para amostras previamente deformadas por HPT, onde se observou picos endotérmicos de decomposição de  $\alpha''$  para menores temperaturas. Dessa forma, conclui-se que o processo de

decomposição de  $\alpha''$ , o qual é termicamente ativado, ocorrerá para menores tempos quando uma DPS for introduzida previamente.

Para o envelhecimento com tempo de 6 ks, as amostras previamente deformadas por HPT apresentaram solubilização completa da fase  $\alpha''$ , da mesma forma que foi observada para a condição *as-forged* (Figuras 5.53 e 5.54). Baseado nisso, reitera-se que a DPS atua na redução do tempo necessário para a obtenção da microestrutura observada para tempos mais longos de envelhecimento. Para o tempo de 6 ks, os picos observados nos difratogramas apresentam largura reduzida comparada com as condições anteriores. Esse estreitamento dos picos sugere um alívio das deformações plásticas geradas no processo por HPT, e facilita na identificação de possíveis fases presentes em baixa fração volumétrica.

Para as amostras com menor quantidade de deformação introduzida pelo HPT não se observou mudanças significativas na distribuição dos picos nos difratogramas para os dois tempos empregados de tratamento térmico (Figura 5.54 (a) e (b)). Em contrapartida, para as amostras com maiores deformações, observa-se, na Figura 5.54 (c), (d) e (e), a precipitação das fases  $\alpha$  e/ou  $\omega_{\text{ISO}}$  ao final do envelhecimento para o tempo de 6 ks. Tal precipitação não foi observada para 1,2 ks nas mesmas amostras analisadas. A quantidade de deformação, bem como o tempo de tratamento térmico de envelhecimento parecem influenciar diretamente no processo de precipitação nas amostras analisadas. Quanto maior a deformação empregada, maior é a quantidade de defeitos criados, os quais servem como sítios para precipitação das fases observadas. Além disso, o fenômeno de precipitação é uma transformação de fase que envolve a difusão de elementos químicos, o qual é diretamente dependente do tempo de exposição e das temperaturas empregadas. O tempo de 1,2 ks mostrou-se insuficiente para promover a precipitação das fases observadas para todas as amostras analisadas. De maneira análoga, as deformações introduzidas por HPT nas amostras D1,5n1 e D1,5n3, não foram suficientemente grandes de forma a facilitar o processo de precipitação de segundas fases, mesmo para um tempo mais longo de envelhecimento.

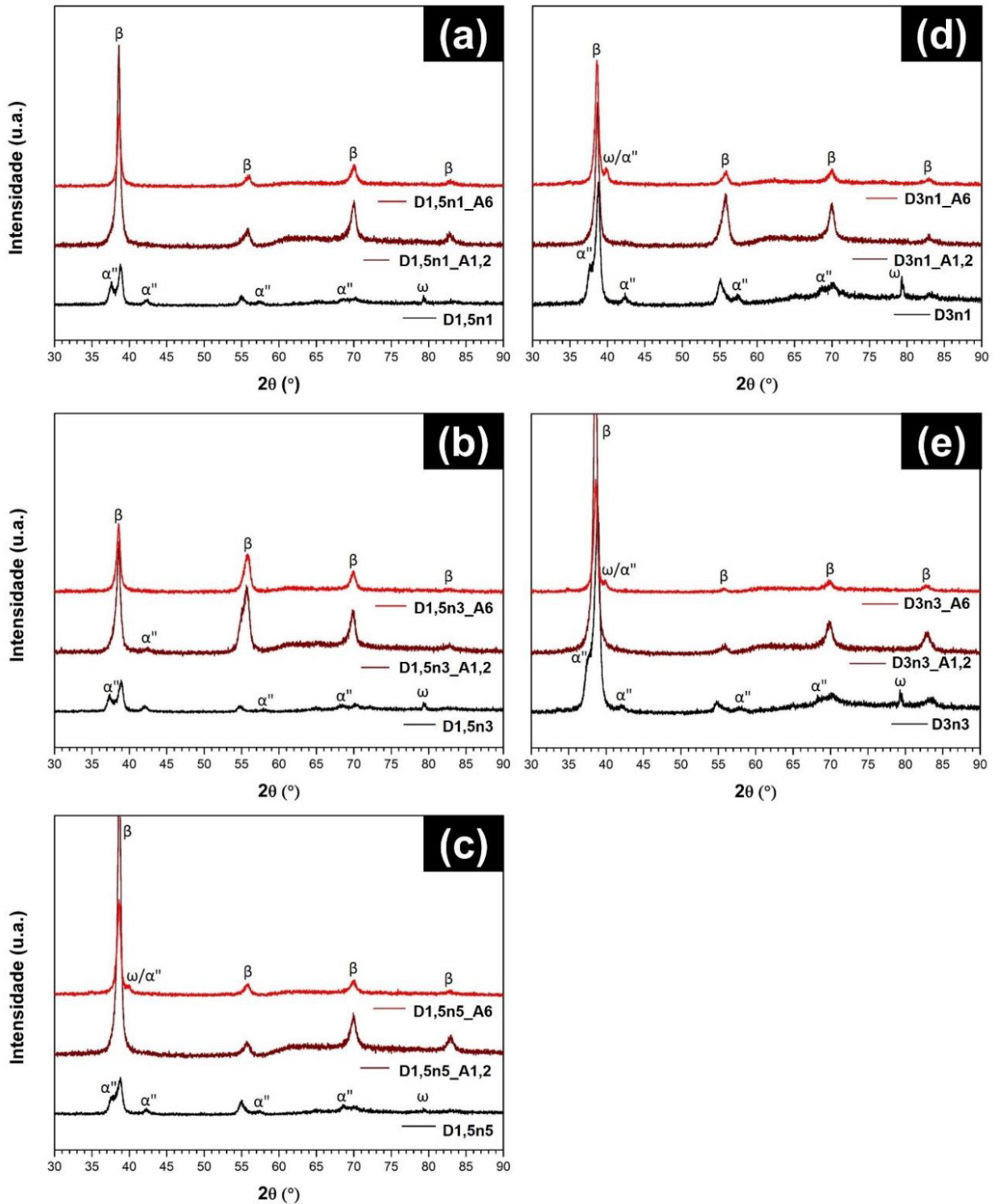


Figura 5.54 - Difratoformas de raios X das amostras D700 deformadas por HPT anterior e posterior ao tratamento de envelhecimento para dois tempos distintos. Os termos A1,2 e A6 presentes na nomenclatura das amostras representam, respectivamente, o tempo de envelhecimento de 1,2 e 6 ks.

A precipitação nessa liga, com teor reduzido de oxigênio de 388 ppm, foi também visualizada e relatada na parte 1 da presente tese.

A Figura 5.55 apresenta micrografias por MO da amostra *as-forged*, anterior e posterior aos tratamentos térmicos de envelhecimento. A Figura 5.55 (a) corresponde a micrografia da amostra D700\_*As-forged*, anteriormente apresentada na Figura 5.16 (b), em uma região distinta da amostra. Nessa micrografia é possível observar a presença das fases  $\beta$  e  $\alpha''$ . A fase martensítica  $\alpha''$  é facilmente visualizada uma vez que apresenta uma morfologia em agulhas ou ripas finas. Já na Figura 5.55 (b) e (c), a qual representa as amostras *as-forged* após o tratamento térmico de envelhecimento com tempo de 1,2 e 6 ks, respectivamente, apenas grãos equiaxiais da fase  $\beta$  podem ser observados, não sendo claramente observada a presença da fase  $\alpha''$ . Isso corrobora com os resultados anteriormente discutidos de DRX (Figura 5.53), no qual observamos uma redução da quantidade de picos de  $\alpha''$  para 1,2 ks e uma total solubilização para 6 ks de envelhecimento.

O tamanho de grão médio para amostra *as-forged* anterior ao tratamento térmico foi de  $249 \pm 12 \mu\text{m}$ . Após o tratamento térmico de envelhecimento por 1,2 e 6 ks, o tamanho de grão médio obtido foi de  $248 \pm 22$  e  $232 \pm 32 \mu\text{m}$ , respectivamente. Nota-se que não houve mudança significativa no tamanho de grão médio após os tratamentos térmicos de envelhecimento.

A Figura 5.56 apresenta imagens de MO das amostras D700\_1,5n3, D700\_1,5n5 e D700\_3n1 nas condições anterior e posterior ao envelhecimento para 1,2 ks. Micrografias das amostras sem tratamento térmico foram anteriormente apresentadas, para distintas regiões, na parte 2 da presente tese (Figura 5.21). Para as amostras na condição envelhecida, foi observada a presença de finas ripas na microestrutura, as quais são atribuídas à fase  $\beta$ . Os contornos dessas ripas são herdados dos antigos contornos da fase  $\alpha''$ , a qual se transforma em  $\beta$  durante o envelhecimento. Associado a isso, marcas de deformação plástica, oriundas da DPS, confundem-se com os contornos de fase de  $\beta$ . Entretanto, é possível ainda verificar a presença da fase  $\alpha''$ , a qual possui um aspecto mais escuro na micrografia (Figura 5.56 (b), (d) e (f)). Isso sugere que esta fase está presente em pequena quantidade na microestrutura das

amostras envelhecidas com 1,2 ks, apesar de não ter sido indexada nos difratogramas de raios X (Figura 5.54). A ausência de picos de  $\alpha''$  nos difratogramas de raios X das amostras na condição envelhecida por 1,2 ks pode estar relacionada com os largos picos de  $\beta$  visualizados (Figura 5.54), os quais tendem a mascarar a identificação de fases com baixa fração volumétrica.

As microestruturas apresentadas na Figura 5.56 na condição envelhecida são representativas do comportamento geral observado para as outras amostras D700 envelhecidas para o mesmo tempo.

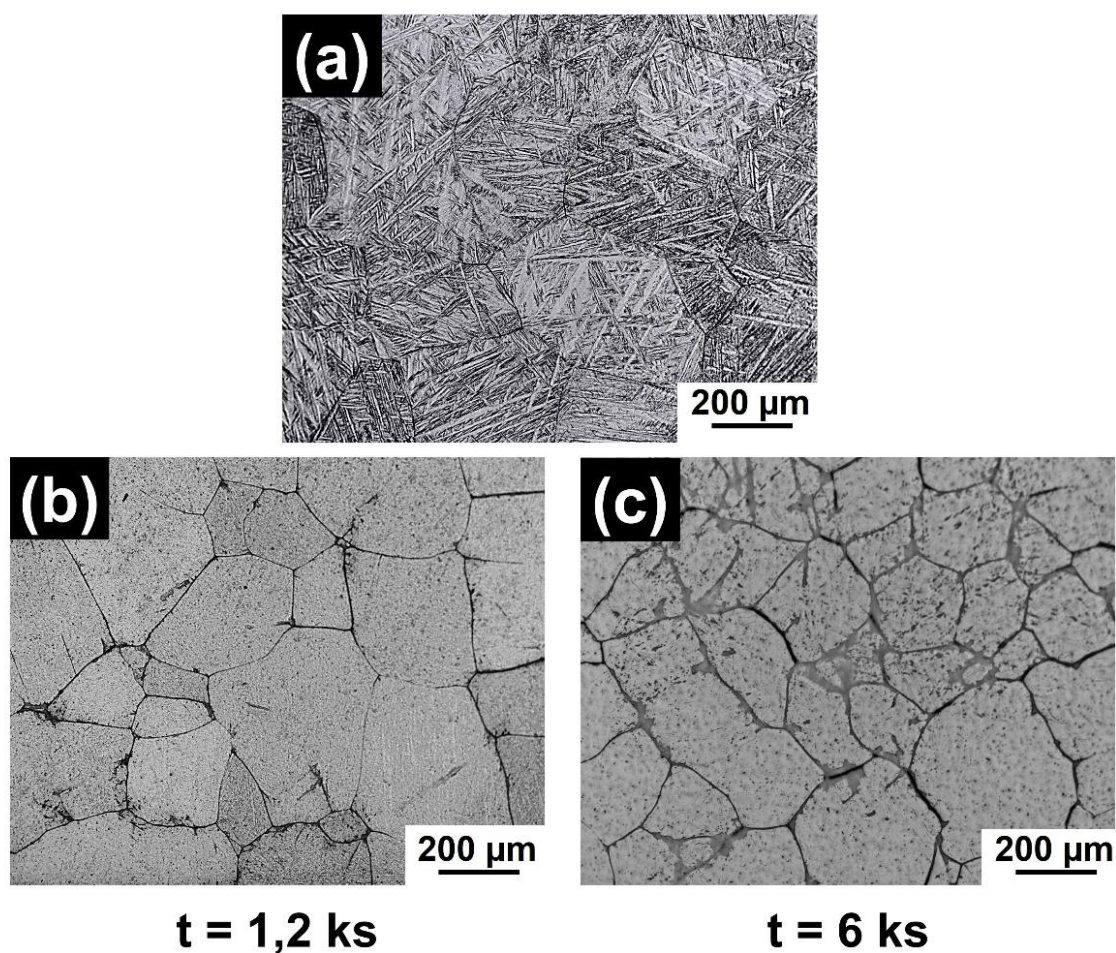


Figura 5.55 - Micrografia de MO da amostra *as-forged* (a) anterior e posterior ao tratamento térmico de envelhecimento por (b) 1,2 e (c) 6 ks.

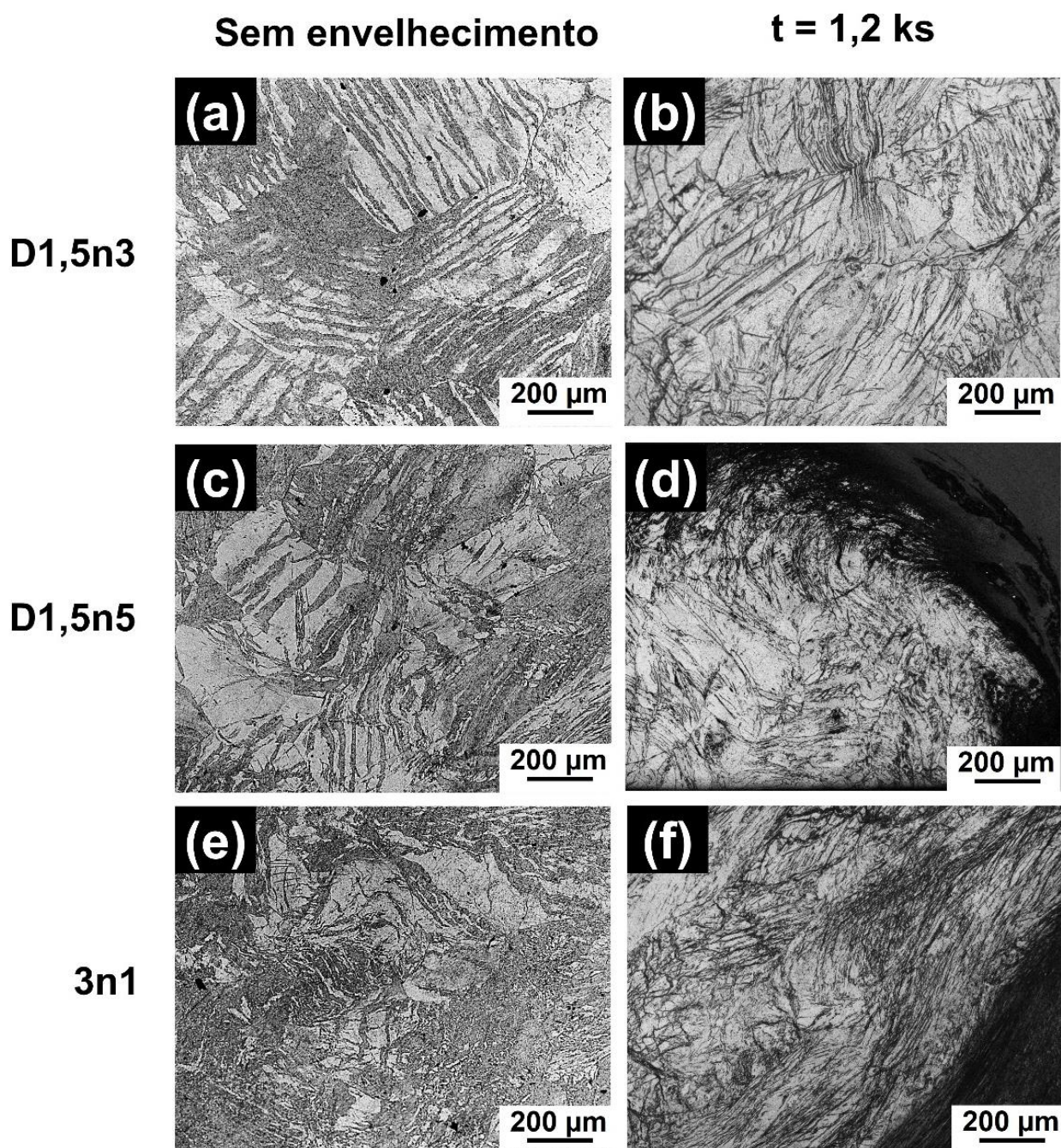


Figura 5.56 - Micrografia de MO das amostras D700 deformadas por HPT anterior e posterior ao tratamento térmico de envelhecimento por 1,2 ks.

De forma geral, não se observou grandes diferenças microestruturais entre as amostras tratadas para distintos tempos de envelhecimento. Micrografias por MO das amostras envelhecidas por 6 ks não foram ilustradas

na presente tese, uma vez que o ataque químico não revelou com nitidez a microestrutura das amostras estudadas. Dessa forma, algumas amostras tiveram análises microestruturais complementares por meio de microscopia eletrônica de varredura, conforme é apresentado na Figura 5.57.

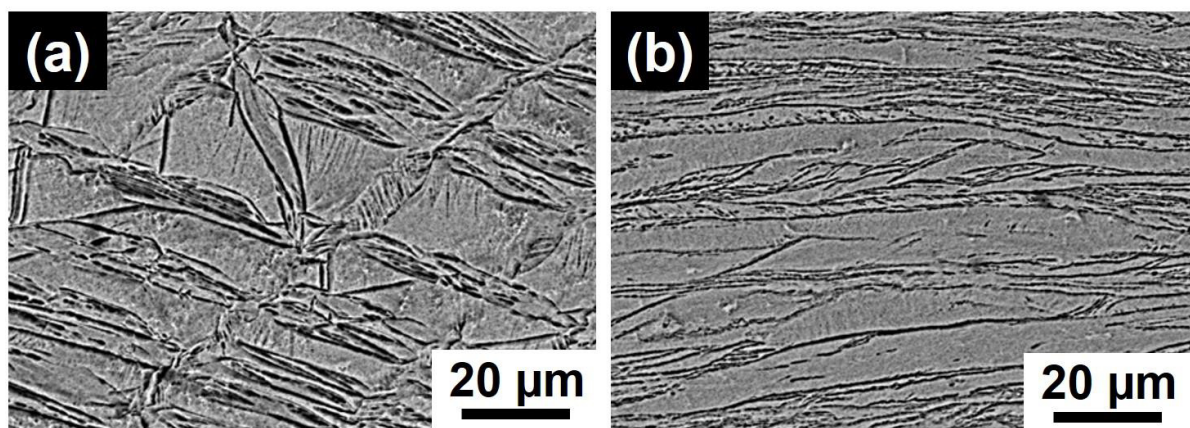


Figura 5.57 - Micrografia de MEV das amostras (a) D700\_1,5n1 e (b) D700\_1,5n5 após o tratamento térmico de envelhecimento por 6 ks.

A Figura 5.57 (a) corresponde a micrografia de MEV da amostra D1,5n1\_A6. Observa-se uma estrutura refinada, apresentando ripas cisalhadas de tamanhos de  $56 \pm 13 \mu\text{m}$  de comprimento e  $8 \pm 1 \mu\text{m}$  de espessura. Tais ripas, conforme anteriormente discutido por MO, correspondem a fase  $\beta$ . Na Figura 5.57 (b), a amostra D1,5n5\_A6 tem respectiva micrografia por MEV apresentada. A microestrutura nessa condição se encontra bastante deformada, sendo imperceptível a observação dos contornos de grão. Novamente, pode-se afirmar que a microestrutura é formada apenas pela fase  $\beta$ , onde as ripas observadas são originadas a partir dos contornos da fase de  $\alpha''$ , a qual foi transformada em fase  $\beta$  durante a deformação plástica e tratamento térmico de envelhecimento.

Comparando as duas imagens de MEV, observa-se que a Figura 5.57 (a) apresenta uma microestrutura mais grosseira quando comparada com aquela de (b), a qual apresenta uma estrutura mais refinada. Essa diferença no refino microestrutural está associada a maior deformação plástica na qual a amostra



D1,5n5\_A6 foi submetida no processamento por HPT, anterior ao tratamento térmico de envelhecimento.

Deve-se ressaltar que a presença dos precipitados das fases  $\alpha/\omega_{iso}$  indicados por análise de DRX (Figura 5.54) não puderam ser observados por MEV, apesar de sua capacidade maior de magnificação quando comparada com o microscópio ótico. Análises por MET se fazem necessárias para uma caracterização mais detalhada desses possíveis precipitados.

### 5.3.2 Propriedades mecânicas

Conforme discutido na parte 2 da presente tese a microdureza Vickers da amostra D700\_As-forged foi de  $141 \pm 4$  HV. Após os tratamentos térmicos, obteve-se um aumento na microdureza média para valores de  $226 \pm 28$  e  $154 \pm 15$  HV, respectivamente, para os tempos de 1,2 e 6 ks. Esse aumento na dureza está possivelmente associado ao aumento da fração de fase  $\beta$  e diminuição/decomposição da fase  $\alpha$ ". Conforme discutido anteriormente a fase  $\beta$  apresenta maior dureza comparada com a fase martensítica. A amostra *as-forged* envelhecida com 6 ks apresentou uma microdureza menor que aquela para condição de 1,2 ks. Essa diferença observada não está relacionada com um crescimento de grão para o maior tempo de tratamento, uma vez que o tamanho de grão médio das duas amostras permaneceu similar ao final do envelhecimento (Figura 5.55). Essa diferença de dureza pode estar relacionada a algum mecanismo microestrutural como, por exemplo, precipitação para pequenos tempos de envelhecimento, seguida de solubilização/engrossamento dos precipitados para tempos maiores. Entretanto, tais mecanismos não foram observados, sendo necessário uma análise mais detalhada por MET para sua confirmação.

A Figura 5.58 apresenta um mapa de dureza das amostras processadas por HPT e envelhecidas com 1,2 e 6 ks, coluna da esquerda e direita, respectivamente. Conforme foi discutido anteriormente, as amostras D700 deformadas por HPT apresentaram dureza em torno 160 HV, para menores deformações, e 260 HV para maiores deformações (Figura 5.31).

Para as amostras envelhecidas com tempo de 1,2 ks, observa-se valores de dureza em torno de 300 HV. Dentre as amostras analisadas, aquela que apresentou maiores valores de dureza foi a amostra D1,5n3\_A1,2. Os valores observados nessa amostra são tão maiores à medida que se aproxima da periferia da amostra, região submetida a uma maior quantidade de deformação plástica por HPT. Esse aumento na dureza das amostras envelhecidas por 1,2 ks é devido a maior fração de fase  $\beta$ , conforme anteriormente explicitado, mas também pode ser devido a precipitação de segundas fases finamente distribuídas na matriz da amostra. A presença desses precipitados finamente dispersos na matriz tende a ancorar o movimento das linhas de discordâncias, culminando assim com um aumento nas propriedades mecânicas. Entretanto esses precipitados não foram observados por DRX, sendo necessária uma análise por microscopia eletrônica de transmissão para validar essa hipótese.

Para as amostras envelhecidas com tempo de 6 ks os resultados da evolução da microdureza são apresentados na coluna da direita da Figura 5.58. Para essas amostras observaram-se valores de microdureza ainda maiores, variando entre 350 a 400 HV. Valores dessa magnitude foram obtidos para as amostras com teor de oxigênio de 4600 ppm submetida a DPS (Figura 5.51). Comparativamente com as amostras envelhecidas com menor tempo, as amostras envelhecidas com 6 ks apresentaram uma distribuição ligeiramente mais homogênea da microdureza em sua seção transversal.

Comparativamente, os maiores valores de dureza média observados para as amostras envelhecidas por 6 ks podem ser atribuídos a presença de precipitados que restringem com mais eficiência o movimento das discordâncias. Esses precipitados foram observados por DRX para as amostras que foram sujeitas a maiores deformações plásticas por HPT seguida de envelhecimento para a condição mais prolongada, 6 ks (Figura 5.54). Dessa forma, supõe-se que a precipitação tem início na condição de 1,2 ks, e, com o aumento do tempo de envelhecimento tais precipitados crescem em dimensão, melhorando assim a sua efetividade em ancorar o movimento das linhas de discordância. Entretanto, não é possível afirmar que o tamanho dos precipitados formados corresponde ao tamanho crítico ideal, o qual poderia ser obtido por um maior ou menor tempo

de envelhecimento. Uma curva de envelhecimento, isto é, de valores de microdureza para diversos tempos de envelhecimento, associado com uma análise detalhada via MET, deveria ser empregada em forma de esclarecer tal comportamento.

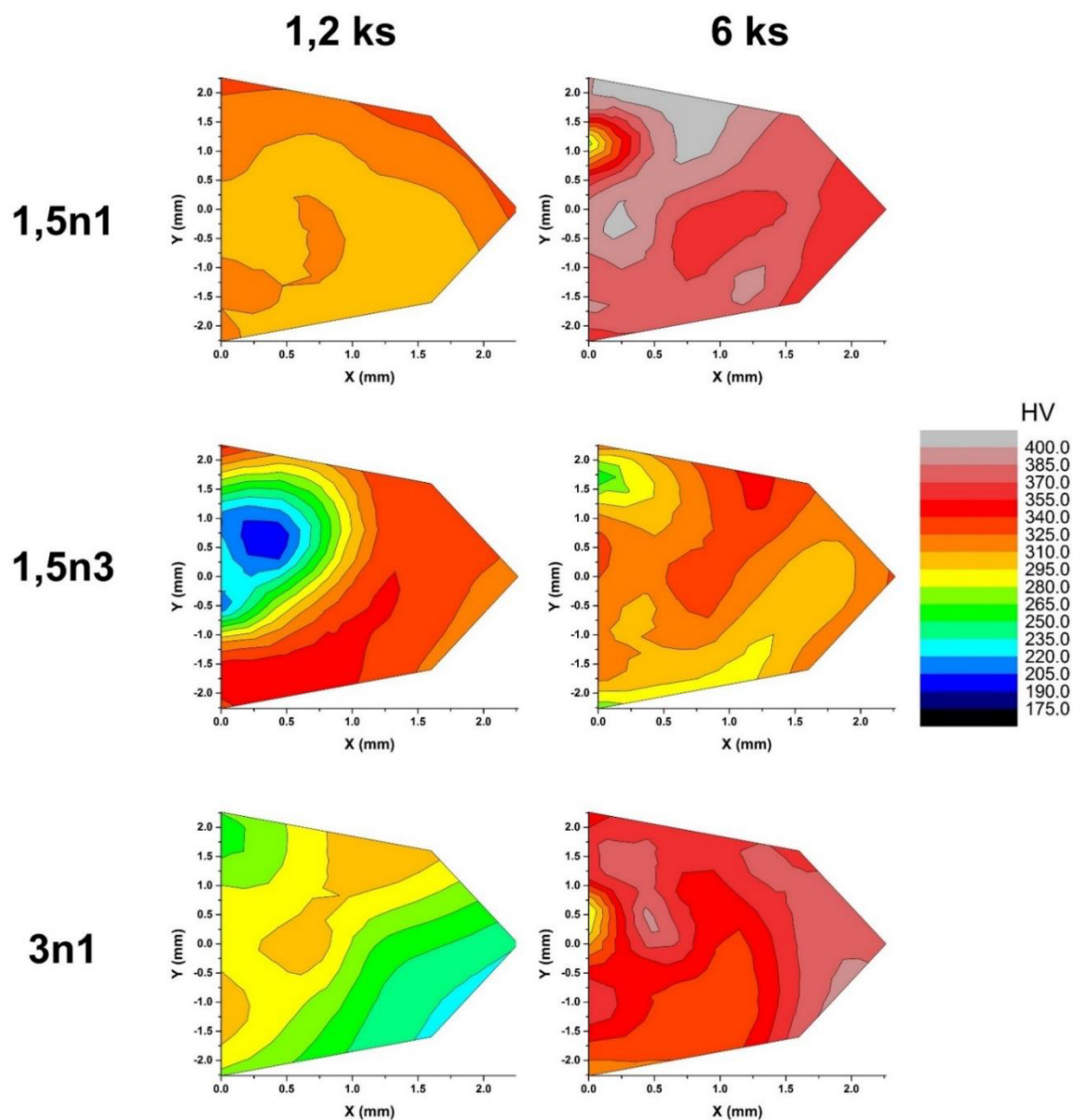


Figura 5.58 - Mapeamento da microdureza Vickers para as amostras D700 deformadas por HPT e envelhecidas com tempo de 1,2 e 6 ks. É necessário apontar que o gradiente de cores utilizado é o mesmo das Figuras 5.31 e 5.51, entretanto, a faixa de valores utilizada aqui não é a mesma, sendo utilizado uma extensão mais ampla de valores.

### 5.3.3 Conclusões parciais

A liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr com 700 ppm de oxigênio deformada por HPT na segunda parte da presente tese, foi envelhecida por 1,2 e 6 ks a 673 K. As conclusões parciais da parte três da presente tese são:

1. O tratamento térmico de envelhecimento modificou a estabilidade microestrutural com um aumento da fração de fase  $\beta$  em detrimento da diminuição da fração de  $\alpha''$ . A fração de  $\alpha''$  decomposta em  $\beta$  foi maior para maiores tempos de envelhecimento.
2. O tratamento térmico culminou com a solubilização da fase  $\omega_{ath}$  gerada no processamento por HPT. Entretanto, o envelhecimento favoreceu a precipitação das segundas fases  $\omega_{iso}/\alpha$ . A precipitação de segundas fases foi facilitada para maiores tempos de tratamento térmico, bem como para amostras submetidas a maiores quantidades de deformação plástica.
3. A microdureza das amostras anteriormente aumentada pelo processamento por HPT, foi aumentada ainda mais após o tratamento térmico de envelhecimento. Tal aumento foi atribuído a maior fração de fase  $\beta$  assim como devido à presença de precipitados, de segundas fases, finamente distribuídos pela matriz. O aumento da dureza foi maior para maiores tempos de envelhecimento, sugerindo que houve crescimento dos precipitados formados para menores tempos, culminando com uma maior restrição a deformação plástica.

## 6 CONCLUSÕES

Na presente tese a liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr-xO, com distintos teores de oxigênio em solução sólida, foi produzida por uma rota não convencional composta de fundição em atmosfera controlada, forjamento rotativo a quente, DPS por HPT e tratamento térmico de envelhecimento. As ligas obtidas foram investigadas por diversas técnicas de caracterização, e as principais conclusões do presente trabalho foram:

1. A estabilização da fase  $\beta$  foi favorecida para maiores teores de oxigênio em solução sólida, pela deformação plástica severa e pelo tratamento térmico de envelhecimento. Tal estabilização se deu em detrimento da desestabilização da fase  $\alpha''$ , a qual tem formação restringida pelo oxigênio e possui baixa estabilidade termodinâmica nas condições refinada/fragmentada e em altas temperatura (acima de 673 K).
2. A liga TNTZ apresentou diversos mecanismos de deformação como maclagem, demaclagem, deslizamento de discordâncias, martensita e fase  $\omega$  induzida por tensão, bem como transformação martensítica reversa. Esse último mecanismo não está previsto no diagrama  $\overline{Bo} - \overline{Md}$ , sendo atualmente pouco reportado na literatura. Tais mecanismos em conjunto fornecem a elevada plasticidade típica observada para as *Gum Metal*.
3. A resistência mecânica foi significativamente aumentadas pelo conjunto: aumento do teor de oxigênio, deformação plástica severa e tratamento térmico de envelhecimento. A adição de oxigênio gerou um aumento de mais de três vezes no limite de escoamento, bem como um aumento na microdureza de até 160 HV. Já o processamento por HPT, propiciou aumento na dureza de até 140 HV para condições de maiores deformações. O tratamento térmico de envelhecimento também forneceu um incremento expressivo de 120 HV em amostras já endurecidas pela DPS. Valores de 400 HV foram obtidos para amostras em duas condições distintas: deformadas por HPT + tratamento de envelhecimento, para baixo teor de oxigênio (700 ppm) e; deformadas por HPT sem envelhecimento para alto teor de oxigênio (4600 ppm).

4. As propriedades características das *Gum Metal* foram obtidas no presente trabalho, tais como alta resistência mecânica, alto limite de escoamento, alta plasticidade, comportamento elástico não-linear e baixo módulo de elasticidade. Com relação ao módulo de elasticidade, não se observou mudanças significativas para as amostras com diferentes teores de oxigênio em solução sólida. Os valores de módulo de elasticidade obtidos mantiveram-se baixos em uma faixa variando entre 52 a 70 GPa.
5. A adição de oxigênio associado com o processamento por DPS e o tratamento térmico de envelhecimento produziu uma microestrutura com elevado refino de grão, uma alta densidade de discordâncias e com a presença de nanoprecipitados dispersos pela matriz, e por consequência, alta resistência mecânica. Associado a isso, obteve-se um baixo módulo de elasticidade devido à fração de fase  $\beta$  majoritária formada. Essa combinação de propriedades corresponde àquela desejada para a presente tese, visando principalmente aplicações para a área biomédica e aeroespacial. Dessa forma, temos que um tratamento termomecânico consistindo de solubilização, deformação plástica, envelhecimento seguido de têmpera em água fria se apresenta como um método eficaz para a obtenção de uma liga TNTZ com matriz de fase  $\beta$  e nanoprecipitados das fases  $\omega_{iso}$  e/ou  $\alpha$ , a qual apresenta as propriedades indicadas acima.

## 7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

O estudo da presente tese foi conduzido dentro do proposto em seus objetivos, obtendo contribuições significativas para a área, mas carece de alguns avanços de forma a expandir o conhecimento de metalurgia física relativa à liga TNTZ com adição de oxigênio processada por DPS. As sugestões de continuação do estudo são no sentido de utilizar outros parâmetros de processamento, bem como de técnicas de caracterização. As principais sugestões são descritas abaixo:

1. Realizar DPS por HPT utilizando equipamento mais robusto que permita maiores cargas compressivas da ordem de 6 GPa;
2. Estudar o comportamento em envelhecimento para a amostra com maior teor de oxigênio;
3. Levantar curva de endurecimento por precipitação de forma a obter o tempo ótimo de envelhecimento, e realizar um estudo sistemático com MET de forma a compreender melhor os fenômenos de precipitação;
4. Investigar, utilizando tomografia de sonda atômica (*atom probe tomography*), a distribuição de oxigênio na liga logo após cada etapa de processamento.
5. Realizar ensaios de biocompatibilidade e citotoxicidade para as amostras com combinação de propriedades mais atraente.





## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Lütjering, G.; Williams, J.C.; Titanium, Second ed. Springer-Verlag, Berlin, 2007.
- [2] Cui, C.; Hu, B.; Zhao, L.; Liu, S.; *Titanium alloy production technology, market prospects and industry development*. **Materials & Design**, 2011. **32**(3): p. 1684-1691.
- [3] Achache, S.; Lamri, S.; Alhussein, A.; Billard, A.; François, M.; Sanchette, F.; *Gum Metal thin films obtained by magnetron sputtering of a Ti-Nb-Zr-Ta target*. **Materials Science & Engineering A**, 2016. **673**: p. 492-502.
- [4] Ikehata, H.; Nagasako, N.; Furuta, T.; Fukumoto, A.; Miwa, K.; Saito, T.; *First-principles calculations for development of low elastic modulus Ti alloys*. **Physical Review B**, 2003. **70**(17).
- [5] Leyens, C.; Peters, M.; Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
- [6] Obbard, E.G.; Hao, Y.L.; Akahori, T.; Talling, R.J.; Niinomi, M.; Dye, D.; Yang, R.; *Mechanics of superelasticity in Ti-30Nb-(8-10)Ta-5Zr alloy*. **Acta Materialia**, 2010. **58**(10): p. 3557-3567.
- [7] Eylon, D.; Seagle, S.R.; Titanium '99, Science and Technology. CRISM "Prometey, St.Petersburg, Russia, 2000.
- [8] Bania, P.J.; *Beta Titanium Alloys and Their Role in the Titanium Industry*. **Journal of The Minerals, Metals & Materials Society**, 1994. **46**(7): p. 16-19.
- [9] Tahara, M.; Kim, H.Y.; Inamura, T.; Hosoda, H.; Miyazaki, S.; *Lattice modulation and superelasticity in oxygen-added  $\beta$ -Ti alloys*. **Acta Materialia**, 2011. **59**(16): p. 6208-6218.
- [10] 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**, 2003. **300**: p. 464-467.
- [11] Besse, M.; Castany, P.; Gloriant, T.; *Mechanisms of deformation in gum metal TNTZ-O and TNTZ titanium alloys: A comparative study on the oxygen influence*. **Acta Materialia**, 2011. **59**(15): p. 5982-5988.
- [12] Furuta, T.; Kuramoto, S.; Hwang, J.; Nishino, K.; Saito, T.; *Elastic Deformation Behavior of Multi-Functional Ti-Nb-Ta-Zr-O Alloys*. **Materials Transactions**, 2005. **46**(12): p. 3001-3007.

- [13] Nagasako, N.; Asahi, R.; Isheim, D.; Seidman, D.N.; Kuramoto, S.; Furuta, T.; *Microscopic study of gum-metal alloys: A role of trace oxygen for dislocation-free deformation*. **Acta Materialia**, 2016. **105**: p. 347-354.
- [14] Talling, R.J.; Dashwood, R.J.; Jackson, M.; Dye, D.; *On the mechanism of superelasticity in Gum metal*. **Acta Materialia**, 2009. **57**: p. 1188–1198.
- [15] Tane, M.; Nakano, T.; Kuramoto, S.; Hara, M.; Niinomi, M.; Takesue, N.; Yano, T.; Nakajima, H.; *Low Young's modulus in Ti–Nb–Ta–Zr–O alloys: Cold working and oxygen effects*. **Acta Materialia**, 2011. **59**(18): p. 6975-6988.
- [16] Tane, M.; Nakano, T.; Kuramoto, S.; Niinomi, M.; Takesue, N.; Nakajima, H.;  *$\omega$  Transformation in cold-worked Ti–Nb–Ta–Zr–O alloys with low body-centered cubic phase stability and its correlation with their elastic properties*. **Acta Materialia**, 2013. **61**(1): p. 139-150.
- [17] Premkumar, M.; Himabindu, V.S.; Banumathy, S.; Bhattacharjee, A.; Singh, A.K.; *Effect of mode of deformation by rolling on texture evolution and yield locus anisotropy in a multifunctional  $\beta$  titanium alloy*. **Materials Science & Engineering A**, 2012. **552**: p. 15-23.
- [18] Guo, W.; Quadir, M.Z.; Moricca, S.; Eddows, T.; Ferry, M.; *Microstructural evolution and final properties of a cold-swaged multifunctional Ti–Nb–Ta–Zr–O alloy produced by a powder metallurgy route*. **Materials Science & Engineering A**, 2013. **575**: p. 206-216.
- [19] Zhilyaev, A.; Langdon, T.; *Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications*. **Progress in Materials Science**, 2008. **53**(6): p. 893-979.
- [20] Zhilyaev, A.P.; Nurislamova, G.V.; Kim, B.K.; Baró, M.D.; Szpunar, J.A.; Langdon, T.G.; *Experimental parameters influencing grain refinement and microstructural evolution during high-pressure torsion*. **Acta Materialia**, 2003. **51**(3): p. 753-765.
- [21] An, B.; Li, Z.; Diao, X.; Xin, H.; Zhang, Q.; Jia, X.; Wu, Y.; Li, K.; Guo, Y.; *In vitro and in vivo studies of ultrafine-grain Ti as dental implant material processed by ECAP*. **Materials Science and Engineering C**, 2016. **67**: p. 34-41.
- [22] Xirong, Y.; Xicheng, Z.; Wenjie, F.; *Deformed Microstructures and Mechanical Properties of CP-Ti Processed by Multi-Pass ECAP at Room Temperature*. **Rare Metal Materials and Engineering**, 2009. **38**(6): p. 0955–0957.
- [23] Valiev, R.Z.; Alexandrov, I.V.; *Nanostructured materials from severe plastic deformation*. **Nanostructured Materials**, 1999. **12**: p. 35-40.

- [24] Zheng, Y.; Banerjee, D.; Fraser, H.L.; *A nano-scale instability in the  $\beta$  phase of dilute Ti-Mo alloys*. **Scripta Materialia**, 2016. **116**: p. 131-134.
- [25] Abdel-Hady, M.; Hinoshita, K.; Morinaga, M.; *General approach to phase stability and elastic properties of  $\beta$ -type Ti-alloys using electronic parameters*. **Scripta Materialia**, 2006. **55**(5): p. 477-480.
- [26] Bönisch, M.; *Structural properties, deformation behavior and thermal stability of martensitic Ti-Nb alloys*, Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften. PhD, Technischen Universität Dresden, 2016.
- [27] Banerjee, S.; Mukhopadhyay, P.; *Phase Transformations - Examples from Titanium and Zirconium Alloys*. Pergamon Materials Series, Elsevier, 2007.
- [28] Molchanova, E.K.; *Phase Diagrams of Titanium Alloys*, in: S.G. Glazunov (Ed.). Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 1965.
- [29] Zhang, Y.; Liu, H.; Jin, Z.; *Thermodynamic assessment of the Nb-Ti system*. **Calphad**, 2001. **25**(2): p. 305-317.
- [30] Prabha, A.J.; Raju, S.; Jeyaganesh, B.; Rai, A.K.; Behera, M.; Vijayalakshmi, M.; Paneerselvam, G.; Johnson, I.; *Thermodynamics of  $\alpha'' \rightarrow \beta$  phase transformation and heat capacity measurements in Ti-15 at% Nb alloy*. **Physica B**, 2011. **406**(22): p. 4200-4209.
- [31] Moffat, D.L.; Kattner, U.R.; *The stable and metastable Ti-Nb phase diagrams*. **Metallurgical Transactions A**, 1988. **19A**: p. 2389-2397.
- [32] Flower, H.M.; Davis, R.; West, D.R.F.; *Martensite formation and decomposition in alloys of titanium containing  $\beta$ -stabilizing elements*, Titanium and Titanium Alloys, Springer Science+Business Media New York, 1982.
- [33] Nejezchlebová, J.; Janovská, M.; Seiner, H.; Sedlák, P.; Landa, M.; Šmilauerová, J.; Stráský, J.; Harcuba, P.; Janeček, M.; *The effect of athermal and isothermal  $\omega$  phase particles on elasticity of  $\beta$ -Ti single crystals*. **Acta Materialia**, 2016. **110**: p. 185-191.
- [34] Niinomi, M.; Nakai, M.; Hendrickson, M.; Nandwana, P.; Alam, T.; Choudhuri, D.; Banerjee, R.; *Influence of oxygen on omega phase stability in the Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy*. **Scripta Materialia**, 2016. **123**: p. 144-148.
- [35] Moffat, D.L.; *Phases transformations in the titanium-niobium alloy system*, University of Wisconsin, Madison 1985.
- [36] Cremasco, A.; Andrade, P.N.; Contieri, R.J.; Lopes, E.S.N.; Afonso, C.R.M.; Caram, R.; *Correlations between aging heat treatment,  $\omega$  phase precipitation and mechanical properties of a cast Ti-Nb alloy*. **Materials & Design**, 2011. **32**(4): p. 2387-2390.

- [37] Lopes, E.S.N.; Cremasco, A.; Afonso, C.R.M.; Caram, R.; *Effects of double aging heat treatment on the microstructure, Vickers hardness and elastic modulus of Ti–Nb alloys*. **Materials Characterization**, 2011. **62**(7): p. 673-680.
- [38] Burgers, W.G.; *On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium*. **Physica**, 1934. **1**(7-12): p. 561:586.
- [39] Dobromyslov, A.V.; Elkin, V.A.; *The orthorhombic  $\alpha''$ -phase in binary titanium-base alloys with d-metals of V–VIII groups*. **Materials Science & Engineering A**, 2006. **438-440**: p. 324-326.
- [40] Srivastava, D.; Banerjee, S.; Ranganathan, S.; *The crystallography of the BCC to HCP (orthohexagonal) martensitic transformation in dilute Zr-Nb alloys*. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, 2004. **57**(3): p. 205-223.
- [41] Bönisch, M.; Calin, M.; Giebel, L.; Helth, A.; Gebert, A.; Skrotzki, W.; Eckert, J.; *Composition-dependent magnitude of atomic shuffles in Ti–Nb martensites*. **Journal of Applied Crystallography**, 2014. **47**(4): p. 1374-1379.
- [42] Banumathy, S.; Mandal, R.K.; Singh, A.K.; *Structure of orthorhombic martensitic phase in binary Ti–Nb alloys*. **Journal of Applied Physics**, 2009. **106**(9): p. 093518.
- [43] 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**, 2006. **54**(9): p. 2419-2429.
- [44] Chai, Y.W.; Kim, H.Y.; Hosoda, H.; Miyazaki, S.; *Interfacial defects in Ti–Nb shape memory alloys*. **Acta Materialia**, 2008. **56**(13): p. 3088-3097.
- [45] Zhang, X.; Wang, W.; Sun, J.; *Formation of  $\{332\}\langle 113 \rangle_{\beta}$  twins from parent  $\{130\}\langle 310 \rangle_{\alpha'}$  plastic twins in a full  $\alpha''$  Ti-Nb alloy by annealing*. **Materials Characterization**, 2018. **145**: p. 724-729.
- [46] Bertrand, E.; Castany, P.; Yang, Y.; Menou, E.; Gloriant, T.; *Deformation twinning in the full- $\alpha''$  martensitic Ti–25Ta–20Nb shape memory alloy*. **Acta Materialia**, 2016. **105**: p. 94-103.
- [47] Ahmed, T.; Rack, H.J.; *Martensitic transformations in Ti-(16-26 at %) Nb alloys*. **Journal of Materials Science**, 1996. **31**: p. 4267-4276.
- [48] Hatt, B.A.; Rivlin, V.G.; *Phase transformations in superconducting Ti-Nb alloys*. **British Journal of Applied Physics**, 1968. **2**: p. 1145-1149.

- [49] Ng, H.P.; Devaraj, A.; Nag, S.; Bettles, C.J.; Gibson, M.; Fraser, H.L.; Muddle, B.C.; Banerjee, R.; *Phase separation and formation of omega phase in the beta matrix of a Ti-V-Cu alloy*. **Acta Materialia**, 2011. **59**: p. 2981-2991.
- [50] Brammer, W.G.; Rhodes, C.G.; *Determination of omega phase morphology in Ti-35% Nb by transmission electron microscopy*. **Philosophical Magazine**, 1967. **16**(141): p. 477-486.
- [51] Silcock, J.M.; *An X-ray examination of the omega-phase in Ti-V, Ti-Mo and Ti-Cr alloys*. **Acta Metallurgica**, 1958. **6**(7): p. 481-493.
- [52] Bagaryatskiy, Y.A.; Nosova, G.I.; **Fizika Metallov i Metallovedenie**, 1962. **13**: p. 415.
- [53] B Banerjee, S.; Tewari, R.; Dey, G.K.; *Omega phase transformation – morphologies and mechanisms*. **International Journal of Materials Research**, 2006. **97**(7): p. 963-967.
- [54] Devaraj, A.; Nag, S.; Srinivasan, R.; Williams, R.E.A.; Banerjee, S.; Banerjee, R.; Fraser, H.L.; *Experimental evidence of concurrent compositional and structural instabilities leading to  $\omega$  precipitation in titanium–molybdenum alloys*. **Acta Materialia**, 2012. **60**(2): p. 596-609.
- [55] Strasky, J.; Harcuba, P.; Vaclavova, K.; Horvath, K.; Landa, M.; Srba, O.; Janecek, M.; *Increasing strength of a biomedical Ti-Nb-Ta-Zr alloy by alloying with Fe, Si and O*. **Journal of the Mechanical Behaviour of Biomedical Materials**, 2017. **71**: p. 329-336.
- [56] Ahmed, M.; Wexler, D.; Casillas, G.; Ivasishin, O.M.; Pereloma, E.V.; *The influence of  $\beta$  phase stability on deformation mode and compressive mechanical properties of Ti-10V-3Fe-3Al alloy*. **Acta Materialia**, 2015. **84**: p. 124-135.
- [57] Kim, H.Y.; Miyazaki, S.; *Several Issues in the Development of Ti-Nb-Based Shape Memory Alloys*. **Shape Memory and Superelasticity**, 2016. **2**(4): p. 380-390.
- [58] Nii, Y.; Arima, T.H.; Kim, H.Y.; Miyazaki, S.; *Effect of randomness on ferroelastic transitions: Disorder-induced hysteresis loop rounding in Ti-Nb-O martensitic alloy*. **Physical Review B**, 2010. **82**(21).
- [59] Bönisch, M.; Panigrahi, A.; Stoica, M.; Calin, M.; Ahrens, E.; Zehetbauer, M.; Skrotzki, W.; Eckert, J.; *Giant thermal expansion and  $\alpha$ -precipitation pathways in Ti-alloys*. **Nature Communications**, 2017. **8**(1).
- [60] Nakai, M.; Niinomi, M.; Akahori, T.; Tsutsumi, H.; Ogawa, M.; *Effect of Oxygen Content on Microstructure and Mechanical Properties of Biomedical Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr Alloy under Solutionized and Aged Conditions*. **Materials Transactions**, 2009. **50**(12): p. 2716-2720.

- [61] Brozek, C.; Sun, F.; Vermaut, P.; Millet, Y.; Lenain, A.; Embury, D.; Jacques, P.J.; Prima, F.; *A  $\beta$ -titanium alloy with extra high strain-hardening rate: Design and mechanical properties*. **Scripta Materialia**, 2016. **114**: p. 60-64.
- [62] Srinivasu, G.; Natraj, Y.; Bhattacharjee, A.; Nandy, T.K.; Nageswara Rao, G.V.S.; *Tensile and fracture toughness of high strength  $\beta$  Titanium alloy, Ti–10V–2Fe–3Al, as a function of rolling and solution treatment temperatures*. **Materials & Design**, 2013. **47**: p. 323-330.
- [63] Tanaka, M.; Takemoto, M.; Fujibayashi, S.; Kawai, T.; Yamaguchi, S.; Kizuki, T.; Matsushita, T.; Kokubo, T.; Nakamura, T.; Matsuda, S.; *Bone bonding ability of a chemically and thermally treated low elastic modulus Ti alloy: gum metal*. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, 2014. **25**: p. 635–643.
- [64] Gordin, D.M.; Ion, R.; Vasilescu, C.; Drob, S.I.; Cimpean, A.; Gloriant, T.; *Potentiality of the “Gum Metal” titanium-based alloy for biomedical applications*. **Materials Science and Engineering C**, 2014. **44**: p. 362–370.
- [65] Niinomi, M.; *Fatigue performance and cyto-toxicity of low rigidity titanium alloy, Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr*. **Biomaterials**, 2003. **24**(16): p. 2673-2683.
- [66] Yilmazer, H.; Niinomi, M.; Cho, K.; Nakai, M.; Hieda, J.; Sato, S.; Todaka, Y.; *Nanostructure Of  $\beta$ -type Titanium Alloys Through Severe Plastic Deformation*. **Advanced Materials Letters**, 2014. **5**(7): p. 378-383
- [67] Niinomi, M.; *Mechanical properties of biomedical titanium alloys*. **Materials Science & Engineering A**, 1998. **243**: p. 231-236.
- [68] Zhang, Z.; Li, M.; Guo, D.; Shi, Y.; Ma, T.; Zhang, G.; Zhang, X.; *Enhancing the stability of  $\beta$  phase in TiZr via severe plastic deformation*. **Materials Science & Engineering A**, 2013. **588**: p. 416-419.
- [69] Panigrahi, A.; Sulkowski, B.; Waitz, T.; Ozaltin, K.; Chrominski, W.; Pukenas, A.; Horky, J.; Lewandowska, M.; Skrotzki, W.; Zehetbauer, M.; *Mechanical properties, structural and texture evolution of biocompatible Ti-45Nb alloy processed by severe plastic deformation*. **Journal of the Mechanical Behaviour of Biomedical Materials**, 2016. **62**: p. 93-105.
- [70] Nakai, M.; Niinomi, M.; Oneda, T.; *Improvement in Fatigue Strength of Biomedical  $\beta$ -type Ti–Nb–Ta–Zr Alloy While Maintaining Low Young’s Modulus Through Optimizing  $\omega$ -Phase Precipitation*. **Metallurgical and Materials Transactions A**, 2012. **43A**: p. 294-302.
- [71] Song, X.; Wang, L.; Niinomi, M.; Nakai, M.; Liu, Y.; Zhu, M.; *Microstructure and fatigue behaviors of a biomedical Ti–Nb–Ta–Zr alloy with trace CeO<sub>2</sub> additions*. **Materials Science & Engineering A**, 2014. **619**: p. 112-118.

- [72] Li, Y.; Yang, C.; Zhao, H.; Qu, S.; Li, X.; Li, Y.; *New Developments of Ti-Based Alloys for Biomedical Applications*. **Materials (Basel)**, 2014. **7**(3): p. 1709-1800.
- [73] Shaw, C.A.; Seneff, S.; Kette, S.D.; Tomljenovic, L.; Oller, J.W., Jr.; Davidson, R.M.; *Aluminum-induced entropy in biological systems: implications for neurological disease*. **Journal of Toxicology**, 2014. **27**(1): p. 1-28.
- [74] Wang, Z.; Wei, X.; Yang, J.; Suo, J.; Chen, J.; Liu, X.; Zhao, X.; *Chronic exposure to aluminum and risk of Alzheimer's disease: A meta-analysis*. **Neurosci Lett**, 2016. **610**: p. 200-206.
- [75] Miyazaki, S.; Kim, H.Y.; Hosoda, H.; *Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys*. **Materials Science & Engineering A**, 2006. **438-440**: p. 18-24.
- [76] Oak, J.J.; Louzguine-Luzgin, D.V.; Inoue, A.; *Fabrication of Ni-free Ti-based bulk-metallic glassy alloy having potential for application as biomaterial, and investigation of its mechanical properties, corrosion, and crystallization behavior*. **Journal of Materials Research**, 2011. **22**(05): p. 1346-1353.
- [77] Oak, J.J.; Louzguine-Luzgin, D.V.; Inoue, A.; *Investigation of glass-forming ability, deformation and corrosion behavior of Ni-free Ti-based BMG alloys designed for application as dental implants*. **Materials Science and Engineering C**, 2009. **29**(1): p. 322-327.
- [78] Kuramoto, S.; Furuta, T.; Hwang, J.; Nishino, K.; Saito, T.; *Elastic properties of Gum Metal*. **Materials Science & Engineering A**, 2006. **442**: p. 454-457.
- [79] Vorontsov, V.A.; Jones, N.G.; Rahman, K.M.; Dye, D.; *Superelastic load cycling of Gum Metal*. **Acta Materialia**, 2015. **88**: p. 323-333.
- [80] Morris Jr, J.W.; Hanlumyung, Y.; Sherburne, M.; Withey, E.; Chrzan, D.C.; Kuramoto, S.; Hayashi, Y.; Hara, M.; *Anomalous transformation-induced deformation in  $\langle 110 \rangle$  textured Gum Metal*. **Acta Materialia**, 2010. **58**(9): p. 3271-3280.
- [81] Yang, Y.; Wu, S.Q.; Li, G.P.; Li, Y.L.; Lu, Y.F.; Yang, K.; Ge, P.; *Evolution of deformation mechanisms of  $Ti-22.4Nb-0.73Ta-2Zr-1.34O$  alloy during straining*. **Acta Materialia**, 2010. **58**(7): p. 2778-2787.
- [82] Xing, H.; Sun, J.; *Mechanical twinning and omega transition by  $\langle 111 \rangle \{112\}$  shear in a metastable  $\beta$  titanium alloy*. **Applied Physics Letters**, 2008. **93**(3)
- [83] Wei, L.S.; Kim, H.Y.; Miyazaki, S.; *Effects of oxygen concentration and phase stability on nano-domain structure and thermal expansion behavior of  $Ti-Nb-Zr-Ta-O$  alloys*. **Acta Materialia**, 2015. **100**: p. 313-322.

- [84] Segal, V.M.; *Severe plastic deformation: simple shear versus pure shear. Materials Science & Engineering A*, 2002. **338**: p. 331-344.
- [85] Lin, Z.; Wang, L.; Xue, X.; Lu, W.; Qin, J.; Zhang, D.; *Microstructure evolution and mechanical properties of a Ti-35Nb-3Zr-2Ta biomedical alloy processed by equal channel angular pressing (ECAP). Materials Science and Engineering C*, 2013. **33**(8): p. 4551-4561.
- [86] Vladimir, V.; Stolyarov, Y.; Theodore, Z.; Igor, V.A.; Terry, C.L.; Ruslan, Z.V.; *Grain refinement and properties of pure Ti processed by warm ECAP and cold rolling. Materials Science & Engineering A*, 2003. **343**: p. 43-50.
- [87] Langdon, T.G.; *The principles of grain refinement in equal-channel angular pressing. Materials Science & Engineering A*, 2007. **462**(1-2): p. 3-11.
- [88] Raducanu, D.; Vasilescu, E.; Cojocaru, V.D.; Cincea, I.; Drob, P.; Vasilescu, C.; Drob, S.I.; *Mechanical and corrosion resistance of a new nanostructured Ti-Zr-Ta-Nb alloy. Journal of the Mechanical Behaviour of Biomedical Materials*, 2011. **4**(7): p. 1421-1430.
- [89] Saito, Y.; Tsuji, N.; Utsunomiya, H.; Sakai, T.; Hong, R.G.; *Ultra-fine grained bulk aluminum produced by accumulative roll-bonding (ARB) process. Scripta Materialia*, 1998. **39**: p. 1221-1227.
- [90] Su, J.Q.; Nelson, T.W.; Sterling, C.J.; *A new route to bulk nanocrystalline materials. Journal of Materials Research*, 2011. **18**(08): p. 1757-1760.
- [91] Furuta, T.; Hara, M.; Horita, Z.; Kuramoto, S.; *Severe plastic deformation in Gum Metal with composition at the structural stability limit. International Journal of Materials Research*, 2009. **100**: p. 1217–1221.
- [92] Yilmazer, H.; Niinomi, M.; Nakai, M.; Cho, K.; Hieda, J.; Todaka, Y.; Miyazaki, T.; *Mechanical properties of a medical  $\beta$ -type titanium alloy with specific microstructural evolution through high-pressure torsion. Materials Science and Engineering C*, 2013. **33**(5): p. 2499-2507.
- [93] Horita, Z.; Smith, D.J.; Furukawa, M.; Nemoto, S.M.; Valiev, R.Z.; Langdon, T.G.; *Evolution of grain boundary structure in submicrometer-grained Al-Mg alloy. Materials Characterization*, 1996. **37**: p. 285-294
- [94] Iwahashi, Y.; Horita, Z.; Nemoto, M.; Langdon, T.G.; *Factors Influencing the Equilibrium Grain Size in Equal-Channel Angular Pressing: Role of Mg Additions to Aluminum. Metallurgical and Materials Transactions A*, 1998. **29A**: p. 2503-2510.
- [95] Sergueeva, A.V.; Stolyarova, V.V.; Valieva, R.Z.; Mukherjee, A.K.; *Enhanced superplasticity in a Ti-6Al-4V alloy processed by severe plastic deformation. Scripta Materialia*, 2000. **43**: p. 819–824.



- [96] Nakai, M.; Niinomi, M.; Hieda, J.; Yilmazer, H.; Todaka, Y.; *Heterogeneous grain refinement of biomedical Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr alloy through high-pressure torsion*. **Scientia Iranica**, 2013. **20**(3): p. 1067–1070.
- [97] Delshadmanesh, M.; Khatibi, G.; Ghomsheh, M.Z.; Lederer, M.; Zehetbauer, M.; Danninger, H.; *Influence of microstructure on fatigue of biocompatible  $\beta$ -phase Ti-45Nb*. **Materials Science & Engineering A**, 2017. **706**: p. 83–94.
- [98] Sergueeva, A.V.; Stolyarov, V.V.; Valiev, R.Z.; Mukherjee, A.K.; *Advanced mechanical properties of pure titanium with ultrafine grained structure*. **Scripta Materialia**, 2007. **45**: p. 747-752.
- [99] Valiev, R.; Sergueeva, A.V.; Mukherjee, A.K.; *The effect of annealing on tensile deformation behavior of nanostructured SPD titanium*. **Scripta Materialia**, 2003. **49**(7): p. 669-674.
- [100] Yilmazer, H.; Niinomi, M.; Nakai, M.; Hieda, J.; Todaka, Y.; Akahori, T.; Miyazaki, T.; *Heterogeneous structure and mechanical hardness of biomedical  $\beta$ -type Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr subjected to high-pressure torsion*. **Journal of the Mechanical Behaviour of Biomedical Materials**, 2012. **10**: p. 235-245.
- [101] Ivanisenko, Y.; Kilmametov, A.; Rösner, H.; Valiev, R.Z.; *Evidence of  $\alpha \rightarrow \omega$  phase transition in titanium after high pressure torsion*. **International Journal of Materials Research**, 2008. **99**(1): p. 36-41.
- [102] Afonso, C.R.M.; Amigo, A.; Stolyarov, V.; Gunderov, D.; Amigo, V.; *From Porous to Dense Nanostructured  $\beta$ -Ti alloys through High-Pressure Torsion*. **Sci Rep**, 2017. **7**(1).
- [103] Pérez, D.A.G.; Jorge Junior, A.M.; Kiminami, C.S.; Bolfarini, C.; Botta, W.J.; *Ultrafine-Grained Ti-13Nb-13Zr Alloy Produced by Severe Plastic Deformation*. **Materials Research**, 2017. **20**(2): p. 404-410.
- [104] Li, Y.; Ishigaki, T.; *Thermodynamic analysis of nucleation of anatase and rutile from TiO<sub>2</sub> melt*. **Journal of Crystal Growth**, 2002. **242**: p. 511-516.
- [105] Lu, F.H.; Fang, F.X.; Chen, Y.S.; *Eutectic reaction between copper oxide and titanium dioxide*. **Journal of the European Ceramic Society**, 2001. **21**(8): p. 1093-1099.
- [106] Niinomi, M.; Akahori, T.; Takeuchi, T.; Katsura, S.; Fukui, H.; Toda, H.; *Mechanical properties and cyto-toxicity of new beta type titanium alloy with low melting points for dental applications*. **Materials Science and Engineering C**, 2005. **25**(3): p. 417-425.
- [107] Young, R.A.; *The Rietveld method*. Oxford University Press, International Union of Crystallography, 1995.

- [108] Rietveld, H.M.; *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. **Journal of Applied Crystallography**, 1969. **2**(2): p. 65-71.
- [109] Mccusker, L.B.; Von Dreele, R.B.; Cox, D.E.; Loueür, D.; Scardie, P.; *Rietveld refinement guidelines*. **Journal of Applied Crystallography**, 1999. **32**: p. 36-50.
- [110] American Society for Testing and Materials. E92. **Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials**, 2003.
- [111] American Society for Testing and Materials. E9-19. **Standard Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature**, 2019.
- [112] American Society for Testing and Materials. E1876-15. **Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration**, 2007.
- [113] Oliver, W.C.; Pharr, G.M.; *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. **Journal of Materials Research**, 2011. **7**(6): p. 1564-1583.
- [114] Kumar, G.L.G.S.B.S.; Chinara, S.; Das, S.; Tiwari, C.; Prakash; Rao, G.V.S.N.; *Studies on Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy for use as a prospective biomaterial*. **Materials Today: Proceedings**, 2019. **15**: p. 11-20.
- [115] Tane, M.; Akita, S.; Nakano, T.; Hagihara, K.; Umakoshi, Y.; Niinomi, M.; Nakajima, H.; *Peculiar elastic behavior of Ti-Nb-Ta-Zr single crystals*. **Acta Materialia**, 2008. **56**(12): p. 2856-2863.
- [116] Lai, M.J.; Tasan, C.C.; Raabe, D.; *Deformation mechanism of  $\omega$ -enriched Ti-Nb-based gum metal: Dislocation channeling and deformation induced  $\omega$ - $\beta$  transformation*. **Acta Materialia**, 2015. **100**: p. 290-300.
- [117] Talling, R.; Dashwood, R.; Jackson, M.; Kuramoto, S.; Dye, D.; *Determination of  $(C_{11}-C_{12})$  in Ti-36Nb-2Ta-3Zr-0.3O (wt.%) (Gum metal)*. **Scripta Materialia**, 2008. **59**(6): p. 669-672.
- [118] Hermann, R.; Hermann, H.; Calin, M.; Büchner, B.; Eckert, J.; *Elastic constants of single crystalline  $\beta$ -Ti<sub>70</sub>Nb<sub>30</sub>*. **Scripta Materialia**, 2012. **66**(3-4): p. 198-201.
- [119] Gustafson, T.W.; Panda, P.C.; Song, G.; Raj, R.; *Influence of microstructural scale on plastic flow behavior of metal matrix composites*. **Acta Materialia**, 1997. **45**(4): p. 1633-1643.

- [120] Plaine, A.H.; Da Silva, M.R.; Bolfarini, C.; *Microstructure and elastic deformation behavior of  $\beta$ -type Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr with promising mechanical properties for stent applications*. **Journal of Materials Research and Technology**, 2019. **8**(5): p. 3852-3858.
- [121] Hou, Y.P.; Guo, S.; Qiao, X.L.; Tian, T.; Meng, Q.K.; Cheng, X.N.; Zhao, X.Q.; *Origin of ultralow Young's modulus in a metastable  $\beta$ -type Ti-33Nb-4Sn alloy*. **Journal of the Mechanical Behaviour of Biomedical Materials**, 2016. **59**: p. 220-225.
- [122] Mebed, A.M.; Koyama, T.; Miyazaki, T.; *Spinodal decomposition existence of the  $\beta$  Ti-Cr binary alloy computer simulation of the real alloy system and experimental investigations*. **Computational Materials Science**, 1999. **14**: p. 318-322.
- [123] Rios, O.; Ebrahimi, F.; *Spinodal decomposition of the  $\gamma$ -phase upon quenching in the Ti-Al-Nb ternary alloy system*. **Intermetallics**, 2011. **19**(1): p. 93-98.
- [124] Zhang, R.F.; Veprek, S.; *On the spinodal nature of the phase segregation and formation of stable nanostructure in the Ti-Si-N system*. **Materials Science & Engineering A**, 2006. **424**(1-2): p. 128-137.
- [125] Afonso, C.R.M.; Ferrandini, P.L.; Ramirez, A.J.; Caram, R.; *High resolution transmission electron microscopy study of the hardening mechanism through phase separation in a  $\beta$ -Ti-35Nb-7Zr-5Ta alloy for implant applications*. **Acta Biomaterialia**, 2010. **6**(4): p. 1625-1629.
- [126] Kheradmandfard, M.; Kashani-Bozorg, S.F.; Kang, K.H.; Penkov, O.V.; Hanzaki, A.Z.; Pyoun, Y.S.; Amanov, A.; Kim, D.E.; *Simultaneous grain refinement and nanoscale spinodal decomposition of  $\beta$  phase in Ti-Nb-Ta-Zr alloy induced by ultrasonic mechanical impacts*. **Journal of Alloys and Compounds**, 2018. **738**: p. 540e549.
- [127] Zafari, A.; Wei, X.S.; Xu, W.; Xia, K.; *Formation of nanocrystalline  $\beta$  structure in metastable beta Ti alloy during high pressure torsion: The role played by stress induced martensitic transformation*. **Acta Materialia**, 2015. **97**: p. 146-155.
- [128] Ivasishin, O.M.; Markovsky, P.E.; Semiatin, S.L.; Ward, C.H.; *Aging response of coarse- and fine-grained  $\beta$  titanium alloys*. **Materials Science & Engineering A**, 2005. **405**(1-2): p. 296-305.
- [129] Mantani, Y.; Tajima, M.; *Phase transformation of quenched  $\alpha''$  martensite by aging in Ti-Nb alloys*. **Materials Science & Engineering A**, 2006. **438-440**: p. 315-319.

- [130] Plaine, A.H.; Da Silva, M.R.; Bolfarini, C.; *Tailoring the microstructure and mechanical properties of metastable Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy for self-expandable stent applications*. **Journal of Alloys and Compounds**, 2019. **800**: p. 35-40.
- [131] Plaine, A.H.; Da Silva, M.R.; Bolfarini, C.; *Effect of Thermo-Mechanical Treatments on the Microstructure and Mechanical Properties of the Metastable  $\beta$ -type Ti-35Nb-7Zr-5Ta Alloy*. **Materials Research**, 2018. **22**(1).
- [132] Williams, J.C.; Hickman, B.S.; Marcus, H.L.; *The effect of omega phase on the mechanical properties of titanium alloys*. **Metallurgical Transactions**, 1970. **2**: p. 1913-1919.
- [133] Naydenkin, E.V.; Mishin, I.P.; Ratochka, I.V.; Lykova, O.N.; Zabudchenko, O.V.; *The effect of alpha-case formation on plastic deformation and fracture of near  $\beta$  titanium alloy*. **Materials Science & Engineering A**, 2020. **769**: p. 138495.
- [134] Dong E.; Yu W.; Cai, Q.; *Alpha-case kinetics and high temperature plasticity of Ti-6Al-4V alloy oxidized in different phase regions*. **Procedia Engineering**, 2017. **207**: p. 2149-2154.
- [135] Chan, K.S.; Koike, M.; Johnson, B.W.; Okabe, T.; *Modeling of Alpha-Case Formation and Its Effects on the Mechanical Properties of Titanium Alloy Castings*. **Metallurgical and Materials Transactions A**, 2007. **39**(1): p. 171-180.
- [136] Xu, W.; Wu, X.; Calin, M.; Stoica, M.; Eckert, J.; Xia, K.; *Formation of an ultrafine-grained structure during equal-channel angular pressing of a  $\beta$ -titanium alloy with low phase stability*. **Scripta Materialia**, 2009. **60**(11): p. 1012-1015.
- [137] Chen, W.; Sun, Q.; Xiao, L.; Sun, J.; *Deformation-Induced Grain Refinement and Amorphization in Ti-10V-2Fe-3Al Alloy*. **Metallurgical and Materials Transactions A**, 2011. **43**(1): p. 316-326.
- [138] Xu, W.; Kim, K.B.; Das, J.; Calin, M.; Rellinghaus, B.; Eckert, J.; *Deformation-induced nanostructuring in a Ti-Nb-Ta-In  $\beta$  alloy*. **Applied Physics Letters**, 2006. **89**: p. 031906.
- [139] Xu, W.; Wu, X.; Figueiredo, R.B.; Stoica, M.; Calin, M.; Eckert, J.; Langdon, T.G.; Xia, K.; *Nanocrystalline body-centred cubic beta-titanium alloy processed by high-pressure torsion*. **International Journal of Materials Research**, 2009. **100**: p. 1662-1667.
- [140] Pereira, P.H.R.; Figueiredo, R.B.; Huang, Y.; Cetlin, P.R.; Langdon, T.G.; *Modeling the temperature rise in high-pressure torsion*. **Materials Science & Engineering A**, 2014. **593**: p. 185-188.

- [141] Viladot, D.; Veron, M.; Gemmi, M.; Peiro, F.; Portillo, J.; Estrade, S.; Mendoza, J.; Llorca-Isern, N.; Nicolopoulos, S.; *Orientation and phase mapping in the transmission electron microscope using precession-assisted diffraction spot recognition: state-of-the-art results*. **Journal of Microscopy**, 2013. **252**(1): p. 23-34.
- [142] Narita, K.; Niinomi, M.; Nakai, M.; Hieda, J.; Oribe, K.; *Development of thermo-mechanical processing for fabricating highly durable  $\beta$ -type Ti-Nb-Ta-Zr rod for use in spinal fixation devices*. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, 2012. **9**: p. 207-216.
- [143] Hieda, J.; Niinomi, M.; Nakai, M.; Kamura, H.; Tsutsumi, H.; Hanawa, T.; *Effect of terminal functional groups of silane layers on adhesive strength between biomedical Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy and segment polyurethanes*. **Surface and Coatings Technology**, 2012. **206**(13): p. 3137-3141.
- [144] Narita, K.; Niinomi, M.; Nakai, M.; Hieda, J.; Oribe, K.; *Specific characteristics of mechanically and biologically compatible titanium alloy rods for use in spinal fixation applications*. **Materials Letters**, 2012. **86**: p. 178-181.
- [145] Majumdar, P.; Singh, S.B.; Chakraborty, M.; *Elastic modulus of biomedical titanium alloys by nano-indentation and ultrasonic techniques—A comparative study*. **Materials Science & Engineering A**, 2008. **489**(1-2): p. 419-425.
- [146] Benito, J.A.; Manero, J.M.; Jorba, J.; Roca, A.; *Change of Young's Modulus of Cold-Deformed Pure Iron in a Tensile Test*. **Metallurgical and Materials Transactions A**, 2005. **36A**: p. 3317.
- [147] Wei, Q.; Wang, L.; Fu, Y.; Qin, J.; Lu, W.; Zhang, D.; *Influence of oxygen content on microstructure and mechanical properties of Ti-Nb-Ta-Zr alloy*. **Materials & Design**, 2011. **32**(5): p. 2934-2939.



Tabela A.1 – Dados resumidos das amostras investigadas na parte 1: Estudo por DRXAE in situ da liga TNTZ-xO. As siglas utilização na coluna condição representam: AR (como recebido), ST (solubilizado), C (deformado por ensaio de compressão), AT (alta temperatura), RF (resfriamento ao ar) e R (refundido).

| Amostras | Teor de oxigênio (ppm) | Condição   | Fases presentes                                     | Tamanho de grão ( $\mu\text{m}$ ) | $\sigma_e$ (MPa) | $\sigma_{0,4}$ (MPa) |
|----------|------------------------|--|---|-----------------------------------|------------------|----------------------|
| T400     | 388                    | AR + ST  | $\alpha'' + \beta (+ \omega_{\text{ath}} + \alpha)$ | $1275 \pm 485$                    | -                | -                    |
| T400     | 388                    | AR + ST + C ( $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ )           | $\alpha'' + \beta (+ \alpha)$                       | -                                 | 145              | 796                  |
| T400     | 388                    | AR + ST + C ( $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) + AT      | $\alpha'' + \beta + \omega_{\text{iso}}$            | -                                 | -                | -                    |
| T400     | 388                    | AR + ST + C ( $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ )           | $\alpha'' + \beta + \omega_{\text{ath}} (+ \alpha)$ | -                                 | 129              | 907                  |
| T400     | 388                    | AR + ST + C ( $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) + AT      | $\alpha'' + \beta + \alpha$                         | -                                 | -                | -                    |
| T400     | 388                    | AR + ST + C ( $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) + AT + RF | $\alpha'' + \beta + \alpha$                         | -                                 | -                | -                    |
| T400     | 388                    | AR + ST + C ( $10^{-1} \text{ s}^{-1}$ )           | $\alpha'' + \beta + \omega_{\text{ath}} (+ \alpha)$ | -                                 | 191              | 871                  |
| T400     | 388                    | AR + ST + C ( $10^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) + AT      | $\alpha'' + \beta + \omega_{\text{iso}}$            | -                                 | -                | -                    |
| T400     | 388                    | AR + ST + C ( $10^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) + AT + RA | $\alpha'' + \beta + \omega_{\text{iso}} + \alpha$   | -                                 | -                | -                    |
| T3600    | 3570                   | R + ST   | $\alpha'' + \beta + \alpha (+ \omega_{\text{ath}})$ | $725 \pm 409$                     | -                | -                    |
| T3600    | 3570                   | R + ST + C ( $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ )            | $\alpha'' + \beta + \alpha + \omega_{\text{ath}}$   | -                                 | 657              | 1285                 |
| T3600    | 3570                   | R + ST + C ( $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) + AT       | $\alpha'' + \beta + \alpha$                         | -                                 | -                | -                    |
| T3600    | 3570                   | R + ST + C ( $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) + AT + RA  | $\alpha'' + \beta + \alpha$                         | -                                 | -                | -                    |
| T3600    | 3570                   | R + ST + C ( $10^{-1} \text{ s}^{-1}$ )            | $\alpha'' + \beta + \alpha + \omega_{\text{ath}}$   | -                                 | 675              | 1256                 |

Tabela A.2 - Dados resumidos das amostras investigadas na parte 2: Estudo da DPS por HPT da liga TNTZ-xO. As siglas utilização na coluna condição representam: AR (como recebido), F (forjado), ST (solubilizado) e HPT (deformado por HPT).

| Amostras        | Teor de oxigênio (ppm) | Condição          | Fases presentes                          | Fração de fase $\beta$ (%) | Fração de fase $\alpha''$ (%) | Tamanho de grão ( $\mu\text{m}$ ) | Dureza (HV) | Módulo de elasticidade (GPa) |
|-----------------|------------------------|-------------------|--|----------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------|------------------------------|
| D700_As-cast    | 700                    | AR                | $\alpha'' + \beta + \omega_{\text{ath}}$ | 46,1                       | 53,9                          | 1275 ± 485                        | 159 ± 10    | 59,2                         |
| D700_As-forged  | 700                    | AR + F + ST       | $\alpha'' + \beta + \omega_{\text{ath}}$ | 31,7                       | 68,3                          | 249 ± 12                          | 141 ± 4     | 65                           |
| D700_1,5n1      | 700                    | AR + F + ST + HPT | $\alpha'' + \beta + \omega_{\text{ath}}$ | 48,5                       | 51,5                          | 193 ± 21                          | ~150        | -                            |
| D700_1,5n3      | 700                    | AR + F + ST + HPT | $\alpha'' + \beta + \omega_{\text{ath}}$ | 50,6                       | 49,4                          | -                                 | ~160        | -                            |
| D700_1,5n5      | 700                    | AR + F + ST + HPT | $\alpha'' + \beta + \omega_{\text{ath}}$ | 51,2                       | 48,8                          | -                                 | ~170        | -                            |
| D700_3n1        | 700                    | AR + F + ST + HPT | $\alpha'' + \beta + \omega_{\text{ath}}$ | 49,7                       | 50,3                          | -                                 | ~160        | -                            |
| D700_3n3        | 700                    | AR + F + ST + HPT | $\alpha'' + \beta + \omega_{\text{ath}}$ | 50,6                       | 49,4                          | -                                 | ~230        | -                            |
| D700_3n5        | 700                    | AR + F + ST + HPT | $\alpha'' + \beta + \omega_{\text{ath}}$ | 51,4                       | 48,6                          | 0,072                             | ~265        | -                            |
| D2200_As-cast   | 2200                   | R                 | $\alpha'' + \beta$                       | 74,8                       | 25,2                          | 451 ± 198                         | 237 ± 4     | -                            |
| D2200_As-forged | 2200                   | R + F + ST        | $\alpha'' + \beta$                       | 71,3                       | 28,7                          | 154 ± 31                          | 241 ± 8     | 53                           |
| D2200_1,5n1     | 2200                   | R + F + ST + HPT  | $\alpha'' + \beta + \omega_{\text{ath}}$ | 90,1                       | 9,9                           | -                                 | ~250        | -                            |
| D2200_1,5n3     | 2200                   | R + F + ST + HPT  | $\alpha'' + \beta + \omega_{\text{ath}}$ | 91,5                       | 8,5                           | -                                 | ~260        | -                            |
| D2200_1,5n5     | 2200                   | R + F + ST + HPT  | $\alpha'' + \beta + \omega_{\text{ath}}$ | 90,6                       | 9,4                           | -                                 | ~280        | -                            |
| D2200_3n1       | 2200                   | R + F + ST + HPT  | $\alpha'' + \beta + \omega_{\text{ath}}$ | 90,1                       | 9,9                           | -                                 | ~260        | -                            |
| D2200_3n3       | 2200                   | R + F + ST + HPT  | $\alpha'' + \beta + \omega_{\text{ath}}$ | 83,9                       | 16,1                          | -                                 | -           | -                            |
| D2200_3n5       | 2200                   | R + F + ST + HPT  | $\alpha'' + \beta + \omega_{\text{ath}}$ | 86,9                       | 13,1                          | -                                 | ~260        | -                            |
| D4600_As-cast   | 4600                   | R                 | $\alpha'' + \beta$                       | 93,9                       | 6,1                           | 707 ± 305                         | 309 ± 7     | -                            |
| D4600_As-forged | 4600                   | R + F + ST        | $\alpha'' + \beta$                       | -                          | -                             | 133 ± 16                          | 303 ± 10    | 65                           |
| D4600_1,5n1     | 4600                   | R + F + ST + HPT  | $\alpha'' + \beta + \omega_{\text{ath}}$ | 94,2                       | 5,8                           | 137 ± 20                          | ~340        | -                            |
| D4600_1,5n3     | 4600                   | R + F + ST + HPT  | $\alpha'' + \beta + \omega_{\text{ath}}$ | 95,6                       | 4,4                           | 122 ± 8                           | ~360        | -                            |
| D4600_1,5n5     | 4600                   | R + F + ST + HPT  | $\alpha'' + \beta + \omega_{\text{ath}}$ | 93,6                       | 6,4                           | 112 ± 23                          | ~330        | -                            |
| D4600_3n1       | 4600                   | R + F + ST + HPT  | $\alpha'' + \beta + \omega_{\text{ath}}$ | 93,3                       | 6,7                           | 126 ± 20                          | ~360        | -                            |
| D4600_3n3       | 4600                   | R + F + ST + HPT  | $\alpha'' + \beta + \omega_{\text{ath}}$ | 90,9                       | 9,1                           | 121 ± 20                          | ~360        | -                            |
| D4600_3n5       | 4600                   | R + F + ST + HPT  | $\alpha'' + \beta + \omega_{\text{ath}}$ | 82                         | 18                            | -                                 | ~370        | -                            |



Tabela A.3 - Dados resumidos das amostras investigadas na parte 3: Estudo do envelhecimento da liga TNTZ-xO previamente deformada por HPT. As siglas utilização na coluna condição representam: AR (como recebido), F (forjado), ST (solubilizado), HPT (deformado por HPT) e A (envelhecido)

| Amostras            | Teor de oxigênio (ppm) | Condição              | Fases presentes                          | Tamanho de grão ( $\mu\text{m}$ ) | Dureza (HV)  |
|---------------------|------------------------|-----------------------|--|-----------------------------------|--------------|
| D700_As-forged      | 700                    | AR + F + ST           | $\alpha'' + \beta + \omega_{\text{ath}}$ | $249 \pm 12$                      | $141 \pm 4$  |
| D700_As-forged_A1,2 | 700                    | AR + F + ST + A       | $\alpha'' + \beta$                       | $248 \pm 22$                      | $226 \pm 28$ |
| D700_As-forged_A6   | 700                    | AR + F + ST + A       | $\beta$                                  | $232 \pm 32$                      | $154 \pm 15$ |
| D700_1,5n1          | 700                    | AR + F + ST + HPT     | $\alpha'' + \beta + \omega_{\text{ath}}$ | $193 \pm 21$                      | ~150         |
| D700_1,5n1_A1,2     | 700                    | AR + F + ST + HPT + A | $\beta$                                  | -                                 | ~315         |
| D700_1,5n1_A6       | 700                    | AR + F + ST + HPT + A | $\beta$                                  | -                                 | ~370         |
| D700_1,5n3          | 700                    | AR + F + ST + HPT     | $\alpha'' + \beta + \omega_{\text{ath}}$ | -                                 | ~160         |
| D700_1,5n3_A1,2     | 700                    | AR + F + ST + HPT + A | $\alpha'' + \beta$                       | -                                 | ~345         |
| D700_1,5n3_A6       | 700                    | AR + F + ST + HPT + A | $\beta$                                  | -                                 | ~350         |
| D700_1,5n5          | 700                    | AR + F + ST + HPT     | $\alpha'' + \beta + \omega_{\text{ath}}$ | -                                 | ~170         |
| D700_1,5n5_A1,2     | 700                    | AR + F + ST + HPT + A | $\beta$                                  | -                                 | -            |
| D700_1,5n5_A6       | 700                    | AR + F + ST + HPT + A | $\beta + \alpha''/\omega_{\text{iso}}$   | -                                 | -            |
| D700_3n1            | 700                    | AR + F + ST + HPT     | $\alpha'' + \beta + \omega_{\text{ath}}$ | -                                 | ~160         |
| D700_3n1_A1,2       | 700                    | AR + F + ST + HPT + A | $\beta$                                  | -                                 | ~280         |
| D700_3n1_A6         | 700                    | AR + F + ST + HPT + A | $\beta + \alpha''/\omega_{\text{iso}}$   | -                                 | ~380         |
| D700_3n3            | 700                    | AR + F + ST + HPT     | $\alpha'' + \beta + \omega_{\text{ath}}$ | -                                 | ~230         |
| D700_3n3_A1,2       | 700                    | AR + F + ST + HPT + A | $\beta$                                  | -                                 | -            |
| D700_3n3_A6         | 700                    | AR + F + ST + HPT + A | $\beta + \alpha''/\omega_{\text{iso}}$   | -                                 | -            |

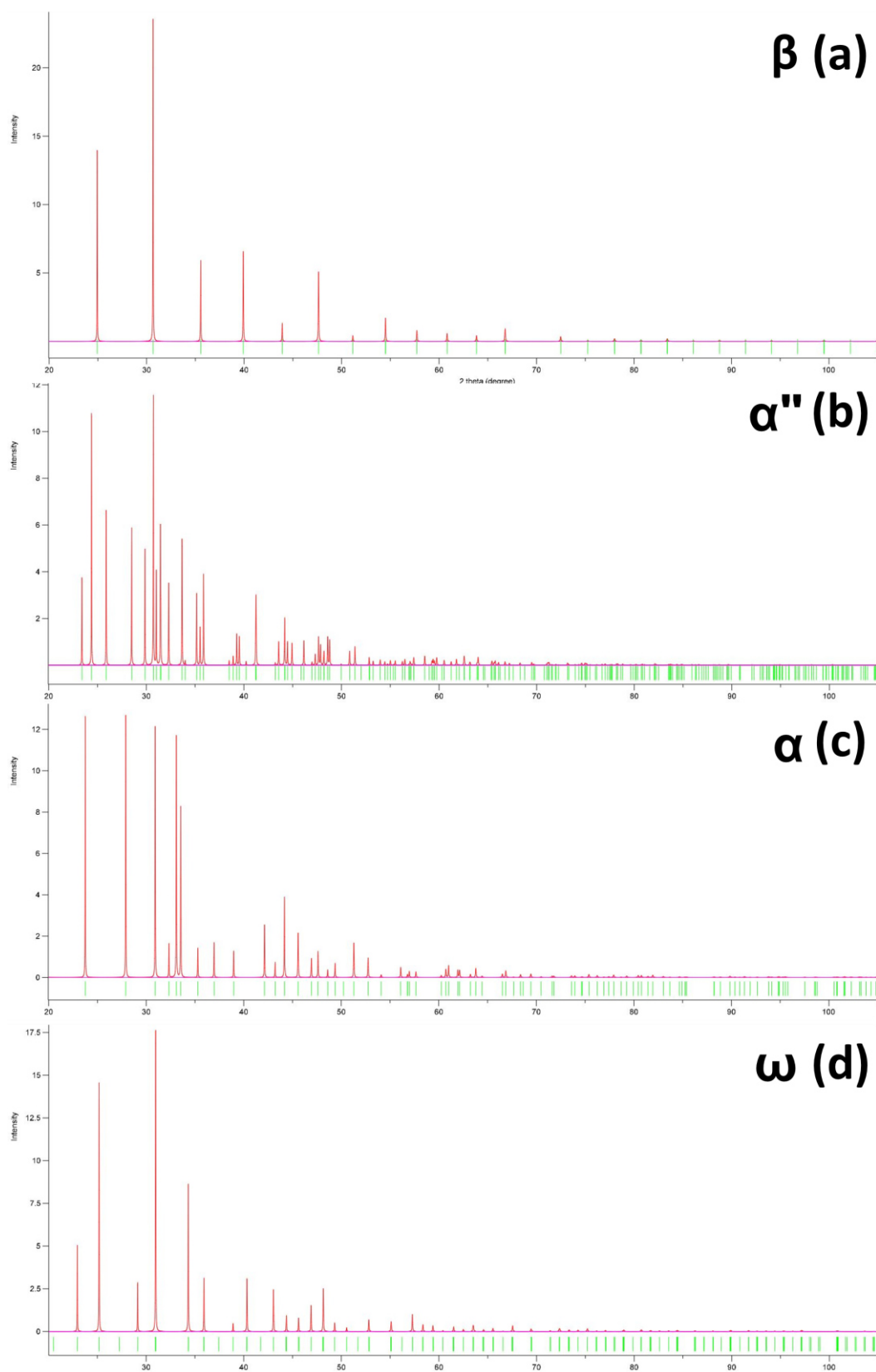


Figura A.1 – Padrões de difração de raios X ( $\lambda = 0,709319 \text{ \AA}$ ) para as fases de Ti-Nb: (a)  $\beta$ , (b)  $\alpha''$ , (c)  $\alpha$  e (d)  $\omega$ .

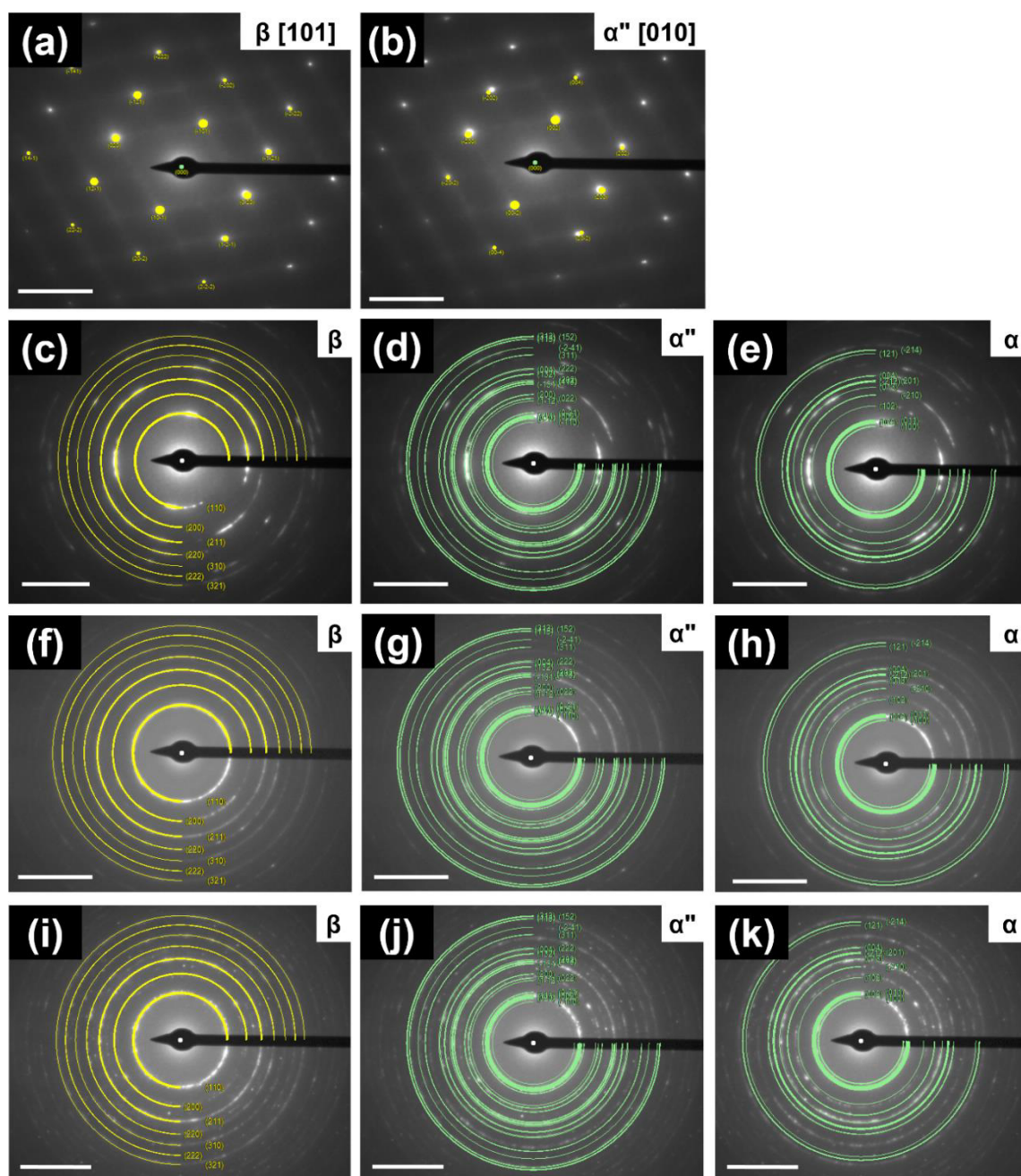


Figura A.2 - Indexação dos SAED correspondentes a Figura 5.26 onde: (a) e (b) correspondem a amostra D700\_As-forged; (c) - (e) à amostra D700\_3n1; (f) - (g) à amostra D700\_3n3; e (i) - (k) à amostra D700\_3n5. As indicações no canto superior direito correspondem em (a) e (b) ao eixo de zona empregado na indexação e em (c) - (k) às fases indexadas.

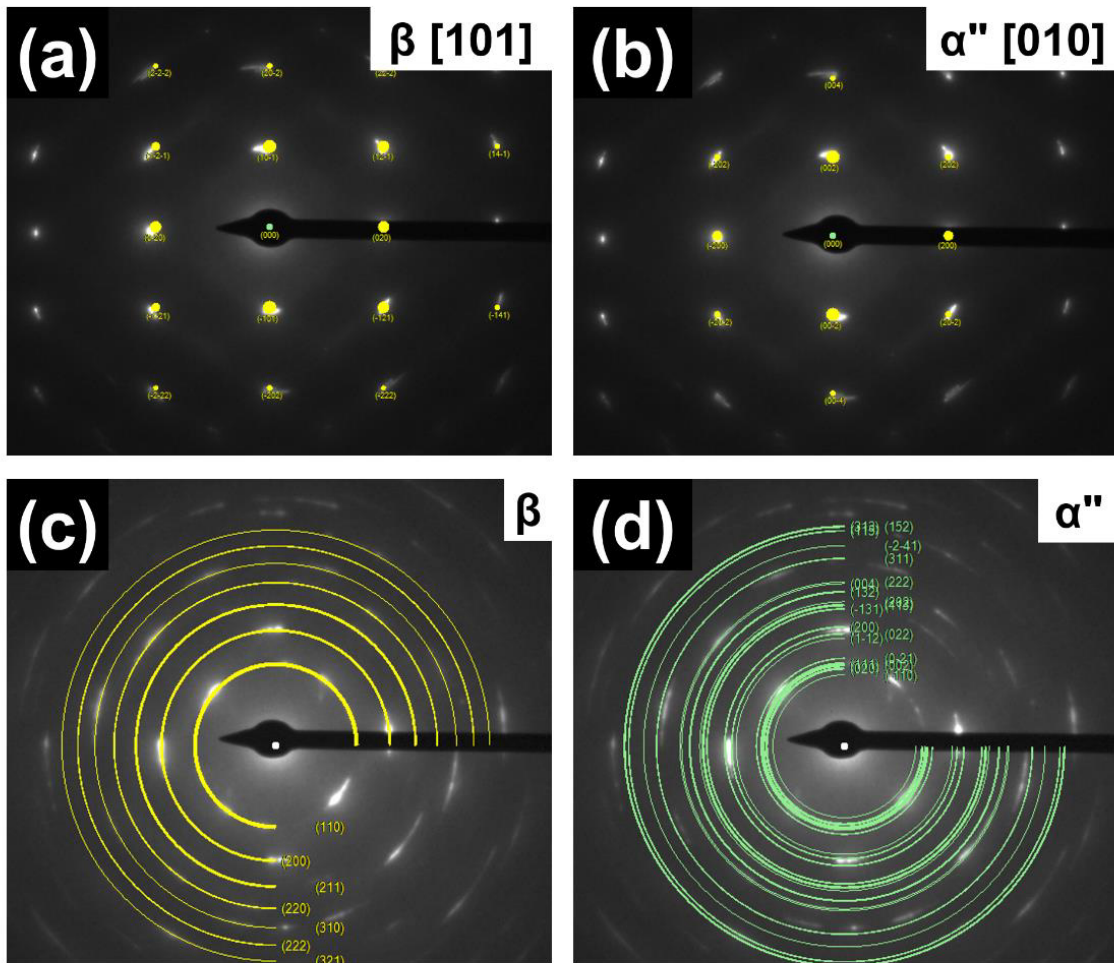


Figura A.3 - Indexação dos SAED correspondentes a Figura 5.39 onde: (a) e (b) correspondem a amostra D2200\_As-forged; e (c) e (d) à amostra D2200\_3n5. As indicações no canto superior direito correspondem em (a) e (b) ao eixo de zona empregado na indexação e em (c) e (d) às fases indexadas.

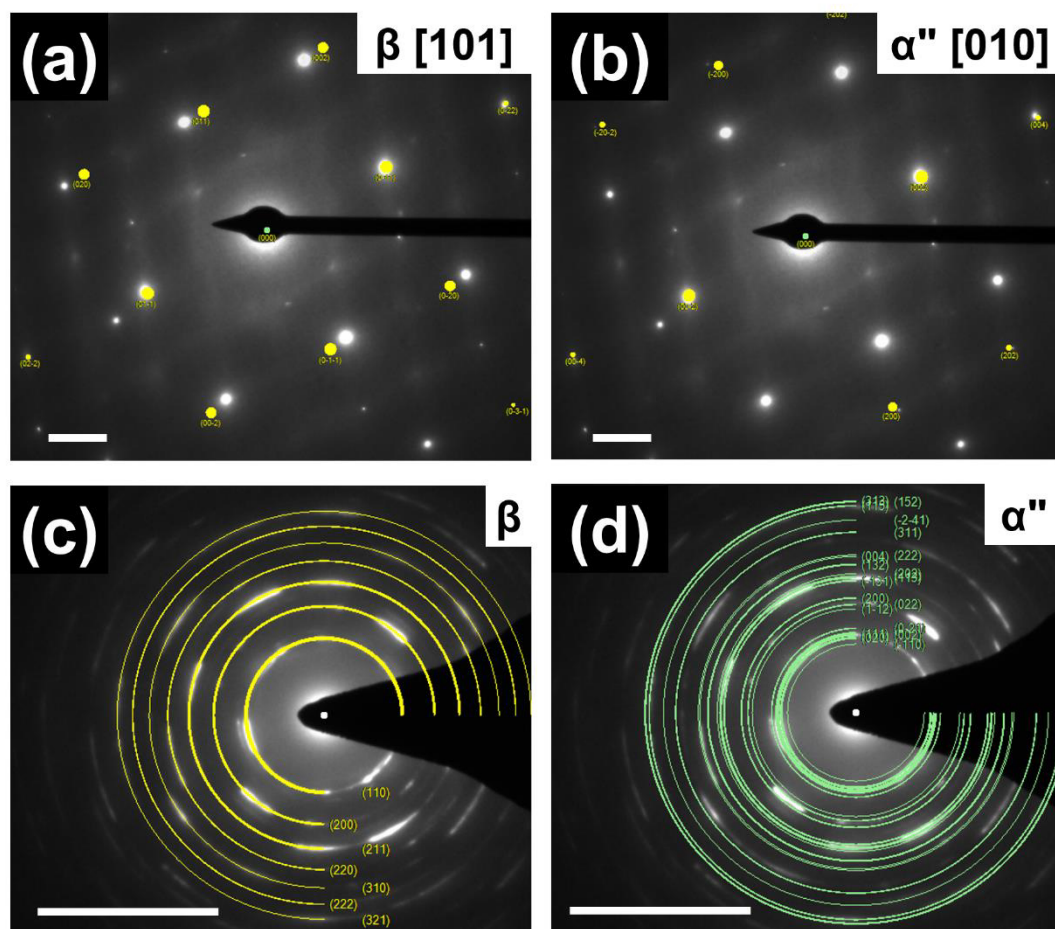


Figura A.4 - Indexação dos SAED correspondentes a Figura 5.49 onde: (a) e (b) correspondem a amostra D4600\_As-forged; e (c) e (d) à amostra D4600\_3n5. As indicações no canto superior direito correspondem em (a) e (b) ao eixo de zona empregado na indexação e em (c) e (d) às fases indexadas.