

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

**DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA EM TEMPERATURAS AMBIENTE  
E CRIOGÊNICA, DE Ti COMERCIALMENTE PURO.**

Anibal de Andrade Mendes Filho

São Carlos  
2015

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

**DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA EM TEMPERATURAS AMBIENTE  
E CRIOGÊNICA, DE Ti COMERCIALMENTE PURO.**

Anibal de Andrade Mendes Filho

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. Vitor Luiz Sordi

Co-orientador: Dr. Maurizio Ferrante

Agências Financiadoras: CAPES e CNPQ

São Carlos

2015

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

M538df

Mendes Filho, Anibal de Andrade.

Deformação plástica severa em temperaturas ambiente e criogênica, de Ti comercialmente puro / Anibal de Andrade Mendes Filho. -- São Carlos : UFSCar, 2015.  
160 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2015.

1. Titânio. 2. Deformação plástica severa. 3. Fadiga. 4. Implantes ortopédicos. I. Título.

CDD: 620.189322 (20<sup>a</sup>)

## VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Física pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCar  
(2008)

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós  
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM da Universidade  
Federal de São Carlos – UFSCAR (2010)



---

Folha de Aprovação

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Anibal de Andrade Mendes Filho, realizada em 28/01/2015:

Prof. Dr. Vitor Luiz Sordi  
UFSCar

Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini  
UFSCar

Prof. Dr. Sebastiao Elias Kuri  
UFSCar

Prof. Dr. Cassius Olivio Figueiredo Terra Ruchert  
USP

Prof. Dr. Hugo Ricardo Zschommler Sandim  
USP



## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Maurizio Ferrante e ao Prof. Dr. Vitor Sordi pela orientação, incentivo, aprendizado e amizade.

À Profa. Dr. Andréa Kliauga pelas informações, conhecimentos passados e auxílio nos trabalhos de microscopia eletrônica.

Ao Dr. Carlos A. Della Rovere pela colaboração com os trabalhos de corrosão.

Ao Prof. Dr. Armando Antonialli pela colaboração com os trabalhos de usinabilidade.

Aos colegas do Laboratório de Solidificação do DEMa-UFScar, Eric Mazzer e Francisco Coury, pela colaboração com os trabalhos de DSC.

Aos técnicos do DEMa – em especial ao José Luiz pelo apoio e paciência durante os ensaios mecânicos e a deformação ECAP.

Aos colegas do PPGCEM pela amizade e companheirismo

À minha família pelo apoio incondicional.

À Ariéle pelo carinho, paciência e compreensão que tornou tudo mais fácil.

Ao CNPQ e à FAPESP pelo apoio financeiro.





## RESUMO

Um dos prováveis campos de aplicação da Deformação Plástica Severa (DPS) é o de implantes biológicos, e o material mais investigado neste contexto é o titânio e suas ligas. A motivação para o presente trabalho segue uma tendência geral que objetiva a substituição do Ti-6Al-4V por Ti comercialmente puro, pré-requisito para isso sendo o aumento da resistência mecânica do segundo material. Diminuição de custo e ausência do Al e V justificam a substituição. Para realizar o aumento de resistência diversos processos de DPS estão disponíveis, mas investigações muito recentes mostraram que a sequência extrusão em canal angular (ECAP) seguida de laminação ou extrusão obtém excelentes resultados. Neste trabalho DPS foi aplicado a Ti comercial Grau 2 empregando: (i) quatro passes ECAP; (ii) idem, seguido por laminação em temperatura ambiente; (iii) idem, seguido por laminação a  $-100^{\circ}\text{C}$ . O foco do trabalho está centrado no processo (iii), em sua influência nas propriedades mecânicas, endurecimento por deformação, sensibilidade à taxa de deformação e microestrutura. Os maiores resultados resistência mecânica foram obtidos com apenas dois passes ECAP seguidos de laminação a  $-100^{\circ}\text{C}$ . Isto foi conseguido por apreciável redução de tamanho de grão e alta densidade de discordâncias. A deformação sub-zero também afetou positivamente o comportamento em fadiga de alto ciclo, a energia de fratura Charpy e a estabilidade térmica; esta última determinada por medidas de microdureza e cálculo da energia de ativação para recristalização aparente via DSC. Também foram estudadas uma série de propriedades – aqui chamadas de propriedades tecnológicas, que são críticas para o produto final. Os resultados mostram que o processamento SPD sub-zero prejudica a usinabilidade, aumenta a resistência à corrosão e pode produzir parafusos para implantes ósseos cujo limite de torque está acima das especificações para este produto, embora com ângulo de fratura sob torque menor do que o da liga Ti-6Al-4V.



## **MICROSTRUCTURAL EVOLUTION AND PROPERTIES OF PURE TITANIUM GRADE 2 SUBJECTED TO SEVERE PLASTIC DEFORMATION**

### **ABSTRACT**

One of the most probable fields of applications of Severe Plastic Deformation (SPD) processes is that of biological implants, and the most investigated metallic material in this context is titanium and its alloys. The motivation for the present work follows a general tendency which aims to substitute the Ti-6Al-4V alloy for commercially pure Ti; a prerequisite for such replacement being the mechanical strength enhancement of the latter. Lower cost and the absence of the harmful Al and V justify the substitution. For the purpose of strength enhancement a number of SPD processes are available, but very recent investigations showed that the combination of Equal-channel angular pressing (ECAP) with rolling or extrusion gives excellent results. In this work SPD was applied to commercial Ti Grade 2 employing (i) four ECAP passes; (ii) same followed by rolling, at room temperature and (iii) same followed by rolling at  $-100^{\circ}\text{C}$ . The focus of the investigation is centred on process (iii), its influence on mechanical properties, work hardening capacity, sensitivity to strain rate, grain size and microstructure. Highest mechanical strength among all other process conditions was produced by only two ECAP passes plus rolling at  $-100^{\circ}\text{C}$ . This was achieved by the establishment of a very small grain size and a high density of dislocations. The sub-zero mode of deformation also affected positively the high cycle fatigue behaviour, the Charpy fracture energy and the thermal stability; that was determined by microhardness measurements and calculation of the activation energy for recrystallization employing DSC. Additionally were investigated a series of properties – here called technological properties – of utmost importance for the final product: Results show that sub-zero SPD is harmful to machinability, benefits corrosion and produces screws for bone implants whose torque limit is above this product specifications but its torque fracture angle is smaller than for the Ti-6Al-4V alloy.



## PUBLICAÇÕES

MENDES, A. ; KLIAUGA, A. M ; FERRANTE, M. ; SORDI, V. L. How severe plastic deformation at cryogenic temperature affects strength, fatigue, and impact behaviour of grade 2 titanium. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 63, p. 012161, 2014.

SORDI, V. L. ; MENDES FILHO, A.A. ; VALIO, G. T. ; SPRINGER, P. ; RUPERT, J. B. ; FERRANTE, M. Experimental and FEM Studies of the Relationships between Equal-Channel Angular Pressing Die Design, Strain Distribution and Pressing Forces. **Advanced Materials Research**, v. 922, p. 507-512, 2014.

PAULA, W. E. ; MENDES FILHO, A. A. ; ANTONIALLI, A. Í. S. . Avaliação do comportamento mecânico de miniparafusos ortodônticos fabricados em titânio comercialmente puro com grãos ultrafinos. In: 21º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2014, Cuiabá. **Anais do 21º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2014. p. 5304-5311.

MENDES FILHO, A. A. ; SORDI, V. L. ; FERRANTE M. Efeito de deformação por Extrusão em Canal Angular nas propriedades de parafusos de Ti Grau 2 para uso em implantes ósseos. In: 20º - CBECiMat, 2012, Joinville. **Anais do 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2012. p. 5937-5945.

MENDES FILHO, A. A. ; SORDI, V. L. ; FERRANTE, M. . The effects of severe plastic deformation on some properties relevant to Ti implants. **Materials Research**, v. 15, p. 27-31, 2012.

ANTONIALLI, A. Í. S.; MENDES FILHO, A. A. ; SORDI, V. L. ; FERRANTE, M. The Machinability of Ultrafine-grained Grade 2 Ti Processed by

Equal Channel Angular Pressing. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 1, p. 148-153, 2012.

KAWASAKI, M. ; MENDES, A.; SORDI, V. L. ; FERRANTE, M. ; LANGDON, T. G. Achieving superplastic properties in a Pb Sn eutectic alloy processed by equal-channel angular pressing. **Journal of Materials Science**, v. 46, p. 155-160, 2011.

MENDES FILHO, A. A. ; PRADOS, E. F. ; VALIO, G. T. ; RUBERT, J. B.; SORDI, V. L. ; FERRANTE, M. Severe plastic deformation by equal channel angular pressing: product quality and operational details. **Materials Research**, v. 14, p. 335-339, 2011.

MENDES FILHO, A. A. ; SORDI, V L ; KLIAUGA, A M ; FERRANTE, M . The effect of equal channel angular pressing on the tensile properties and microstructure of two medical implant materials: ASTM F-138 austenitic steel and Grade 2 titanium. **Journal of Physics. Conference Series**, v. 240, p. 012130, 2010.

MENDES FILHO, A.A. ; SORDI, V. L. ; FERRANTE, M. Optimization of Tensile Strength and Ductility of Grade 2 Ti, Conditioned by Severe Plastic Deformation. **Materials Science Forum**, v. 667-669, p. 803-808, 2010.

MENDES FILHO, A. A.; FERRANTE M. ; SORDI V. L. ; ROVERE, C. A.; KURI, S. E. A general study of commercially pure Ti subjected to severe plastic deformation: microstructure, strength and corrosion resistance. **Matéria (UFRJ)**, v. 15, p. 286-292, 2010.

SORDI, V. L.; MENDES FILHO, A. A. ; RUBERT, J.B. ; FERRANTE, M. A Influência Da Geometria Da Matriz De Deformação Em Canal Angular (ECAP) Na Intensidade E Homogeneidade Da Deformação. **Anais do 18º**

**Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais- CBECIMat,**  
Porto de Galinhas – PE, 2008.

MENDES FILHO, A. A.; SORDI, V.L.; RUBERT, J.B.; FERRANTE, M.  
The Influence of ECAP Die Channel Geometry on Shear Strain and  
Deformation Uniformity. **Materials Science Forum**, v. 584 - 586, p. 145-150,  
2008.





## ÍNDICE DE ASSUNTOS

AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS .....	xiii
ÍNDICE DE TABELAS .....	xvii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xix
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES .....	xxv
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. Deformação plástica .....	5
2.1.1. Deformação plástica em metais hexagonais.....	11
2.2. Estrutura e microestrutura dos metais .....	13
2.3. Tamanho de grão e resistência mecânica.....	16
2.4. Recuperação, recristalização e crescimento de grão.....	18
2.5. Deformação plástica severa (DPS) e grãos ultrafinos.....	19
2.6. Extrusão em Canal Angular (ECAP) .....	24
2.6.1. Influência da Rota de Processamento .....	26
2.6.2. Influência do ângulo entre os canais da matriz .....	27
2.7. O metal Ti.....	29
2.8. O Ti como material para implantes .....	32
2.9. Ti submetido a DPS – ECAP.....	33
2.10. Considerações sobre o fenômeno da fadiga.....	36
2.10.1. Fadiga de alto ciclo .....	37

2.10.2. Fadiga de baixo ciclo .....	38
2.11. Considerações sobre tenacidade e o ensaio de impacto .....	39
2.12. Fadiga e impacto em materiais submetidos a DPS .....	41
2.13. Propriedades tecnológicas: usinagem, torção em parafusos e corrosão .....	48
2.13.1. Usinabilidade .....	50
2.13.2. Torção em parafusos .....	51
2.13.3. Corrosão .....	52
3. Materiais e Métodos .....	55
3.1. Materiais e amostras .....	55
3.2. Tratamento térmico pré-deformação .....	55
3.3. Deformação ECAP .....	55
3.4. Laminação .....	56
3.5. Ensaio de tração .....	58
3.6. Ensaio de fadiga alto ciclo .....	61
3.7. Ensaio de impacto .....	62
3.8. Medidas de microdureza .....	64
3.9. Calorimetria diferencial de varredura – DSC .....	64
3.10. Observações microestruturais .....	64
3.11. Corrosão .....	66
3.12. Medidas de usinabilidade .....	67
3.13. Ensaio de torção em parafusos para implantes .....	69
4. RESULTADOS .....	71
4.1. Propriedades mecânicas .....	71
4.1.1. Tração e microdureza Vickers .....	71
4.1.2. Estabilidade térmica .....	79
4.1.3. DSC .....	81

4.1.4.Fadiga .....	84
4.1.5.Energia de impacto Charpy .....	87
4.1.6.Observações microestruturais.....	91
4.1.7.Propriedades tecnológicas .....	97
4.1.7.1.Usinabilidade.....	97
4.1.7.2.Corrosão .....	102
4.1.7.3.Torção em parafusos .....	104
5.Discussão.....	107
5.1Propriedades mecânicas e evolução microestrutural do Ti submetido à DPS .....	107
5.2 Energia armazenada na deformação, estabilidade térmica e processo de amacramento do Ti CP2 processado por DPS.....	123
5.3 Propriedades tecnológicas e viabilidade da aplicação do Ti CP2 processado por DPS. ....	130
6.Conclusões .....	134
5.Sugestões para trabalhos futuros .....	141
6.Referências Bibliográficas.....	143



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Relação c/a para alguns metais HC [18] .....	12
Tabela 2.2 Valores de EFE e estrutura cristalina de alguns metais[21]. .....	14
Tabela 2.3. Valores de $k_y$ , constante pré exponencial da equação de Hall-Petch [18]. .....	17
Tabela 2.4. Ilustração esquemática de algumas técnicas de DPS.....	21
Tabela 2.5. Propriedades físicas do Ti $\alpha$ policristalino de alta pureza (>99,9%) em temperatura ambiente [59]. .....	29
Tabela 2.6 Composição e valores de tensão de escoamento e alongamento das principais ligas de Ti [59]. .....	31
Tabela 2.7. Algumas características de Ti CP2 submetido a DPS.....	33
Tabela 3.1 Composição química do material utilizado* .....	55
Tabela 3.2 Nomenclatura e condição das amostras. ....	58
Tabela 3.3 Composição do reagente e procedimento de ataque químico. ....	65
Tabela 3.4 Ferramental e parâmetros de corte utilizados nos ensaios de usinagem.....	67
Tabela 4.1 Propriedades de tração e microdureza Vickers e do Ti CP processado por DPS. ....	72
Tabela 4.2. Dados dos ensaios de tração com diferentes temperaturas e taxas de deformação. ....	79
Tabela 4.3. Resultados obtidos da curva S-N. ....	85
Tabela 4.4 Energia de impacto Charpy e parâmetros geométricos das amostras fraturadas. ....	90
Tabela 4.5. Resultados obtidos das curvas de polarização. ....	103
Tabela 4.6. Valores de LT e AR obtidos no ensaio de torção dos parafusos. ....	106
Tabela 5.1. Comparação de resultados obtidos com o Ti processado por DPS. ....	108
Tabela 5.2. Parâmetros das curvas K-M.....	119
Tabela 5.3. Energia armazenada por deformação, temperatura de recristalização e energia de ativação da recristalização. ....	127



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Desenho esquemático da taxa de endurecimento por deformação <i>versus</i> tensão cisalhante, ilustrando os estágios de endurecimento para materiais policristalinos e monocristalinos [16]. .....	8
Figura 2.2. Diagrama esquemático mostrando a definição de $\theta_0$ e da inclinação $d\theta/d\sigma$ , para dois comportamentos comumente observados: .....	10
Figura 2.3. Esquema do arranjo plano de discordâncias homogeneamente distribuídas em grão encruado .....	13
Figura 2.4. Esquema do arranjo em células de discordâncias. ....	14
Figura 2.5. Relação entre tensão de escoamento e tamanho de grão para Al, e ligas Al-Mg e Al-Zr [27]. ....	18
Figura 2.6. Em (a), Diagrama esquemático da configuração da matriz utilizada no processo de ECAP. O sistema de coordenadas XYZ mostrado na figura é o mais comumente utilizado para identificação dos planos da amostra. Em (b), visualização 2-D do canal mostrando o ângulo de distorção $\gamma$ . ....	25
Figura 2.7. Esquematisação das quatro principais rotas de processamento ECAP [46]. ....	26
Figura 2.8. Deformação plástica equivalente para diferentes ângulos $\Phi$ e $\Psi$ do canal de deformação [50]. ....	28
Figura 2.9. Variação da carga de prensagem de um tarugo de liga Pb-Sn durante o processo ECAP para diferentes valores de $\Psi$ [10]. ....	28
Figura 2.10. Estrutura cristalina das fases $\alpha$ (HC) e $\beta$ (CCC) do Ti [60]. ....	30
Figura 2.11. Módulo elástico de diversas ligas em comparação com o osso [61]. ....	33
Figura 2.12. Curva de Wölher ou curva S-N. ....	37
Figura 2.13. Exemplo de ciclo senoidal e definição dos parâmetros. ....	38
Figura 2.14. Esquematisação de uma curva $\epsilon \times N$ ( deformação em função do número de ciclos até a fratura) resultante de um ensaio de fadiga de baixo ciclo [9]. ....	39
Figura 2.15. Esquematisação do diagrama de força <i>versus</i> deslocamento obtido no ensaio Charpy instrumentado. ....	40

Figura 2.16. Curva S-N para o cobre com granulação grosseira e com granulação ultrafina obtida por ECAP [79].....	41
Figura 2.17. Curva S-N para Ti comercialmente puro submetido à ECAP [79].	42
Figura 2.18. Curvas de Coffin-Manson da vida em fadiga de diferentes materiais quando submetidos a ECAP, após recozimento e com tamanho de grão grosseiro [83].....	43
Figura 2.19. Efeito da laminação criogênica na tenacidade ao impacto da liga de Al 7075 [84].	45
Figura 2.20. Energia de impacto do Ti comercialmente puro: (1) tamanho de grão grosseiro; (2) tamanho de grão submicrométrico obtido por ECAP+laminação [85].	46
Figura 2.21. Curvas tensão-deformação verdadeira do Ti CP2 ensaiado em diferentes temperaturas. As setas destacam o aumento do alongamento e da resistência mecânica quando a temperatura de ensaio diminui da temperatura ambiente (298K) para a temperatura do nitrogênio líquido (78K) [86].	47
Figura 2.22. Implantes médicos feitos em Ti de grãos ultrafinos (a) e (b), placas de implantes para osteossíntese; (c) parafuso cônico para fixação de coluna; (d) dispositivo para correção e fixação da coluna [88].	49
Figura 2.23. Comparação entre a dificuldade de usinagem entre a liga Ti-6Al-4V e o Aço AISI 1045 [90].	51
Figura 2.24. Curvas de polarização anódica típicas de Ti recozido e Ti processado por HPT, medidas em solução de 3,5% de NaCl [97].	53
Figura 2.25. Curvas de polarização anódica do Ti recozido (0X) e submetido a ECAP (1XH = 1 passe e 4XH= 4 passes) medidas em solução de 0,9% de NaCl [98].	54
Figura 3.1 Matriz ECAP bipartida utilizada nos experimentos de DPS.	56
Figura 3.2. Esquema de obtenção dos corpos de prova nas amostras laminadas.	57
Figura 3.3. Curva de aquecimento do Ti utilizada para o controle da temperatura de entrada na laminação.	58
Figura 3.4. Forma e dimensões dos corpos de prova de tração.	60



Figura 3.5. Corpo de prova cilíndrico utilizado para os ensaios em diferentes temperaturas e com variação na taxa de deformação. ....	61
Figura 3.6. Forma e dimensões dos corpos de prova de fadiga. ....	61
Figura 3.7. Dispositivo utilizado para o polimento lateral das amostras de fadiga. ....	62
Figura 3.8. Corpo de prova DIN50115 utilizado para os ensaios Charpy instrumentado. ....	63
Figura 3.9. Parâmetros geométricos dos corpos de provas fraturados no ensaio Charpy. ....	63
Figura 3.10. Desenho esquemático de uma amostra laminada, com destaque para o plano de interesse na análise microestrutural. ....	65
Figura 3.11. Esquema de funcionamento da célula eletroquímica e foto do eletrodo de trabalho. ....	66
Figura 3.12. Sistema de aquisição das medidas de força na usinagem. ....	68
Figura 3.13. Componentes da força de corte medida [100]. ....	69
Figura 4.1. Efeito da rota de processamento na microdureza Vickers. ....	73
Figura 4.2. Resultados dos ensaios de tração em temperatura ambiente para diversas condições de processamento de Ti grau 2. ....	74
Figura 4.3. Resultados dos ensaios de tração em diferentes temperaturas para o Ti 0X e 4X. ....	76
Figura 4.4. Efeito da taxa de deformação em diferentes temperaturas de ensaio de tração para o Ti 0X (a) e 4X (b). ....	78
Figura 4.5. Evolução da microdureza do Ti CP2 em função da temperatura de recozimento. ....	80
Figura 4.6. Evolução da microdureza com o aumento da temperatura de recozimento (30 min.) para o Ti CP2 processado por 12 passes ECAP, Rota A, a 450°C em uma matriz com $\Phi = 90^{\circ}$ [104]. ....	81
Figura 4.7. Termograma DSC mostrando as temperaturas de início ( $T_0$ ) e fim ( $T_F$ ) de recristalização [105]. ....	82
Figura 4.8. Curvas de DSC do Ti 0X, 4X e 4XLTC com taxa de aquecimento de 40°C/min. ....	83

Figura 4.9. Curvas de DSC obtidas com três diferentes taxas de aquecimento para a condição 4X (a) e 4X+LTC (b).....	84
Figura 4.10. Curva S-N para as amostras 4X e 4X+LTC. Dados extraídos da literatura [60] para a liga Ti-6Al-4V e para o Ti CP2 recozido foram incluídos para comparação.....	85
Figura 4.11 Superfícies de fratura das amostras de fadiga nas condições 4X e 4X+CRLT observadas por MEV. ....	86
Figura 4.12. Limite de fadiga ( $R = -1$ ) e energia absorvida nos ensaios de impacto Charpy com corpos de prova de tamanho reduzido para Ti na condição inicial (0X), submetido a quatro passes ECAP (4X) e submetido a quatro passes ECAP seguido de laminação criogênica (4X+LTC).....	87
Figura 4.13 Superfícies de fratura dos corpos de prova Charpy observadas por MEV. Em (a) amostra 0X, em (b) amostra 4X e em (c) amostra 4X+LTC. Micrografias 1 são da região de iniciação da fratura e micrografias 2 da região de fratura. ....	89
Figura 4.14 Curvas força versus tempo para as amostras 0X, 4X e 4X+LTC obtidas no ensaio de impacto Charpy instrumentado.....	90
Figura 4.15 Microscopia ótica da amostra 0X; grãos equiaxiais com ausência de deformação.....	91
Figura 4.16. Micrografias eletrônicas de transmissão do Ti CP: (a) 1X; (b) 4X; (c) 4X+LTA e (d) 4X+LTC.....	92
Figura 4.17. Micrografias de Ti deformado por ECAP a 300°C: um passe em (a) e (b), e quatro passes em (c) e (d). ....	93
Figura 4.18. Microestruturas de Ti: (a) 4X; (b) 4X+LTA e (c) 4X+LTC. ....	95
Figura 4.19. MET do Ti submetido a quatro passes ECAP seguido de 70% de redução em laminação em temperatura ambiente (b) e a -100°C (c). Em destaque as bandas de cisalhamento e a formação de novos grão e sub-grãos dentro destas.....	96
Figura 4.20. MET do Ti submetido a quatro passes seguido de 70% de redução em laminação a -100°.....	97
Figura 4.21. Esquema comparativo da usinabilidade das amostras 0X, 4X e #5, em base ao parâmetro DTCR [89].....	98

Figura 4.22. Forças de corte para torneamento das amostras 0X, 4X e #5 [89]. .....	99
Figura 4.23. Rugosidade média para as amostras 0X, 4X e #5 [89]. .....	100
Figura 4.24. Características de desgaste de ferramenta tipicamente encontradas na usinagem do Ti [89]. .....	100
Figura 4.25. Superfície de folga após usinagem da amostra 4X [89]. .....	102
Figura 4.26. Superfície de saída da ferramenta após torneamento da amostra 4X [89]. .....	102
Figura 4.27. Curvas de polarização anódica das amostras 0X, 4X e 4X+LTC realizadas em uma solução de 3,5% de NaCl em temperatura ambiente. ....	103
Figura 4.28. Parafusos de Ti 4X à esquerda e da liga Ti-6Al-4V à direita utilizados nos ensaios de torção. ....	104
Figura 4.29. Curvas Toque – ângulo de torção, obtidas em ensaio de torção de parafusos construídos com Ti CP2 processados por quatro passes ECAP e com Ti-6Al-4V. ....	105
Figura 5.1. Variações da dureza e das propriedades de tração das amostras processadas por DPS. As diferenças porcentuais foram tomadas em relação a amostra 0X. ....	107
Figura 5.2. Microestrutura da região útil do corpo de prova, próxima da região da fratura, da amostra 0X ensaiada a $-196^{\circ}\text{C}$ , evidenciando a presença de maclas. ....	111
Figura 5.3. Em (a) curva de Hall-Petch mostrando o efeito da temperatura no modo de deformação atuante [116]. Os pontos em vermelho se referem aos dados obtidos no presente trabalho. Foi utilizada a abreviação T.E. para temperatura de ensaio. Em (b) esquematização do efeito do refino microestrutural no aumento da tensão de escoamento. ....	112
Figura 5.4. Parte plástica da curva tensão-deformação da amostra 0X, ensaiada em três diferentes temperaturas: $-196^{\circ}\text{C}$ , T.A. e $300^{\circ}\text{C}$ . ....	116
Figura 5.5. Parte plástica da curva tensão-deformação da amostra 4X, ensaiada em três diferentes temperaturas: $-196^{\circ}\text{C}$ , T.A. e $300^{\circ}\text{C}$ . ....	116
Figura 5.6. Curvas K-M para amostra 0X ensaiada em diferentes temperaturas .....	118

Figura 5.7. Curvas K-M para amostra 4X ensaiada em diferentes temperaturas .....	118
Figura 5.8. Proporcionalidade entre o limite de resistência e o limite de fadiga para ligas leves apresentado na ref. [117]. Os pontos vermelhos são dados do presente trabalho, incluídos para comparação. ....	120
Figura 5.9. Diâmetro de alvéolos, tamanho de grão, tamanho de shear lip, expansão lateral e energia absorvida no ensaio Charpy para as amostras 0X, 4X e 4X+LTC. Em vermelho a fração de energia gasta na iniciação em azul na propagação da trinca. ....	122
Figura 5.10. Comparação de resultados de energia armazenada na deformação em função da deformação equivalente. ....	124
Figura 5.11. Fração recristalizada para três diferentes taxas de aquecimento do Ti 4X e 4X+LTC. ....	126
Figura 5.12. Calculo da energia de ativação para recristalização pelo método de isoconversão de Kissinger. Notar que os pontos intermediários (abscissa ~0,96) estão sobrepostos. ....	127
Figura 5.13. Resultados de energia de ativação para a recristalização obtidos em Ti com diferentes graus de pureza e níveis de deformação. A seta indica a condição com maior estabilidade térmica. ....	129

## SÍMBOLOS E ABREVIações

ECAP = extrusão em canal angular

DPS= deformação plástica severa

LTA= laminação em temperatura ambiente

LTC= laminação a  $-100^{\circ}\text{C}$

CE= extrusão a frio

d = tamanho de grão

EFE = energia de falha de empilhamento

G = modulo de cisalhamento

K = coeficiente de resistência

CP= comercialmente puro

b = vetor de Burgers

n = expoente de encruamento

$\sigma$  = tensão

$\sigma_0$  = limite de proporcionalidade

$\sigma_i$  = tensão de Peierls

$\sigma_y$  = tensão de escoamento

$\sigma_u$  = limite de resistência

$\varepsilon$  = deformação

$\varepsilon_u$  = deformação uniforme

$\rho$  = densidade de discordâncias no cristal

$\alpha$  = constante que depende da natureza da discordância e varia entre 0,5 e 1.

$\Psi$  = arco de curvatura da intersecção entre os canais da matriz

$\Phi$  = ângulo entre os canais da matriz

$\gamma$  = deformação cisalhante

$\tau_R$ = tensão cisalhante resolvida

$\tau_{RC}$ =tensão cisalhante crítica resolvida

$k_y$ = constante pré exponencial da equação de Hall-Petch

T= torque

LT= limite de torque

AR= ângulo de ruptura

D= diâmetro do parafuso

L= comprimento inicial de amostras ensaiadas em torção

## 1. INTRODUÇÃO

Implantes cirúrgicos fazem uso intensivo da bem conhecida liga Ti-6Al-4V; entretanto considerações de custo e dos efeitos do Al e V na saúde humana têm motivado estudos visando sua substituição. A tendência atual em pesquisa e desenvolvimento de ligas de Ti para aplicações biomédicas é o desenvolvimento de composições com baixo módulo elástico, livres de elementos tóxicos e alérgicos, mas mantendo as boas propriedades mecânicas da liga Ti-6Al-4V [1]. Um candidato para a substituição é o Ti Grau 2, que apresenta menor custo inicial, ausência de elementos de liga indesejáveis, e possivelmente melhor resistência à corrosão. No entanto, a tensão de escoamento desse material no estado recozido é de aproximadamente 350 MPa, enquanto que a liga Ti-6Al-4V alcança 795 MPa [2].

É bem conhecido que o principal efeito da aplicação de técnicas de Deformação Plástica Severa (DPS) é o aumento da resistência mecânica devido à redução do tamanho de grão; entre essas técnicas, a Extrusão em Canal Angular (ECAP) se destaca pela possibilidade de obter amostras suficientemente grandes para aplicações práticas e tem sido demonstrado que para elevar a tensão de escoamento do Ti puro a valores da ordem de 1000 MPa [3-6], ela pode ser combinada com outros processos de conformação, como por exemplo, a laminação convencional. Além do aumento da resistência mecânica devido ao efeito Hall-Petch, demonstrou-se que o refino da microestrutura pode melhorar outros importantes requisitos de materiais para implantes como: biocompatibilidade; osseointegração (fenômeno relacionado à integração do implante com os tecidos ósseos ao seu redor), e resistência à fadiga [7-9].

De trabalhos anteriores do Grupo de Pesquisa em DPS do DEMa da UFSCar [6,10, 11] foi estabelecida a capacidade de processar o Ti Grau 2 via diferentes rotas de processamento, (ECAP e laminação). Nestes trabalhos foi encontrado que algumas condições de processamento conferem excelentes propriedades para o Ti Grau 2. Uma destas condições é a combinação de dois

passes ECAP a 300°C seguidos por laminação a -100°C com redução de espessura igual a 70%; essa rota de processamento resultou em limites de escoamento e de resistência à tração superiores àquela de liga Ti-6Al-4V [6].

A fim de esclarecer esse comportamento, ainda não muito bem entendido na literatura, o presente trabalho tem como objetivo entender a evolução microestrutural e o comportamento mecânico, sob carregamento estático e cíclico, da combinação da deformação ECAP com a laminação em baixas temperaturas do Ti Grau 2. Portanto, investigou-se a DPS em temperaturas criogênicas, o mecanismo de geração de propriedades mecânicas favoráveis e a microestrutura do material processado. O trabalho também abrange estudos da estabilidade térmica do Ti processado via DPS e a avaliação de propriedades tecnológicas relacionadas com as suas possíveis aplicações. Essas propriedades são: usinabilidade, corrosão, e mais a resistência torsional de um parafuso fabricado com o material processado por DPS no DEMa.

Portanto, o presente trabalho buscou investigar assuntos relevantes em toda a cadeia de utilização do Ti CP2, desde o material até seu desempenho em meio intracorpóreo simulado. Com relação ao material avaliaram-se as variáveis de processamento termomecânico DPS e as propriedades mecânicas resultantes; em relação aos processos de fabricação dos possíveis produtos-fim deste metal foram analisadas a estabilidade térmica e a usinabilidade. O desempenho do produto final foi testado através de ensaios de torção, e o desempenho referente ao seu uso como implante, foi avaliado medindo as propriedades de corrosão em meio intracorpóreo simulado.

No Capítulo 2 serão revistos os fundamentos teóricos da deformação plástica em materiais metálicos, os conceitos do fenômeno do endurecimento por deformação e uma revisão da literatura sobre a utilização de processos de DPS para obtenção de grãos ultrafinos. Ainda no mesmo capítulo há uma breve descrição da importância da utilização do Ti e dos resultados da utilização de técnicas de DPS. Também é apresentada uma revisão sobre o fenômeno de fadiga e propriedades de impacto em materiais com granulação ultrafina. Por fim, são revistas as propriedades tecnológicas (corrosão,



usinabilidade e torção), que são objeto de investigação no presente trabalho. No Capítulo 3 serão apresentados os procedimentos experimentais, no Capítulo 4 os principais resultados obtidos e no 5º discute-se o comportamento mecânico, a estabilidade térmica, a microestrutura pós processamentos DPS, e a viabilidade de aplicação comercial do material processado por DPS em função dos resultados das propriedades tecnológicas. Por fim, o capítulo 6 contém as conclusões do trabalho.



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Deformação plástica

O processo de deformação plástica em metais pode ser definido como a mudança permanente de forma de um corpo sólido, através da aplicação de uma força acima de seu limite elástico. Essa mudança de forma envolve a geração e movimento de vários tipos de defeitos, tais como discordâncias, falhas de empilhamento e maclas [12].

A deformação plástica está associada à movimentação de discordâncias no cristal, e a tensão requerida para produzi-la aumenta com a densidade desses defeitos, portanto com a intensidade de deformação. O aumento da tensão necessária para produzir deslizamento, devido à deformação plástica do material é chamado endurecimento por deformação ou por trabalho a frio.

Durante a deformação plástica de um policristal ocorrem alguns eventos importantes [12-13]:

- i) os grãos mudam de forma;
- ii) a orientação dos grãos muda e eles geralmente adquirem orientação preferencial (textura de deformação);
- iii) a área total de contornos de grão por unidade de volume aumenta;
- iv) a quantidade de defeitos puntiformes e de discordâncias por unidade de volume aumenta por várias ordens de grandeza.

Quando um metal é deformado plasticamente, a maior parte da energia de deformação gerada é dissipada como calor, mas uma fração da ordem de 1% do total é armazenada sob forma de defeitos cristalinos, especialmente discordâncias. A quantidade armazenada depende do processo de deformação, natureza do metal/composição da liga, velocidade de deformação, tamanho de grão inicial e temperatura de deformação. Essa energia retida no cristal é a força motriz para os processos de recuperação e recristalização.

As propriedades mecânicas dureza e resistência à tração aumentam com a intensidade de trabalho a frio, e isso está relacionado com o aumento da

dificuldade de movimento das discordâncias no cristal. Consequentemente, a ductilidade diminui.

O estudo do endurecimento por deformação é iniciado pela análise das curvas tensão-deformação verdadeira ( $\sigma_v \times \varepsilon_v$ ), frequentemente descritas por expressões empíricas como a de Hollomon [14], dada por:

$$\sigma_v = K(\varepsilon_v)^n (\dot{\varepsilon})^m \quad (2.1)$$

- onde,  $K$  é o coeficiente de resistência,  $n$  o expoente de encruamento,  $\dot{\varepsilon}$  é a taxa de deformação e  $m$  o expoente da sensibilidade à taxa de deformação. Plotando os resultados do ensaio de tração em coordenadas  $\log \sigma_v$  versus  $\log \varepsilon_v$ , sendo  $\sigma_v$  e  $\varepsilon_v$  a tensão verdadeira e deformação verdadeira respectivamente, determinam-se os valores numéricos de  $k$  e de  $n$  para uma determinada taxa de deformação. No que concerne a conformabilidade a frio, um elevado valor de  $k$  indica a necessidade de grandes esforços na deformação; valores de  $n$  próximos de zero indicam que não há endurecimento por deformação durante o ensaio e a curva tensão deformação é plana a partir da tensão de escoamento.

Ainda das curvas tensão deformação verdadeiras, se obtêm curvas do tipo taxa de endurecimento instantâneo, dadas por  $\theta = d\sigma/d\varepsilon$  versus o incremento da tensão ( $\sigma - \sigma_0$ ), curvas essas conhecidas como de Kocks-Mecking (K-M). Mais detalhes desse tipo de apresentação de dados serão dados adiante, quando da descrição do modelo de endurecimento de K-M.

Em materiais monocristalinos a taxa de endurecimento pode ser dividida em três estágios:

- Estágio I ou “escorregamento fácil” (*easy glide*): corresponde à ativação de um único sistema de escorregamento, mecanismo suficiente para quando as discordâncias constituírem obstáculos fracos por ainda estarem esparsas. Há baixa linearidade da taxa de endurecimento que é fortemente dependente da orientação do cristal. Esse estágio não aparece quando a deformação ocorre por escorregamento múltiplo desde o início.

- Estágio II: a deformação envolve escorregamento múltiplo dos defeitos, que se interceptam produzindo obstáculos fortes conhecido por florestas de discordâncias. Isso se manifesta na taxa de endurecimento linear, que é insensível à temperatura e ao tipo de material.

- Estágio III: há diminuição na taxa de endurecimento devido à recuperação dinâmica. Diferentemente do estágio II, é fortemente dependente da temperatura, da taxa de deformação e do material. A presença do estágio III limita a extensão do estágio II ou até mesmo o elimina, principalmente em temperaturas elevadas e materiais com alta EFE.

Em altas deformações são observados um regime secundário de endurecimento (estágio IV) seguido por um regime de recuperação (estágio V) [15].

É importante destacar que apesar de cada estágio apresentar um mecanismo dominante, estes ocorrem simultaneamente durante a deformação. As características essenciais dos estágios de endurecimento por deformação estão na Figura 2.5, que mostra curvas de K-M esquemáticas, onde  $\theta = f(\tau)$

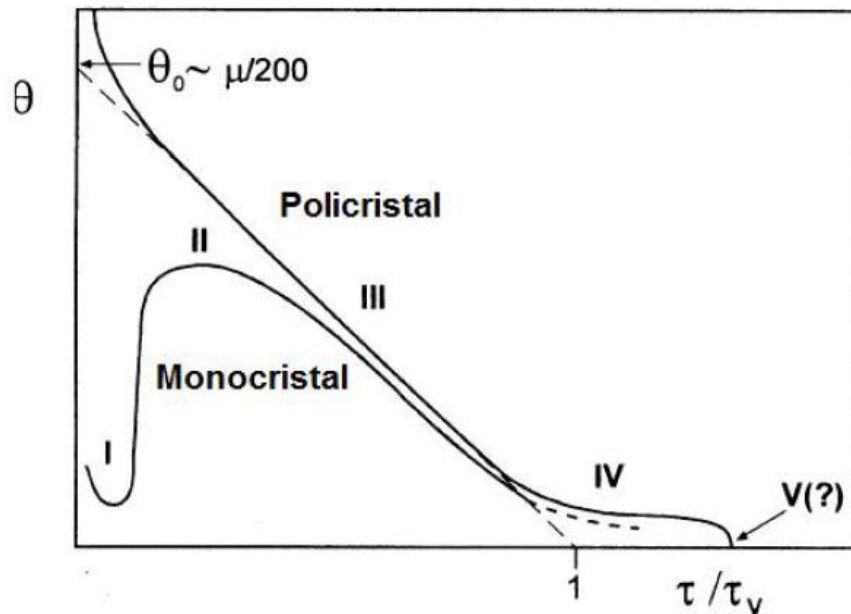


Figura 2.1. Desenho esquemático da taxa de endurecimento por deformação *versus* tensão cisalhante, ilustrando os estágios de endurecimento para materiais policristalinos e monocristalinos [16].

Na Figura 2.1 observa-se que a deformação de monocristais em um único sistema de escorregamento começa com uma baixa taxa de endurecimento no estágio I seguido de um aumento rápido da taxa no estágio II, a partir do qual a taxa de endurecimento diminui de maneira similar aos materiais policristalinos no estágio III. Os materiais policristalinos apresentam os estágios IV e V, sendo o último resultado da recristalização.

No modelo de Kocks-Mecking [16], para descrever o endurecimento por deformação a densidade média de discordâncias  $\rho$  é o parâmetro que governa o endurecimento. A tensão está relacionada com  $\rho$  de modo bastante simples:

$$\sigma = \alpha M G b \rho^{1/2} \quad (2.2)$$

- onde  $G$  é o módulo de cisalhamento,  $b$  é o módulo do vetor de Burgers,  $M$  é o fator de Taylor e  $\alpha$  uma constante numérica.

O aumento da tensão com a deformação é então determinado pela evolução da densidade de discordâncias, dada por um balanço entre a

multiplicação de defeitos induzida pela deformação e a sua concorrente aniquilação por recuperação dinâmica.

$$\frac{d\rho}{d\varepsilon} = \left(\frac{d\rho}{d\varepsilon}\right)_{armazenada} - \left(\frac{d\rho}{d\varepsilon}\right)_{recuperada} \quad (2.3)$$

A taxa de armazenamento das discordâncias é dada por  $k_1\rho^{1/2}$ , sendo  $k_1$  uma constante proporcional ao caminho livre médio dos defeitos. Esse termo é independente da temperatura. A taxa de recuperação é dada por  $k_2\rho$  onde  $k_2$  é o coeficiente de recuperação dinâmica, um parâmetro adimensional e proporcional a média dos comprimentos de discordâncias aniquiladas quando ocorre recuperação. É fortemente dependente da temperatura e da taxa de deformação  $k_2 = k_2(\dot{\varepsilon}, T)$ , portanto a evolução na densidade de discordâncias é dada por dois fatores antagônicos:

$$\frac{d\rho}{d\varepsilon} = k_1\sqrt{\rho} - k_2\rho \quad (2.4)$$

Combinando a equação (2.2) e (2.4) é possível obter a evolução da tensão com a deformação:

$$\frac{d\rho}{d\varepsilon} = \theta_0 \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_s}\right) \quad (2.5)$$

- sendo que:

$$\theta_0 = \frac{\alpha G b k_1}{2} \quad (2.6)$$

- e:

$$\sigma_s = \alpha G b \left(\frac{k_1}{k_2}\right) \quad (2.7)$$

Por fim, a taxa de encruamento por deformação é dada por:

$$\theta = \frac{d\rho}{d\varepsilon} = \theta_0 - K\sigma \quad (2.8)$$

De acordo com esse modelo das curvas  $\theta$  versus  $\sigma$ , ou curvas de K-M, dois parâmetros operacionais podem ser definidos, ver Figura 2.2. O primeiro é  $\theta_0$  que expressa a taxa de endurecimento máxima. Esse parâmetro é uma medida das discordâncias acumuladas e está relacionado ao endurecimento atômico. O segundo parâmetro é a inclinação da curva,  $d\theta/d\sigma$ , que é proporcional à taxa de recuperação dinâmica.

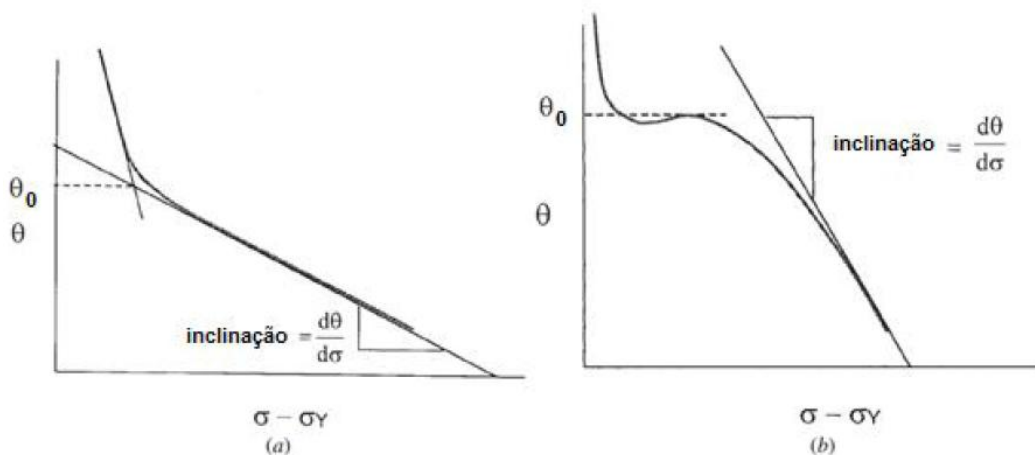


Figura 2.2. Diagrama esquemático mostrando a definição de  $\theta_0$  e da inclinação  $d\theta/d\sigma$ , para dois comportamentos comumente observados: curvas  $\theta$ - $\sigma$  linear (a) e não linear (b) [16].

Esse modelo é conhecido como “modelo de um só parâmetro”. Estudos realizados sobre Al puro mostraram que o mesmo pode ser usado para diferentes morfologias de grãos e subgrãos; microestruturas recristalizadas e recuperadas também obedecem à relação constitutiva de K-M, naturalmente com diferentes valores de  $\theta_0$  e  $d\theta/d\sigma$  [17].

A estrutura deformada é uma condição metaestável, e o estado de equilíbrio é alcançado por meio de agitação térmica. Esta é ativada por um tratamento térmico conhecido como recozimento e a trajetória na direção do equilíbrio se faz por meio de três fenômenos, cada um dominante em uma faixa específica de temperaturas:



- **Recuperação:** Ocorre em temperaturas homólogas baixas, entre  $0,1 - 0,3 T_{\text{fusão}}$ . Os mecanismos que atuam nesse processo são o escorregamento com desvio e a escalagem de discordâncias. A importante consequência desses eventos é a formação de subgrãos ou contornos de células e a recuperação parcial de algumas propriedades que o material apresentava antes da deformação.
- **Recristalização:** Dá-se em temperaturas da ordem de  $0,3$  a  $0,5 T_{\text{fusão}}$ , e consiste na nucleação e crescimento de grãos livres de deformação em uma matriz de material deformado, que é consumida pelo crescimento desses grãos. O requisito que caracteriza a recristalização é a movimentação dos contornos de grão, que deixam atrás de si uma estrutura cristalina livre de defeitos.
- **Crescimento de Grão:** ocorre em resposta à continuação do tratamento térmico (ou exposição em altas temperaturas de operação) em matriz composta por novos grãos livres de defeitos. O potencial termodinâmico é obtido pela redução da área total de contornos de grão. Para a maioria dos metais a energia desses contornos é igual a  $\approx 0,5 \text{ J/m}^2$ .

#### 2.1.1. Deformação plástica em metais hexagonais

Assim como em outras estruturas cristalográficas, a deformação de policristais com estrutura HC começa com o deslizamento de planos compactos. Nos metais hexagonais ideais ( $c/a=1,633$ ), o plano basal (0001) é o único com grande densidade atômica, sendo os eixos diagonais  $\langle 1120 \rangle$  as outras direções compactas. Dessa forma a estrutura HC ideal é limitada a apenas três sistemas de escorregamento, e por isso apresenta em geral baixa ductilidade. No entanto, por força de diferenças entre as relações  $c/a$  real e ideal dos metais HC, em alguns metais ocorre ativação de novos sistemas de escorregamento, ver Tabela 2.1. O Zr e o Ti, que possuem uma baixa relação  $c/a$ , deslizam principalmente nos planos prismáticos e piramidais segundo a direção  $\langle 1\bar{1}20 \rangle$ . Inversamente, para metais com  $c/a$  maiores que o ideal o escorregamento ao longo do plano basal é favorecido. No caso do Ti, que possui relação  $c/a < 1,633$ , em temperatura ambiente a tensão crítica de

cisalhamento para o escorregamento basal é muito alta (aproximadamente 110 MPa) [18]. Assim, é preferível o escorregamento através dos planos prismáticos, cuja tensão crítica está em torno de 50 MPa.

Tabela 2.1. Relação  $c/a$  para alguns metais HC [19]

Metal	$c/a$
Cd	1,89
Zn	1,88
<b>Ideal</b>	<b>1,63</b>
Co, Mg	1,62
Zr, Ti	1,59

Devido a estas condições limitadas de deslizamento, este mecanismo por si só não pode dar conta da deformação e a maclação se torna significativa. Neste modo de deformação, uma região do cristal tem sua orientação alterada de modo a se relacionar de maneira definida e simétrica com a orientação do restante da rede cristalina. A região maclada é uma imagem espelho da matriz cristalina, sendo o plano de simetria que as separa chamado de plano de maclação.

Tanto o deslizamento quanto a maclação são mecanismos fortemente afetados pela temperatura de deformação. Em baixas temperaturas ( $< 0,3 T_{\text{fusão}}$ ) a maclação é favorecida, mas em altas temperaturas novos sistemas de deslizamento tornam-se operantes, favorecendo os mecanismos de deformação por escorregamento de discordâncias. Blicharski e outros [20] reportaram que o principal modo de deformação de Ti laminado em temperatura ambiente, inicialmente foi por maclação até 20% de redução de espessura, mudando para escorregamento após 40% de redução. Com o aumento da temperatura, a densidade de maclas de deformação diminui significativamente [21].

## 2.2. Estrutura e microestrutura dos metais

A seguir serão discutidos alguns dos principais fatores que afetam as propriedades e microestrutura dos metais, tais como energia de falha de empilhamento, átomos de soluto em solução sólida, tamanho de grão inicial, temperatura e velocidade de deformação.

### a) Energia de falha de empilhamento (EFE)

A maneira como as discordâncias se distribuem em uma liga ou metal depende da EFE. Quando baixa as discordâncias têm baixa mobilidade devido ao fato de as parciais estarem muito afastadas entre si. Isso implica em dificuldade para a realização de fenômenos de escorregamento com desvio (“cross-slip”) e escalada (“climb”) de discordâncias. Com baixa mobilidade, as discordâncias geradas tenderão a uma distribuição plana (homogênea) na microestrutura, como mostrado na Figura 2.3.

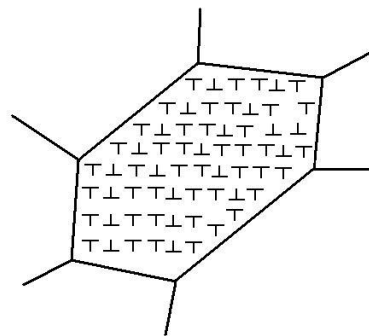


Figura 2.3. Esquema do arranjo plano de discordâncias homogeneamente distribuídas em grão encruado.

Por outro lado, metais com alta EFE apresentam discordâncias dissociadas em parciais próximas umas das outras, facilitando o escorregamento com desvio e escalada. Isso implica em discordâncias com alta mobilidade, que tendem a se localizar em planos cristalinos com baixos índices de Miller, assim como a aniquilar-se ao encontrar discordâncias vizinhas de sinal oposto. Devido a esses fatores, metais com alta EFE tendem a apresentar uma distribuição heterogênea de discordâncias como mostrado na

Figura 2.4, onde é apresentado esquematicamente um grão com células de deformação (ou células de discordâncias) no seu interior.

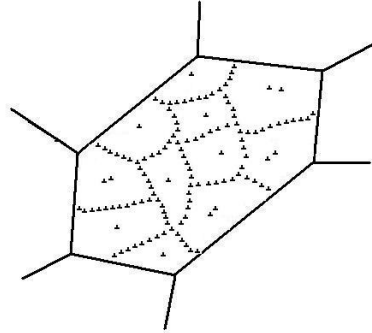


Figura 2.4. Esquema do arranjo em células de discordâncias.

Para um dado grau de deformação, um metal de alta EFE apresenta menor densidade de discordâncias livres que um metal em que essa energia é baixa. A explicação disso é que nos primeiros, as discordâncias têm maior mobilidade e a ocorrência de aniquilação e rearranjo das mesmas é mais frequente. Na Tabela 2.2 são apresentados os valores de EFE de alguns metais.

Tabela 2.2 Valores de EFE e estrutura cristalina de alguns metais[22].

<i>Metal</i>	<i>Estrutura Cristalina</i>	EFE (mJ/m <sup>2</sup> )
Ag	CFC	16
Cu	CFC	41
Al	CFC	150
<b>Ti</b>	<b>HC</b>	<b>150</b>
Mg	HC	100-300

#### b) Átomos de soluto

A adição de átomos de soluto em um metal puro altera sua EFE, influenciando assim na distribuição das discordâncias após a deformação. A partir da investigação do comportamento de soluções sólidas de ligas baseadas em Cu, Ag e Ni, a conclusão geral foi que a adição de soluto acarreta uma diminuição na EFE, o que influencia no tamanho das células de

discordâncias [12]. À medida que se adicionam átomos de soluto há um gradativo aumento na densidade de discordâncias e na energia armazenada na deformação, assim como diminuição gradativa do tamanho médio da célula de deformação [19].

#### c) Influência do tamanho de grão inicial

A partir de estudos com amostras de Fe possuindo diferentes tamanhos de grão inicial, e submetidas a um mesmo grau de deformação, Keh e Weissman [23] concluíram que as amostras deformadas exibiam diferentes densidades de discordâncias, tanto maior quanto menor o tamanho de grão inicial. A esse respeito, Conrad e Christ [24] chegaram a uma relação, ver equação 2.9, entre deformação ( $\varepsilon$ ), tamanho de grão inicial ( $d$ ) e densidade de discordâncias ( $\rho$ ).

$$\rho = \frac{\varepsilon}{k_1 \cdot b} \cdot \frac{1}{d^n} \quad (2.9)$$

Onde  $k_1$  e  $n$  são constantes dependentes do modo de deformação e  $b$  é o módulo do vetor de Burgers.

#### d) Temperatura e velocidade de deformação

A energia armazenada na deformação, a densidade e a distribuição das discordâncias são fatores que dependem fortemente da temperatura na qual o metal foi deformado. Temperaturas elevadas favorecem a mobilidade das discordâncias facilitando a aniquilação mútua e diminuindo a energia armazenada. Diminuindo a temperatura de deformação reduz-se a mobilidade das discordâncias e se favorece a formação de células menores e mais bem definidas.

O efeito de diferentes velocidades de deformação equivale microestruturalmente a mudanças na temperatura; assim, um aumento é equivalente a diminuir a temperatura de deformação. No entanto, é importante ressaltar que as variações de temperatura são muito mais determinantes na

modificação da subestrutura de discordâncias do que variações na velocidade de deformação [13].

### 2.3. Tamanho de grão e resistência mecânica

A dependência da tensão de escoamento com o tamanho de grão é descrita pela equação de Hall-Petch, que considera ser a tensão de escoamento inversamente proporcional à raiz quadrada do tamanho de grão:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2} \quad (2.10)$$

- onde  $\sigma_y$  é a tensão de escoamento,  $d$  é o diâmetro do grão;  $\sigma_0$  é a tensão requerida para uma banda de escorregamento se propagar através do grão e o termo  $k_y$  representa a resistência que o contorno exerce contra a propagação das bandas de escorregamento; essa resistência depende da natureza do contorno, se de baixo ou alto ângulo. A Tabela 2.3 apresenta valores de  $k_y$  para uma série de materiais; é importante ressaltar que o valor de  $k_y$  expressa a “eficiência” da redução do tamanho de grão em termos do aumento da tensão de escoamento. Comparando por exemplo o  $k_y$  do Al com o do aço baixo carbono, vemos que se deve reduzir muito o tamanho de grão do primeiro material para obter um bom aumento na tensão de escoamento, ao passo que para os aços uma pequena redução já resulta em incrementos significativos na resistência mecânica.

Essa correlação inversa – tamanho de grão e resistência mecânica – explica-se pela consideração de que o contorno de grão atue como barreira ao movimento das discordâncias. A equação de Hall-Petch é empírica, mas foi comprovada experimentalmente para um grande número de materiais e numa ampla faixa de tamanhos de grão. No entanto, dados experimentais mostraram que essa equação não pode ser estendida a materiais formados por grãos muito pequenos, que se classifiquem como grãos nanocristalinos ( $d < 100$  nm) [25].

Uma forma modificada da equação de Hall-Petch pode ser aplicada para materiais que possuam estrutura com contornos de subgrãos, que apesar de não serem totalmente impenetráveis às discordâncias também oferecem alguma resistência ao movimento destas; a Equação 2.11 é uma relação empírica análoga à equação de Hall-Petch.

$$\sigma_y = \sigma_0 + k'_y (d')^{-1/2} \quad (2.11)$$

onde  $d'$  é o tamanho de subgrão ou célula de discordância, e  $k'_y$  uma constante menor que  $k_y$  (entre 1/2 e 1/5 de  $k_y$ ). A dimensão dos sub-grãos é sempre menor que a dos grãos, o que pode causar considerável endurecimento, mas a descrição de  $k'_y$  feita acima mostra que sua eficácia em termos de bloqueio de discordância é também menor.

Tabela 2.3. Valores de  $k_y$ , constante pré exponencial da equação de Hall- Petch [19].

<i>Material</i>	$k_y$ (MN/m <sup>3/2</sup> )
Aço baixo carbono	0,307
Molibdênio	0,583
Zinco	1,768
Magnésio	0,403
Cobre	0,403
Alumínio	0,068
<b>Titânio</b>	<b>0,403</b>

Estudos recentes em materiais com granulação ultrafina obtida por DPS têm mostrado que estes apresentam valores de  $k_y$  e  $\sigma_0$  diferentes daqueles medidos em materiais com tamanho de grão convencional. De modo geral observa-se que os valores  $k_y$  e  $\sigma_0$  são maiores para os materiais severamente deformados e esse aumento é ainda maior no caso de materiais que contém átomos em solução sólida [26, 27]. A esse respeito, Hasegawa e outros [27] estudaram a validade da relação Hall-Petch em Al, Al-Mg e Al-Zr; a Figura 2.5

apresenta um gráfico de tensão de escoamento em função de  $d^{-1/2}$  para essas ligas submetidas à DPS e a posterior tratamento térmico. Os resultados mostram que  $k_y$  é maior que o apresentado na literatura para o material no seu estado recozido e aumenta com o aumento da concentração de Mg. O mesmo vale para  $\sigma_0$  nas ligas Al-Mg, e o Al-Zr aparece como uma exceção.

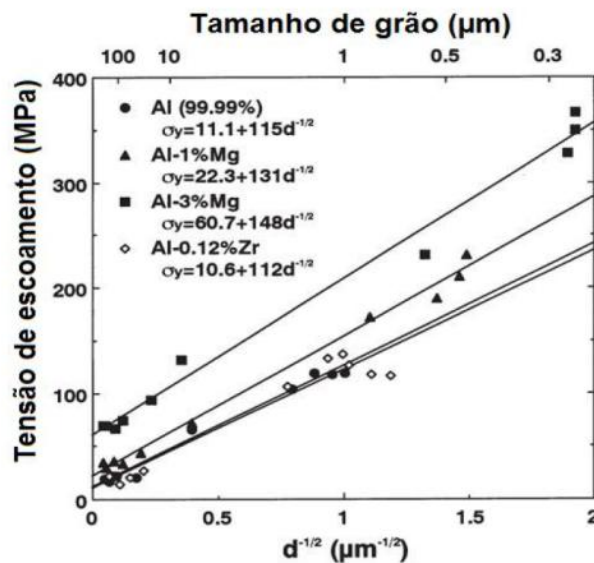


Figura 2.5. Relação entre tensão de escoamento e tamanho de grão para Al, e ligas Al-Mg e Al-Zr [27].

#### 2.4. Recuperação, recristalização e crescimento de grão.

Durante o recozimento ou deformação à quente de um metal, mudanças microestruturais ocorrem com o objetivo de diminuir a energia de deformação armazenada. Considera-se deformação à quente aquela onde estão presentes mecanismos de amolecimento, o que de forma geral ocorre para  $T > 0,2 T_{\text{fusão}}$ . A diminuição da energia armazenada se dá por mecanismos de rearranjo e eliminação de defeitos cristalinos e/ou por movimentação de contornos e subcontornos de grão. Essas mudanças podem ser divididas em três mecanismos: recuperação, recristalização e crescimento de grão.

A recuperação envolve diminuição na densidade e rearranjo da estrutura das discordâncias, restaurando apenas parcialmente as propriedades originais



já que a estrutura de discordâncias não é totalmente removida. Maior restauração de propriedades ocorre no processo chamado recristalização, onde novos grãos livres de deformação “nucleiam” e crescem dentro da estrutura deformada. Esses novos grãos crescem consumindo os grãos deformados, resultando em nova estrutura com baixa densidade de discordâncias. Quando os processos de recuperação e recristalização ocorrem durante a deformação, eles são chamados de recuperação dinâmica e recristalização dinâmica.

## 2.5. Deformação plástica severa (DPS) e grãos ultrafinos.

Processos de deformação plástica severa são definidos como aqueles capazes de produzir hiperdeformação plástica em metais e ligas. Com isso obtêm-se os chamados *materiais nanoestruturados*, caracterizados por tamanhos de grão extremamente pequenos, entre dezenas a centenas de nanômetros. Esses materiais são comumente classificados como submicrocristalinos e nanocristalinos, os primeiros englobando os que exibem tamanho de grão abaixo de 500 nm e os outros referentes a materiais com d próximo ou menor que 100 nm.

Materiais com granulação ultrafina obtidos por DPS têm atraído um interesse crescente dos especialistas em ciência dos materiais [28, 29]. Este interesse não é dirigido apenas às propriedades físicas e mecânicas que os caracterizam, mas também a algumas vantagens que a DPS apresenta quando comparada com outras técnicas de obtenção de nanomateriais, como a condensação de vapores metálicos, compactação de pós e moagem de alta energia, por exemplo. Métodos DPS superam as dificuldades relacionadas com porosidade residual das amostras compactadas e impurezas da moagem de alta energia, além de serem aptos para o processamento de amostras com dimensão suficiente para aplicações tecnológicas.

A história das tecnologias de DPS tem sua origem no trabalho de P.W. Bridgman [30, 31] na década de 40 que desenvolveu as bases científicas e técnicas para o processamento de materiais através da aplicação de altas

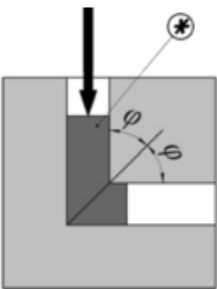
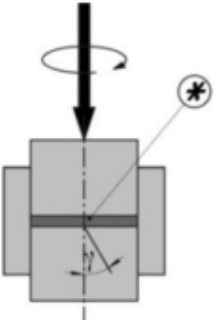
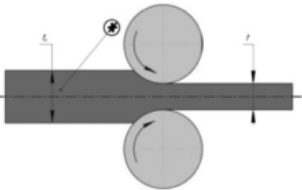
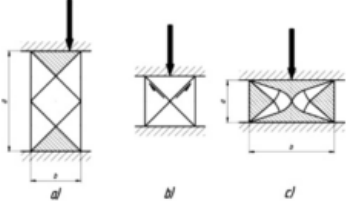
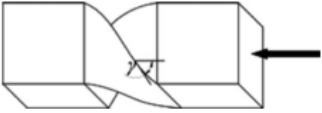
pressões hidrostáticas e deformação por cisalhamento [26, 27]. Após algum tempo sem despertar grande interesse na comunidade científica, um trabalho de Segal e outros, na União Soviética [32] trouxe um renascimento do tema no início dos anos 80's. Estes autores desenvolveram a técnica de Extrusão em Canal Angular (ECAP), a DPS mais popular nos dias de hoje.

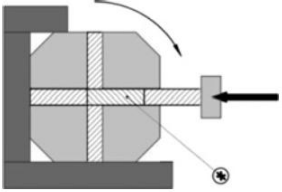
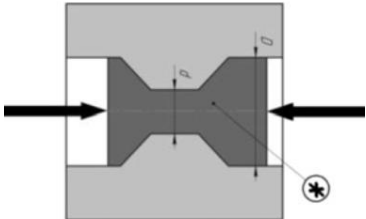
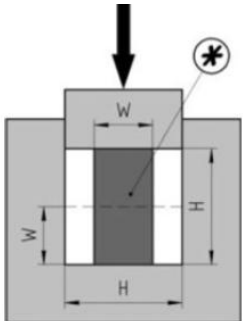
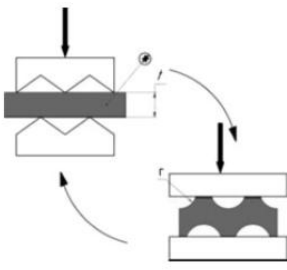
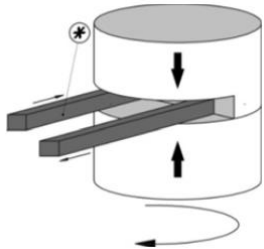
O entendimento do porquê da grande melhoria de propriedades dos materiais metálicos submetidos às técnicas de DPS veio com os trabalhos do grupo de R. Valiev [33], que demonstrou a relação entre o aumento de resistência mecânica e o extremo refino de grão proporcionado pelos processos de DPS. Ao longo das últimas décadas a comunidade científica com interesse em DPS tem crescido rapidamente, e atualmente é formada por um grande número de pesquisadores e grupos de pesquisas, resultando na publicação de milhares de artigos científicos em materiais nanoestruturados obtidos por aquela família de processos. Evidências deste grande interesse da comunidade científica internacional podem ser observadas em um recente artigo de Valiev e Langdon [34], que mostra que o tema em questão está entre os dez mais citados em todos os tempos em periódicos de grande relevância do campo da Ciência dos Materiais como: *Progress in Materials Science*, *Acta Materialia*, *Scripta Materialia*, *Materials Science and Engineering A* e *JOM: Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*.

Atualmente tem começado a emergir no cenário mundial uma transição da produção destes materiais em escala de laboratório para a escala comercial e muitas indústrias tem se envolvido em atividades de pesquisa e desenvolvimento desta área. É possível encontrar alguns produtos-piloto fabricados a partir de materiais nanoestruturados obtidos por DPS como, por exemplo, peças de Ti e suas ligas para aplicações biomédicas, ligas de Al e Cu para condutores elétricos, ligas de Mg para armazenamento de hidrogênio, microcomponentes eletrônicos e materiais magnéticos nanoestruturados para aplicação em máquinas elétricas de alta velocidade. É esperado um avanço significativo na aplicação industrial das tecnologias de DPS para os próximos anos [34].

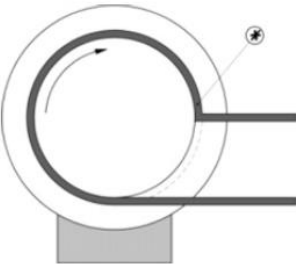
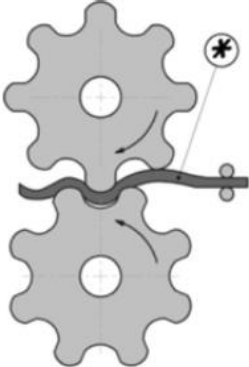
São apresentadas na Tabela 2.1 as técnicas de DPS mais comuns, além de processos novos derivados destas técnicas básicas, e processos integrados que visam unir técnicas mais convencionais com técnicas de DPS. A Tabela fornece os esquemas dos processos com os respectivos nomes e siglas [29]:

Tabela 2.4. Ilustração esquemática de algumas técnicas de DPS.

Processo	Ilustração esquemática	Deformação equivalente	Ref.
Processos básicos			
Extrusão em canal angular (Equal Channel Angular Pressing) ECAP		$\varepsilon_{eq} = N \frac{2}{\sqrt{3}} \cot \varphi$ <i>N, número de passes</i>	[35]
Torção sob alta pressão (High pressure torsion) HPT		$\varepsilon_{eq} = N \frac{2 \pi}{\sqrt{3} r t}$ <i>r, distância do eixo, t, espessura da amostra e N, número de voltas.</i>	[30]
Laminação acumulada (Accumulative roll bonding) ARB		$\varepsilon_{eq} = N \frac{2}{\sqrt{3}} \ln \left( \frac{t_0}{t} \right)$ <i>t<sub>0</sub>, espessura inicial, t, espessura após laminação, N, número de passes</i>	[36]
Forjamento Multi-axial (Multi-axial forging) MAF		$\varepsilon_{eq} = N \frac{2}{\sqrt{3}} \ln \left( \frac{a}{b} \right)$ <i>N, número de passes</i>	[37]
Extrusão torção (Twist extrusion) TE		$\varepsilon_{eq}^{max} \approx N \frac{2}{\sqrt{3}} \tan \gamma$ <i>γ, ângulo de inclinação e</i>	[38]

		<i>N</i> , número de passes		
Processos derivados				
<p>ECAP com matriz rotativa</p> <p>(Rotary-die ECAP)</p>		<p>Igual a ECAP</p>	<p>[39]</p>	
<p>Compressão e extrusão cíclica</p> <p>(Cyclic compression extrusion)</p> <p>CEC</p>		$\varepsilon_{eq} = N 4 \ln \left( \frac{D}{d} \right)$ <p><i>N</i>, número de ciclos</p>	<p>[40]</p>	
<p>Forjamento cíclico em matriz fechada</p> <p>(Cyclic close die forging)</p> <p>CCDF</p>		$\varepsilon_{eq} = N \frac{2}{\sqrt{3}} \ln \left( \frac{H}{W} \right)$ <p><i>N</i>, número de ciclos</p>	<p>[41]</p>	
<p>Corrugação e alisamento repetitivo</p> <p>(Repetitive corrugation and straightening)</p> <p>RCS</p>		$\varepsilon_{eq} = N \frac{4}{\sqrt{3}} \ln \left( \frac{r+t}{r+0,5t} \right)$ <p><i>N</i>, número de ciclos</p>	<p>[42]</p>	
Processos integrados e contínuos				
<p>Continuous HPT</p> <p>(C-HPT)</p>		<p>--</p>	<p>[43]</p>	

---

ECAP-Conform		--	[44]
<i>Continuous repetitive corrugating and straightening</i>  (C-RCS)		--	[42]

---

Dentre essas técnicas de DPS, as mais praticadas são a extrusão em canal angular (ECAP) e torção sob alta pressão (HPT). Ambas são capazes de aumentar a deformação equivalente até o nível desejado, dependendo do número de voltas (HPT), ou da geometria da matriz e número de passes (ECAP). Com HPT se atingem tamanhos de grão da ordem de dezenas de nanômetros, mas as dimensões da amostra (disco com 20 mm de diâmetro por 1 mm de espessura) inviabilizam qualquer aplicação tecnológica. Outra característica desta técnica é a ausência de homogeneidade microestrutural causada pela diferente intensidade da deformação cisalhante entre o centro e a periferia da amostra, embora trabalhos recentes indiquem a minimização desse problema com o aumento do número de giros [45]. Já no processo ECAP as amostras são suficientemente grandes para algumas aplicações comerciais e foi demonstrado que o processamento em escala ainda maior é perfeitamente viável [46]. Não menos importante é que de tarugos processados por ECAP é possível extrair corpos de prova de tração e fadiga com dimensões que tornam representativos os resultados do ensaio. Por fim, o efeito positivo das técnicas DPS no comportamento mecânico de vários materiais já é consenso entre os pesquisadores, e foi tratado em dois artigos de revisão [46, 47] que

consistentemente reportam um grande aumento na resistência mecânica. Em todos os artigos citados, porém, o aumento de resistência foi acompanhado de perda de ductilidade. No entanto, existem exceções; Valiev e outros mostraram que aumentando o número de passes ECAP ou voltas de HPT, ou seja, aumentando o nível de deformação, foi possível quase recuperar a ductilidade original do Cu comercial, enquanto o limite de resistência à tração aumentou quatro vezes [47]. Logo, pode-se dizer que hoje um dos principais objetivos dos pesquisadores em DPS no contexto da melhoria das propriedades mecânicas, é aperfeiçoar a combinação resistência-ductilidade.

## 2.6. Extrusão em Canal Angular (ECAP)

O processo de extrusão em canal angular (ECAP) é um método de deformação mecânica capaz de produzir grãos ultrafinos em materiais metálicos. Tem origem recente, tendo sido iniciado na então União Soviética por Segal e colaboradores e divulgado na literatura internacional a partir de 1997 [35]. É executado em matrizes providas de dois canais com a mesma seção transversal, que se interceptam segundo um ângulo ( $\phi$ ) normalmente igual a 90° ou 120°, conforme a Figura 2.6. O material, sob forma de tarugo, passa por esses canais e é deformado por cisalhamento simples, que se transfere de uma extremidade à outra da amostra.

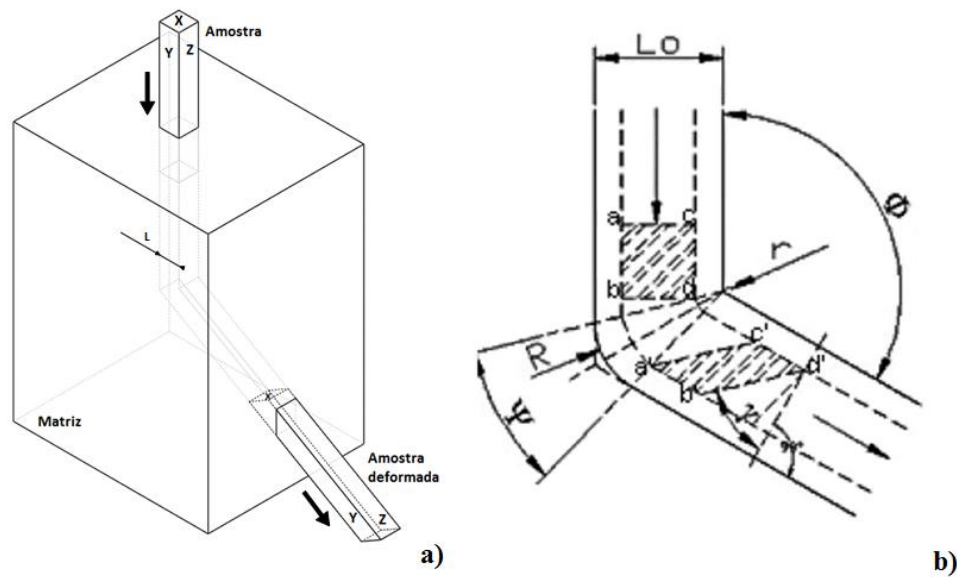


Figura 2.6. Em (a), Diagrama esquemático da configuração da matriz utilizada no processo de ECAP. O sistema de coordenadas XYZ mostrado na figura é o mais comumente utilizado para identificação dos planos da amostra. Em (b), visualização 2-D do canal mostrando o ângulo de distorção  $\gamma$ .

Da figura observa-se que  $\Psi$  é o ângulo subtendido pelo arco de curvatura oposto ao ponto de intersecção dos canais,  $L_0$  é a largura do canal e o grau de deformação em cisalhamento ( $\gamma$ ) é dado pela tangente do ângulo  $\gamma$ . Como a seção transversal da peça se mantém constante durante o processo, este pode ser repetido várias vezes gerando graus de deformação maiores a cada passe [35].

A deformação ECAP pode ser aplicada a diferentes metais e ligas, tanto à quente como à frio e é possível obter-se estruturas e texturas diferentes conforme a variação do plano e/ou direção de cisalhamento, e da magnitude de deformação nesses planos. Essas variações podem ser controladas modificando a rota de processamento e o ângulo  $\phi$ . Os principais aspectos técnicos do processo ECAP são discutidos a seguir.

### 2.6.1. Influência da Rota de Processamento

São utilizadas tipicamente quatro diferentes rotas de deformação ECAP, descritas abaixo e esquematizadas na Figura 2.7.

- Rota A: não há rotação da peça em torno de seu eixo longitudinal, entre cada passe e o seguinte;
- Rota B<sub>C</sub>: rotação de 90° no sentido horário entre cada passe;
- Rota B<sub>A</sub>: rotação de 90° em sentidos horário e anti-horário, alternadamente, entre cada passe;
- Rota C: rotação de 180° no sentido horário entre cada passe.

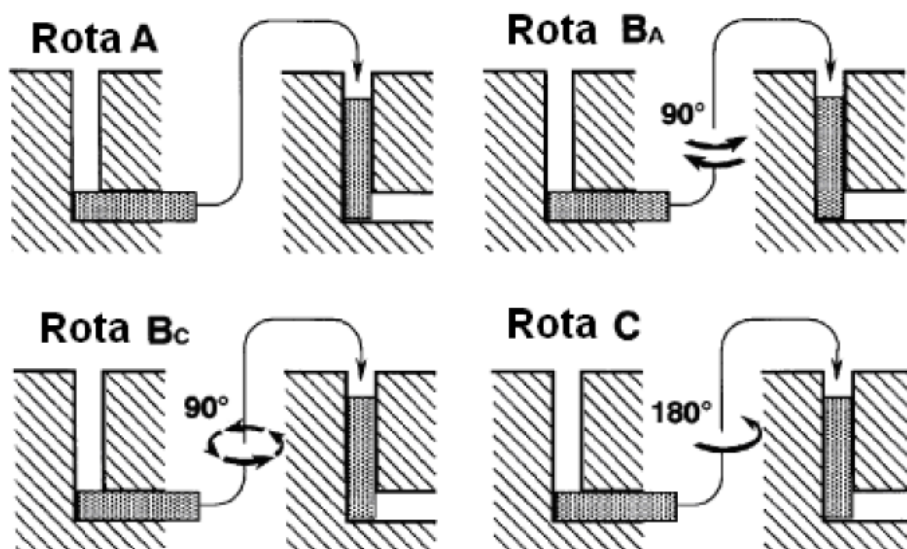


Figura 2.7. Esquematização das quatro principais rotas de processamento ECAP [46].

A rota de deformação escolhida influencia fortemente a natureza da deformação do material e a microestrutura resultante, havendo diversos estudos a respeito [48]. Por exemplo, Gholinia e outros [49] investigaram o efeito das diferentes rotas em ligas Al-Mn e Al-Mg, deformadas em temperatura ambiente. Foi observado que para uma matriz com ângulo  $\Phi = 120^\circ$  a Rota A foi a que resultou em maior refino de grão; em contraste com esses resultados



outras investigações, mas realizadas em uma matriz com ângulo  $\Phi = 90^\circ$ , mostraram que a Rota Bc foi mais efetiva no refino de grão .

### 2.6.2. Influência do ângulo entre os canais da matriz

O ângulo  $\Phi$  entre os canais da matriz influencia o nível de deformação obtido, enquanto a homogeneidade de deformação também depende do ângulo  $\psi$ . Iwahashi [50] desenvolveu uma expressão que permite calcular o grau de deformação em cisalhamento ( $\gamma$ ) para o processo ECAP em função dos ângulos citados:

$$\gamma = N \left[ 2 \cot (\Phi/2 + \Psi/2) + \Psi (\operatorname{cosec} \Phi/2 + \Psi/2) \right] \quad (2.12)$$

Onde  $\Phi$  e  $\Psi$  caracterizam a geometria do canal de extrusão conforme a Figura 2.6, e  $N$  é o número de passes.

Para a condição  $\Phi = 90^\circ$  e  $\psi = 0^\circ$  (canto vivo) o grau de deformação cisalhante é dado por:

$$\gamma = 2N \cot \left( \frac{\phi}{2} \right) \quad (2.13)$$

Como a deformação ECAP ocorre por cisalhamento simples,  $\gamma$  pode ser relacionado com a deformação equivalente, segundo o critério de von Mises, conforme a Equação 2.14

$$\varepsilon_{eq} = \frac{\gamma}{\sqrt{3}} \quad (2.14)$$

É importante notar que segundo a Equação 2.12, os ângulos  $\Phi$  e  $\Psi$  determinam o nível de deformação obtido a cada passe (Figura 2.8), mas influenciam também na carga de prensagem (Figura 2.9) e na homogeneidade da deformação. Quanto maiores esses ângulos, menor a carga necessária para

a prensagem, mas menor o nível de deformação obtido. Quanto à homogeneidade da deformação observa-se o oposto: grandes curvaturas implicam em amostras deformadas heterogeneamente [10].

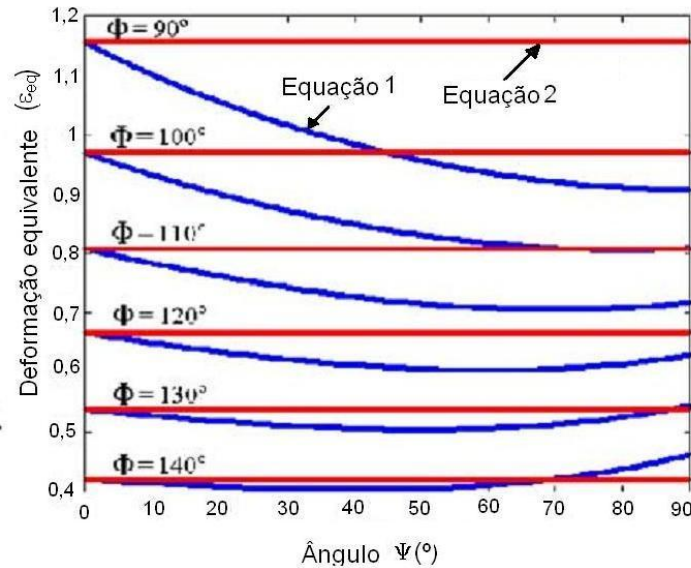


Figura 2.8. Deformação plástica equivalente para diferentes ângulos  $\Phi$  e  $\Psi$  do canal de deformação [50].

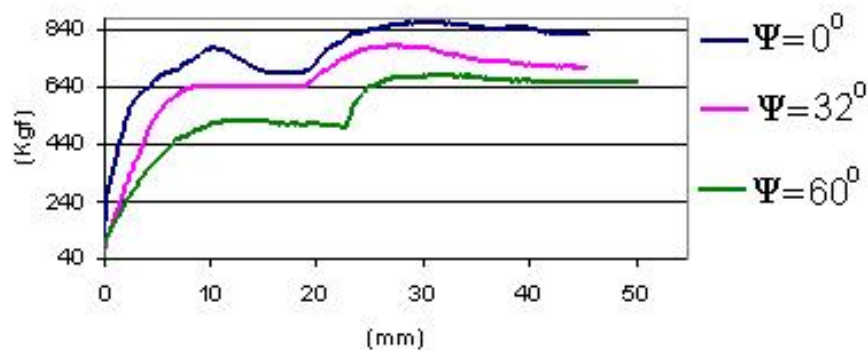


Figura 2.9. Variação da carga de prensagem de um tarugo de liga Pb-Sn durante o processo ECAP para diferentes valores de  $\Psi$  [10].

A otimização do processo ECAP consiste em atingir um alto grau de deformação homogeneamente distribuído no volume da amostra, e ao mesmo tempo minimizar a carga de prensagem [10].

No contexto da tecnologia ECAP, os principais tópicos de pesquisa mais intensivamente estudados são: determinação de texturas de deformação e a evolução microestrutural [51 - 53]; influência da rotação entre passes na evolução microestrutural e homogeneidade da deformação [49, 54]; efeito da recuperação e recristalização na microestrutura recozida, propriedades mecânicas, estabilidade microestrutural [55 - 57], e finalmente como a DPS afeta a precipitação de segundas fases em soluções sólidas supersaturadas [58, 59].

## 2.7. O metal Ti

O metal hoje conhecido como Ti foi isolado em 1825, alcançando *status* comercial somente em meados do século XX; sua baixa densidade ( $d=4,7 \text{ kg/dm}^3$ ) e excelente resistência mecânica e à corrosão logo o confirmaram como importante material estrutural nas indústrias química, petroquímica e aeroespacial. A Tabela 2.5 apresenta as principais propriedades físicas do Ti  $\alpha$  policristalino de alta pureza.

Tabela 2.5. Propriedades físicas do Ti  $\alpha$  policristalino de alta pureza (>99,9%) [60].

Parâmetros de rede	a=0,295 nm c=0,468 nm c/a=1,587
Coeficiente de expansão térmica [ $10^{-6}\text{K}^{-1}$ ]	8,36
Condutividade térmica [W/mK]	14,99
Capacidade térmica [J/kgK]	523
Temperatura de fusão [ $^{\circ}\text{C}$ ]	1668
Resistividade elétrica [ $10^{-9}\Omega\text{m}$ ]	564,9
Módulo elástico [GPa]	115
Módulo de cisalhamento [GPa]	44
Módulo de Poisson	0,33

Na metalurgia física do Ti o principal fenômeno é a transformação alotrópica CCC (fase  $\beta$ ), de alta temperatura, para a forma HC (fase  $\alpha$ ). A temperatura de equilíbrio  $\alpha \leftrightarrow \beta$  é 886 °C, mas impurezas e elementos de liga a modificam acentuadamente. As células unitárias do Ti- $\alpha$  e do Ti- $\beta$  são ilustradas esquematicamente na Figura 2.10 que destaca os planos e as direções de maior densidade atômica. O Ti se enquadra na categoria de metais com alta EFE.

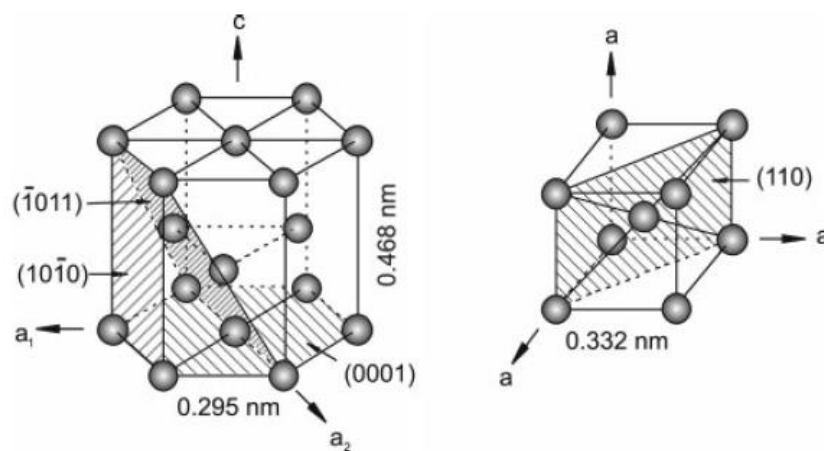


Figura 2.10. Estrutura cristalina das fases  $\alpha$ (HC) e  $\beta$ (CCC) do Ti [60].

Os elementos de liga classificam-se como estabilizadores de  $\alpha$  ou estabilizadores de  $\beta$ . Dentre os primeiros o principal é o Al, seguido pelo Sn e pelo Zr. Os estabilizadores de  $\beta$  dividem-se por sua vez em estabilizadores de  $\beta$  isomorfo (Mo, V, Ta, Nb) e de  $\beta$  eutetóide (Mn, Fe, Cr, Co, Ni, Cu, Si). O Fe, por exemplo, aumenta a resistência mecânica, mas reduz a ductilidade e a resistência à fluência. Por fim deve-se assinalar a acentuada fragilidade em alta temperatura causada pela absorção de O e N em operações de soldagem, ou introduzidos pelos processos de produção e refino.

As principais ligas comerciais estão listadas na Tabela 2.6, juntamente com os respectivos dados de resistência mecânica monotônica. Nessas ligas os teores de O e N devem ser mantidos abaixo de 2000 e 500 ppm, respectivamente. Deve-se assinalar que, considerando sua boa resistência mecânica o Ti possui módulo de elasticidade relativamente baixo (120 GPa),

significando que o bom aproveitamento dessa resistência, que permite o uso de seções finas (p. ex. tubulações com pequena espessura de parede), pode ser prejudicado por deflexões elásticas excessivas. Quanto à tenacidade à fratura as ligas estruturais de Ti exibem níveis muito favoráveis: 40 - 120 MPa m<sup>1/2</sup>; em particular a Ti-6Al-4V tem excelente valor, alcançando cerca de 100 MPa m<sup>1/2</sup>.

Um defeito bastante crítico do Ti e suas ligas têm sua origem na fabricação do lingote; trata-se dos chamados "Defeitos tipo I", que são inclusões duras e frágeis de TiN que afetam negativamente a tenacidade e resistência à fadiga.

Tabela 2.6 Composição e valores de tensão de escoamento e alongamento das principais ligas de Ti [60].

Liga	Composição (%p)	HV	E (GPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	A (%)
Ligas de titânio $\alpha$						
Ti alta pureza	99,98 Ti	100	100-145	140	235	50
Ti comercial						
grau 1	(Ti: 0,2Fe; 0,18O)	120	100-120	170-310	>240	24
grau 2	(Ti: 0,3Fe; 0,25O)	180	100-120	345	485	28
grau 4	(Ti: 0,5Fe; 0,40O)	260	100-120	480-655	>550	15
grau 6	(Ti-5Al-2,5Sn)	300	109	827	861	15
Ligas quase $\alpha$						
Ti-6-2-4-2-S	Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0,1Si	340	114	990	1110	13
TIMETAL 1100	Ti-6Al-2,7Sn-4Zr-0,4Mo-0,4Si	--	112	900-950	1050	16
Ligas $\alpha+\beta$						
Ti-6-4	Ti-6Al-4V	300-400	110-140	800-1100	900-1200	16
Ti-6-6-2	Ti-6Al-6V-2Sn	300-400	110-117	950-1050	1010-1050	19

Ligas $\beta$ metaestáveis						
SP700	Ti-4,5Al-3V-2Mo- 2Fe	300-500	110	900	960	8- 20
Ti-10-2-3	Ti-10V-2Fe-3Al	300-470	110	1000- 1200	1000- 1400	30- 100

## 2.8. O Ti como material para implantes

Materiais para implantes ósseos devem ser biocompatíveis com o tecido circunvizinho, exibir módulo elástico tão próximo quanto possível ao do osso, e ter resistência e tenacidade maiores. Adicionalmente são exigidas propriedades de fadiga e resistência à corrosão eletroquímica. Dentre os materiais metálicos o Ti e suas ligas se qualificam muito bem para essas aplicações, e atuam como implantes dentários, implantes de quadril (total ou parcial) e placas e parafusos para reconstituição óssea.

Nesse aspecto a liga Ti-6Al-4V com nível ultrabaixo de intersticiais é um excelente material, não fosse a presença de V e Al, o primeiro potencialmente tóxico na forma metálica e o segundo associado a desordens neurológicas [1]. Além disso, o módulo elástico dessa liga é bem maior que o do osso, embora menor do que o dos outros materiais metálicos utilizados em implantes, ver Figura 2.11.

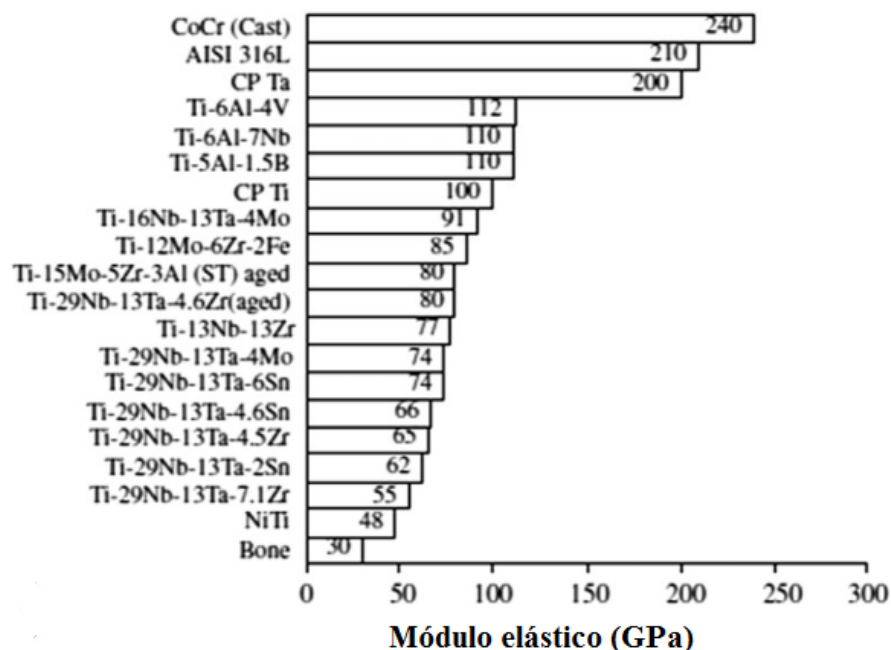


Figura 2.11. Módulo elástico de diversas ligas em comparação com o osso [61].

A tendência atual em pesquisa e desenvolvimento de ligas de Ti para aplicações biomédicas é o desenvolvimento de materiais com baixo módulo elástico, contendo elementos de liga não-tóxicos e não alérgicos e mantendo as boas propriedades mecânicas da liga Ti-6Al-4V. Alguns produtos destes estudos são: Ti CP com granulação ultrafina, objeto de estudo do presente trabalho, as ligas Ti-15Mo [47], Ti-35Nb-7Zr-5Ta e a Ti-6Al-7Nb [48].

## 2.9. Ti processado por DPS – ECAP

A Tabela 2.7 mostra alguns valores de dureza, tensão de escoamento, limite de resistência e alongamento obtidos para o Ti CP submetido a diferentes sequências de DPS. A Tabela 2.7 não tem como objetivo apresentar todos os resultados de Ti submetidos à DPS, mas apenas um resumo dos principais e as referências citadas com mais frequência.

Tabela 2.7. Algumas características de Ti CP2 submetido a DPS.

Referência	Processamento	Tamanho de	$\sigma_y$	$\sigma_u$	$\epsilon_f$
------------	---------------	------------	------------	------------	--------------

	DPS	grão ( $\mu\text{m}$ )	(MPa)	(MPa)	(%)
Stolyarov et al. (1999) [62]	7p	~0,30	520	540	16
Stolyarov et al. (2001) [63]	8p	0,26	640	710	14
Stolyarov et al. (2001) [64]	8p+ext. T.A.*	0,20	970	1050	8
Stolyarov et al. (2003) [3]	8p+lam. T.A.**	0,28	1020	1050	6
Ko et al. (2006) [65]	4-8p	0,30	655	680	12
Zhao et al. (2008) [4]	1p	--	680	780	14
Fan et al. (2009) [5]	4p	0,5	--	853	18
	4p+lam. T.A.**	--	--	1015	11
	4p+lam. Crio***	--	--	1078	9
Kang & King (2010) [66]	5p	0,96	530	666	26
Zhao et al. (2010) [67]	8p	0,20	710	790	19
Zhang et al. (2011) [68]	1-2p	--	--	~750	6
Sordi et al. (2012) [6]	6p	--	615	786	32
	6p+lam. T.A.	--	784	12	34
	6p+lam. Crio.	--	968	1078	32
Krállics et al. (2014) [69]	lam. T.A.	0,5	700	850	~12
Zhao et Al. (2014) [70]	4p	0,15	--	765	48
Podolskiy et al. (2014) [71]	3p	--	~1000	--	--

Legenda: p - número de passes ECAP

ext. T.A. - extrusão em temperatura ambiente;

lam. T.A. - laminação em temperatura ambiente;

lam. Crio. - laminação em temperaturas criogênicas.



Combinando oito passes ECAP a 450°C com extrusão a frio (75% de redução da área da seção transversal) Stolyarov e outros em 2001 mostraram que o Ti Grau 2 alcança 970 MPa de tensão de escoamento, 1050 MPa de limite de resistência e 8% de alongamento na fratura [64]. Resultados semelhantes foram obtidos pelos mesmos autores associando oito passes ECAP com laminação a frio (55% de redução da área da seção transversal) [3]. Esses são os maiores valores de resistência mecânica encontrados na literatura para o Ti CP, atingindo e algumas vezes até superando valores da liga Ti-6Al-4V. Zhao e outros [4], em 2008, apresentaram resultados de Ti CP submetido a um passe ECAP em temperatura ambiente em uma matriz com  $\phi = 120^\circ$ ; eles obtiveram um acréscimo de quase 70% no limite de resistência e o valor do alongamento na fratura foi de 14%. Mais recentemente os mesmos autores [67] apresentaram novamente resultados de Ti deformado em temperatura ambiente, com oito passes em uma matriz com  $\phi = 120^\circ$ ; o ganho em resistência foi apenas ligeiramente superior ao anterior, mas houve aumento no alongamento, que atingiu 19%. No artigo os autores destacam a viabilidade de deformar Ti em temperatura ambiente, o que aumenta a eficiência do refinamento de grão, quando comparado com a deformação em temperaturas elevadas [67].

Uma observação importante é que as melhores propriedades mecânicas são obtidas combinando ECAP com algum outro tipo de deformação plástica, como forjamento, estiramento ou laminação [72]. Um resultado muito interessante sob o aspecto tecnológico foi publicado por Latysh e outros [73]. É descrita a fabricação de barras com  $\varnothing$  6,5 mm e comprimento de 800 mm com excelentes propriedades mecânicas e microestrutura muito uniforme, tendo-se observado que a deformação ECAP refinou o grão para 300 – 400 nm e que a extrusão subsequente o reduziu para 100 nm. Ainda com relação à combinação do processamento ECAP com técnicas convencionais, Sordi e outros observaram que é possível atingir valores de tensão de escoamento e limite de resistência à tração no Ti CP superiores aos da liga Ti-6Al-4V, após somente dois passes ECAP a 300°C e subsequente laminação a -100°C [6].

Para esta sequência de processamento obteve-se um tamanho de grão final em torno de 150-200 nm. Esta rota de processamento se mostra especialmente relevante sob o aspecto prático por utilizar reduzida quantidade de passes. Outro trabalho recente realizado em baixas temperaturas deve-se a Podolskyi [71], que via processamento ECAP em temperaturas criogênicas observou grande incremento de resistência mecânica com a diminuição da temperatura do processamento.

#### 2.10. Considerações sobre o fenômeno da fadiga.

Denomina-se fadiga ao dano acumulado no material quando solicitado por tensões cíclicas abaixo do limite de resistência. Este dano pode, eventualmente, conduzir à nucleação de uma trinca, que se propaga à medida que os ciclos de tensão são aplicados. Ao atingir o tamanho crítico, que dependerá da tenacidade do material, a trinca propaga-se instavelmente ocasionando a fratura. Convencionalmente a vida total em fadiga, (expressa pela quantidade total de ciclos de tensão ou de deformação que o material suporta até a fratura) divide-se em duas regiões: uma identificada com o número total de ciclos necessários para a nucleação da trinca ( $N_i$ ), e outra correspondendo ao número de ciclos necessários para a propagação da trinca até a fratura ( $N_p$ ). Portanto a vida total em fadiga ( $N$ ) pode ser escrita como [74]:

$$N = N_i + N_p \quad (2.15)$$

Para baixos níveis de tensão ou de deformação a fase de nucleação da trinca pode durar mais de 90% da vida total do corpo de prova, enquanto que em altos níveis de tensão ou de deformação a nucleação ocorre rapidamente e a fase de propagação passa a ocupar a maior parte da vida em fadiga. O estudo do fenômeno da fadiga pode ser dividido em duas abordagens: fadiga de alto ciclo - fadiga controlada por tensões cíclicas e fadiga de baixo ciclo - fadiga controlada por deformação.

### 2.10.1. Fadiga de alto ciclo

Fadiga de alto ciclo ou fadiga controlada por tensões cíclicas refere-se a uma combinação de tensões cíclicas relativamente baixas com as quais não ocorre plasticidade macroscópica ou escoamento. Nesses casos, o número de ciclos até a fratura é elevado, tipicamente da ordem de  $10^5$  ciclos. Os procedimentos para ensaios de fadiga de alto ciclo são descritos nas normas ASTM E466 [75] e ASTM E739 [76] e os resultados experimentais são geralmente apresentados na forma de curvas S-N, ou diagrama de Wölher, representada esquematicamente na Figura 2.12.

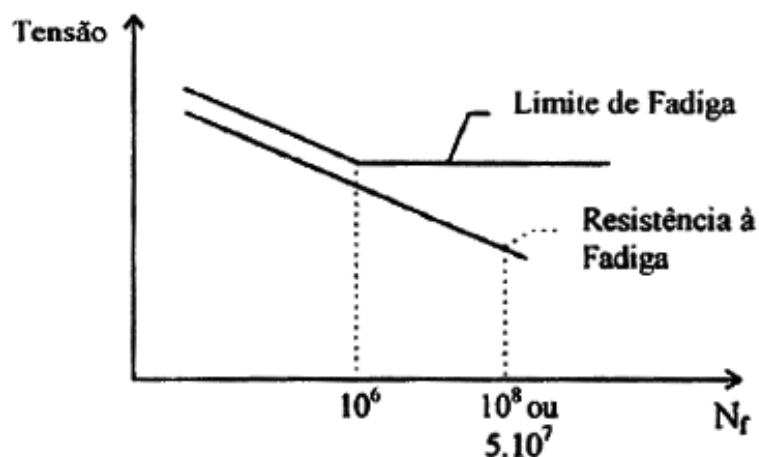


Figura 2.12. Curva de Wölher ou curva S-N.

O limite de fadiga indicado na figura é o valor da tensão cíclica abaixo do qual não ocorreria fratura mesmo para um número infinito de ciclos. Para materiais nos quais esse limite não é bem definido, por exemplo, ligas de Al, a resistência à fadiga é um valor de tensão cíclica com a qual a vida em fadiga supera um determinado número de ciclos, tipicamente,  $10^6$  ou  $10^7$ . Generalizando, a resistência à fadiga do material é o valor máximo de tensão suportada para um dado número de ciclos, sem se romper.

Os ensaios de fadiga de alto ciclo são realizados mantendo-se ciclos de tensão constante, que podem ter diferentes formas, senoidal, triangular, quadrada, etc.; mas alguns parâmetros são comuns a todos eles. Os principais

parâmetros que caracterizam um ciclo de carregamento em fadiga controlado por tensão estão definidos na Figura 2.13.

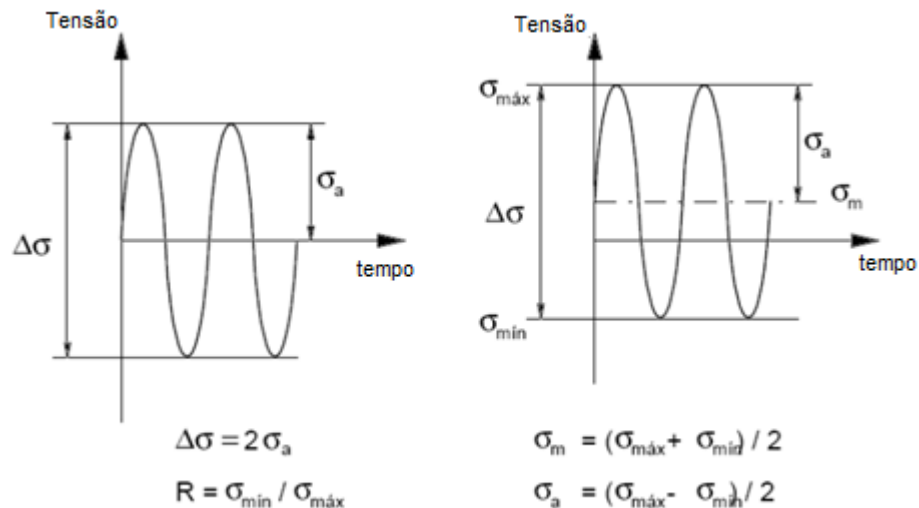


Figura 2.13. Exemplo de ciclo senoidal e definição dos parâmetros.

onde  $\sigma_m$  é a tensão média, ao redor da qual os valores de tensão máxima ( $\sigma_{\max}$ ) e tensão mínima ( $\sigma_{\min}$ ) são iguais em magnitude;  $\sigma_a$  é a amplitude de tensão e R é chamado de razão de carga.

#### 2.10.2. Fadiga de baixo ciclo

Fadiga de baixo ciclo ou fadiga controlada por deformações cíclicas refere-se à combinação de tensão e deformação de um corpo de prova submetido a tensões cíclicas de alta magnitude. As deformações cíclicas se estendem até a região plástica e o número de ciclos até a fratura é relativamente baixo, tipicamente menor que  $10^5$ . Os procedimentos para ensaios de fadiga de baixo ciclo são descritos na norma ASTM E606 [77] e os resultados experimentais tipicamente são apresentados por uma curva de deformação,  $\varepsilon$ , em função do número de ciclos até a fratura, N; ver esquema na Figura 2.14.

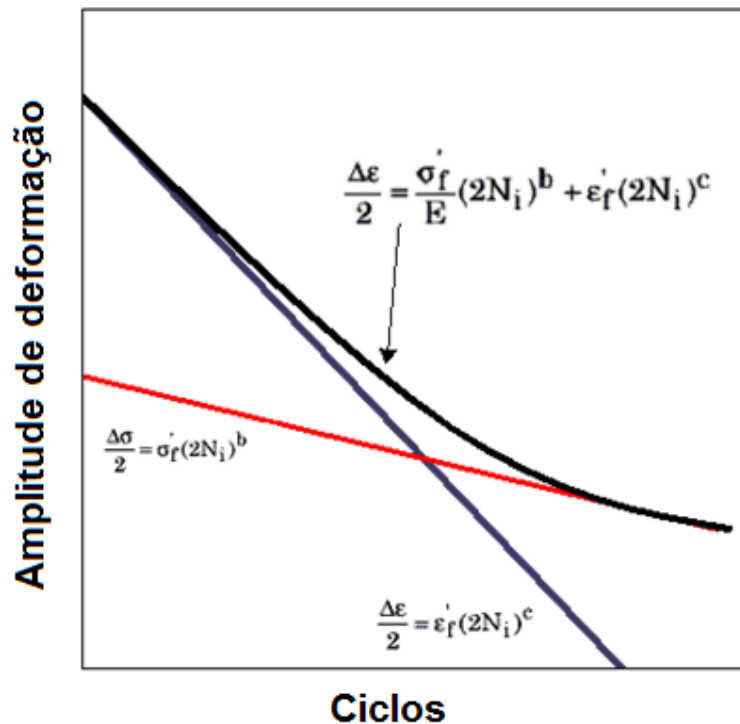


Figura 2.14. Esquematização de uma curva  $\epsilon \times N$  (deformação em função do número de ciclos até a fratura) resultante de um ensaio de fadiga de baixo ciclo [9].

## 2.11. Considerações sobre tenacidade e o ensaio de impacto

A tenacidade de um dado material é uma medida da energia absorvida antes e durante o processo de fratura. Também se entende a tenacidade como a resistência à propagação instável da trinca, ou seja, a ocorrência de fratura frágil.

Utilizam-se as denominações “frágil” e “dúctil” para distinguir o modo de falha dos materiais que exibem baixa e alta tenacidade, respectivamente. Um material é classificado como tenaz (dúctil), quando absorve uma apreciável quantidade de energia antes da fratura e a curva tensão-deformação apresenta uma região com escoamento plástico generalizado. Por outro lado, um material que absorve pouca energia antes da fratura, e apresenta curva tensão-deformação com pouco ou quase nenhum escoamento plástico, é considerado pouco tenaz e fratura de maneira frágil. Como regra geral a probabilidade de se

encontrar fratura frágil aumenta para menores temperaturas, maior resistência mecânica e maiores taxas de deformação.

Uma maneira simples para estimar a tenacidade dos materiais é através de ensaios de impacto, e o mais usual para os metais é o ensaio Charpy. O ensaio convencional possibilita quantificar a energia total absorvida na fratura ( $E_f$ ) de um corpo de prova entalhado e com dimensões padronizadas. Adicionalmente, do ensaio Charpy instrumentado se obtém uma curva de força versus deslocamento do pêndulo da qual é possível obter informações sobre a energia necessária para iniciar a fratura ( $E_i$ ) e a necessária para sua propagação ( $E_p$ ), cuja soma determina a energia total absorvida, ver Figura 2.15.

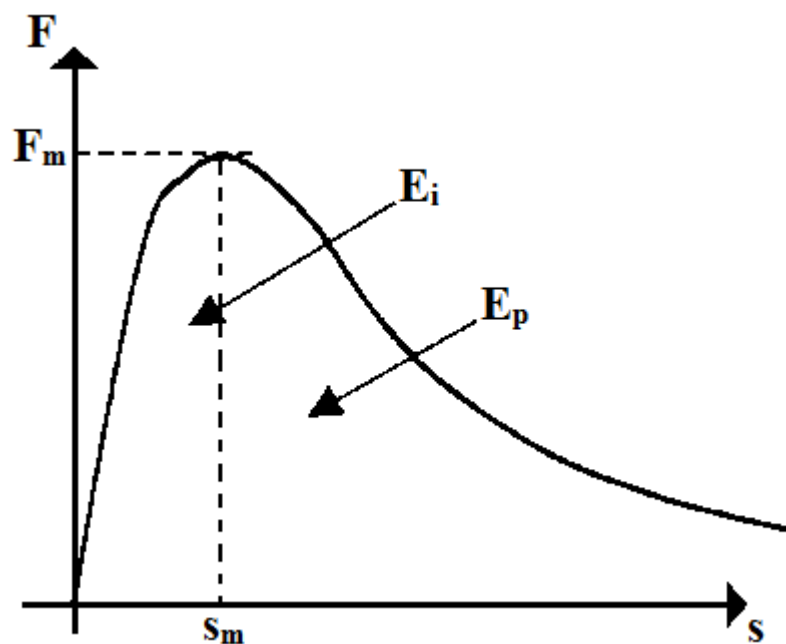


Figura 2.15. Esquemática do diagrama de força versus deslocamento obtido no ensaio Charpy instrumentado.

## 2.12. Fadiga e impacto em materiais submetidos a DPS

Uma boa combinação resistência mecânica – ductilidade é altamente desejável para materiais submetidos a processos DPS, pois tal associação implica em bom comportamento sob cargas cíclicas [78 - 80]. Resultados experimentais referentes ao comportamento sob carregamento cíclico de diversos metais e ligas com granulação ultrafina obtidos por DPS mostram que o limite de resistência a tração e o limite de fadiga seguem o padrão de dependência de Hall-Petch [9]. Sendo assim é razoável supor grande potencial de aumento da vida em fadiga de alto ciclo quando esses materiais são comparados com os de tamanho de grão convencional.

Na Figura 2.16 são comparadas curvas S-N obtidas para Cu com diferentes tamanhos de grão; a redução do tamanho de grão de 115  $\mu\text{m}$  para 3  $\mu\text{m}$  mostrou pouco efeito na vida em fadiga do material; no entanto amostras de Cu com granulação ultrafina obtido por ECAP mostram aumento significativo desta propriedade quando comparadas com o material com granulação grosseira ou convencional [81].

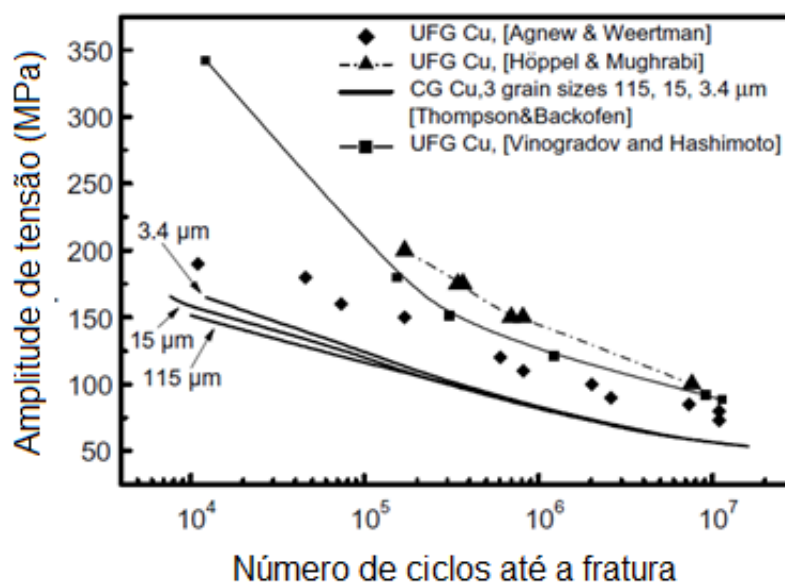


Figura 2.16. Curva S-N para o cobre com granulação grosseira e com granulação ultrafina obtida por ECAP [82].

Um aumento bastante significativo no limite de fadiga foi observado em Ti processado por ECAP a 400°C, posteriormente laminado em temperatura ambiente com redução de área de 75% e por fim recozido a 300°C por 1-2 h [81]. O limite de fadiga alcançou ~ 380 MPa, significativamente maior do que para Ti não deformado, que alcançou 225 MPa para grãos finos (9  $\mu\text{m}$ ) e 180 MPa para grãos de 32  $\mu\text{m}$ , ver Figura 2.17.

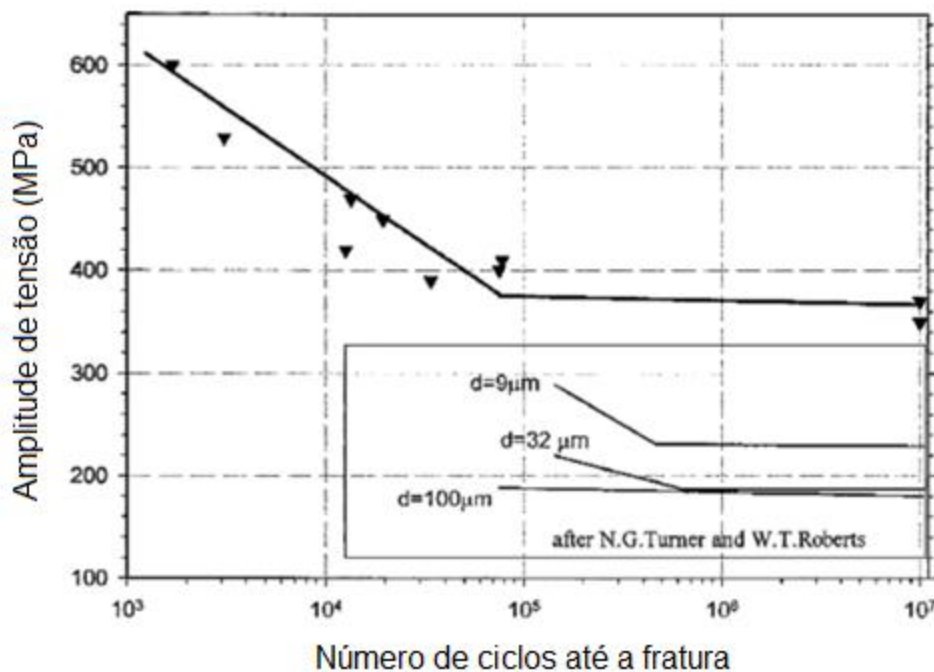


Figura 2.17. Curva S-N para Ti comercialmente puro submetido à ECAP [82].

Por outro lado, em certos materiais submetidos a DPS, resultados de ensaios de fadiga controlados por deformação mostraram tempos de vida em fadiga iguais ou até menores quando comparados com material com tamanho de grão convencional [81, 83 - 86]. Resultados de fadiga de baixo ciclo em Cu, Al, latão e na liga AA5056 submetidos à DPS são mostrados nas curvas de Coffin-Manson da Figura 2.18a. É possível observar significativa redução na vida em fadiga quando se compara o material ultrafino com o material convencional e esse efeito é mais evidente com o aumento da amplitude da deformação. Também foi observado que um tratamento térmico após o



processamento ECAP amenizou a diminuição desta propriedade no material com granulação ultrafina [86].

Resultados de fadiga de baixo ciclo para o Ti ultrafino são mostrados no gráfico da Figura 2.18b. Diferentemente dos resultados anteriores, tanto o material processado por ECAP (UFG ECAP Ti) quanto o de tamanho de grão convencional (*Coarse grain Ti*) mostraram praticamente o mesmo tempo de vida em fadiga.

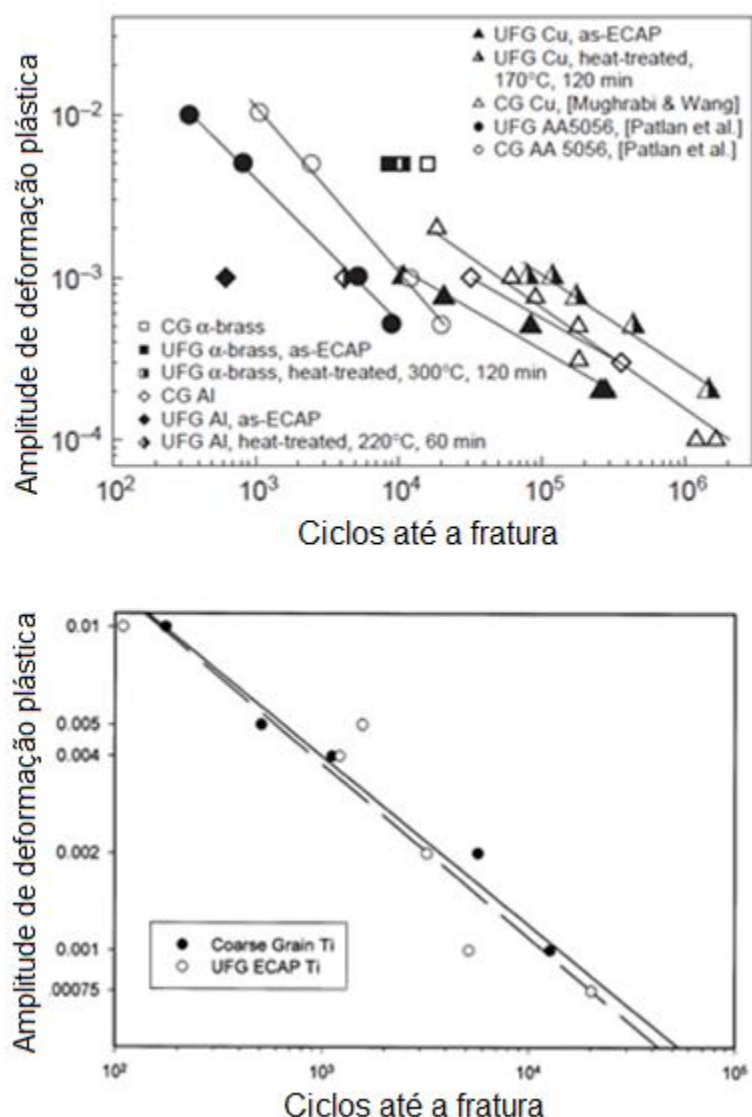


Figura 2.18. Curvas de Coffin-Manson da vida em fadiga de diferentes materiais quando submetidos a ECAP ( amostras *UFG*), após recozimento e com tamanho de grão grosseiro ( amostras *CG* ou *Coarse grain*) [86].

Dessa forma, há objetivos conflitantes nos estudos visando melhoria das propriedades cíclicas de materiais com granulação ultrafina. O primeiro é obter, com o menor número possível de passes, um bom compromisso entre resistência mecânica e ductilidade. O segundo é a obtenção da máxima resistência mecânica possível, importante para a vida em fadiga de alto ciclo. O terceiro é a obtenção de ambas, elevada resistência mecânica e ductilidade através de múltiplos passes ECAP levando assim a melhorias para a vida em fadiga tanto em alto ciclo quanto em baixo ciclo.

Os projetistas preveem que componentes estruturais vão ser submetidos a carregamentos de impacto, e, portanto, é desejável que possuam alta tenacidade para prevenir falhas catastróficas. Em função das possíveis aplicações estruturais do Ti com granulação ultrafina o valor da energia absorvida sob cargas súbitas é especialmente importante para prever seu comportamento nesta condição de carregamento. Atualmente são encontrados poucos trabalhos na literatura que abordam a resistência ao impacto de materiais nanoestruturados obtidos por DPS, e ainda mais raros os que tratam de Ti.

A esse respeito, Singh e colaboradores submeteram uma liga AA7075 a laminação em temperatura criogênica [80]. Observaram acentuada redução de tamanho de grão, e aumento de aproximadamente 60% na energia de impacto Charpy, ver Figura 2.16. Este resultado foi atribuído à alta densidade de discordâncias e à significativa redução do tamanho de grão resultantes da deformação criogênica.

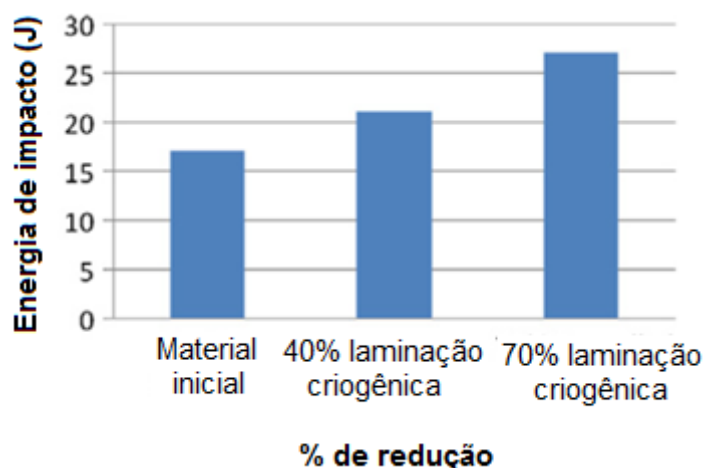


Figura 2.19. Efeito da laminação criogênica na tenacidade ao impacto da liga de Al 7075 [87].

Um importante resultado de Stolyarov [88], que avaliou a resistência ao impacto em Ti comercialmente puro com tamanho de grão submicrométrico é apresentado na Figura 2.20. Tipicamente os materiais metálicos apresentam diminuição da energia absorvida com a diminuição da temperatura de ensaio; no entanto, o Ti processado por DPS apresentou comportamento anômalo da dependência de energia de impacto Charpy com a temperatura. Assim, diminuindo a temperatura de 100°C a 0°C houve diminuição da energia absorvida, porém, diminuindo ainda mais a temperatura de ensaio o valor da energia Charpy volta a aumentar e para -196°C atinge um valor superior ao da temperatura ambiente. Para todo intervalo de temperatura o material submetido ao processamento DPS apresentou valores superiores de energia de impacto quando comparado com o material com granulação grosseira. Os autores atribuem a maior resistência ao impacto do Ti com grãos ultrafinos à presença de um grande volume de contornos de grão e uma microestrutura lamelar, os quais atuam como barreiras para a propagação de trincas. Além disso, a dependência atípica da resistência ao impacto com a temperatura observada no Ti nanoestruturado [88] está relacionada com o crescimento anômalo do alongamento e o aumento da resistência mecânica do Ti CP observado em ensaios de tração realizados em baixas temperaturas; tal comportamento já

conhecido na literatura [89], ver Figura 2.21, também foi observado no presente trabalho e será apresentado no item Resultados deste trabalho.

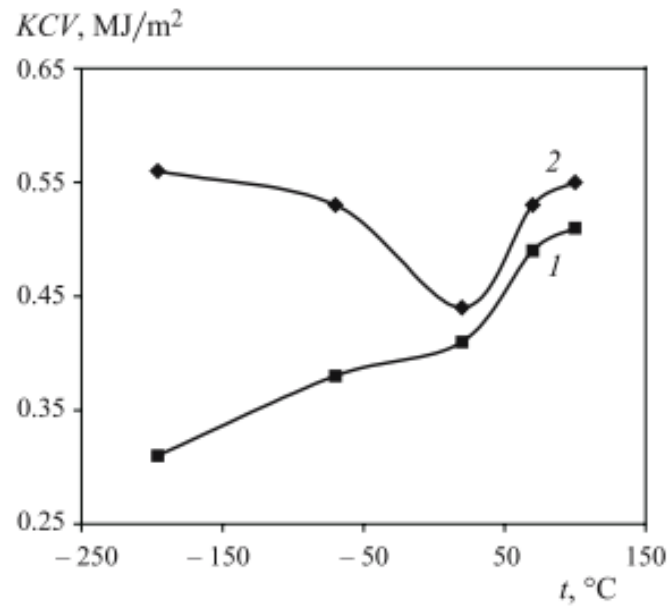


Figura 2.20. Energia de impacto do Ti comercialmente puro: (1) tamanho de grão grosseiro; (2) tamanho de grão submicrométrico obtido por ECAP+laminação [88].

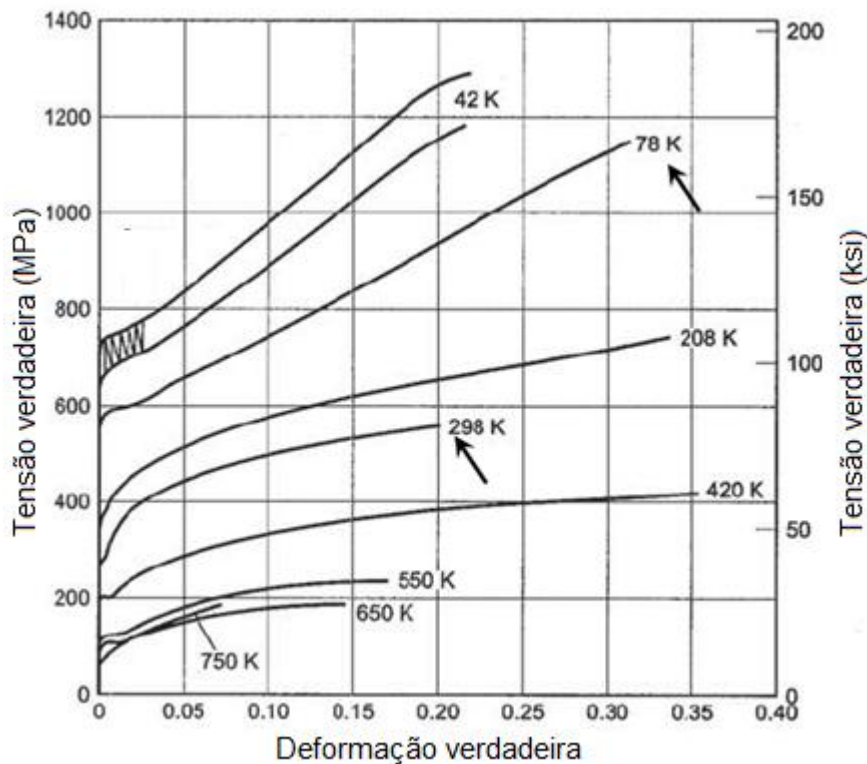


Figura 2.21. Curvas tensão-deformação verdadeira do Ti CP2 ensaiado em diferentes temperaturas. As setas destacam o aumento do alongamento e da resistência mecânica quando a temperatura de ensaio diminui da temperatura ambiente (298K) para a temperatura do nitrogênio líquido (78K) [89].

Do exposto fica claro o potencial de aumento da resistência ao impacto com o refino do tamanho de grão. Além disso, é possível afirmar que este é um tema ainda pouco explorado na literatura e a investigação do efeito das técnicas DPS na resistência ao impacto trará significativa contribuição para o conhecimento do comportamento mecânico destes materiais.

### 2.13. Propriedades tecnológicas: usinagem, torção em parafusos e corrosão.

Atualmente técnicas DPS estão começando a emergir do domínio da escala de laboratório e a aplicação comercial de materiais com granulação ultrafina está bastante próxima [34].

Tal fato é claramente demonstrado pela grande atenção que tem sido dedicada à pesquisa de DPS em ligas comerciais e não apenas em metais modelo (Cu, Al, Mg, Fe, etc.), além do desenvolvimento de processos de produção contínuos e economicamente viáveis para a obtenção de metais e ligas com granulação ultrafina [34, 69].

O processo ECAP se apresenta como um dos mais promissores para a fabricação em larga escala de materiais nanoestruturados devido às suas já mencionadas características. No entanto ainda existem desafios importantes para que a comercialização de materiais com grãos ultrafinos seja possível. Dentre estes pode-se citar alguns exemplos como: redução das perdas de material, fabricação de grandes peças e produtos semi-acabados na forma de barras, chapas e arames e, principalmente o desenvolvimento de processos contínuos. Uma modernização do processo ECAP conhecido como “ECAP-conform” [58], capaz de produzir materiais com grãos ultrafinos de forma contínua, é um exemplo deste tipo de avanço.

Um dos mais promissores campos de aplicação da tecnologia ECAP é na área de implantes ortopédicos, por se tratar de produtos de alto valor agregado e com dimensões facilmente obidas com esta técnica. Em um trabalho publicado em 2006, Valiev apresentou longas barras de Ti CP nanoestruturado para aplicações biomédicas [90]. Nesta investigação o processo ECA foi associado a outros tratamentos termomecânicos convencionais, por exemplo, forjamento e laminação, que produziram barras com 6,5 mm de diâmetro e 800 mm de comprimento, com tamanho médio de grão de 100 nm. O Ti CP nanoestruturado obtido nessa investigação possuía resistência mecânica superior à da liga Ti-6Al-4V, atualmente amplamente usada em aplicações biomédicas e outros aspectos da engenharia.

A Figura 2.22 mostra fotos de implantes médicos feitos de Ti com grãos ultrafinos. Nessa aplicação as características desse tipo de material são francamente favoráveis: elevada resistência mecânica, bom comportamento em fadiga e excelente compatibilidade biológica.

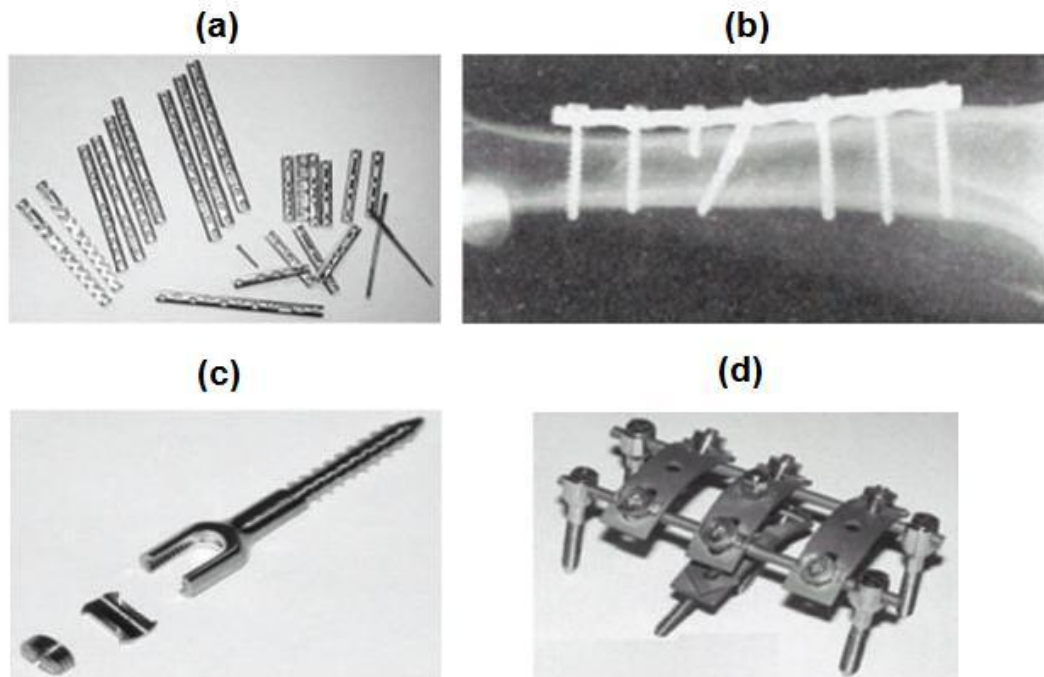


Figura 2.22. Implantes médicos feitos em Ti de grãos ultrafinos (a) e (b), placas de implantes para osteossíntese; (c) parafuso cônico para fixação de coluna; (d) dispositivo para correção e fixação da coluna [91].

De maneira genérica, a obtenção de tais componentes passa por quatro etapas:

- i. Seleção da matéria-prima;
- ii. Fabricação do produto;
- iii. Avaliação do produto – antes da implantação;
- iv. Desempenho em serviço – após implantação;

As propriedades relacionadas com a matéria-prima foram mencionadas anteriormente; a partir deste ponto serão destacadas algumas propriedades relacionadas diretamente com o produto final, que serão chamadas de

“propriedades tecnológicas”: usinabilidade - relacionada com o processo de fabricação do produto (tipicamente usinagem), comportamento em torção - que é parte da avaliação do produto antes da sua utilização, e por fim a resistência à corrosão em solução aquosa de cloreto de sódio, um dado fundamental para prever o desempenho quando da utilização intracorpórea. A investigação das propriedades tecnológicas dos materiais processados por DPS ainda é um assunto pouco explorado na literatura, como citado nas referências [34, 92].

### 2.13.1. Usinabilidade

É uma grandeza tecnológica que expressa, por meio de um valor numérico comparativo - o Índice de Usinabilidade, um conjunto de propriedades de usinagem de um material em relação a outro tomado como padrão. Assim, a usinabilidade de um material está associada com pelo menos um dos seguintes fatores: vida de ferramenta de usinagem, taxa máxima de remoção de material, esforços de corte, acabamento superficial e características do cavaco. Se por um lado as ligas de Ti apresentam excelentes propriedades mecânicas, por outro, apresentam usinabilidade deficiente, evidenciado principalmente pela limitação da vida de ferramenta em termos de tempo de usinagem e volume de material removido [92, 93].

A Figura 2.23 compara parâmetros de usinagem da liga Ti-6Al-4V com os do aço AISI 1045 em termos do índice DTCR (*difficult-to-cut rating*), onde  $k$  [W/m.K] é a condutividade térmica,  $\rho$  [kg/m<sup>3</sup>] a densidade,  $c$  [J/kg.K] o calor específico do material de trabalho, e  $(k\rho c)^{-1/2}$  é um produto proporcional à temperatura de corte durante a usinagem. Na figura, a usinabilidade de um material é representada pelo inverso da área do polígono cujos vértices são os valores das quatro propriedades envolvidas. Pode-se dizer que a liga Ti-6Al-4V apresenta usinagem aproximadamente três vezes mais difícil que o aço AISI 1045 em virtude dos problemas envolvendo temperatura e esforços de corte, além da dificuldade de quebra do cavaco.



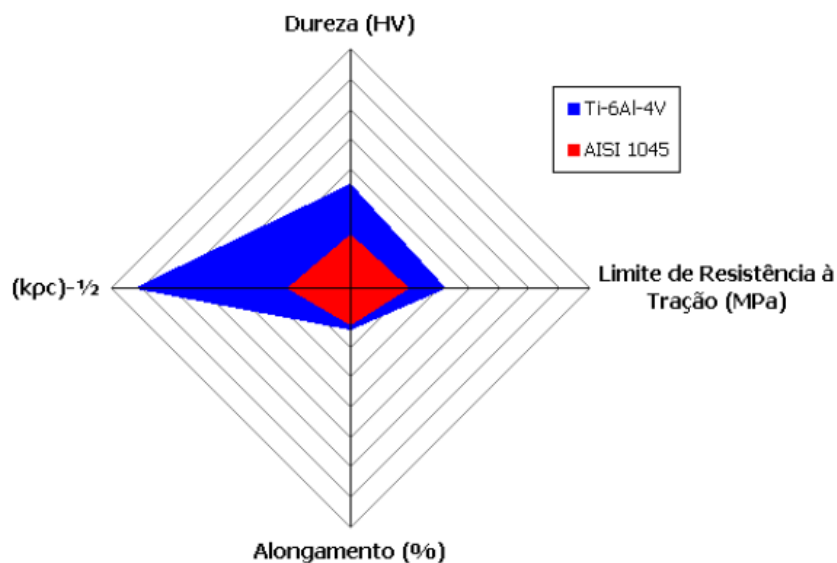


Figura 2.23. Comparação entre a dificuldade de usinagem entre a liga Ti-6Al-4V e o Aço AISI 1045 [93].

Quase a totalidade dos parafusos e placas que potencialmente poderiam ser produzidos com Ti CP processado por DPS, são fabricados por usinagem de tarugos. Resulta daí que boa usinabilidade é requisito fundamental para viabilizar o uso de Ti com granulação ultrafina nos produtos citados.

R. Lapovok e colaboradores publicaram um dos poucos trabalhos de comparação da usinabilidade do Ti CP com granulação ultrafina e grosseira; o Ti deformado por ECAP apresenta maior concentração de calor na zona de corte e isto causaria um incremento na usinabilidade [94]. No entanto, em resultados obtidos durante o desenvolvimento do presente trabalho, e publicados em 2012 [92], observou-se o comportamento inverso: a usinabilidade do Ti foi prejudicada pelo processamento DPS. Estes resultados serão apresentados e discutidos no Capítulo 4.1.7, que aborda as propriedades tecnológicas.

### 2.13.2. Torção em parafusos

Com o objetivo de evitar a falha por fratura durante a implantação, uso e remoção, todos os parafusos para aplicação em implantes são submetidos a

ensaios de torção para a verificação dos requisitos mínimos de torque. Para isso as Normas são: ASTM F543:2007 [95], ABNT NBR 15675-1:2009 [96] e ABNT NBR 15675-2:2009 [97]. Estas Normas determinam requisitos mínimos pertinentes a: materiais utilizados; cuidados na fabricação; identificação e manuseio das peças; dimensões e tolerâncias. Além disso, estabelecem métodos padrão de ensaio (torção, arrancamento, torque de parafusamento). As Normas estabelecem valores mínimos das seguintes propriedades: Torque de escoamento (TE), Limite de resistência à torção (LT), Ângulo de ruptura (AR), Força de arrancamento (FA), Torque de inserção (TI), Torque de remoção (TR). No presente trabalho foi avaliada apenas a resistência à torção de parafusos processados por ECAP em comparação com parafusos comerciais.

### 2.13.3. Corrosão.

A corrosão é particularmente danosa pois afeta fortemente a capacidade do implante em exercer sua função (por exemplo, via perda de integridade mecânica) e provoca respostas indesejadas e graves do hospedeiro (por exemplo, inflamação, alergia e toxicidade). A corrosão por pite pode ser especialmente prejudicial em pequenas peças (parafusos, por exemplo) cuja integridade funcional pode ser facilmente comprometida por um único pite de grandes dimensões [98]. Para prever este comportamento são realizados testes de polarização potenciodinâmica cíclica segundo a norma, ASTM F - 2129 [99], cujo objetivo é padronizar métodos para avaliar a resistência a corrosão por pite ou por fresta de pequenos implantes metálicos. Rosenbloom e Corbett [98] estudaram o desempenho de pequenos implantes metálicos e concluíram que o material é totalmente aceitável se o potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ) for igual ou superior a  $600 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ .

Até o presente os resultados encontrados na literatura sobre a influência do processamento DPS no comportamento de corrosão do Ti CP não são conclusivos. Uma indicação é dada por Nie e co-autores [100], que investigaram a influencia do processamento HPT no comportamento em

corrosão do Ti CP. Seus resultados estão na Figura 2.24 e indicam que a resistência à corrosão do material deformado é menor que a do material no estado recozido, mas a susceptibilidade à corrosão diminui com o aumento do número de voltas no HPT. Segundo os autores, é complicado estabelecer uma relação clara entre o refino de grão e a resistência à corrosão do Ti processado por HPT; esta relação pode ser interpretada em termos de uma competição entre o efeito negativo de uma microestrutura heterogênea e o efeito positivo do refino de grão sobre o comportamento em corrosão.

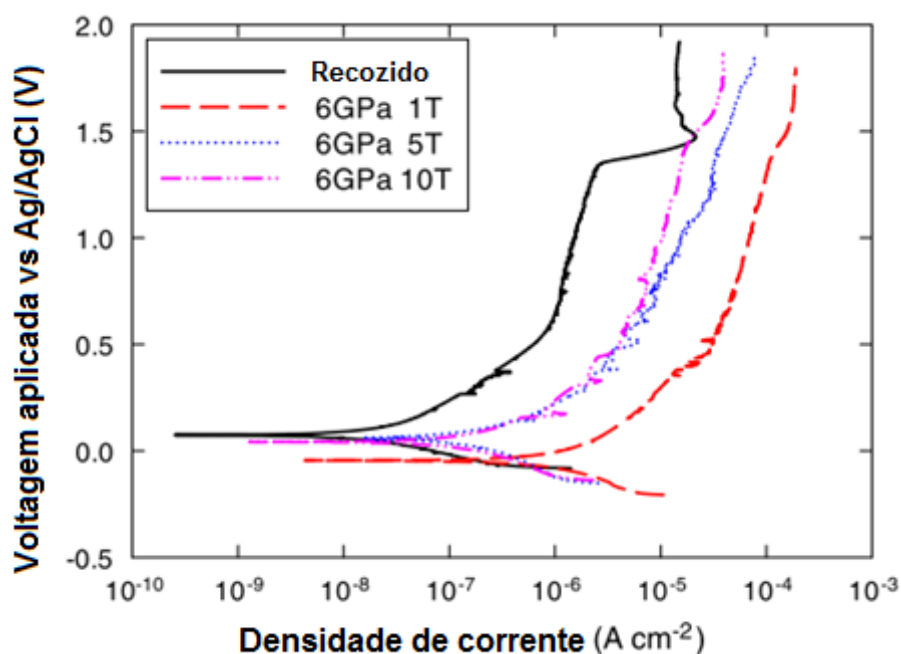


Figura 2.24. Curvas de polarização anódica típicas de Ti recozido e Ti processado por HPT, medidas em solução de 3,5% de NaCl [100] em função do número de voltas (T).

A influência do processamento ECAP sobre o comportamento anódico do Ti CP em meio de cloreto de sódio também foi investigado pelo presente autor [101]. Os resultados são apresentados na Figura 2.25 e concluiu-se que o comportamento anódico convencional do Ti CP2 não foi alterado pelo processamento ECAP. Neste trabalho não foi apresentada uma discussão

justificando o efeito da microestrutura obtida no processamento DPS sobre o comportamento anódico do Ti.

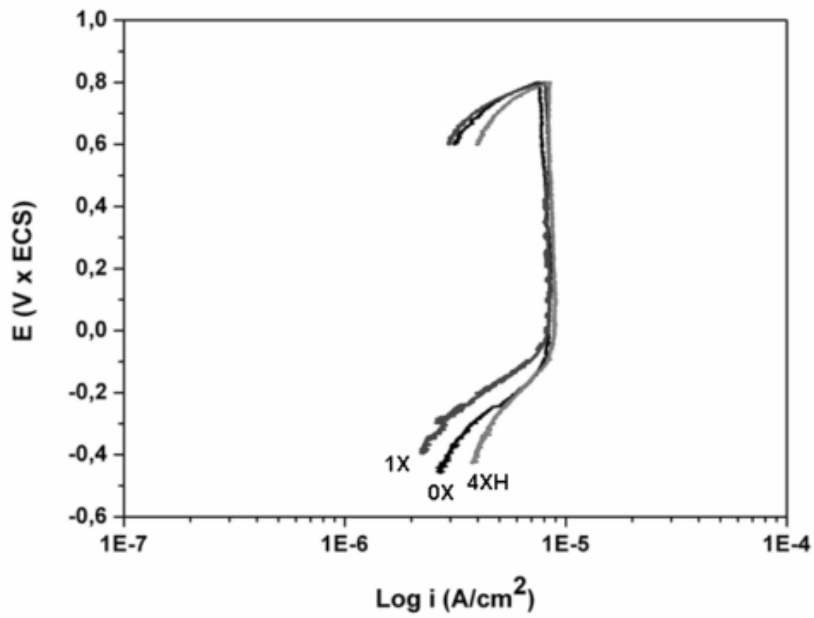


Figura 2.25. Curvas de polarização anódica do Ti recozido (0X) e submetido a ECAP (1XH = 1 passe e 4XH= 4 passes) medidas em solução de 0,9% de NaCl [101].

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Materiais e amostras

Foi utilizado Ti comercialmente puro de grau 2 (Ti CP2) com composição química conforme a Tabela 3.1, conforme requisitos da ASTM F67[102]. O material, recebido como barras cilíndricas extrudadas, foi usinado obtendo-se tarugos com 10 mm de diâmetro por 70 mm de comprimento.

Tabela 3.1 Composição química do material utilizado\*.

<i>Elemento</i>	<i>N</i>	<i>H</i>	<i>C</i>	<i>Fe</i>	<i>O<sub>2</sub></i>	<i>Ti</i>
(%)	0,01	0,01	0,001	0,06	0,09	Resto

(\*) Certificado de análise do fabricante

#### 3.2. Tratamento térmico pré-deformação

Para garantir que o material inicial esteja livre de deformação e tenha tamanho de grão uniforme, todas as amostras foram submetidas a um recozimento a 710°C por 2 h, seguido por resfriamento ao ar, ciclo térmico este recomendado pela literatura técnica [103]. As amostras recozidas serão denominadas 0X.

#### 3.3. Deformação ECAP

Foi utilizada uma matriz construída em aço H13 provida de um canal com  $\Phi = 120^\circ$ ,  $\Psi = 22^\circ$ ,  $R = 4$  mm,  $r = 0$  mm e diâmetro 10 mm, ver Figura 3.1. Os tarugos foram prensados com uma velocidade de avanço de aproximadamente  $15 \text{ mm min}^{-1}$  por meio de um punção atuado por uma prensa hidráulica KRATOS. Segundo a Equação de Iwahashi (2.12) esta configuração do canal resulta em uma deformação equivalente de 0,67 por passe.

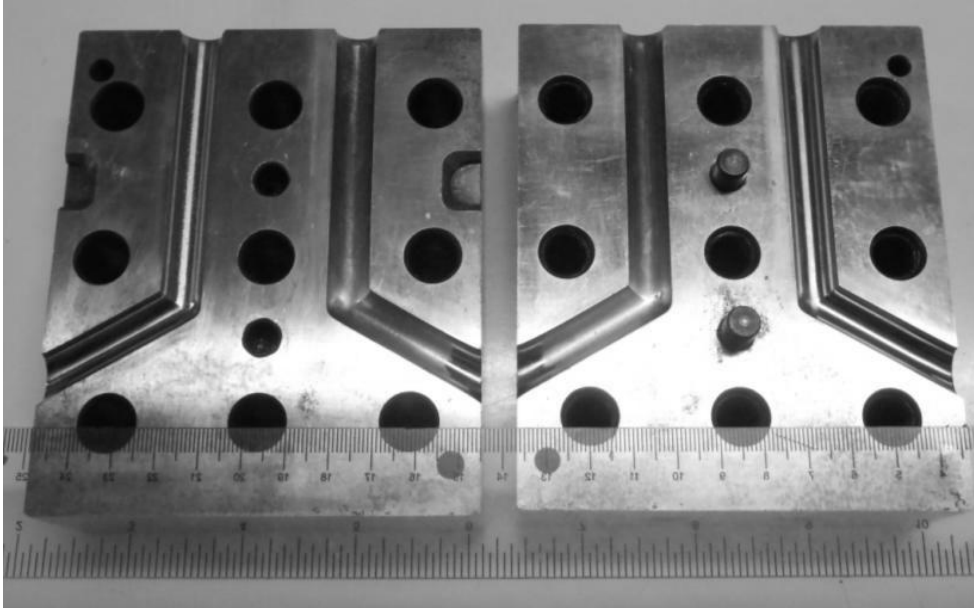


Figura 3.1 Matriz ECAP bipartida utilizada nos experimentos de DPS.

O processo foi realizado a uma temperatura de aproximadamente 300°C, seguindo-se a rota  $B_C$  (rotação de 90° no sentido horário entre cada passe), realizando-se até seis passes (6X). O bissulfeto de molibdênio foi utilizado como lubrificante.

O procedimento para obtenção de amostras multipasse é o seguinte: com o avanço do punção, o primeiro tarugo é forçado até atingir a segunda parte do canal. O segundo tarugo é então introduzido, e ao ser prensado pelo punção provoca a extrusão completa e saída do primeiro, e assim sucessivamente.

#### 3.4. Laminação

Processo realizado em laminador duo-reversível FENN 55DC2. Amostras 0X e amostras deformadas por passes ECAP foram laminadas em temperatura ambiente (LTA) e em temperaturas criogênicas (-100°C) (LTC), com redução de espessura total de 70%; a redução por passe foi aproximadamente 10% e no caso da LTC a amostra retornava ao banho de

nitrogênio em cada operação. A nomenclatura das amostras deformadas é apresentada na Tabela 3.2. A Figura 3.2 mostra um esquema de como foram retirados os corpos de prova de tração e fadiga a partir das amostras laminadas.

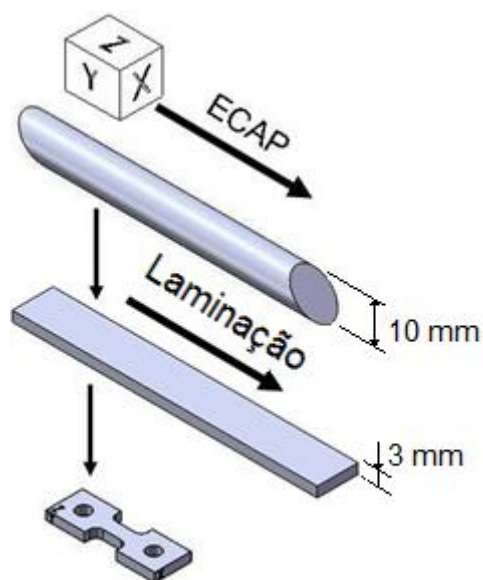


Figura 3.2. Esquema de obtenção dos corpos de prova nas amostras laminadas.

Para manter a temperatura de entrada no laminador em torno de  $-100^{\circ}\text{C}$  foi traçada uma curva de aquecimento em função do tempo desde a temperatura do nitrogênio líquido até a temperatura ambiente. Um tarugo de Ti unido a um termopar foi imerso em nitrogênio líquido e ali mantido até alcançar o equilíbrio térmico; ao retirar o tarugo do banho foi registrado o aumento da temperatura em função do tempo conforme mostra a Figura 3.3. Observa-se que o tarugo atinge uma temperatura de  $-100^{\circ}\text{C}$  após aproximadamente 35 s de exposição ao ar. Após a construção desta curva de calibração utilizou-se o tempo de 35s como controle da temperatura de entrada no laminador.

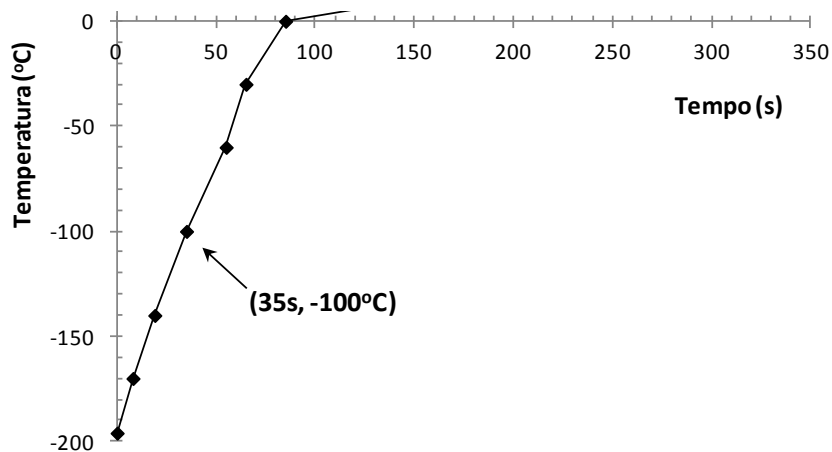


Figura 3.3. Curva de aquecimento do Ti utilizada para o controle da temperatura de entrada na laminação.

Tabela 3.2 Nomenclatura e condição das amostras.

<i>Amostra</i>	<i>Condição</i>
<b>0X</b>	Recozida
<b>1X</b>	Um passe ECAP a 300°C.
<b>2X</b>	Dois passes ECAP a 300°C.
<b>3X</b>	Três passes ECAP a 300°C.
<b>4X</b>	Quatro passes ECAP a 300°C.
<b>6X</b>	Seis passes ECAP a 300°C.
<b>2X+LTA</b>	Dois passes ECAP a 300°C + Laminação em temperatura ambiente.
<b>4X+LTA</b>	Quatro passes ECAP a 300°C + Laminação em temperatura ambiente.
<b>6X+LTA</b>	Seis passes ECAP a 300°C + Laminação em temperatura ambiente.
<b>2X+LTC</b>	Dois passes ECAP a 300°C + Laminação a -100°C
<b>4X+LTC</b>	Quatro passes ECAP a 300°C + Laminação a -100°C
<b>6X+LTC</b>	Seis passes ECAP a 300°C + Laminação a -100°C

A Tabela 3.3 apresenta a matriz de ensaios utilizada neste trabalho. Deve-se destacar que:



(i) sobre todas as amostras foram realizados ensaio de tração e microdureza;

(ii) as amostras 0X, 4X e 4X+LTC tiveram sua caracterização mais detalhada; os ensaios nas demais amostras foram necessários para completar as discussões que serão apresentadas posteriormente;

(iii) não foram realizados testes de usinabilidade e torção na amostra 4X+LTC por limitação das dimensões desta amostra (chapa com 3 mm de espessura).

Tabela 3.3. Amostras e ensaios realizados neste trabalho.

Amostra	M.O.	M.E.T.	DSC	Dureza	Tração	Impacto	Fadiga	Estabilidade térmica	Propriedades Tecnológicas		
									Usinabilidade	Torção	Corrosão
0X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	
1X				X	X						
2X		X		X	X						
4X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
6X				X	X						
2X+LTA				X	X						
4X+LTA		X		X	X			X			
6X+LTA				X	X						
2X+LTC				X	X						
4X+LTC		X	X	X	X	X	X	X			X
6X+LTC				X	X						

### 3.5. Ensaio de tração

Foram realizados ensaios em uma máquina universal de tração-compressão INSTRON 5500R em diversas temperaturas e condições de carregamento. Ensaio foram realizados em temperatura ambiente, velocidade de travessa constante e taxa de deformação inicial de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Os corpos de prova foram extraídos por usinagem dos tarugos, na condição inicial e em todas as condições de deformação, e seguiram o desenho da Figura 3.4. Para cada condição de processamento foram realizados dois ensaios, em todos os casos observou-se plena concordância de resultados de cada ensaio.

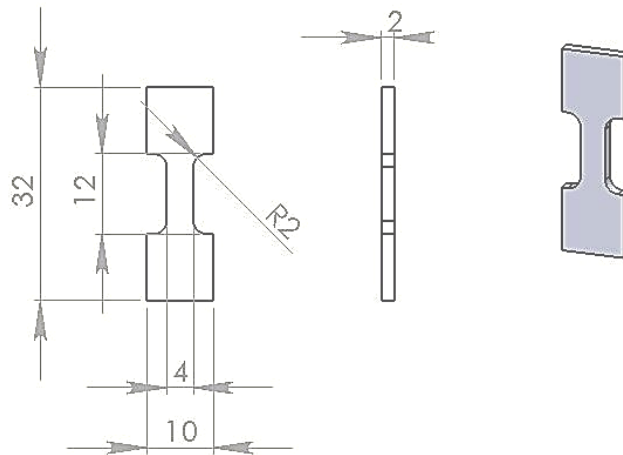


Figura 3.4. Geometria e dimensões dos corpos de prova de tração.

Adicionalmente foram realizados ensaios de tração em corpos de prova nas condições 0X e 4X, e nas temperaturas do nitrogênio líquido ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) e a  $300^{\circ}\text{C}$ , com velocidade da travessa constante e com variações na velocidade de tracionamento. O objetivo desta série de ensaios é avaliar a sensibilidade à taxa de deformação e o comportamento de endurecimento por deformação em condições, que, lembramos, são próximas daquelas nas quais o Ti foi processado por DPS (laminação e ECAP). Para estes ensaios foram utilizados corpos de prova cilíndricos conforme ilustrado na Figura 3.5 e empregadas taxas de deformação inicial de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  no caso dos ensaios com velocidade de tracionamento constante. Para os ensaios com variação na velocidade de tracionamento, foram feitos saltos da velocidade da travessa que resultassem em uma variação instantânea de taxa de deformação entre  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  e  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

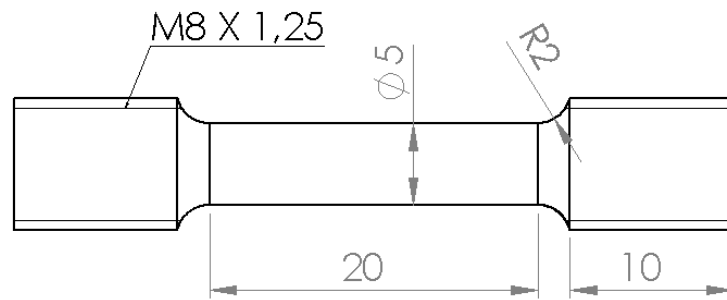


Figura 3.5. Corpo de prova cilíndrico utilizado para os ensaios em diferentes temperaturas e com variação na taxa de deformação.

### 3.6. Ensaio de fadiga de alto ciclo (S-N)

Foram realizados em uma máquina servo-hidráulica INSTRON 8802, sobre corpos de prova extraídos por usinagem dos tarugos, e conforme desenho da Figura 3.6. Foi utilizada uma frequência de 15 Hz e uma razão de cargas  $R = -1$ .

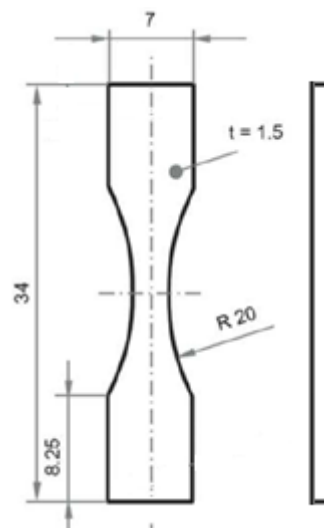


Figura 3.6. Geometria e dimensões dos corpos de prova de fadiga.

Os corpos de prova foram polidos mecanicamente seguindo o seguinte procedimento: lixamento das faces planas em uma politriz rotativa passando

pelas lixas 320, 400, 600, 1200 e finalmente polimento com alumina 1/4. A sequencia de polimento empregada reduziu a rugosidade de Ra 2,3  $\mu\text{m}$  para Ra 0,11 $\mu\text{m}$ . Às faces laterais foi aplicado o mesmo procedimento com auxílio de um dispositivo acoplado a uma furadeira de bancada, e que possui o mesmo raio de curvatura da amostra, ver Figura 3.7.

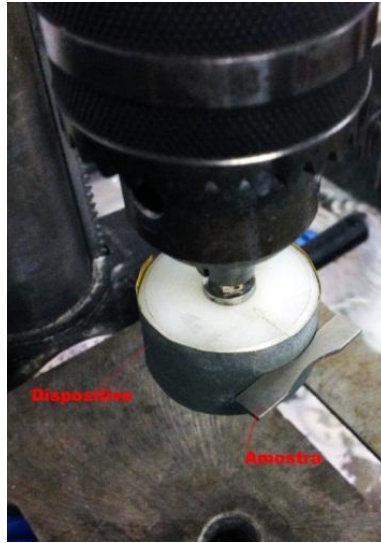


Figura 3.7. Dispositivo utilizado para o polimento lateral das amostras de fadiga.

### 3.7. Ensaio de impacto

Para avaliar a energia de impacto do material processado por DPS ensaios Charpy instrumentado foram realizados em temperatura ambiente sobre amostras miniaturizadas com entalhe em V, segundo a Norma DIN 50115 [104] (1 mm profundidade do entalhe, 3 x 4 x 27 mm<sup>3</sup>), Figura 3.8. Foi utilizado um equipamento de impacto CEAST Charpy-Izod instrumentado, com capacidade de 15J.

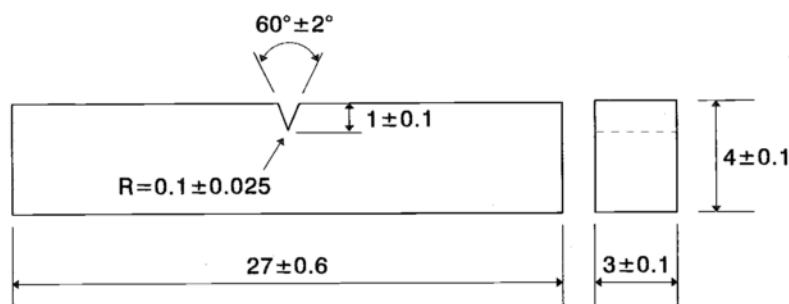


Figura 3.8. Corpo de prova DIN50115 utilizado para os ensaios Charpy instrumentado.

A velocidade do martelo no impacto foi de 5 m/s e dados de força, deslocamento e curvas força-tempo foram adquiridos em tempo real e armazenados em um computador acoplado à máquina. As superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os parâmetros geométricos (expansão lateral e tamanho de shear lip) foram medidos conforme indicado na Figura 3.9; a expansão lateral é dada pelo valor  $(A_f - A_0)$  e o tamanho de shear lip foi tomado como o valor médio de  $w_1$  e  $w_2$ .

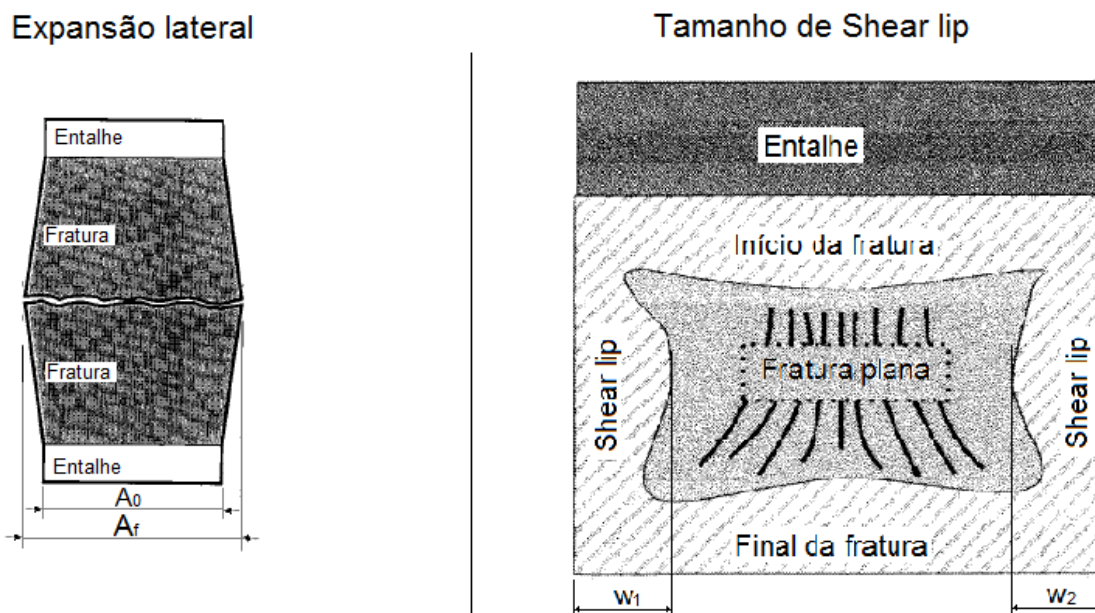


Figura 3.9. Obtenção dos parâmetros geométricos dos corpos de provas fraturados no ensaio Charpy.

### 3.8. Medidas de microdureza

Utilizando a escala Vickers foram realizadas medidas entre cada etapa da deformação e no estado inicial. Para avaliar a estabilidade térmica também foram feitas medidas em amostras processadas por DPS e submetidas a recozimentos pós-deformação. Utilizou-se carga normal de 1 kgf com tempo de aplicação de 15 s.

### 3.9. Calorimetria diferencial de varredura – DSC

A técnica DSC mede as diferenças de temperatura entre a amostra analisada e uma referência, ao longo de um ciclo térmico. Essa diferença é contrabalanceada por um fluxo de calor positivo ou negativo na amostra, que representa a entalpia necessária para equalização da temperatura. Com isso se obtém picos endotérmicos e/ou exotérmicos em um gráfico de entalpia em função da temperatura ou tempo. Através dessa técnica é possível detectar reações químicas, transformações de fase, precipitação e fenômenos tais como recuperação e recristalização. Neste trabalho, o DSC foi utilizado para avaliar as temperaturas de recuperação e recristalização do material processado por DPS.

As medidas foram realizadas em um equipamento de fluxo de calor da marca NETZCH 404 Maia, com cadinhos de alumina e taxas de aquecimento de 20, 30 e 40°C/min. Foram varridas temperaturas desde a ambiente até 950°C em atmosfera com fluxo de argônio. As amostras eram discos pesando aproximadamente 10 mg, com dimensões aproximadas de 5 mm de diâmetro e 0,2 mm de espessura.

### 3.10. Observações microestruturais

Para a microscopia ótica as amostras foram inicialmente seccionadas por disco diamantado em uma cortadeira AROTEC AROCOR 40 e embutidas a

quente em baquelite. Na sequência, utilizando uma lixadeira e uma politriz universal marca ARAPOL-E, as mesmas foram lixadas em lixas d'água com granulometria entre 120 e 1200 e em seguida polidas em pano feltro com pasta de diamante STRUERS  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$ ; o polimento final foi feito em uma politriz vibratória BUELHER VibroMet 2 com sílica coloidal. Finalmente, as superfícies polidas foram submetidas ao ataque químico especificado na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Composição do reagente e procedimento de ataque químico.

Composição	Identificação	Tempo	Observações
20% de ácido perclórico	HClO <sub>4</sub>		Ataque a frio por imersão seguido
4% de ácido fluorídrico	HF	30 segundos	de limpeza ultrassônica e
76% de água destilada	H <sub>2</sub> O		secagem por ar quente

Nas amostras laminadas o plano de observação metalográfica escolhido foi paralelo à direção e perpendicular ao plano de laminação, conforme a Figura 3.10.

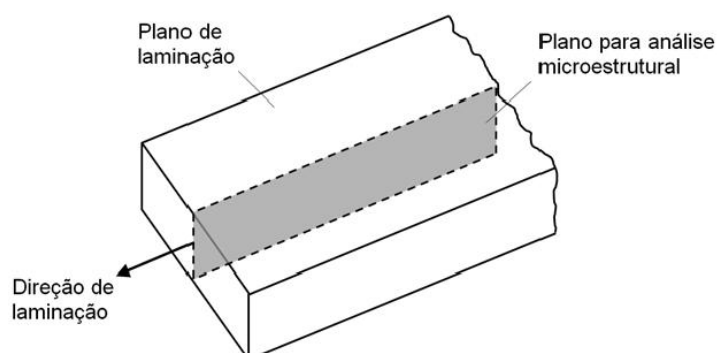


Figura 3.10. Desenho esquemático de uma amostra laminada, com destaque para o plano de interesse na análise microestrutural.

As observações por microscopia eletrônica de transmissão (MET) utilizaram um microscópio Phillips CM 120 operado a 120 kV. Pequenas placas paralelas ao plano Y da amostra, ver Figura 3.2, foram retiradas a meio comprimento das mesmas reduzindo-se sua espessura até  $\approx 60 \mu\text{m}$  por lixamento em lixas de SiC (300, 400, 600 e 1200). As placas foram cortadas em círculos com 3 mm de diâmetro e polidas eletroliticamente até a perfuração em um equipamento TENUPO3 (Struers). Observou-se o tamanho de grão, (ou sub-grãos) e a disposição das discordâncias.

### 3.11. Corrosão

Para verificar a influência da deformação severa nas propriedades de corrosão do Ti foram realizados em conjunto com o Laboratório de Corrosão de DEMa/UFSCar ensaios de polarização potenciodinâmica segundo as normas ASTM G5 [105] e ASTM F 2129 [99].

Os ensaios foram realizados em solução aquosa 3,5% de NaCl naturalmente aerada e na temperatura de 25°C. Na realização dos ensaios foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, com contraeletrodo de platina (área  $> 5 \text{ cm}^2$ ) e eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Os eletrodos de trabalho foram construídos com os corpos de prova embutidos a frio em resina poliéster de alta fluidez para evitar a formação de bolhas e frestas, como ilustrado pela Figura 3.11.

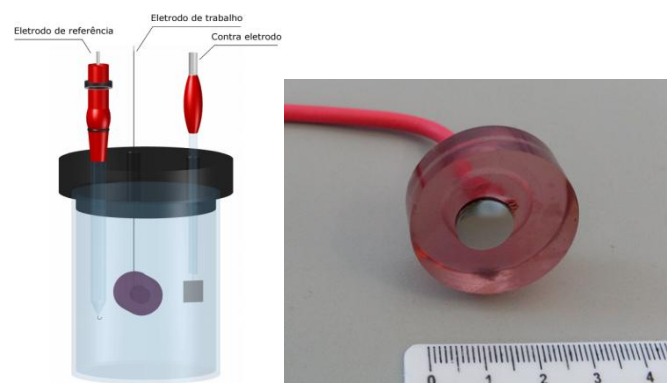


Figura 3.11. Esquema de funcionamento da célula eletroquímica e foto do eletrodo de trabalho.



Todas as medidas foram programadas para iniciarem ou após 1 hora de estabilização no potencial de circuito aberto, ou então se não fosse registrado uma variação de 1 mV em 180 s. Este potencial de início das medidas foi definido como potencial de circuito aberto ( $E_{oc}$ ).

Na realização do ensaio foi utilizada uma taxa de varredura de 1 mV/s, iniciando a varredura no sentido anódico de um potencial 300 mV abaixo do  $E_{oc}$  até 2000 mV<sub>ECS</sub>. Os ensaios foram realizados em triplicata e os resultados foram reprodutíveis.

### 3.12. Medidas de usinabilidade

Para avaliar o efeito da DPS sobre a usinabilidade do Ti foram realizados ensaios de força de corte e acabamento superficial sobre as amostras 0X e 4X e sobre a liga Ti-6Al-4V para fins de comparação. As medidas foram realizadas em um torno convencional ROMI S20, utilizando um suporte de ferramenta com ângulo de entrada de 95°, ângulo de inclinação de - 6° (código do fabricante DCLNR 2525 M12) e um inserto de carbetto revestido (TiN+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiCN) com raio da ponta igual a 1,2 mm (código do fabricante CNMG 12 04 12-QM S05F). Seguindo as instruções do fabricante, a velocidade de corte, o avanço e a profundidade de corte utilizados foram, respectivamente, 63 m/min, 0,042 mm/rev e 0,5 mm, como mostrado na Tabela 3.5. Não foi utilizado fluido de corte.

Tabela 3.5 Ferramental e parâmetros de corte utilizados nos ensaios de usinagem.

Ferramental	Suporte de ferramenta	DCLNR 2525 M12
	Inserto	CNMG 12 04 12-QM S05F
Parâmetros de corte	Velocidade de corte	63 m/min
	Avanço	0,042 mm/rev
	Profundidade de corte	0,5 mm

Todos as medidas de forças de corte foram realizadas em um dinamômetro multicomponente Kistler 9257B conectado a um amplificador de carga Kistler 5019B e uma placa de aquisição A/D National Instruments PCI-6025E conectada a um computador contendo o programa National Instruments LabVIEW® 8.5. Esse sistema está esquematizado na Figura 3.12. Com isso foi possível medir as componentes ortogonais  $F_P$ ,  $F_F$  e  $F_C$ ; respectivamente, a força passiva, força de avanço e a força de corte principal sobre a ferramenta, ver Figura 3.13. A taxa de aquisição de dados foi fixada em 2 kHz e foi aplicado um filtro passa-baixa de 1 kHz. Os ensaios foram feito no Laboratório de Usinagem de Materiais da UNICAMP com colaboração do Prof. Dr. Armando Ítalo Sette Antonialli do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSCar; este trabalho resultou na publicação da ref. [92].

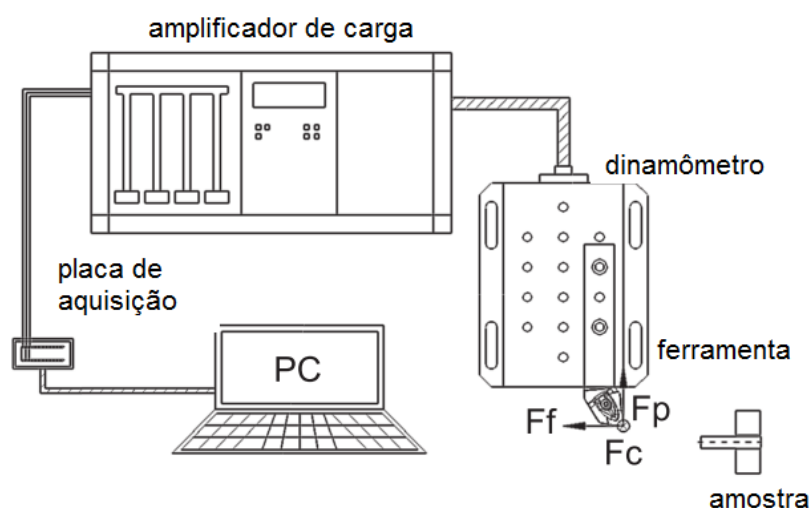


Figura 3.12. Sistema de aquisição das medidas de força na usinagem.

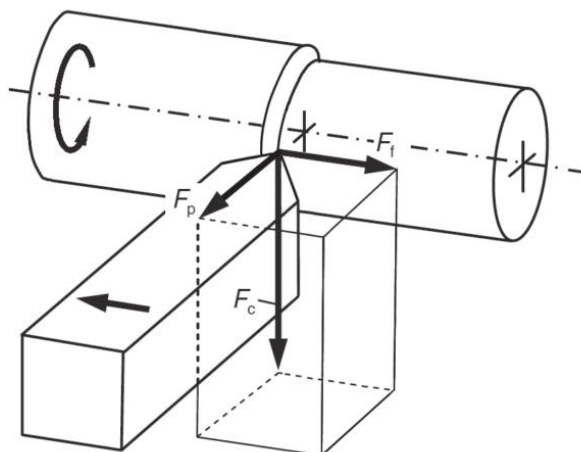


Figura 3.13. Componentes da força de corte medida [106].

### 3.13. Ensaios de torção em parafusos para implantes

A viabilidade de Ti processado por DPS como material de construção de parafusos para implantes foi determinada por ensaios de torção comparando o material aqui processado com a liga Ti-6Al-4V, que é a usualmente utilizada. Os ensaios foram realizados em máquina de torção modelo Termo Mec Orto do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais da UFSCar em temperatura ambiente com velocidade de 3 RPM e célula de carga com capacidade de 20 Nm. As medidas foram realizadas utilizando parafusos corticais de bloqueio utilizados em implantes ortopédicos construídos de acordo com a Norma ASTM F543. Os parafusos, do material processado e da liga Ti-6Al-4V, foram gentilmente fornecidos pela empresa SPINE Implantes (Rio Claro – SP). Mais detalhes com relação às dimensões e geometria dos parafusos serão apresentados no item Resultados.



## 4. RESULTADOS

### 4.1. Propriedades mecânicas

#### 4.1.1. Tração e microdureza Vickers

Na Tabela 4.1 são apresentados resultados de ensaios de tração e de medidas de microdureza Vickers realizados após diferentes rotas de processamento, que correspondem aos níveis de deformação equivalente total indicados na tabela. A deformação equivalente obtida por ECAP ( $\varepsilon_{ECAP}$ ) foi calculada pela Equação de Iwahashi (2.4) e a deformação por laminação ( $\varepsilon_{lam.}$ ) pela Equação 4.1. No caso da combinação dos dois processos, a deformação equivalente total ( $\varepsilon_{total}$ ) é a soma das duas, conforme Equação 4.2.

$$\varepsilon_{lam.} = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \ln \left( \frac{h_1}{h_0} \right) \quad (4.1)$$

$$\varepsilon_{total} = \varepsilon_{ECAP} + \varepsilon_{lam.} \quad (4.2)$$

Na Figura 4.1 os dados de microdureza são apresentados em função da deformação equivalente; observa-se que o processo de laminação provocou um aumento no nível de dureza obtido com o processamento ECAP isolado. Neste segundo modo de deformação a dureza parece saturar após o segundo passe. Analisando os efeitos da temperatura na laminação (temperatura ambiente – LTA, e temperatura criogênica – LTC) é possível concluir que a laminação em temperatura ambiente resulta em amostras com dureza levemente maior (4-8%) do que as processadas em temperatura criogênica. Em ambos os casos ocorre diminuição (~8%) da dureza com o aumento da deformação equivalente, no intervalo de dois para seis passes ECAP, quando aplicados antes da laminação. Claramente a dureza final não depende apenas do nível de deformação imposto, mas também da natureza do processo de

deformação e da temperatura de processamento. A amostra 2X+LTA apresentou o maior valor de dureza, correspondendo a um aumento de 71% em relação à amostra 0X, enquanto que os maiores valores de  $\sigma_y$  e  $\sigma_u$  foram obtidos com a amostra 2X+LTC. Essa diferença entre a evolução da microdureza a evolução da resistência a tração pode ser explicada em termos do histórico de deformação diferente destas amostras conforme indicado na Tabela 4.1; assim, diferenças no número de passes ECAP anteriores a laminação irão resultar em diferentes propriedades finais no Ti. Em todos os casos, com a laminação a dureza é mais alta do que com ECAP apenas, mas com uma diminuição de magnitude conforme se aumenta o número de passes ECAP anteriores.

Tabela 4.1 Propriedades de tração e microdureza Vickers e do Ti CP processado por DPS.

Amostra	Deformação equivalente	HV1	$\sigma_y$ (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$\epsilon_u$ (%)	$\epsilon_f$ (%)
0X	0	184±5	310	470	15	41
2X	1,3	245±5	510	680	4	29
4X	2,5	245±5	555	740	4	32
6X	3,8	248±5	615	790	3	32
2X+LTA	2,7	314±5	740	880	2	32
4X+LTA	3,9	304±5	730	900	3	32
6X+LTA	5,2	290±5	785	910	2	34
2X+LTC	2,7	301±5	970	1080	3	32
4X+LTC	3,9	275±5	880	1040	3	34
6X+LTC	5,2	279±5	915	1030	3	32

$\sigma_y$  = tensão de escoamento 0,2 %;  $\sigma_u$  = limite de resistência à tração;  
 $\epsilon_u$  = alongamento uniforme;  $\epsilon_f$  = alongamento na fratura; taxa de deformação =  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

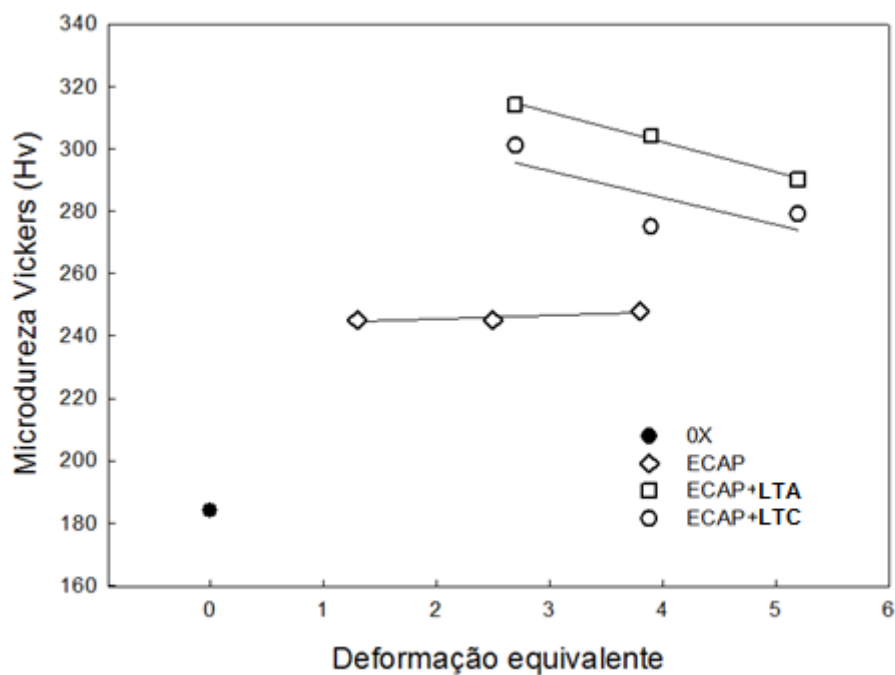


Figura 4.1. Efeito da rota de processamento na microdureza Vickers.

As curvas obtidas dos ensaios de tração para diversas condições de processamento são apresentadas na Figura 4.2; para comparação também foi incluída a curva da amostra 0X. Observa-se acentuado incremento da resistência mecânica do Ti após o processamento via DPS independentemente da rota de processamento. O alongamento na fratura pouco diminui com o DPS, no entanto, há grande diminuição no alongamento uniforme, indicando baixa capacidade de endurecimento por deformação do material após o processamento.

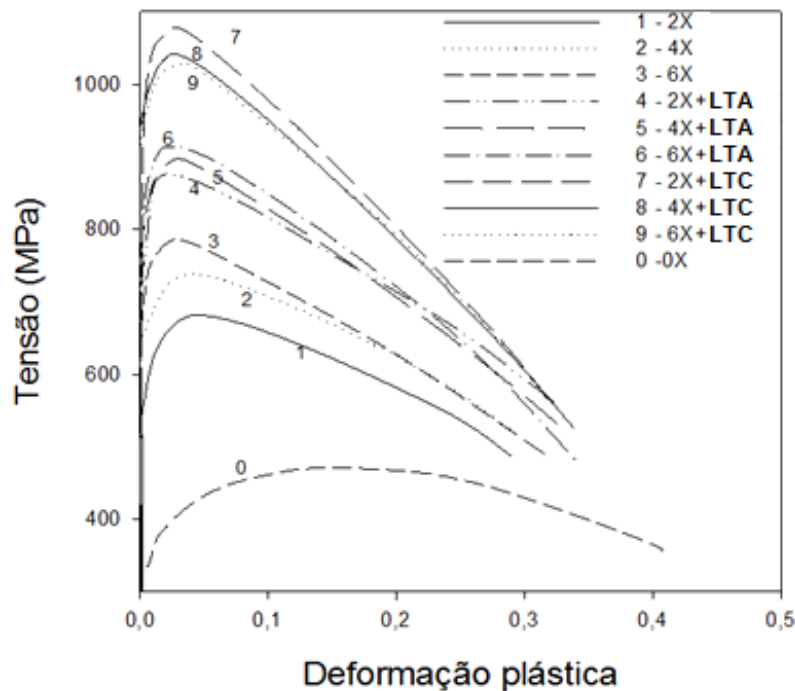


Figura 4.2. Resultados dos ensaios de tração em temperatura ambiente para diversas condições de processamento de Ti grau 2.

A forma geral das curvas mostra três efeitos importantes da DPS comuns para todas as condições: (i) ocorre um grande aumento de resistência mecânica com processamento DPS, (ii) existe um perda limitada da ductilidade embora o alongamento na fratura ainda se mantenha relativamente alto, (iii) a deformação uniforme é muito pequena (~ 3-4 %). O efeito (iii) é frequentemente observado nos metais com grãos nanocristalinos e ultrafinos os quais, tendem a perder os mecanismos de acumulação de defeitos cristalinos, e, portanto, a capacidade de endurecimento por deformação [107]. Deve ser salientado que as dimensões dos corpos de prova são limitadas pelo tamanho das amostras obtidas no ECAP, portanto, o comprimento útil é algo pequeno, o que superestima o alongamento mas pouco afeta as medidas de resistência.

Os resultados dos ensaios de tração são apresentados na Tabela 4.1 como tensão de escoamento ( $\sigma_y$ ), limite de resistência à tração ( $\sigma_u$ ), alongamento uniforme ( $\epsilon_u$ ) e alongamento na fratura ( $\epsilon_f$ ). Após dois passes de ECAP a  $\sigma_y$  e a  $\sigma_u$  aumentam por 66 e 45%, respectivamente, em relação à amostra recozida. Com os passes ECAP subsequentes, a resistência mecânica



aumenta de 8~10% em cada passe, provavelmente porque os grãos tendem a ser tornar cada vez menores e mais homogêneos com o aumento da deformação equivalente. Os resultados mostram que a resistência mecânica aumenta ainda mais na laminação a frio após ECAP, seja em temperatura ambiente (doravante T.A.) seja a  $-100^{\circ}\text{C}$ , o que é provavelmente causado pelo maior refino de grão e aumento na densidade de discordâncias. Em relação ao alongamento na fratura, todas as amostras apresentaram um comportamento semelhante com valores no intervalo de 30 a 40%. Comparando as amostras laminadas em T.A. e a  $-100^{\circ}\text{C}$ , é evidente que o processamento em temperaturas sub-zero foi mais efetivo no aumento da resistência mecânica. Em ambos os casos, a pequena capacidade de endurecimento por deformação observada no ensaio de tração pode ser atribuída a processos de recuperação, os quais levam a um desequilíbrio entre as taxas em que as discordâncias são geradas e absorvidas nos contornos de grão fora do equilíbrio [65].

A seguir são apresentados resultados dos ensaios de tração do Ti 0X e 4X nas temperaturas de  $-196^{\circ}\text{C}$ , T.A. e a  $300^{\circ}\text{C}$  com velocidade de tracionamento constante correspondente a uma taxa de deformação inicial de  $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Lembrando que o processamento ECAP foi realizado a  $300^{\circ}$  e a laminação em T.A. e a  $-100^{\circ}\text{C}$ , com estes ensaios procurou-se avaliar o endurecimento por deformação do Ti em condições próximas das quais foi processado por DPS. Na Figura 4.3 são apresentadas as curvas obtidas nos ensaios com velocidade de tracionamento constante correspondente a uma taxa de deformação inicial igual a  $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  para Ti 0X e 4X nas temperaturas anteriormente mencionadas. A resistência mecânica, ductilidade e os parâmetros de encruamento  $k$  e  $n$  da expressão de Hollomon (ver equação 2.1) obtidos das curvas são apresentados na Tabela 4.2.

Para ambas as amostras, observa-se claramente o aumento da resistência mecânica com a diminuição da temperatura de ensaio; de  $300^{\circ}\text{C}$  para  $-196^{\circ}\text{C}$  as amostras 0X e 4X aumentam seu limite de resistência à tração por aproximadamente 420% e 280%, respectivamente. A ductilidade da amostra 4X foi maior para o ensaio a  $300^{\circ}\text{C}$ , diminuiu 10% para o ensaio em T.A. e a  $-196^{\circ}\text{C}$  manteve praticamente o mesmo alongamento que em T.A. O

alongamento uniforme desta amostra independe da temperatura de ensaio. Em relação à ductilidade a amostra 0X apresentou um comportamento distinto para as diferentes temperaturas de ensaio: a  $-196^{\circ}\text{C}$  apresentou um alongamento na fratura de 46%, diminuiu para 30% em T.A., e, para o ensaio realizado a  $300^{\circ}\text{C}$  teve um aumento de 5% em relação a T.A.. Para esta amostra o alongamento uniforme se manteve igual, em torno de 15%, para os ensaios a  $300^{\circ}\text{C}$  e em T.A. e apresentou forte aumento, chegando a 37%, no ensaio a  $-196^{\circ}\text{C}$ . Este aumento no alongamento uniforme indica que as condições criogênicas resultaram em acentuado aumento na capacidade de endurecimento por deformação, o que é evidenciado pelo aumento da diferença entre os valores de  $\sigma_y$  e  $\sigma_u$ , e pelo aumento do expoente de encruamento  $n$  de  $\sim 0,13$  para  $0,25$ .

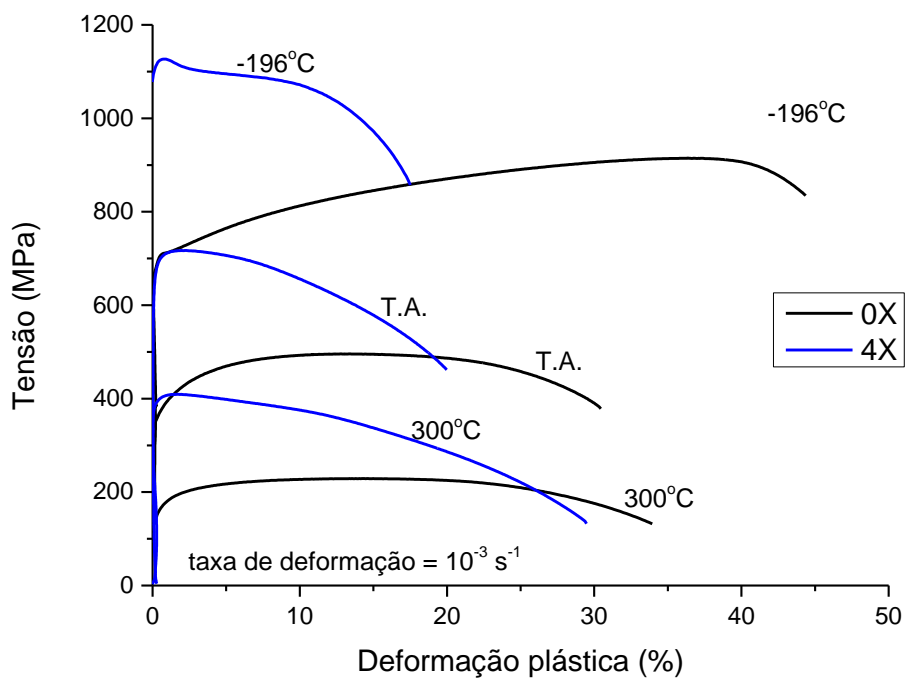


Figura 4.3. Resultados dos ensaios de tração em diferentes temperaturas para o Ti 0X e 4X.

A Figura 4.4 apresenta as curvas obtidas nos ensaios de tração realizados com variação instantânea da taxa de deformação de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  para  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  com o objetivo de avaliar a sensibilidade à taxa de deformação através do parâmetro  $m$  do modelo de Hollomon em temperaturas próximas àsquelas

em que foi processado por DPS. O coeficiente  $m$  foi calculado de acordo com a Equação 4.3 a seguir:

$$m = \left( \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \dot{\epsilon}} \right)_{\epsilon, T} \quad (4.3)$$

Os ensaios foram realizados nas amostras 0X e 4X em três temperaturas:  $-196^{\circ}\text{C}$ , T.A. e  $300^{\circ}\text{C}$ . Os resultados estão na Tabela 4.2. Como esperado, para ambas as amostras a sensibilidade à taxa de deformação aumenta com a temperatura de ensaio e nas três temperaturas avaliadas o valor de  $m$  da amostra 4X é praticamente o dobro da amostra 0X.

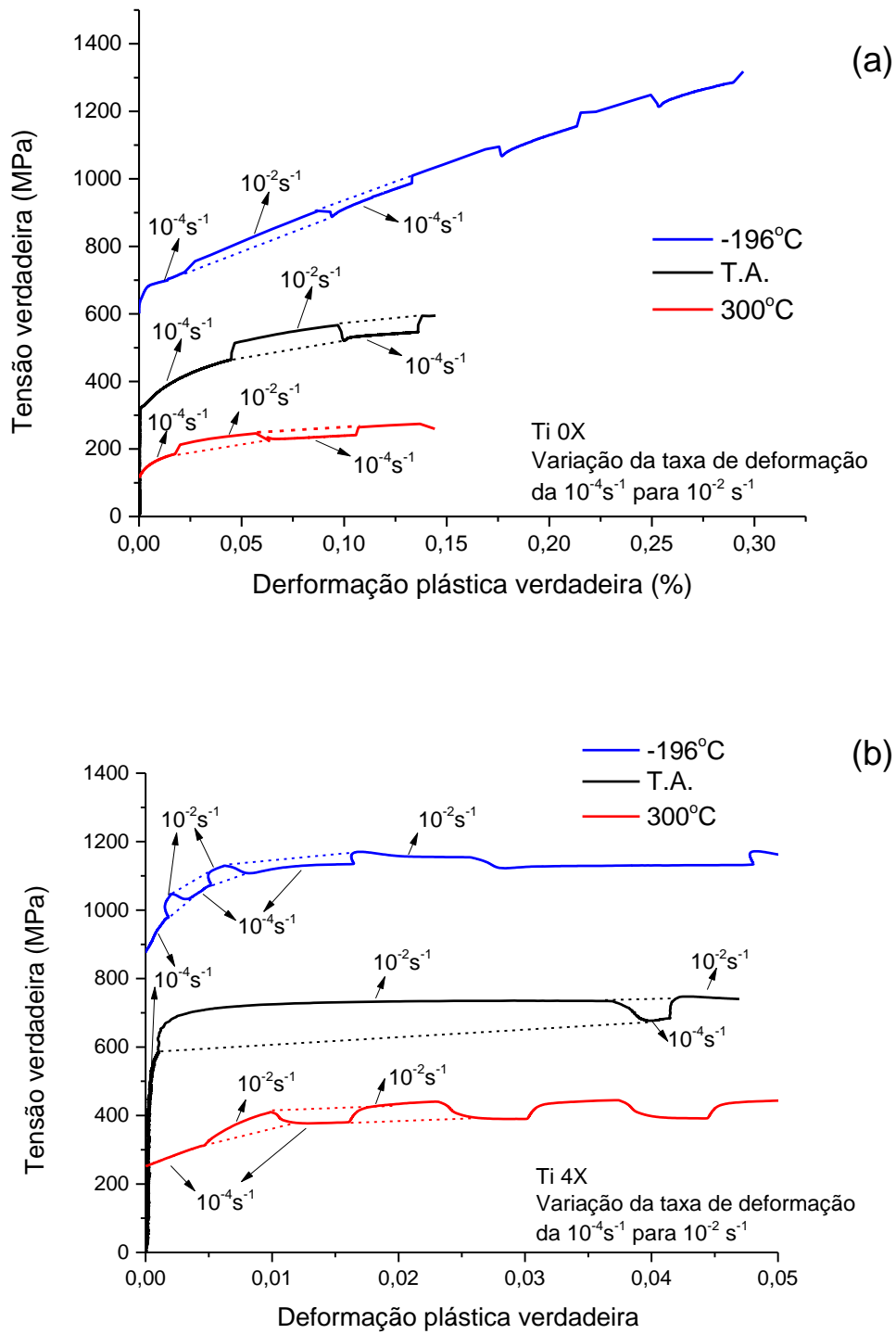


Figura 4.4. Efeito da taxa de deformação em diferentes temperaturas de ensaio de tração para o Ti 0X (a) e 4X (b).

Tabela 4.2. Dados dos ensaios de tração com diferentes temperaturas e taxas de deformação.

<b>Amostra</b>	<b>Temp. de ensaio (°C)</b>	<b><math>\sigma_y</math> (MPa)</b>	<b><math>\sigma_u</math> (MPa)</b>	<b><math>\epsilon_u</math> (%)</b>	<b><math>\epsilon_f</math> (%)</b>	<b>n</b>	<b>k (MPa)</b>	<b>m</b>
0X	-196	670	965	37	46	0,245	1665	0,007
	T.A.	349	496	15	30	0,130	732	0,019
	300	165	229	15	35	0,137	345	0,021
4X	-196	1111	1126	3	17	0,015	1227	0,018
	T.A.	659	717	4	19	0,022	804	0,031
	300	370	410	3	29	0,031	488	0,043

#### 4.1.2. Estabilidade térmica

Para quantificar esta característica foram feitas medidas de microdureza Vickers no material como deformado e após recozimentos a 200, 300, 400, 500 e 600°C por 30 min. Na Figura 4.5 mostra a variação da microdureza em função da temperatura de recozimento após diversas condições de processamento DPS. Não há acentuada queda de dureza até 400°C. Para todas as condições de processamento a maior queda de dureza ocorre no intervalo 400°C - 500°C, e observa-se que a dureza medida após recozimentos de 600°C se aproxima do material recozido, embora sem anular totalmente o endurecimento causado pelos processos de DPS.

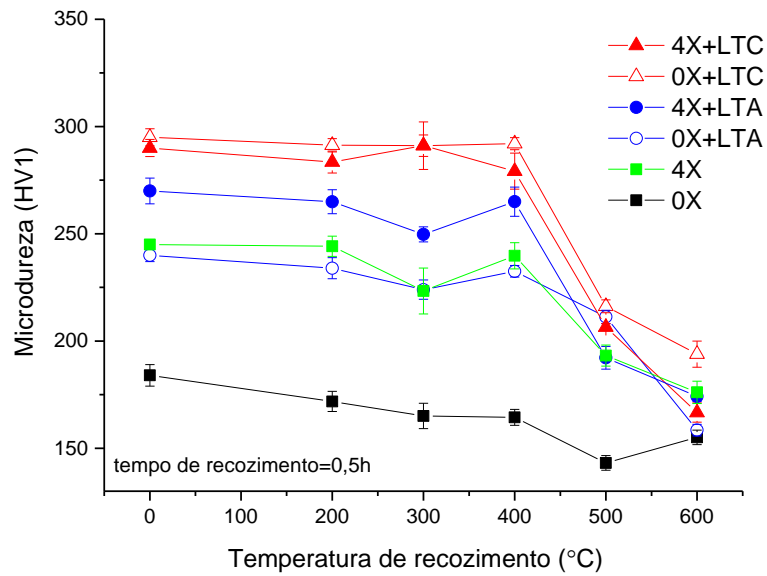


Figura 4.5. Evolução da microdureza do Ti CP2 em função da temperatura de recozimento.

Este resultado está em concordância com a literatura [108 - 110] onde frequentemente é reportado que o Ti CP processado por DPS, independentemente da rota utilizada, mantém o valor de dureza do estado como deformado até  $\sim 400^{\circ}\text{C}$ . Na Figura 4.6, retirada da ref. [110], é possível observar o mesmo comportamento da dureza em função do aumento da temperatura para o Ti com grãos ultrafinos obtido por DPS. No referido trabalho o Ti foi submetido a 12 passes ECAP seguindo a Rota A, a  $450^{\circ}\text{C}$  em uma matriz com  $\Phi = 90^{\circ}$ .

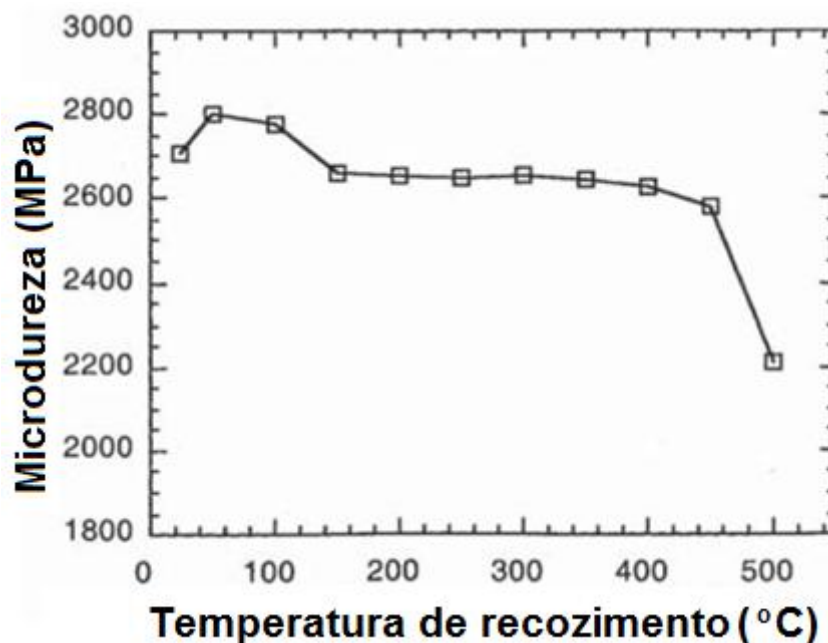


Figura 4.6. Evolução da microdureza com o aumento da temperatura de recozimento (30 min.) para o Ti CP2 processado por 12 passes ECAP, Rota A, a 450°C em uma matriz com  $\Phi = 90^\circ$  [110].

#### 4.1.3. DSC

A calorimetria diferencial de varredura – DSC - é uma técnica que permite, entre outras coisas, seguir o processo de recristalização através da análise do fluxo de calor em uma amostra ao longo de um aquecimento. A técnica permite obter dados de energia armazenada durante o processo de deformação, fração recristalizada em função do tempo, temperatura de início e fim do processo e uma média da energia de ativação aparente envolvida no processo. A Figura 4.8 apresenta as curvas de DSC para as amostras 0X, 4X e 4X+LTC com taxa de aquecimento de 40 °C/min. No gráfico os picos exotérmicos (para baixo) são referentes aos processos de recuperação e recristalização e os picos endotérmicos (para cima) estão associados à transição alotrópica  $\alpha$ - $\beta$  do Ti. A temperatura  $T_P$  é definida como a temperatura no ponto máximo do pico e está indicada em cada curva da Figura 4.8 para o pico de recristalização; a fração recristalizada em torno da temperatura  $T_X$  é

dada por  $X = A_T/A$ , onde  $A$  é a área total sob o pico exotérmico e  $A_T$  é a área sob a curva entre a temperatura de início do processo de recristalização  $T_0$  e a temperatura  $T_x$ , como mostrado na Figura 4.7. A confirmação de que os picos exotérmicos são referentes aos processos de recuperação e recristalização foi feita através de um segundo ciclo de aquecimento na mesma amostra. Uma vez que os picos exotérmicos se referem à liberação de energia armazenada na deformação e são irreversíveis do ponto de vista termodinâmico, estes não seriam observados em um segundo aquecimento. Assim, os picos exotérmicos certamente estão associados aos processos de recuperação e recristalização, uma vez que não foram observados no segundo ciclo térmico. Os valores da energia armazenada foram obtidos através da soma das áreas dos picos exotérmicos de cada amostra.

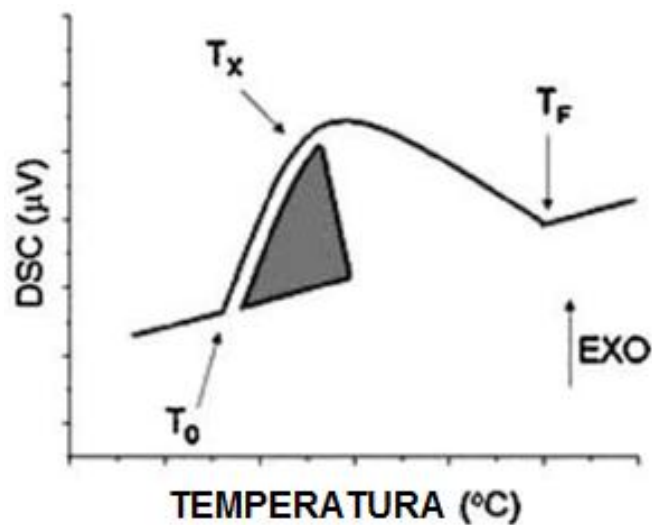


Figura 4.7. Termograma DSC mostrando as temperaturas de início ( $T_0$ ) e fim ( $T_f$ ) de recristalização [111].



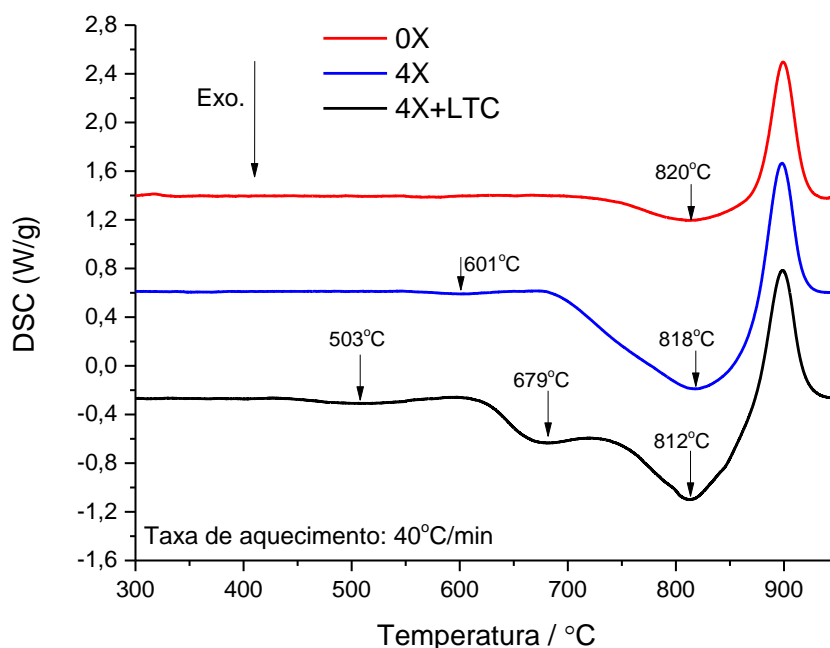


Figura 4.8. Curvas de DSC do Ti 0X, 4X e 4XLTC com taxa de aquecimento de 40°C/min.

A Figura 4.9 mostra curvas de DSC obtidas com três diferentes taxas de aquecimento para as condições 4X e 4X+LTC. Destas curvas é possível calcular a temperatura de recristalização para cada taxa de aquecimento e, através do Método de isoconversão de Kissinger [112], calcular a energia de ativação do processo. Para processos de recristalização não-isotérmicos a energia de ativação aparente pode ser estimada pelo método proposto por Kissinger, o qual pode ser representado pela Equação 4.4.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_P^2}\right) = C - \frac{E_a}{RT_P} \quad (4.4)$$

onde  $\beta$  é a taxa de aquecimento,  $E_a$  é a energia de ativação aparente para recristalização,  $R$  é a constante universal dos gases e  $C$  é uma constante particular de cada método. A  $E_a$  pode então ser calculada pela inclinação da reta obtida no gráfico  $\ln\left(\frac{\beta}{T_P^2}\right)$  versus  $\left(\frac{1}{T_P}\right)$ .

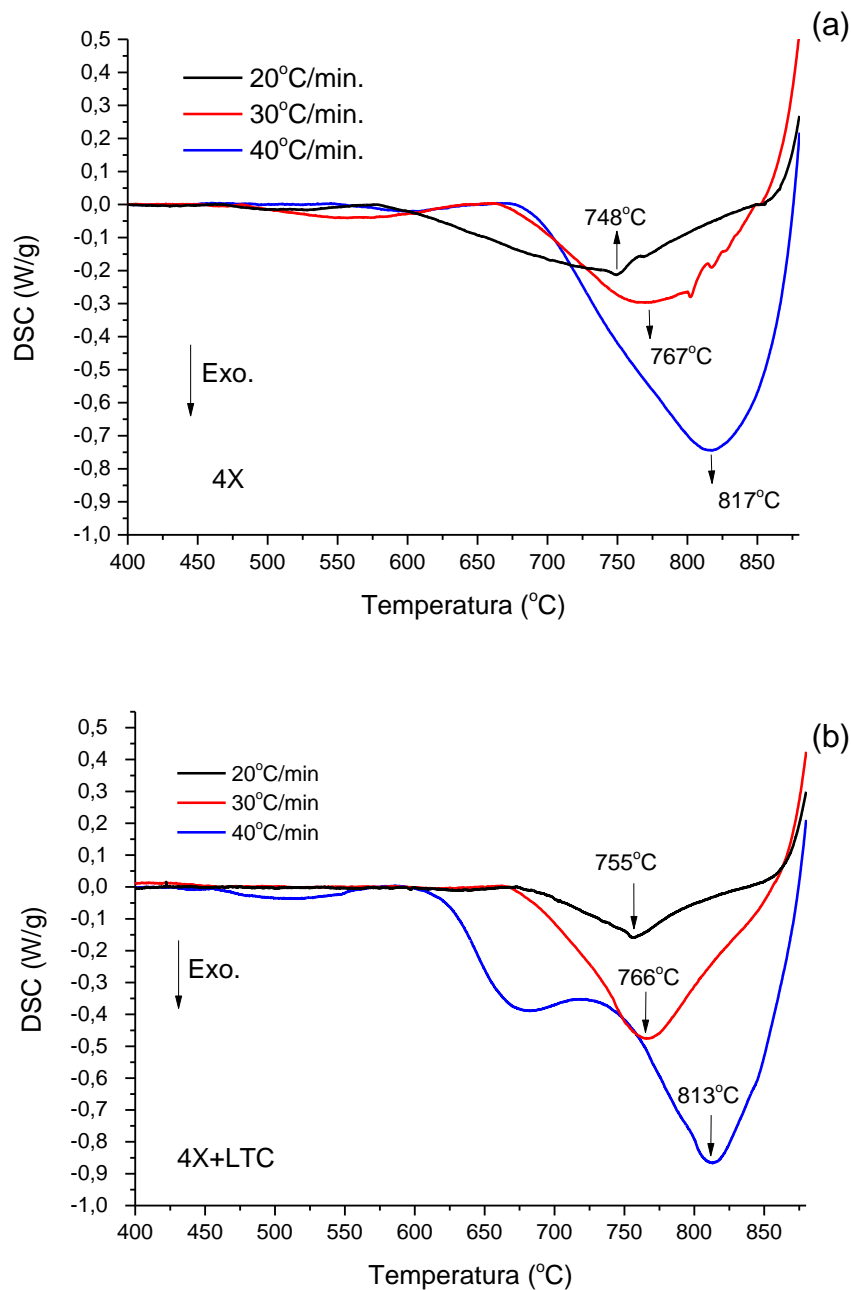


Figura 4.9. Curvas de DSC obtidas com três diferentes taxas de aquecimento para a condição 4X (a) e 4X+LTC (b).

#### 4.1.4. Fadiga

A curva S-N obtida nos ensaios de fadiga de alto ciclo é apresentada na Figura 4.10. As setas indicam os ensaios que foram interrompidos sem ruptura após  $10^7$  ciclos. O Ti processado por ECAP mais laminação em temperaturas

criogênicas apresentou o maior limite de fadiga, com um aumento de 30% e 98% em relação à amostra somente processada por ECAP e do material inicial com tamanho de grão grosseiro, respectivamente. A Figura 4.11 apresenta observações da superfície de fratura por MEV dos corpos de prova de fadiga das amostras 4X e 4X+LTC.

Tabela 4.3. Resultados obtidos da curva S-N.

Propriedade/Amostra	0X*	4X	4X+LTC	Ti-6Al-4V*
$\sigma_f$ (MPa)	206	320	420	600
$\sigma_f / \sigma_u$	0,44	0,43	0,40	0,5

\* Dados retirados da referência [60]

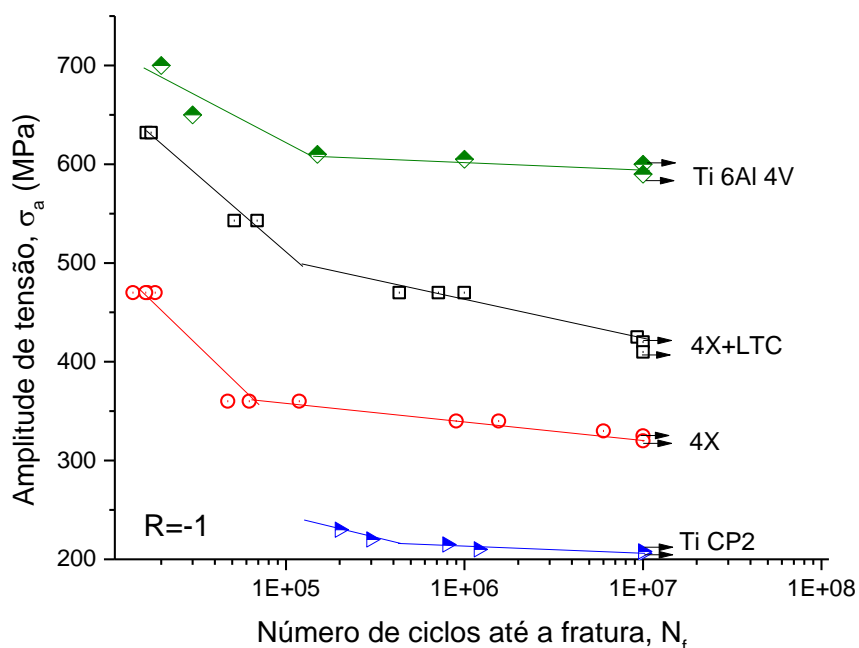


Figura 4.10. Curva S-N para as amostras 4X e 4X+LTC. Dados extraídos da literatura [60] para a liga Ti-6Al-4V e para o Ti CP2 recozido foram incluídos para comparação.

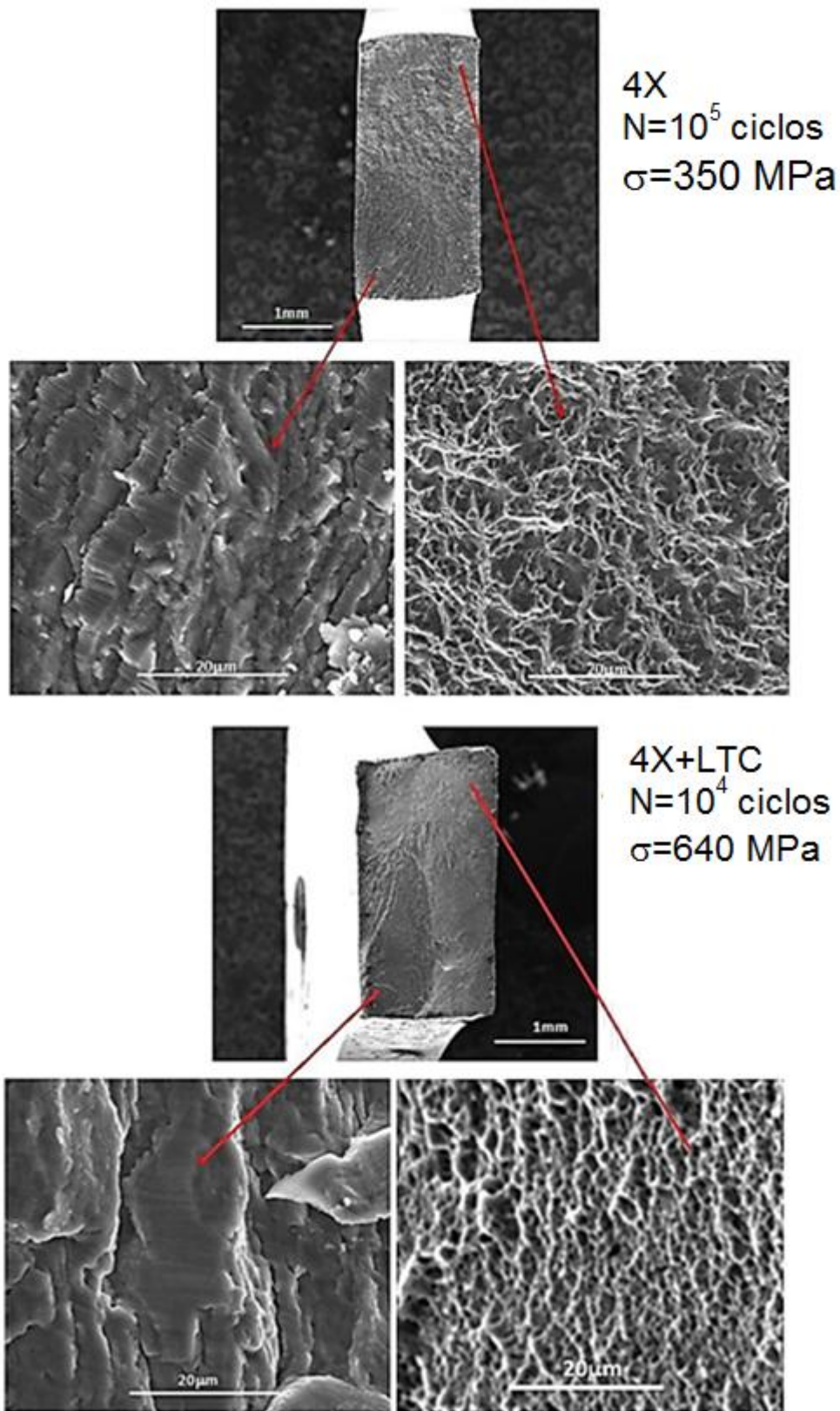


Figura 4.11 Superfícies de fratura das amostras de fadiga nas condições 4X e 4X+CRLT observadas por MEV.

#### 4.1.5. Energia de impacto Charpy

A Figura 4.12 mostra como a energia absorvida no ensaio de impacto Charpy com corpos de prova de tamanho reduzido e o limite de fadiga aumentam com a deformação equivalente imposta pela DPS. Aspectos representativos das superfícies de fratura dos corpos de prova de impacto estão na Figura 4.13, juntamente com a quantificação da distribuição de tamanho dos alvéolos tomadas da imagem 2 de cada condição. Em todos os casos a observação da superfície de fratura indica claramente que o material fraturou de modo predominantemente dúctil. Observa-se também que o tamanho médio dos alvéolos diminuiu com o aumento do nível de deformação imposto sobre o material; de  $\sim 25 \mu\text{m}$  na amostra 0X para  $\sim 5$  e  $2 \mu\text{m}$  para as amostras 4X e 4X+LTC, respectivamente.

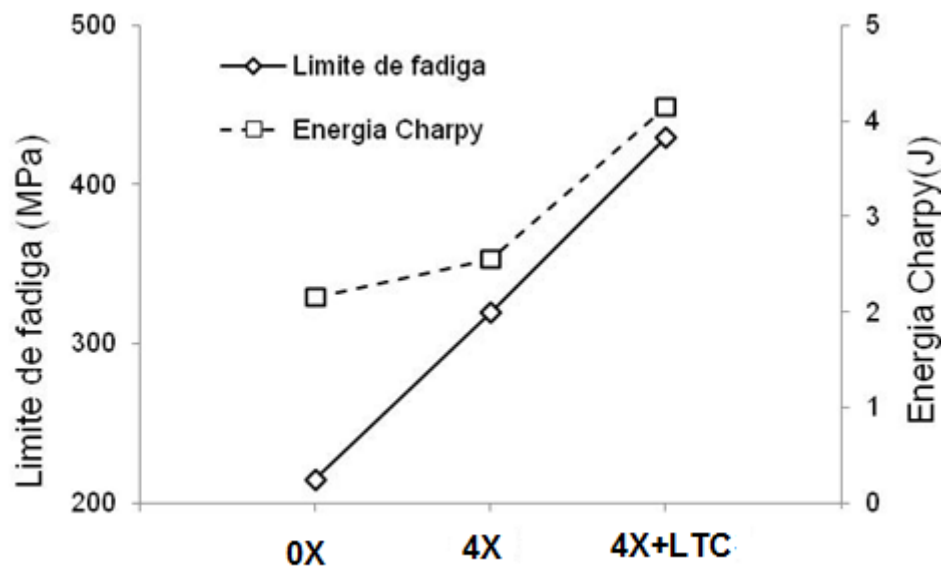


Figura 4.12. Limite de fadiga ( $R = -1$ ) e energia absorvida nos ensaios de impacto Charpy com corpos de prova de tamanho reduzido para Ti na condição inicial (0X), submetido a quatro passes ECAP (4X) e submetido a quatro passes ECAP seguido de laminação criogênica (4X+LTC).

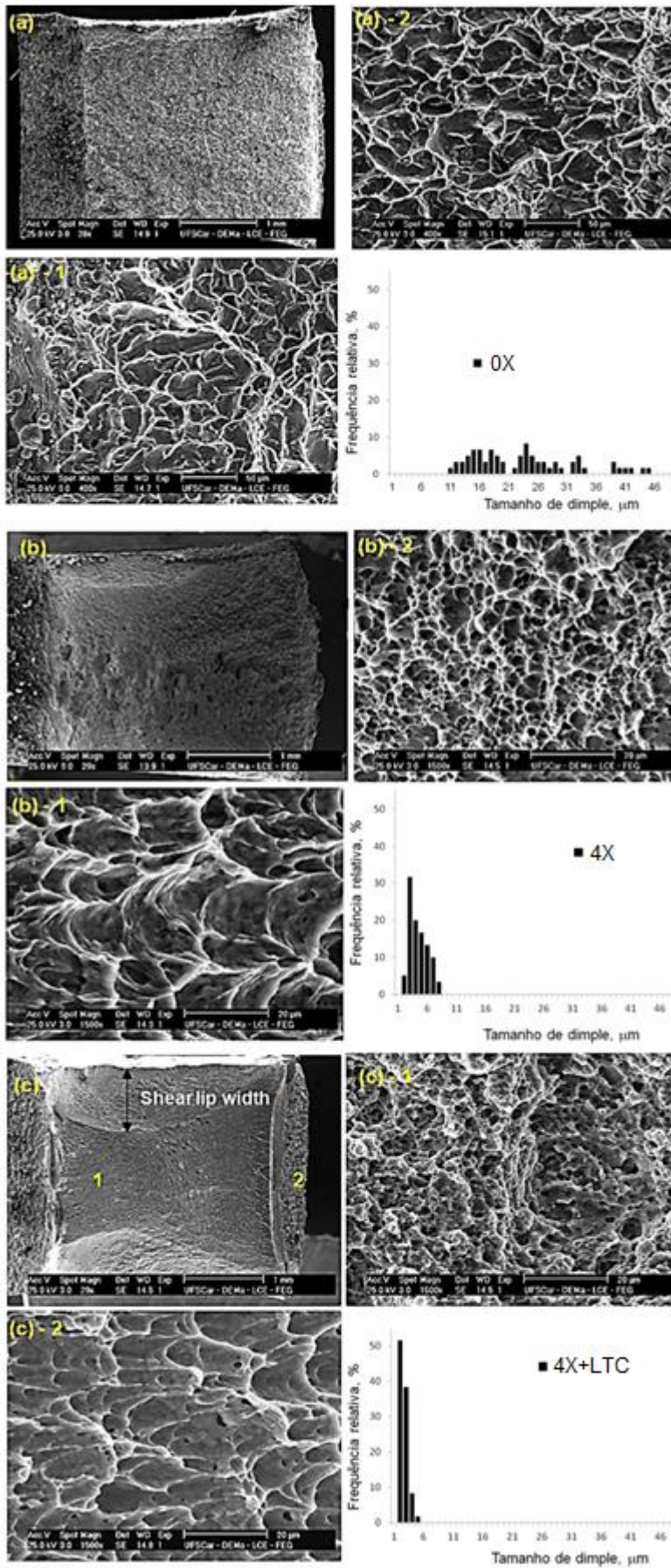


Figura 4.13. Superfícies de fratura dos corpos de prova Charpy observadas por MEV. Em (a) amostra 0X, em (b) amostra 4X e em (c) amostra 4X+LTC. Micrografias 1 são da região de iniciação da fratura e micrografias 2 da região de fratura.

O ensaio Charpy instrumentado gera uma curva de força em função do tempo de impacto; a partir da integração desta curva é possível calcular a energia absorvida. A Figura 4.14 mostra a curva força *versus* tempo para as amostras 0X, 4X e 4X+LTC, e a Tabela 4.4 resume os dados calculados a partir da integração destas curvas e os parâmetros geométricos dos corpos de prova fraturados, tomados conforme recomendação da Norma ASTM E23 [113]. A força máxima de impacto para a amostra 4X+LTC foi maior do que a capacidade de medida do equipamento utilizado; assim, para esta amostra a curva foi extrapolada a partir do valor de energia lido no equipamento. A Tabela 4.4 mostra que para as amostras 0X e 4X a diferença entre  $E_f$  obtidos da curva e do equipamento é muito pequena, o que justifica o procedimento adotado para a amostra 4X+LTC.

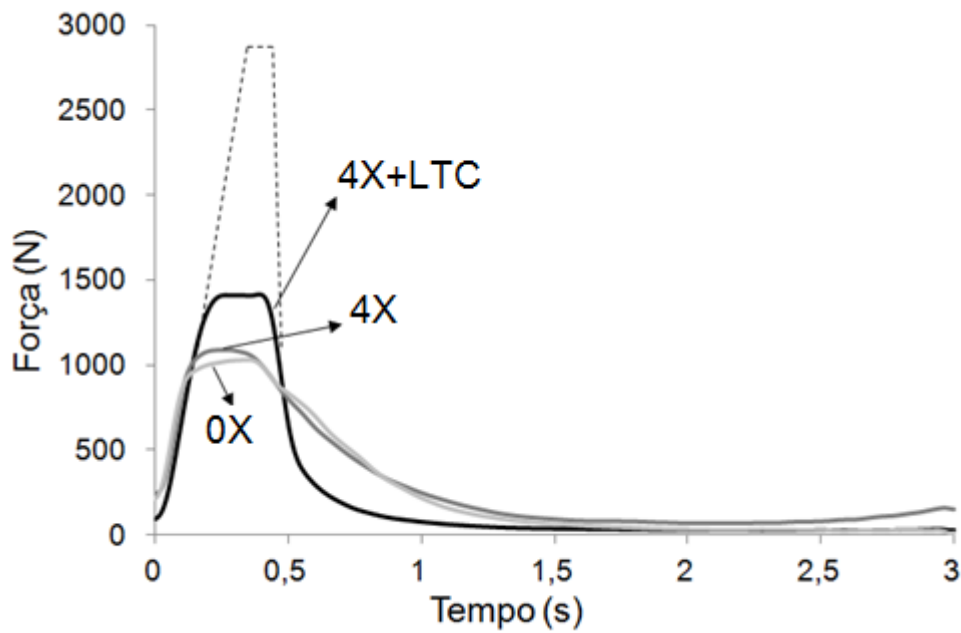


Figura 4.14. Curvas força versus tempo para as amostras 0X, 4X e 4X+LTC obtidas no ensaio de impacto Charpy instrumentado.

Tabela 4.4 Energia de impacto Charpy e parâmetros geométricos das amostras fraturadas.

<b>Parâmetro / Amostra</b>	<b>0X</b>	<b>4X</b>	<b>4X+LTC</b>
Tamanho de shear lip (mm)	-	0,27	0,77
Expansão lateral (mm)	0,24	0,25	0,30
Tamanho médio de alvéolos (µm)	23	4	2
Energia absorvida (J) Curva F-t	2,2	2,6	4,2
Mostrador digital da máquina (J)	2,5	2,9	4,2
Força máxima de impacto (N)	1050	1110	2830*

\* estimado



#### 4.1.6. Observações microestruturais

A microestrutura do Ti recozido é mostrada na Figura 4.15. Ela consiste de grãos equiaxiais com tamanho médio aproximado de 15  $\mu\text{m}$ . Não são observadas maclas nem subestrutura de discordâncias.

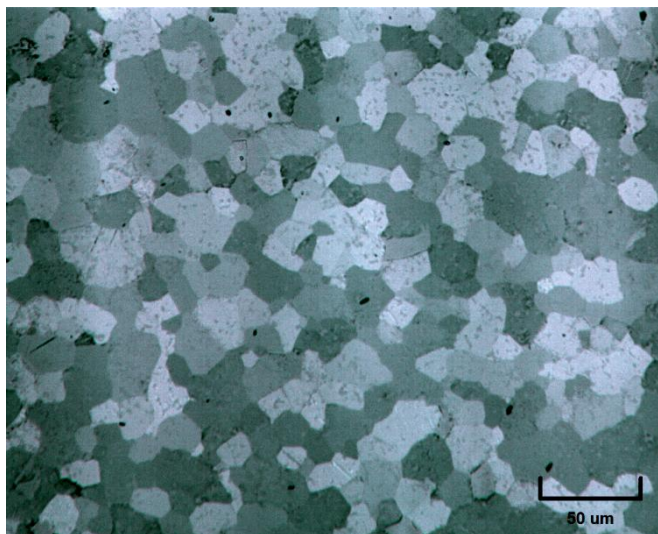


Figura 4.15. Microscopia ótica da amostra 0X; grãos equiaxiais com ausência de deformação.

Observações por MET foram feitas no plano Y (ver Figura 3.2 ) das amostras processadas por DPS e uma visão geral da evolução microestrutural é apresentada na Figura 4.16. Na amostra 1X a microestrutura é composta por grãos alongados com elevada densidade de discordâncias. Após cuidadosa observação foi concluído que estavam presentes algumas maclas de tamanho micrométrico dentro de alguns grãos, mas em proporção bastante limitada. A ausência quase que completa de maclas também foi observada por Zhao e outros [67] em Ti CP após um passe ECAP em temperatura ambiente. Por outro lado, existem algumas indicações de que a maclação é o principal mecanismo de deformação do Ti durante o primeiro passe ECAP [5, 114]. Deve ser notado que o tamanho de grão inicial, as condições de processamento, a taxa de deformação e a geometria da matriz destas referências são diferentes das utilizadas no presente trabalho.

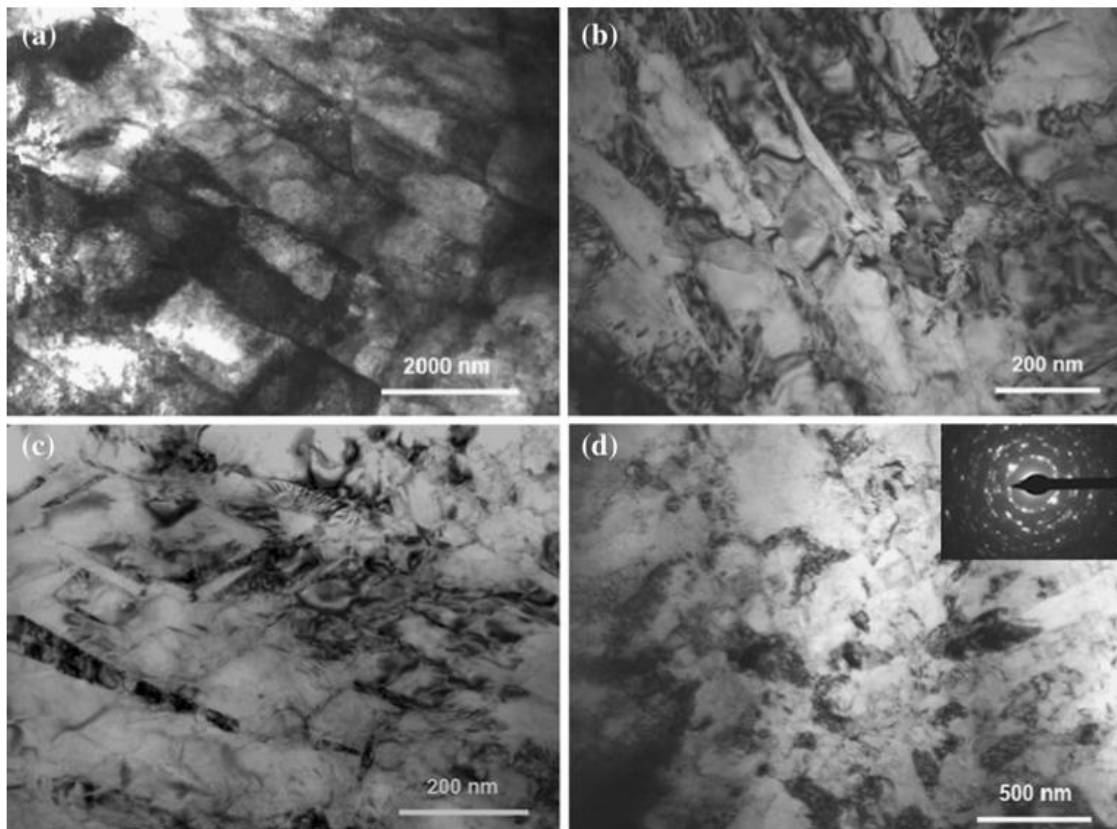


Figura 4.16. Micrografias eletrônicas de transmissão do Ti CP: (a) 1X; (b) 4X; (c) 4X+LTA e (d) 4X+LTC.

Microestrutura típica da amostra 4X é mostrada na Figura 4.16(b) e consiste de uma mistura de grãos alongados e alguns grãos equiaxiais com uma subestrutura celular de discordâncias, confirmando observações feitas por Shin e outros [114]. A mesma observação se repete nas imagens apresentadas Figura 4.17 que compara apenas a microestrutura das amostras 1X e 4X. Nestas micrografias é importante destacar acentuado refino microestrutural com o aumento de passes ECAP.

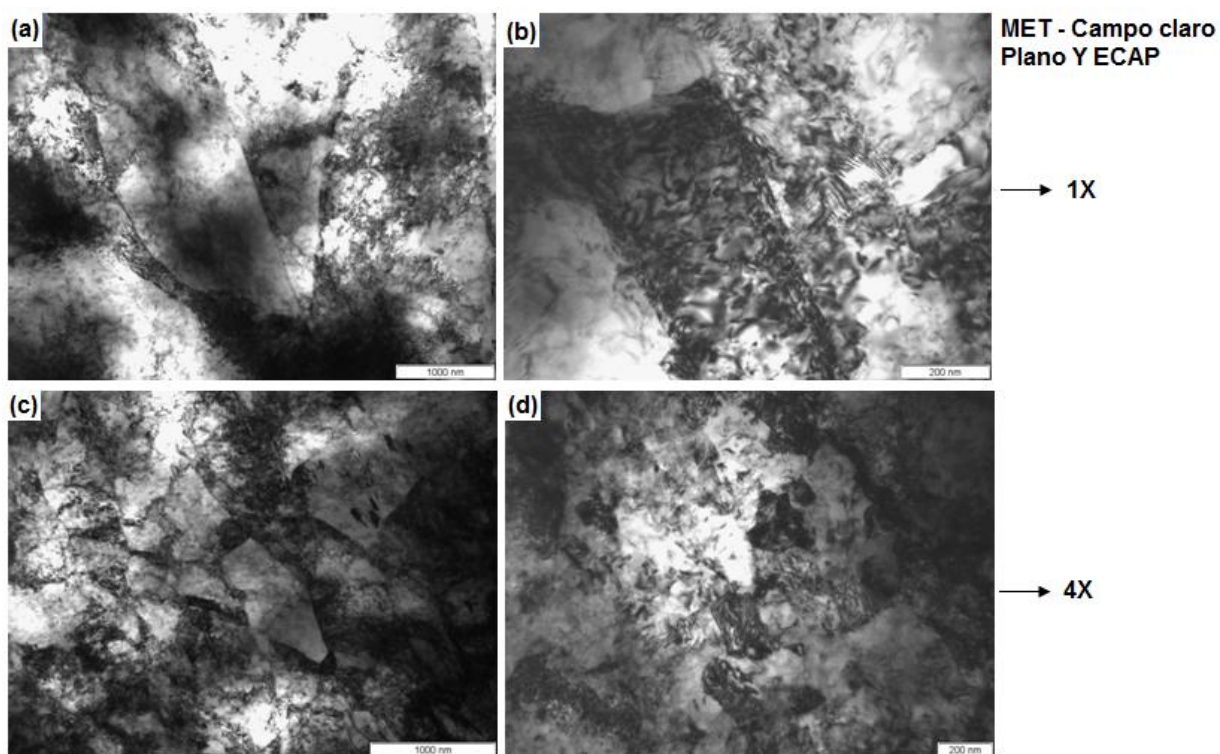


Figura 4.17. Micrografias de Ti deformado por ECAP a 300°C: um passe em (a) e (b), e quatro passes em (c) e (d).

Com a deformação adicional por laminação em temperatura ambiente a microestrutura resultante, Figura 4.16(c), aparenta remover os grãos alongados que são substituídos por uma estrutura de grãos equiaxiais e presença de algumas maclas de deformação. A microestrutura das amostras 4X+LTA e 4X+LTC apresentadas na Figura 4.16(c) e (d) são muito similares com exceção de que não foram observadas maclas nas amostras laminadas em baixa temperatura. O padrão de difração apresentado na Figura 4.16(d) indica a presença de uma alta fração de contornos de alto ângulo. Fan e outros [5] também reportaram a ausência de maclas de deformação em Ti CP3 submetido à mesma rota de processamento; em seu trabalho o tamanho de grão foi reduzido de 15  $\mu\text{m}$  para ~150-200 nm.

A Figura 4.18 destaca a formação de bandas de cisalhamento na microestrutura do Ti processado. É possível observar que a espessura destas bandas diminui com o aumento do nível de deformação: para a amostra 4X esta espessura é de aproximadamente 250 nm e diminui para 100 nm e 80 nm

para as amostras 4X+LTA e 4X+LTC, respectivamente. A literatura reporta [115 - 117] que o refino de grão se dá tipicamente pela subdivisão destas bandas de cisalhamento, e este comportamento é evidenciado para o presente material na Figura 4.19 onde esta tendência é claramente observada. Por fim, na Figura 4.20 nota-se acentuado refinamento estrutural da amostra 4X+LTC. O tamanho médio de grão final para a amostra 4X+LTA foi estimado em ~150-200 nm e em 80 nm para a amostra 4X+LTC.

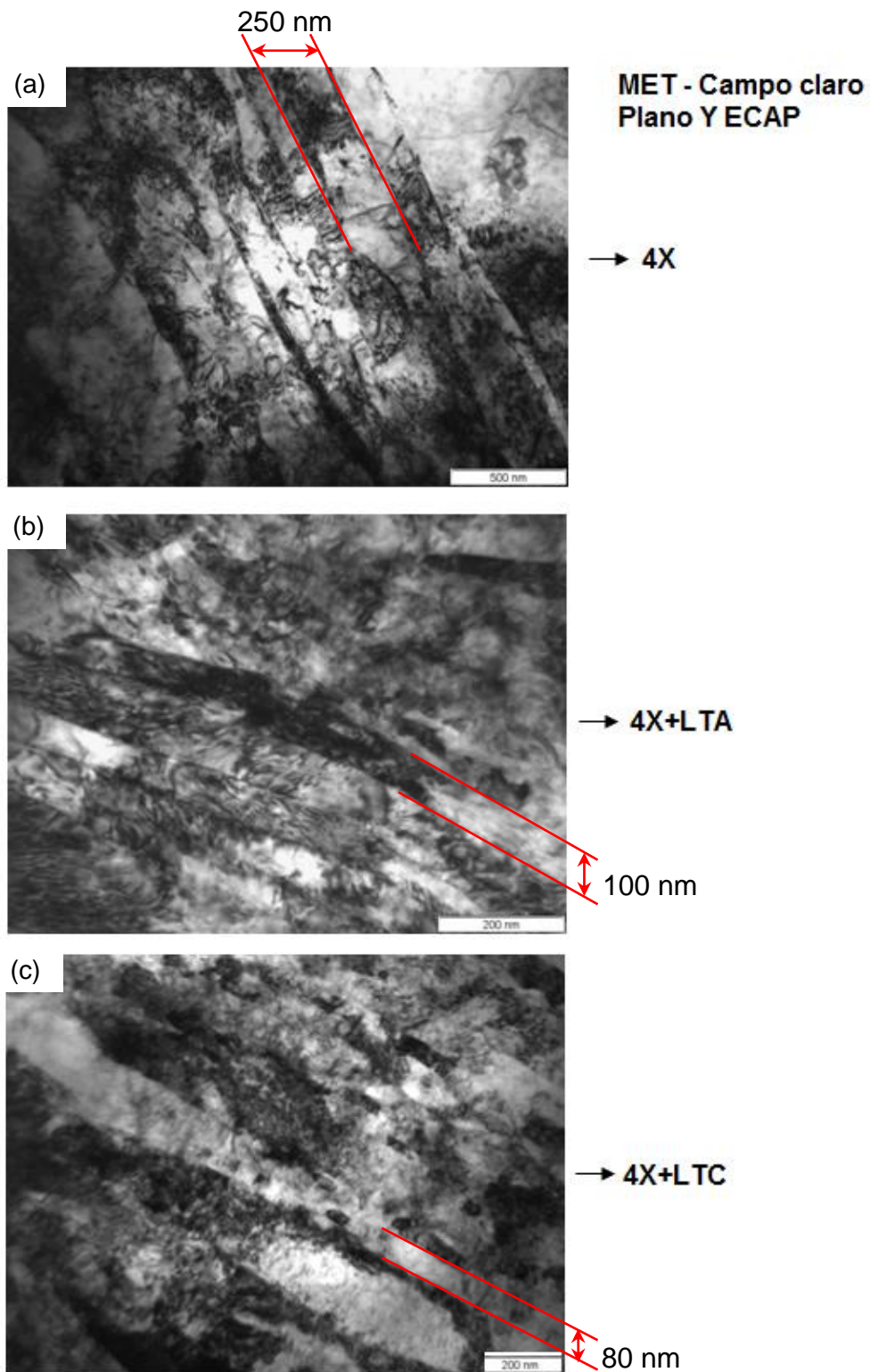


Figura 4.18. Microestructuras de Ti: (a) 4X; (b) 4X+LTA e (c) 4X+LTC.

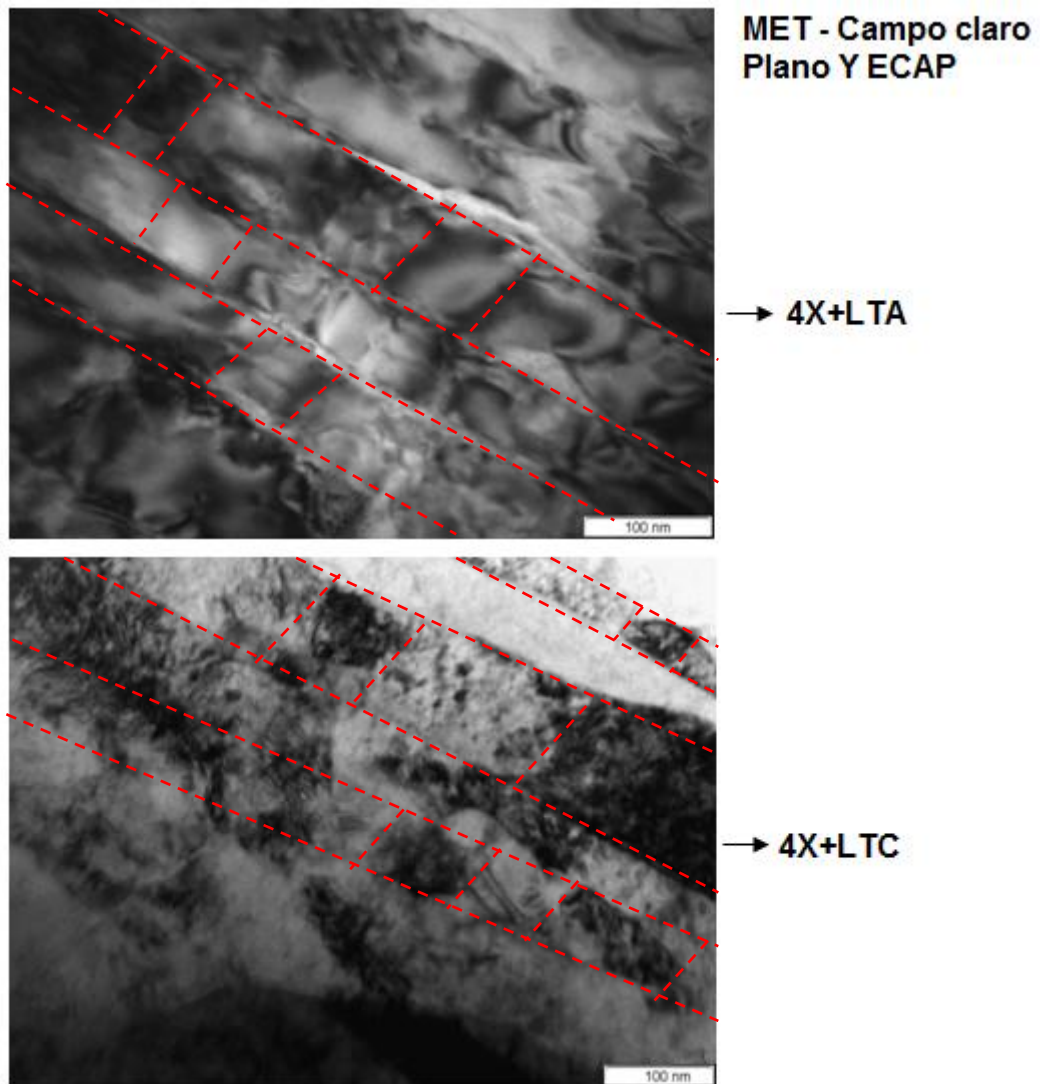


Figura 4.19. MET do Ti submetido a quatro passes ECAP seguido de 70% de redução em laminação em temperatura ambiente (b) e a  $-100^{\circ}\text{C}$  (c). Em destaque as bandas de cisalhamento e a formação de novos grão e sub-grãos dentro destas.

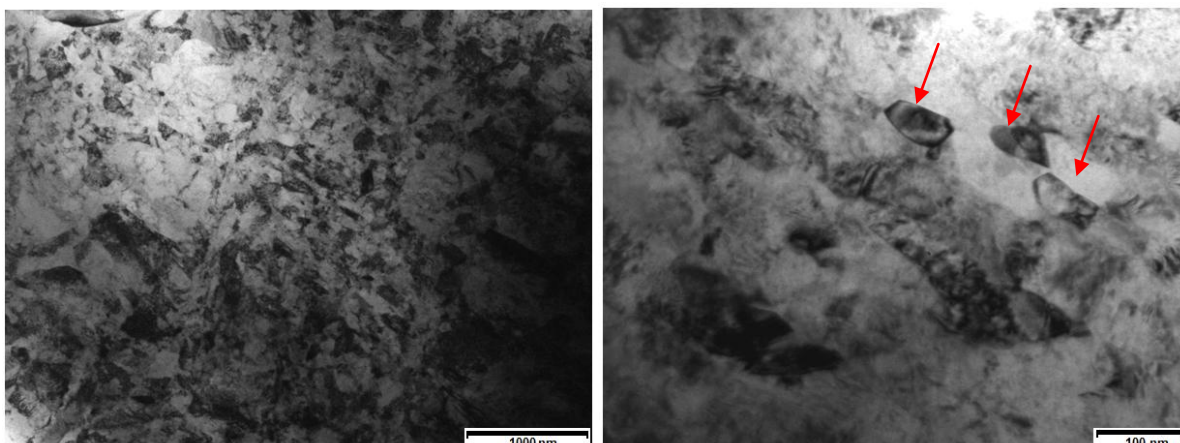


Figura 4.20. MET do Ti submetido a quatro passes seguido de 70% de redução em laminação a  $-100^{\circ}$ .

#### 4.1.7. Propriedades tecnológicas

Apesar das importantes melhorias de propriedades resultantes das técnicas de DPS a utilização desta tecnologia pela indústria ainda é pouco significativa. Entretanto há perspectivas de mudança e existe um senso comum na comunidade de pesquisa envolvida com processos de DPS que são iminentes grandes avanços em relação às aplicações em escala industrial das tecnologias baseadas em DPS. Como já mencionado o Ti é um dos primeiros materiais a transitar da escala de laboratório para a escala industrial, principalmente em função do baixo valor da relação custo da matéria-prima / custo do produto, nas aplicações a que se destina. Assim, é fundamental que se conheça o desempenho do Ti ultrafino obtido por DPS, medido por algumas propriedades diretamente relacionadas com sua aplicação. Estas foram aqui chamadas de Propriedades Tecnológicas e são: a usinabilidade, a corrosão e a torção em parafusos.

##### 4.1.7.1. Usinabilidade

A Figura 4.21 apresenta a comparação da dificuldade de usinagem, medida pelo parâmetro DTGR, do Ti recozido, processado, e da liga Ti-6Al-4V,

aqui chamada de #5. Nesta figura, construída a partir de dados da literatura, é possível observar um índice DTCCR de 3,14 para a liga e 1,70 e 1,90 para as amostras 0X e 4X, respectivamente. Portanto, é esperado que a usinabilidade após o processamento DPS, sofra prejuízo, mesmo que de pequena monta. De qualquer modo, lembrando que a usinabilidade de um material é representada pelo inverso da área do polígono, da Figura 4.21, conclui-se que a usinabilidade do Ti, segundo este parâmetro, mesmo quando processado por quatro passes ECAP é melhor do que a da liga #5.

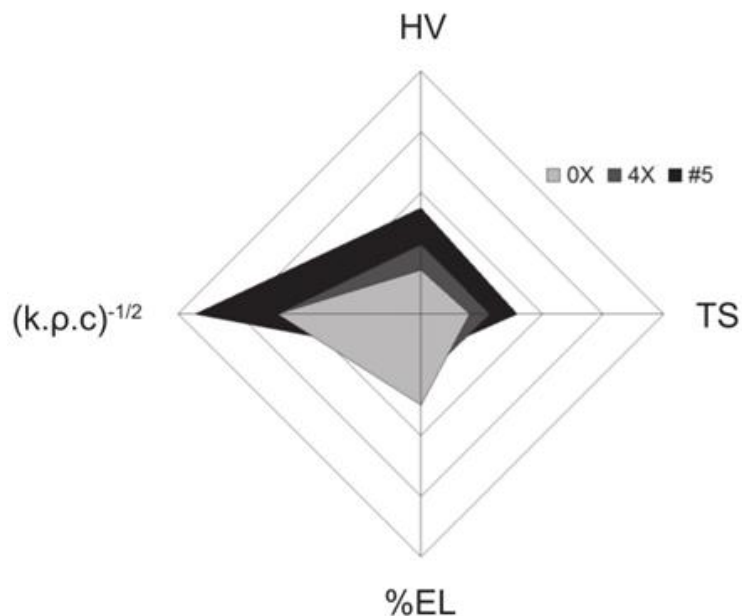


Figura 4.21. Esquema comparativo da usinabilidade das amostras 0X, 4X e #5, em base ao parâmetro DTCCR [92].

Uma típica avaliação experimental da usinabilidade de um material pode ser feita pela medição das forças de corte, da qualidade da superfície (através de medidas de rugosidade) e pela medida do desgaste da ferramenta de corte.

A Figura 4.22 mostra valores das forças de corte medidas sobre as amostras 0X, 4X e #5. Observa-se que a amostra processada por ECAP quase dobrou o valor da força de corte principal ( $F_c$ ), atingindo valores próximos aos medidos na #5. Também, a força de avanço ( $F_f$ ) medida na amostra 4X foi três



vezes maior que os valores medidos na amostra 0X e da mesma ordem que da amostra #5. Finalmente, a componente passiva da força de corte ( $F_p$ ) foi ainda mais afetada pelo processamento DPS: esta é quatro vezes maior que a força medida na amostra 0X e o dobro do valor medido na amostra #5.

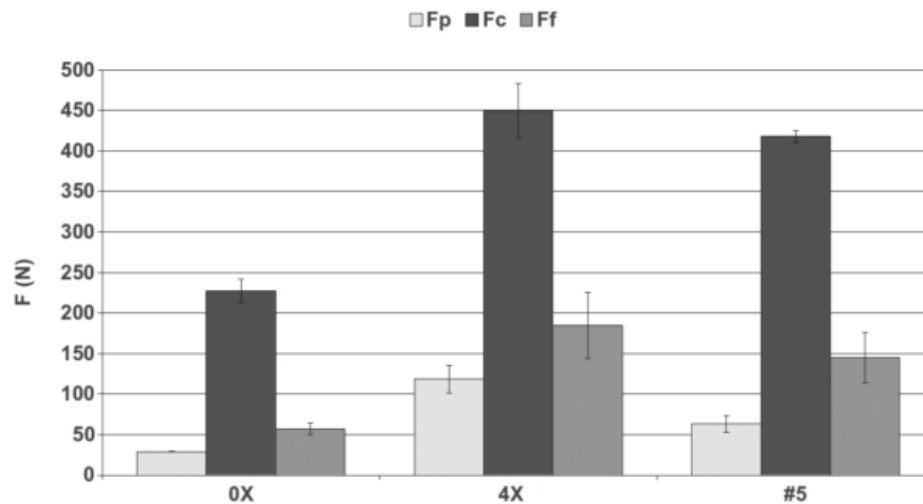


Figura 4.22. Forças de corte para torneamento das amostras 0X, 4X e #5 [92].

Os resultados de rugosidade média ( $R_a$ ), utilizados para avaliar a qualidade da superfície, estão na Figura 4.23. Para o Ti 0X e 4X existe um grande espalhamento nos resultados, com  $R_a$  em torno de  $2 \mu\text{m}$ , enquanto que para liga o espalhamento é bem menor com  $R_a$  próximo de  $1 \mu\text{m}$ . Esta diferença de qualidade de superfície é bastante significativa e corresponde respectivamente aos graus N8 e N9 definidos pela Norma ISO 1302 [118].

A diferença de qualidade superficial pode ser atribuída aos diferentes tipos de cavaco observados em cada material durante o torneamento: o Ti 0X e 4X produziram cavacos razoavelmente dúcteis e contínuos, que podem riscar a nova superfície usinada, causando danos na superfície da amostra, enquanto a liga produziu cavacos descontínuos.

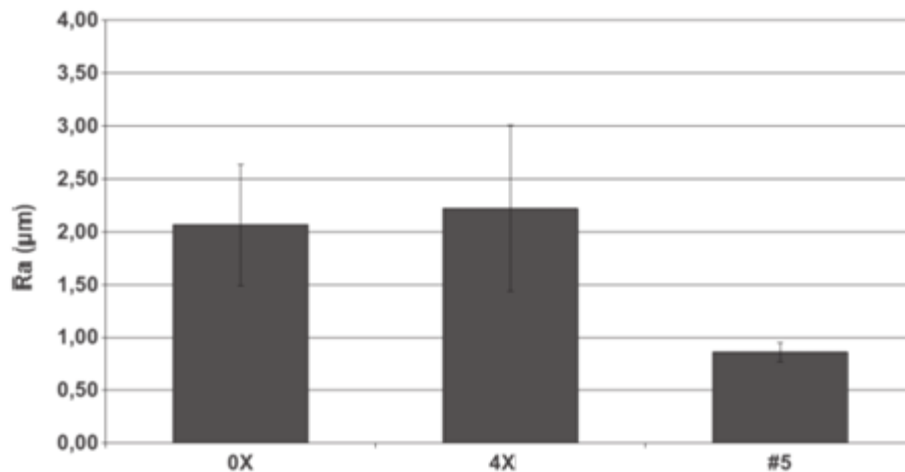


Figura 4.23. Rugosidade média para as amostras 0X, 4X e #5 [92].

Muito da dificuldade de se usinar o Ti se deve à alta reatividade deste metal em médias e altas temperaturas; isto tende a fazer o metal aderir à superfície da ferramenta de corte, podendo ocasionar lascamento e falha prematura desta. Além disso, sua baixa condutividade térmica aumenta a temperatura na interface ferramenta-peça. Por fim, o baixo módulo elástico do Ti causa deflexões relativamente altas na peça de trabalho, o que é prejudicial para a vida da ferramenta. Desgaste rápido do flanco, desgaste de crateras, desgaste de ponta e desgaste de entalhe, ilustrados na Figura 4.24, são comumente encontrados na usinagem do Ti e suas ligas.

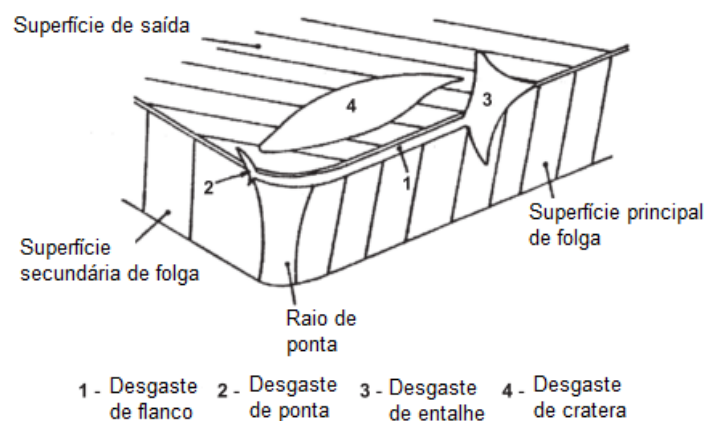


Figura 4.24. Características de desgaste de ferramenta tipicamente encontradas na usinagem do Ti [92].

A Figura 4.25 mostra a superfície de folga da ferramenta, danificada após os testes de usinagem da amostra 4X. Observa-se forte adesão entre o material da peça e da ferramenta, e mesmo a exposição do material de substrato da ferramenta – W e Co nas áreas mais claras. Tipicamente isso mostra que o principal mecanismo de desgaste é a adesão de material da peça seguida de arrancamento de partículas da ferramenta (*attrition*, em inglês). Quando torneado em velocidades relativamente baixas, o material da peça se acumula no lado de corte e fragmentos microscópicos da ferramenta são frequentemente arrancados, levando a grande desgaste da ferramenta. Uma vez que este material é bastante dúctil, resquícios de cavaco de Ti aderido na superfície de folga da ferramenta são frequentemente encontrados, como é possível observar na Figura 4.26. Na ref. [92] observações também foram feitas nas superfícies do folga e de saída da ferramenta utilizada para a usinagem da amostra 0X as quais mostram o mesmo mecanismo típico de desgaste.

Por fim, da análise destas superfícies para a amostra #5 concluiu-se que o mecanismo de desgaste atuante na liga #5 é diferente daquele observado tanto na amostra 0X quanto na amostra 4X. Há adesão do material da peça de trabalho (Ti, Al e V), mas não é observada a exposição do material do substrato da ferramenta. Diferentemente do observado no Ti CP2, na superfície de saída da ferramenta quase não se observa cavaco aderido; uma vez que os cavacos são descontínuos, não se observam riscos sobre a superfície da ferramenta. Estas observações reforçam as considerações anteriores referentes à componente passiva da força de corte e à rugosidade correspondente. Assim, o cavaco contínuo gerado quando se usinou a amostra 4X é responsável por seus valores de  $F_p$  e  $R_a$  serem maiores do que os da amostra #5 [92].

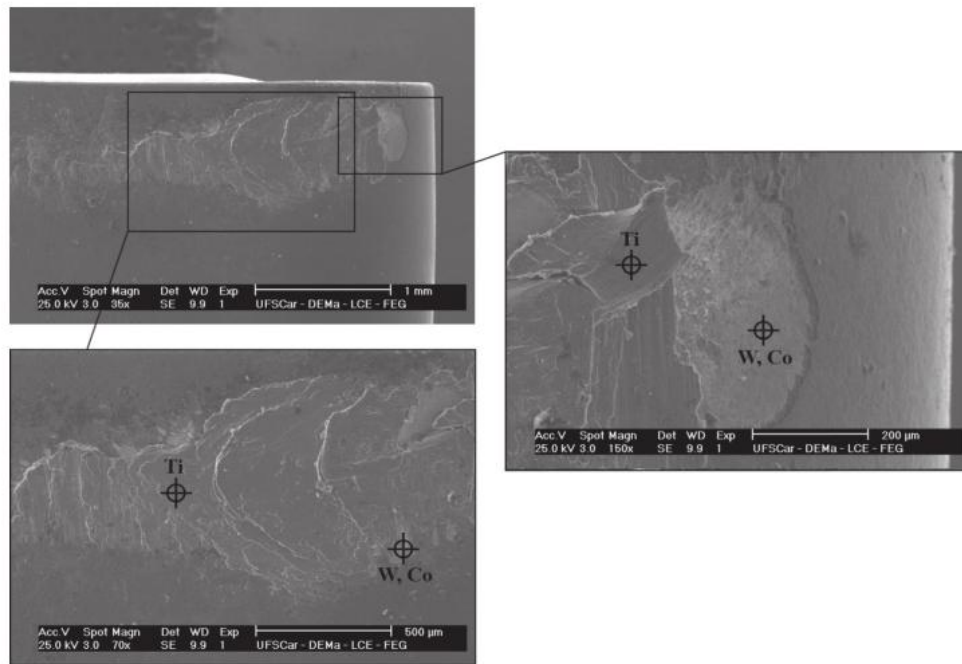


Figura 4.25. Superfície de folga após usinagem da amostra 4X [92].

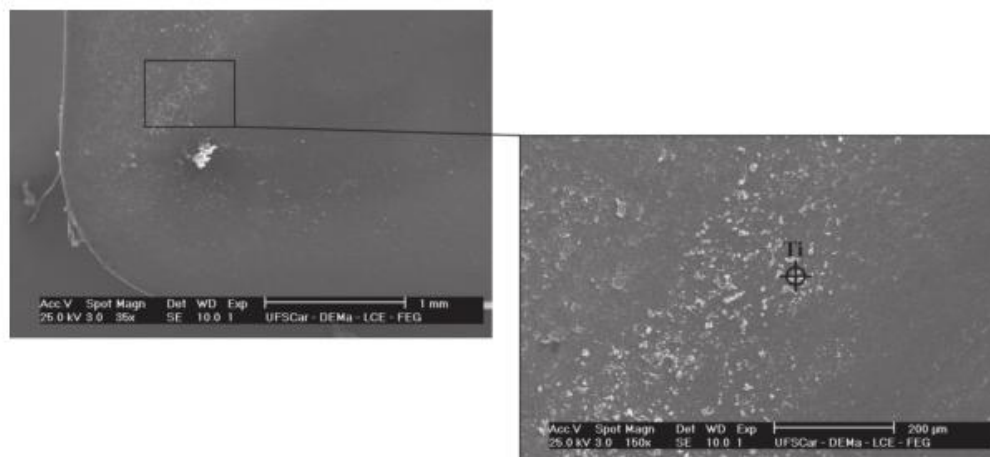


Figura 4.26. Superfície de saída da ferramenta após torneamento da amostra 4X [92].

#### 4.1.7.2. Corrosão

Um requisito imprescindível para que Ti CP2 processado por DPS seja utilizado na fabricação de componentes implantáveis é que sua resistência à corrosão, seja comparável à da liga Ti-6Al-4V ou do Ti CP2 recozido. De

acordo com Rosenbloom e Corbett [98] o material é totalmente aceitável para aplicação em implantes se o potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ) for igual ou superior a 600  $\text{mV}_{\text{ECS}}$ . A Figura 4.27 mostra as curvas de polarização anódica das amostras 0X, 4X e 4X+LTC; em todas observa-se um patamar passivo relativamente amplo, com baixas densidade de corrente da ordem de  $10^{-6} \text{ A/cm}^2$ , e densidade de corrente ainda menor para as amostras processadas. Estas apresentaram taxa de corrosão bastante semelhantes e  $\sim 20\%$  menores que a amostra recozida. Além disso, as curvas de polarização não apresentam picos ativos nem picos de corrente que possam ser relacionados com início e propagação de corrosão localizada. A Tabela 4.5 apresenta dados quantitativos extraídos das curvas de polarização.

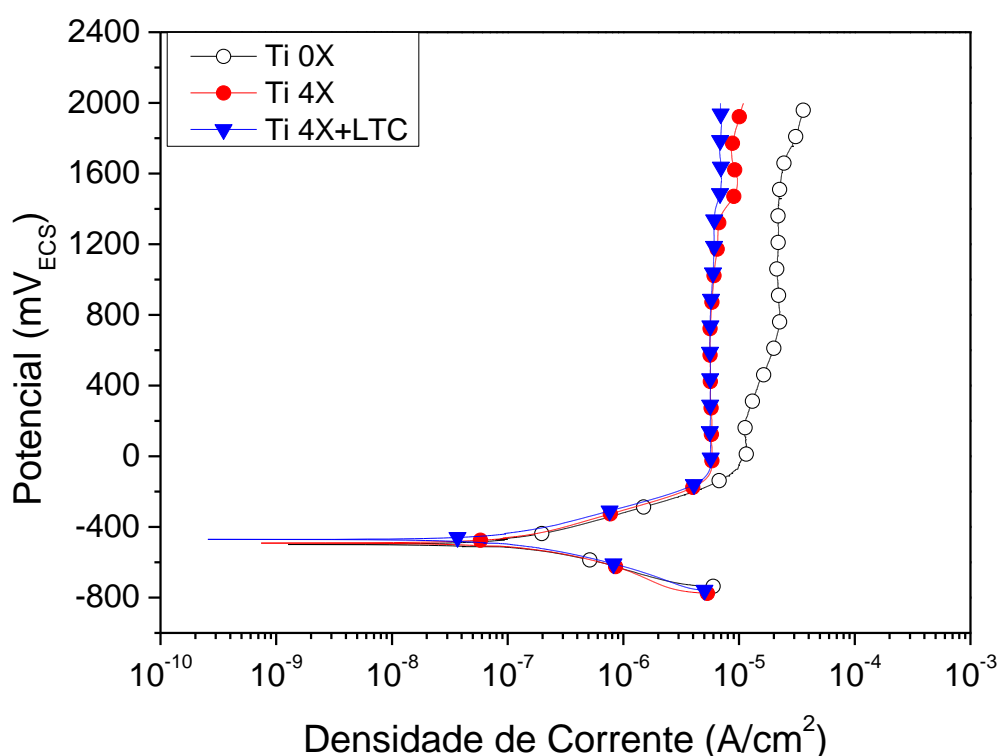


Figura 4.27. Curvas de polarização anódica das amostras 0X, 4X e 4X+LTC realizadas em uma solução de 3,5% de NaCl em temperatura ambiente.

Tabela 4.5. Resultados obtidos das curvas de polarização.

Amostra	$E_{\text{corr}}$ (mV <sub>ECS</sub> )	$I_{\text{corr}}$ (10 <sup>-7</sup> A/cm <sup>2</sup> )	$I_{\text{pass}}^*$ (10 <sup>-6</sup> A/cm <sup>2</sup> )	Taxa de Corrosão (10 <sup>-3</sup> mpy)**
0X	-479,0 ± 56,7	1,88 ± 0,50	20,95 ± 1,28	64,3 ± 17,2
4X	-483,5 ± 12,8	1,45 ± 0,50	5,48 ± 0,39	49,0 ± 17,2
4X+LTC	-477,8 ± 21,8	1,57 ± 0,36	5,60 ± 0,26	53,9 ± 12,3

\*  $I_{\text{pass}}$  tomado em 800 mV<sub>ECS</sub>

\*\* mpy = milésimo de polegada por ano

#### 4.1.7.3. Torção em parafusos

Como já mencionado, o Ti CP2 processado por DPS encontra uma possível aplicação na fabricação de placas e parafusos utilizados em implantes intracorpóreos. Assim, foram fabricados parafusos com o material processado por quatro passes ECAP (4X) e o seu comportamento em torção foi comparado com o do mesmo produto fabricado com o material padrão, isto é, a liga Ti-6Al-4V. Os parafusos foram usinados pela empresa SPINE Implantes LTDA. (Rio Claro-SP), que colaborou com a fabricação dos parafusos, em Ti processado por DPS e doação de parafusos com geometria semelhante fabricados em Ti-6Al-4V. A Figura 4.28 é uma foto dos parafusos que possuem diâmetro externo de 3 mm e comprimento de aproximadamente 25 mm.

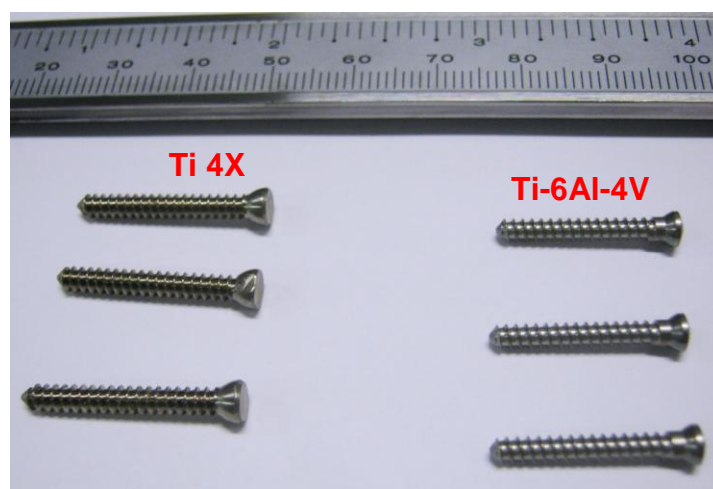


Figura 4.28. Parafusos de Ti 4X à esquerda e da liga Ti-6Al-4V à direita utilizados nos ensaios de torção.

Os resultados obtidos nos ensaios de torção estão na Figura 4.29 e os valores de AR e LT na Tabela 4.6. O valor de AR é o ângulo de rotação correspondente ao ponto onde ocorre a queda do valor de torque e LT é o torque máximo atingido no ensaio. A amostra processada por ECAP e a liga atingiram praticamente os mesmos valores de LT, mas o primeiro material deformou em média  $74^\circ$  enquanto a liga atingiu valores em torno de  $320^\circ$ . As linhas tracejadas da Figura 4.29 marcam os requisitos mínimos estipulados pela norma ASTM F543 [95] para parafusos do Tipo HA e HB com diâmetro externo da rosca de 2,7mm. (LT – linha horizontal, AR – linha vertical). Embora os parafusos ensaiados não possuam exatamente a mesma geometria de rosca estabelecida pela Norma, os valores de referência aqui mostrados são úteis para comparação do desempenho. É importante destacar que apesar de ambos os materiais terem sido submetidos ao mesmo processo de usinagem, o Ti-6Al-4V, por ser o produto comercial, após a usinagem passou por uma etapa subsequente de tratamento superficial.

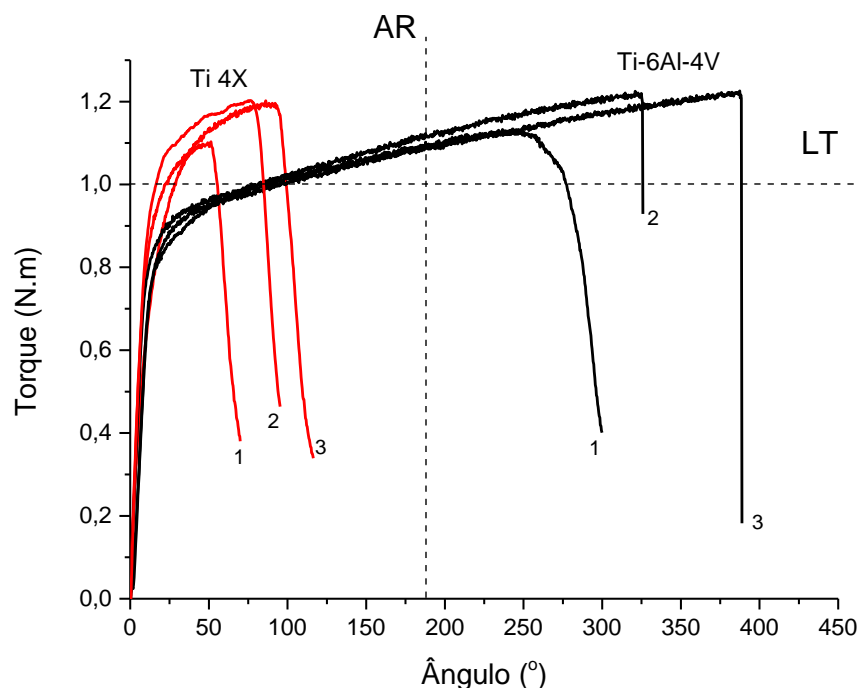


Figura 4.29. Curvas Toque – ângulo de torção, obtidas em ensaio de torção de parafusos construídos com Ti CP2 processados por quatro passes ECAP e com Ti-6Al-4V.

Tabela 4.6. Valores de LT e AR obtidos no ensaio de torção dos parafusos.

<b>Amostra</b>	<b>LT (N.m)</b>	<b>AR (°)</b>
Ti 4X – 1	1,1	52
Ti 4X – 2	1,2	77
Ti 4X – 3	1,2	92
<b>Ti 4X – média</b>	<b>1,2</b>	<b>74</b>
Ti-6Al-4V – 1	1,2	323
Ti-6Al-4V – 1	1,2	387
Ti-6Al-4V – 1	1,2	250
<b>Ti-6Al4V – média</b>	<b>1,2</b>	<b>320</b>



## 5. DISCUSSÃO

### 5.1 Propriedades mecânicas e evolução microestrutural do Ti submetido à DPS

A Figura 5.1 resume os efeitos do processamento DPS sobre a resistência mecânica, dureza e ductilidade. Os dados são apresentados em diferença percentual com relação à amostra 0X e mostram que o aumento da dureza via ECAP é limitado a ~30%, independentemente do número de passes. A laminação realizada em temperatura ambiente e em baixa temperatura aumentou essa diferença para valores próximos de 50-60% com pequena vantagem para o processo realizado em temperatura ambiente.

Quanto à resistência a tração, claramente a sequência ECAP+LTC é mais efetiva do que ECAP+LTA e promove aumentos de até 200% na tensão de escoamento e de até 120% no limite de resistência, mantendo ainda elevados valores de ductilidade.

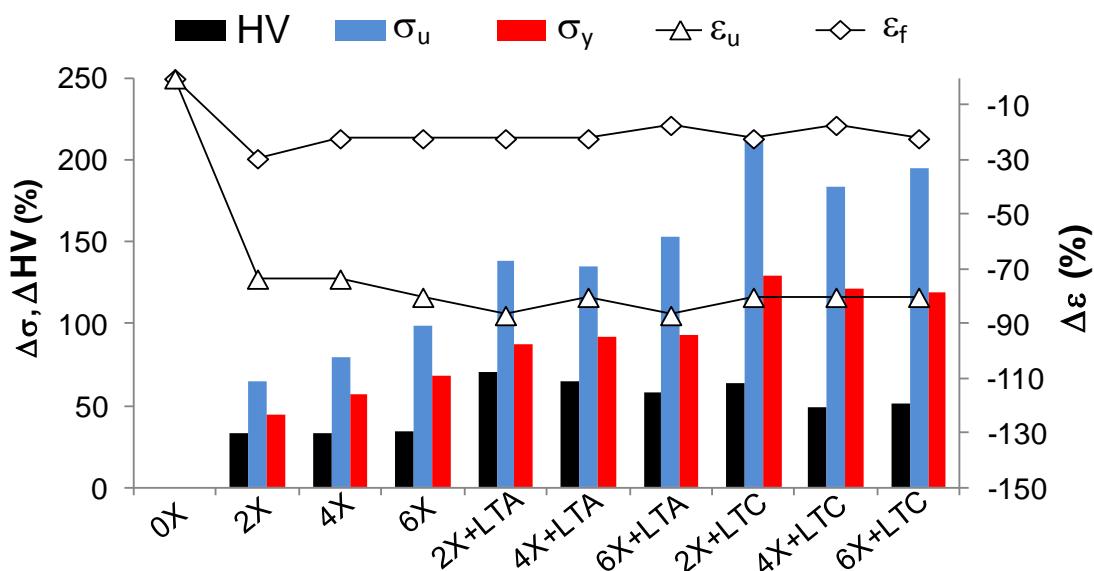


Figura 5.1. Variações da dureza e das propriedades de tração das amostras processadas por DPS. As diferenças percentuais foram tomadas em relação a amostra 0X.

A Tabela 5.1 compara dados de literatura de dureza e propriedades de tração do Ti comercialmente puro processado por ECAP e por ECAP seguido

de processos convencionais de conformação. Embora os dados comparem Ti CP de diferentes graus de pureza, observa-se que, independente da temperatura e do número de passes, a resistência máxima que se obtém com o processamento ECAP atinge um valor de saturação em torno de 700-800 MPa. A melhoria das propriedades de tração resultante do processo ECAP já é bastante expressiva (observar a última linha da tabela com as propriedades do Ti CP2 na condição recozida). Entretanto, a combinação ECAP / extrusão ou laminação convencional pode aumentar ainda mais a resistência, até cerca de 1100 MPa, portanto acima dos requisitos exigidos para a liga Ti-6Al-4V na Norma ASTM F136 [119].

Tabela 5.1. Comparação de resultados obtidos com Ti processado por DPS.

Investigações anteriores	Condições de processamento			Propriedades de tração e microdureza			
	$\phi$	T (°C)	Nº de passes	HV (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$\epsilon_f$ (%)
Stolyarov et al.[62]	90°	450-500	7p	2350	520	540	16
Stolyarov et al. [63]	90°	400-450	8p	2720	640	710	14
Stolyarov et al. [64]	90°	450-450	8p+ext.	3350	970	1050	8
Jia et al. [107]	90°	450	8p+LTA	--	800	1000	10
Stolyarov et al. [3]	90°	450-450	8p+LTA	3000	1020	1050	6
Ko et al. [65]	90°	350	4-8p	--	655	680	12
Zhao et al. [4]	120°	T.A.	1p	2430	680	780	14
Fan et al. [5]	90°	400	8p+LTA	--	--	1150	--
			8p+LTC	--	--	1218	--
Kang & King [66]	90°	450	5p	--	708	791	19
Zhao et al. [67]	135°	T.A.	8p	2640	710	790	19
Mendes et al. [101]	120°	300	4p+LTA	--	796	896	21
Zhang et al. [68]	135°	T.A.	1-2p	2500	--	750	6
Presente trabalho							
ECAP	120°	300	4p	2440	615	790	32
ECAP+LTA			6p+LTA	2840	785	910	34
ECAP+LTC			2p+LTC	2740	970	1080	32

0X	--	--	--	1800	310	470	41
----	----	----	----	------	-----	-----	----

---

Técnicas de deformação criogênica têm sido aplicadas a Al [120], Cu [121] e Ti [122], sempre com o objetivo de refinar a microestrutura e melhorar as propriedades de tração. A esse respeito, neste trabalho foi observada excelente combinação de resistência e ductilidade para a rota de processamento composta por apenas dois passes ECAP seguido de laminação em baixa temperatura, obtendo-se assim  $\sigma_u > 1000$  MPa, e apenas uma pequena perda de ductilidade. É evidente que resultados semelhantes foram encontrados em investigações anteriores, no entanto foi necessária a aplicação de um número muito maior de passes ECAP. Como o ECAP ainda é um processo descontínuo, quanto menor o número de passes maior sua praticidade. A Tabela 5.1 também mostra que a temperatura de processamento utilizada neste trabalho é menor que a utilizada em outros trabalhos, com exceção de dois casos em que o processo ECAP foi realizado em temperatura ambiente.

A evolução atípica da microdureza das amostras laminadas em relação à intensidade da deformação ECAP precedente pode ser explicada lembrando que a deformação por laminação associada a um aquecimento adiabático pode ativar a recuperação dinâmica das discordâncias, portanto causar um amaciamento de intensidade proporcional ao nível de deformação prévio. Por outro lado, em função do aumento do número de passes ECAP, os grãos tendem a adquirir forma equiaxial e a fração de contornos de alto ângulo aumenta; estas características levam a um aumento de resistência enquanto a microdureza é pouco afetada.

Em resumo, uma explicação definitiva para as diferenças de ductilidade entre as amostras laminadas em T.A. e a  $-100^\circ\text{C}$  e a evolução atípica da microdureza nas amostras laminadas após ECAP necessitaria de mais dados experimentais referentes a características estruturais; por exemplo, medidas de textura e observações mais completas da microestrutura refinada. Entretanto, com relação à resistência mecânica uma explicação razoável pode ser

encontrada nas diferenças de tamanho de grão das amostras 4X+LTA e 4X+LTC: 200 e 80 nm respectivamente.

Quanto ao mecanismo de deformação atuante durante a laminação subzero deve ser considerado que no presente trabalho este processo foi aplicado em uma microestrutura já severamente deformada, portanto, é esperado que a deformação não se dê predominantemente por maclação como já observado anteriormente [123, 124], mas sim que seja majoritariamente assistida pelo escorregamento de discordâncias.

Essa questão da presença ou ausência de maclas durante a deformação do Ti foi extensivamente estudada por Zherebtzov e colaboradores [125], que investigaram a evolução da microestrutura e das propriedades mecânicas do Ti laminado com  $\varepsilon_{eq}$  de 0,16, 0,36 e 0,92 em T.A. e a  $-196^{\circ}\text{C}$ . Neste trabalho foi concluído que a maclação desempenha um papel fundamental apenas no primeiro estágio da evolução da microestrutura, como é mostrado na micrografia da Figura 5.2; região útil, próxima à região da fratura, de um corpo-de-prova da amostra 0X ensaiada em tração a  $-196^{\circ}\text{C}$ , onde observa-se grande densidade de maclas.

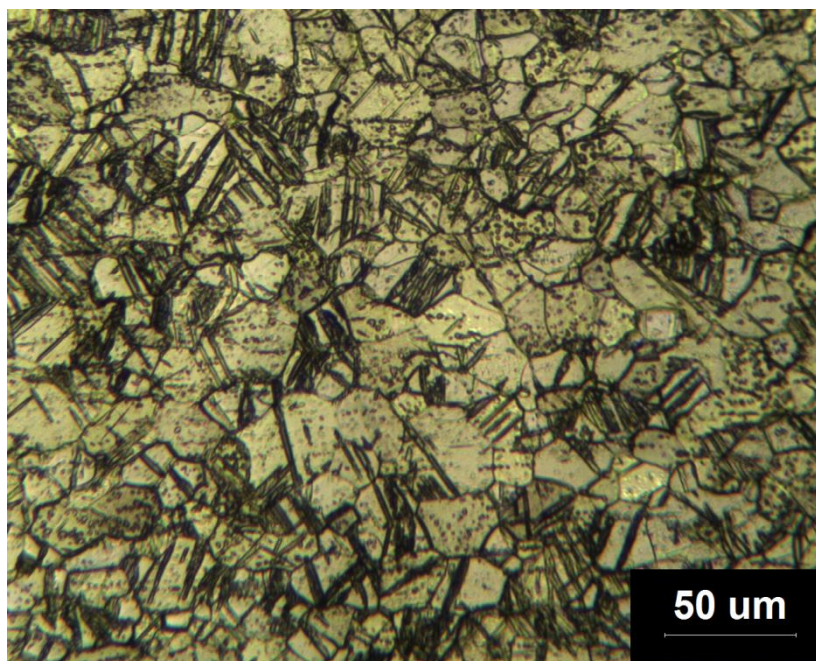


Figura 5.2. Microestrutura da região útil do corpo de prova, próxima da região da fratura, da amostra 0X ensaiada a  $-196^{\circ}\text{C}$ , evidenciando a presença de maclas.

Entretanto, assim que é formada uma subestrutura de grãos e subgrãos refinados menores que o tamanho das maclas iniciais, a maclação e a interação entre esses defeitos não pode ser considerada como o principal mecanismo de endurecimento e refino microestrutural. Isto se justifica uma vez que a diminuição do tamanho de grão faz com que a tensão crítica de cisalhamento resolvida (CRSS) aumente mais rapidamente para a maclação do que para o escorregamento de discordâncias. De acordo com os autores da ref. [125] o tamanho de grão mínimo para que a maclação seja operante em T.A. é em torno de  $0,8\ \mu\text{m}$ , valor que diminui para  $0,6\ \mu\text{m}$  para temperaturas de processamento criogênicas. Ainda neste tema, foi evidenciado experimentalmente que, da mudança de inclinação em um gráfico de Hall-Petch, pode-se inferir o mecanismo de deformação dominante. Assim, em,  $\sigma = \sigma_0 + k_d d^{1/2}$ , a inclinação  $k_t$  para a maclação é tipicamente maior do que a inclinação  $k_s$  para o escorregamento [125]. A Figura 5.3 (a) mostra as curvas de Hall-Petch apresentadas na referência [125] juntamente com dados obtidos

no presente trabalho, e a Figura 5.3 (b) mostra uma esquematização da influência do tamanho de grão e da temperatura no mecanismo de deformação.

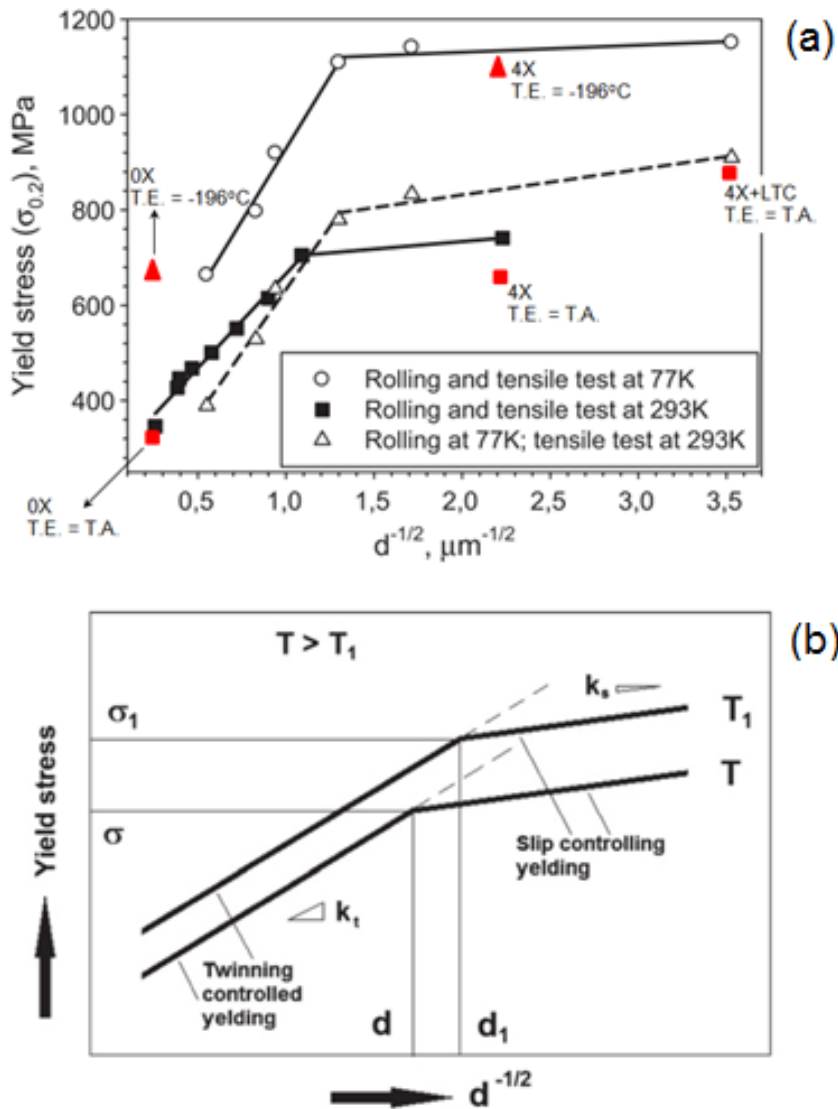


Figura 5.3. Em (a) curva de Hall-Petch mostrando o efeito da temperatura no modo de deformação atuante [125]. Os pontos em vermelho se referem aos dados obtidos no presente trabalho. Foi utilizada a abreviação T.E. para temperatura de ensaio. Em (b) esquematização do efeito do refino microestrutural no aumento da tensão de escoamento.

O estudo acima apresentado [125] concorda com os resultados deste trabalho, tanto na correlação tensão de escoamento *versus* tamanho de grão como na identificação dos mecanismos de deformação. A ausência de maclas nas amostras 4X e 4X+LTC foi evidenciada nas observações microestruturais, Figura 4.18 e Figura 4.20. Ainda o efeito da temperatura de deformação na tensão de escoamento, expresso pela Figura 5.3 (b) também se confirma no presente trabalho; por exemplo, a amostra 4X que foi processada a 300°C, para mesmo tamanho de grão apresentou menor valor de tensão de escoamento que o encontrado na referência [125].

Dessa forma, é possível afirmar que para as rotas de processamento aplicadas ao Ti no presente trabalho a deformação assistida por maclas provavelmente teve sua atuação limitada aos primeiros passes ECAP e, ainda assim, de maneira competitiva com o escorregamento de discordâncias, uma vez que a deformação foi realizada a 300°C. Com o prosseguimento dos passes e mesmo na laminação criogênica posterior ao ECAP, a maclação foi suprimida e o principal mecanismo de deformação atuante foi o escorregamento de discordâncias.

Buscando melhor compreensão das condições do endurecimento por deformação foram realizados ensaios de tração em diferentes temperaturas nas amostras 0X e 4X, de modo a assim reproduzir condições semelhantes às do processamento. Estas curvas, juntamente com os resultados de tração das amostras processadas por DPS, formam um quadro geral do endurecimento por deformação para diferentes níveis e temperaturas de deformação.

As Figura 5.4 e Figura 5.5 mostram a região de deformação plástica uniforme das curvas tensão-deformação verdadeiras, onde o efeito de endurecimento por deformação pode ser quantificado em termos do modelo de Hollomon. Para melhor visualização desse efeito, o eixo das tensões mostra o valor de  $(\sigma - \sigma_0)$ , onde  $\sigma_0$  é o limite de proporcionalidade obtido a partir das curvas da Figura 4.3. A escolha desse limite como ponto de início para a avaliação do comportamento plástico se justifica uma vez que as amostras processadas possuem alongamento uniforme bastante limitado, assim, se fosse escolhida a tensão de escoamento ( $\sigma_y$ ) como referência, a análise via

curvas de K-M ficaria prejudicada pela quantidade limitada de pontos disponíveis para o cálculo de  $\theta$ ; como ponto final dessa análise tomou-se a tensão máxima atingida durante o ensaio. Observando o comportamento da amostra 0X é evidente que a redução da temperatura eleva significativamente a capacidade de endurecimento por deformação do Ti recozido; tem-se  $(\sigma_u - \sigma_0) \sim 600$  MPa e alongamento uniforme considerável,  $\sim 30\%$ , para o ensaio realizado a  $-196^\circ\text{C}$ . Por outro lado, a amostra 4X exibe pouco endurecimento em todas as temperaturas de ensaio; o alongamento uniforme sempre está abaixo de 3%, e para a amostra ensaiada em T.A.,  $(\sigma_u - \sigma_0)$  máximo foi igual a 250 MPa. Deve-se notar que foram usadas escalas diferentes nos gráficos das Figura 5.4 e Figura 5.5 em função das grandes diferenças de endurecimento por deformação do Ti 0X e do Ti 4X.

Os parâmetros  $k$  e  $n$  da expressão de Hollomon ( $\sigma = k\varepsilon^n$ ) foram determinados nos intervalos de deformação plástica uniforme mostrados nas Figura 5.4 e Figura 5.5 e estão apresentados na Tabela 4.2. O valor do expoente  $n$  pode ser associado diretamente com a capacidade de deformação uniforme do material e, no caso de ajuste ideal dos dados experimentais ao modelo, é igual à deformação no ponto de força máxima. Em todos os casos analisados essa correlação se confirmou e os valores de  $n$  calculados podem ser relacionados diretamente com deformação plástica no limite de resistência à tração. Os valores de  $n$  das amostras 4X (0,02 - 0,03) muito menores que os das amostras 0X (0,13 - 0,25) evidenciam a menor capacidade de endurecimento por deformação das primeiras, típica dos materiais severamente deformados. O efeito da temperatura de ensaio aparece de forma muito evidente na amostra 0X ensaiada em baixa temperatura ( $n = 0,25$ ) indicando alta capacidade de deformação uniforme, provavelmente favorecida pela ativação do mecanismo de deformação por maclagem, conforme já indicado pela observação da microestrutura do corpo de prova fraturado. Os valores do parâmetro de resistência  $k$  estão relacionados com o nível de tensão necessário para promover determinada quantidade de deformação e, como esperado, são maiores para as amostras previamente deformadas, com



exceção da amostra 0X ensaiada a  $-196^{\circ}\text{C}$ , cuja extraordinária capacidade de encruamento se reflete também no valor de  $k$ .

Note-se que a precedente análise do comportamento de endurecimento por deformação é feita sobre um conjunto de ensaios realizados com a mesma taxa de deformação inicial, igual a  $10^{-3}\text{s}^{-1}$ . O efeito de velocidade com que impõe o carregamento em tração foi avaliado com os ensaios apresentados na Figura 4.4 e quantificado em termos do expoente  $m$ , definido na expressão 4.3; os valores obtidos estão apresentados na Tabela 4.2. A sensibilidade da tensão de fluxo plástico à taxa de deformação, representada por  $m$ , é uma medida da efetividade dos mecanismos de recuperação sob determinadas condições de deformação (temperatura e nível de deformação). Para a maioria dos metais e ligas metálicas essa sensibilidade é baixa em temperatura ambiente e tende a aumentar com a temperatura. No caso presente essa tendência foi confirmada pelo menores valores de  $m$  obtidos nas temperaturas mais baixas. Comparando as amostras 0X com 4X, estas são mais sensíveis devido ao pequeno tamanho de grão e à alta densidade de defeitos acumulados durante o processamento, que favorecem os mecanismos de recuperação dinâmica, conforme se discute a seguir na análise das curvas K-M.

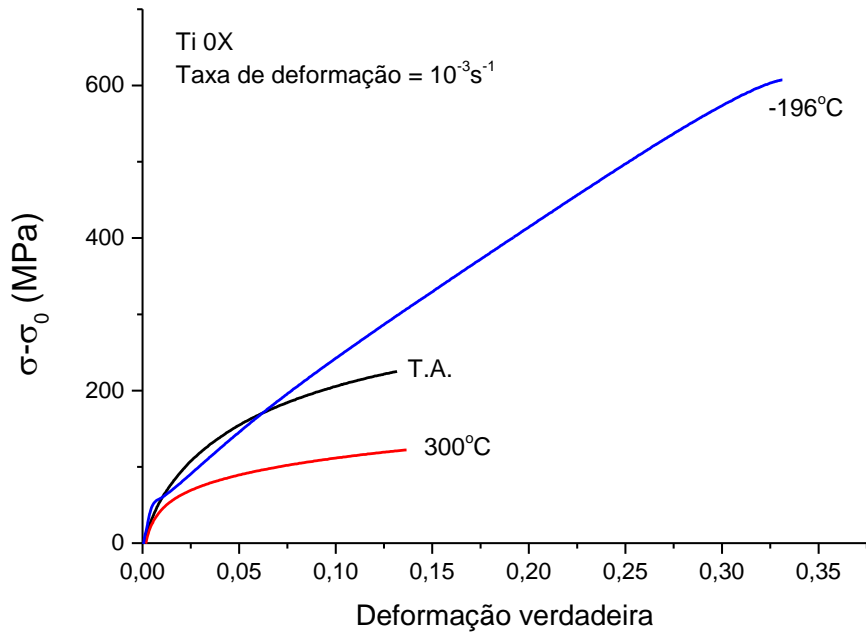


Figura 5.4. Parte plástica da curva tensão-deformação da amostra 0X, ensaiada em três diferentes temperaturas:  $-196^\circ\text{C}$ , T.A. e  $300^\circ\text{C}$ .



Figura 5.5. Parte plástica da curva tensão-deformação da amostra 4X, ensaiada em três diferentes temperaturas:  $-196^\circ\text{C}$ , T.A. e  $300^\circ\text{C}$ .

Nas Figura 5.6 e Figura 5.7 o endurecimento por deformação é expresso por curvas de Kocks-Mecking construídas a partir das curvas das Figura 5.4 e Figura 5.5. A Tabela 5.2 reúne os dados quantitativos obtidos dos gráficos e o procedimento para sua obtenção foi explicado na Figura 2.2. Novamente, deve-se notar a diferença de escalas empregadas nas duas figuras.

Nas amostras previamente deformadas por ECAP, a taxa inicial de endurecimento ( $\theta_0$ ) é alta e diminui rapidamente com o aumento da tensão. Tal comportamento pode ser entendido assumindo que com a diminuição do tamanho de grão as discordâncias são mais facilmente absorvidas pelos contornos, o que promove taxas de recuperação dinâmica muito elevadas, expressas por altos valores de  $-d\theta/d\sigma$ , ver Tabela 5.2. Notar que a amostra 4X exibe valores de  $-d\theta/d\sigma$  muito mais altos que a amostra 0X e que em ambas, a baixa temperatura de ensaio reduz bastante a taxa de recuperação dinâmica.

No material recozido os valores de  $\theta_0$  são inferiores aos do Ti 4X e o efeito da temperatura de ensaio sobre a taxa de recuperação dinâmica é muito mais acentuado que o observado na amostra deformada. Com a diminuição da temperatura de ensaio é retardada a diminuição de  $\theta_0$ . A reduzida taxa de recuperação dinâmica no ensaio a  $-196^\circ\text{C}$  da amostra 0X justifica o elevado endurecimento por deformação que esta condição apresenta.

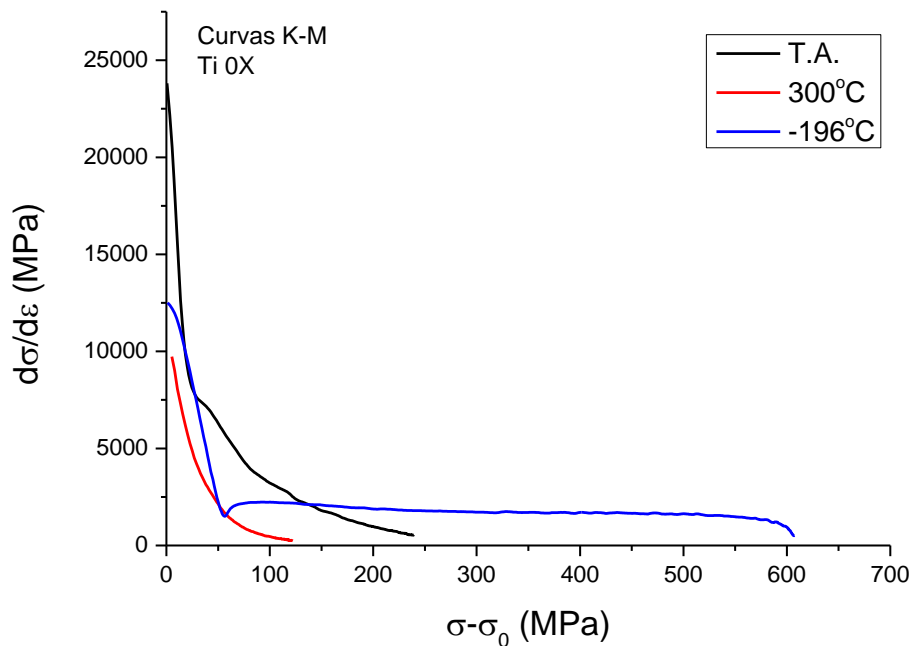


Figura 5.6. Curvas K-M para amostra 0X ensaiada em diferentes temperaturas

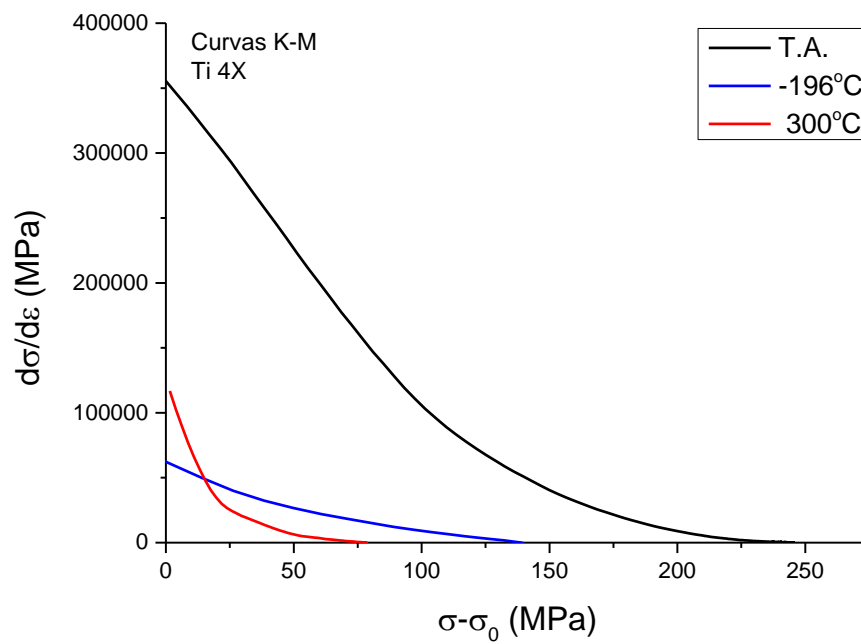


Figura 5.7. Curvas K-M para amostra 4X ensaiada em diferentes temperaturas.

Tabela 5.2. Parâmetros das curvas K-M

	Temperatura de ensaio (°C)	$\theta_0$ (MPa)	$-d\theta/d\sigma$ (MPa)
0X	-196	2000	1,1
	Ambiente	6000	28
	300	5000	31
4X	-196	75000	410
	Ambiente	50000	432
	300	30000	762

Uma estratégia tradicional para melhoria das propriedades de fadiga é baseada na seguinte correlação: “quanto maior a resistência mecânica sob carregamento estático maior o limite de fadiga”. É bem conhecido que esta não é uma “lei” geral e sua eficácia irá depender do material, do processo de refino do tamanho de grão e do tipo de carregamento. Enquanto o comportamento mecânico sob forças estáticas é consideravelmente melhorado com o refino da microestrutura via DPS, para muitas ligas leves a fadiga de alto ciclo, particularmente o limite de fadiga, não apresenta melhorias na mesma proporção [126]. Tipicamente a relação entre o limite de resistência a tração e o limite de fadiga para materiais com grãos grosseiros é maior que  $0,5 \sigma_u$ , já para os materiais com grãos ultrafinos esta relação geralmente é próxima de 0,5.

Sabe-se que ensaios de fadiga realizados com controle de tensão expressam a resistência à iniciação da trinca. Nesta condição o comportamento sob tensões cíclicas depende primariamente da resistência mecânica. Por conseguinte, este comportamento se beneficia do aumento de resistência mecânica trazido por qualquer processo, DPS no presente caso. Ainda seguindo a correlação fadiga – resistência estática, os resultados aqui obtidos mostram que a amostra laminada em temperaturas criogênicas exibe o maior limite de fadiga. Além disso, a relação  $\sigma_f/\sigma_u$  encontra-se no intervalo 0,4 - 0,43, confirmando assim o papel da resistência mecânica no comportamento cíclico. A Figura 5.8 reproduz um mapa retirado da referência [126], que relaciona o

limite de fadiga e o limite de resistência à tração para várias ligas leves. No gráfico foram incluídos para comparação os resultados das amostras 4X e 4X+LTC. Os números entre colchetes se referem aos dados da literatura que o autor da ref. [126] utilizou para construir a curva.

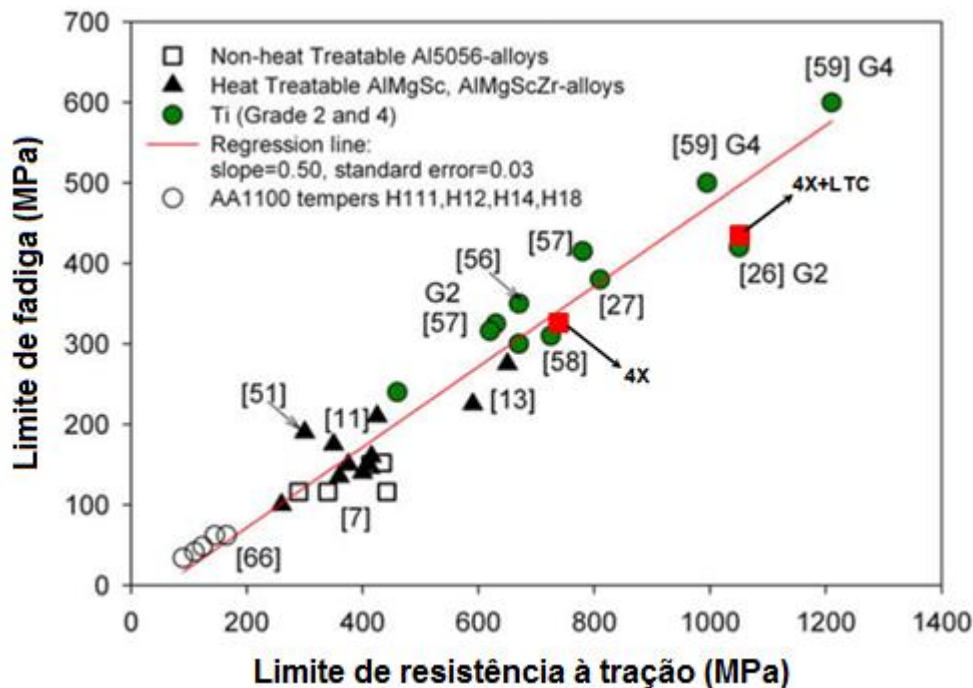


Figura 5.8. Proporcionalidade entre o limite de resistência e o limite de fadiga para ligas leves apresentado na ref. [126]. Os pontos vermelhos são dados do presente trabalho, incluídos para comparação.

A observação das superfícies de fratura das amostras 4X e 4X+LTC ensaiadas em fadiga e apresentadas na Figura 4.11, mostram três diferenças importantes:

- (i) Diferente proporção entre a região de propagação da trinca em relação à área total da superfície de fratura: em torno de 0,5 para a amostra 4X e aproximadamente 0,7 ou mais para a amostra 4X+LTC;
- (ii) o diâmetro dos alvéolos é muito menor na amostra 4X+LTC do que na 4X;

(iii) há menor espaçamento entre estrias de fadiga ( $S_s$ ) para a amostra 4X: 0,6  $\mu\text{m}$  contra 0,9  $\mu\text{m}$  para a amostra 4X+LTC.

Com relação à primeira observação é significativo que a região de fratura rápida seja muito menor na amostra laminada a  $-100^\circ\text{C}$ , consequência de sua maior resistência, portanto de sua capacidade de sustentar sobrecargas cíclicas. Como mostrado na Figura 4.11 as regiões de fratura rápida apresentam superfície tipicamente dúctil, com alvéolos de diâmetros menores e menos profundos na amostra 4X+LTC como consequência de seu menor tamanho de grão. Estas observações experimentais confirmam a relação Hall-Petch na previsão tanto da resistência mecânica como no comportamento em fadiga de alto ciclo, como reportado na literatura por alguns autores [127]. No que diz respeito ao espaçamento entre as estrias de fadiga ( $S_s$ ), que é uma medida do comprimento do avanço da trinca em cada ciclo, deve ser lembrado que as superfícies de fratura aqui apresentadas são de amostras submetidas a diferentes níveis de tensão. É portanto razoável afirmar que maiores valores de tensões resultarão em maiores comprimentos do avanço da trinca em cada ciclo:

$$4X: \sigma = 350 \text{ MPa e } S_s = 0,6 \mu\text{m};$$

$$4X+LTC: \sigma = 640 \text{ MPa e } S_s = 0,9 \mu\text{m}$$

- com os presentes resultados não foi possível verificar relação entre  $S_s$ , tamanho de grão, resistência mecânica ou ductilidade das amostras.

Mesmo não estando dentro do escopo deste trabalho é importante destacar uma questão que a literatura frequentemente reporta como problemática para os materiais processados por DPS: o comportamento em fadiga de baixo ciclo [9, 126 - 128]. Independente da técnica de DPS utilizada, materiais assim processados sempre apresentam comportamento deficiente sob cargas cíclicas. Isto é geralmente atribuído a ductilidade limitada e a alta sensibilidade ao entalhe exibida por esses materiais.

O efeito da DPS na resistência ao impacto Charpy é análogo ao exercido sobre o comportamento em fadiga. As superfícies de fratura das amostras ensaiadas, apresentadas na Figura 4.12, são tipicamente dúcteis e com o diâmetro dos alvéolos diminuindo com o aumento da deformação equivalente. Em todos os casos, entretanto, os alvéolos são maiores que o tamanho de grão e sua dimensão é inversamente proporcional à energia absorvida na fratura. Além disso, estes resultados estão coerentes com os parâmetros geométricos medidos nas amostras fraturadas: tamanho de *shear lip* e expansão lateral; quanto maiores estes parâmetros maior a capacidade de absorção de energia. O melhor resultado dos testes Charpy foi novamente observado na amostra 4X+LTC. A Figura 5.9 resume todas as informações obtidas desses ensaios: energia absorvida, tamanho de grão, tamanho de *shear lip*, tamanho de alvéolo e expansão lateral.

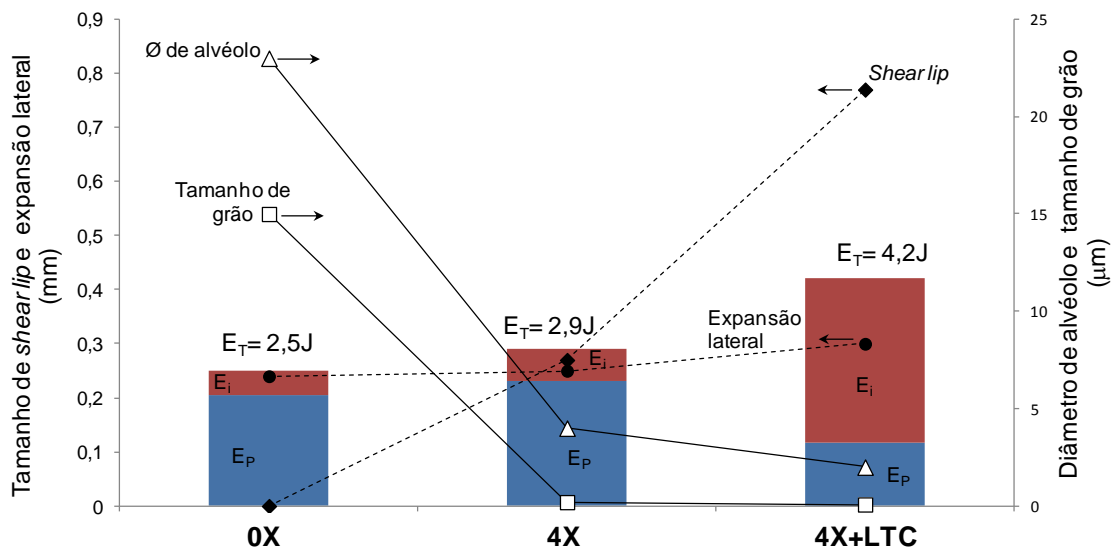


Figura 5.9. Diâmetro de alvéolos, tamanho de grão, tamanho de shear lip, expansão lateral e energia absorvida no ensaio Charpy para as amostras 0X, 4X e 4X+LTC. Em vermelho a fração de energia gasta na iniciação em azul na propagação da trinca.

Das curvas força-tempo resultantes do ensaio de impacto instrumentado, ver Figura 4.14, é possível observar que:



(i) Os valores de  $E_T$ ,  $E_i$ ,  $E_P$ , e os parâmetros geométricos das amostras 0X e 4X são bastante parecidos, apesar de acentuada diferença de tamanho de grão;

(ii) para estas mesmas amostras (0X e 4X) o formato da curva força-tempo indica que o estágio de propagação da trinca consumiu a maior parte da energia;

(iii) a amostra 4X+LTC inverte esta tendência, e a iniciação da trinca foi responsável pela maior proporção de consumo de energia, o que está de acordo com os altos valores de resistência mecânica observados;

(iv) embora a  $F_{MAX}$  da amostra 4X+LTC tenha sido apenas estimada, os resultados de energia absorvida e dos parâmetros geométricos garantem que esta estimativa é coerente.

Os resultados aqui obtidos não podem ser comparados quantitativamente com dados disponíveis na literatura devido à falta de uniformidade dos corpos de prova Charpy utilizados pelos diferentes pesquisadores. No entanto, de modo geral a literatura reporta [88] um considerável ganho na resistência ao impacto Charpy do Ti processado por DPS em relação ao material com grãos grosseiros.

## 5.2 Energia armazenada na deformação, estabilidade térmica e processos de amaciamento do Ti CP2 processado por DPS

Dos resultados das medidas de DSC foi possível avaliar a questão da energia armazenada na forma de defeitos cristalinos e a relação desta com as propriedades mecânicas e a estabilidade térmica. Do estudo fica claro que o aumento da deformação imposta pelo processamento DPS resulta em um aumento da energia armazenada, e que a laminação criogênica levou a um aumento significativo dessa energia com relação à amostra apenas submetida à ECAP. Além disso, pode-se notar que o aumento do valor de microdureza Vickers apresenta a mesma tendência da energia armazenada, medida por DSC. Como mencionado, a microdureza das amostras submetidas a ECAP

apresenta um rápido aumento nos primeiros passes, e atinge a saturação após o quarto passe.

Um artigo recente por Hajizadeh e outros [129] mostra que o valor de energia armazenada para Ti CP processado por ECAP em condições semelhantes às presentes exibe saturação em torno de 59 J/mol, valor próximo ao obtido no presente trabalho para a amostra 4X (62 J/mol). Ambos os valores são significativamente maiores que os 34,4 J/mol reportados por J. Gubicza e outros [130] para o Ti CP2 processado por ECAP com níveis de deformação equivalente semelhantes aos aqui praticados. Esta diferença pode ser atribuída à menor temperatura de processamento ECAP utilizada na referência [129], (250°C) e no presente trabalho (300°C) em comparação com os 450°C utilizados por Gubicza [130]. A Figura 5.10 resume esta discussão e faz uma comparação dos resultados obtidos no presente trabalho, ver Tabela 5.3, com os da literatura.

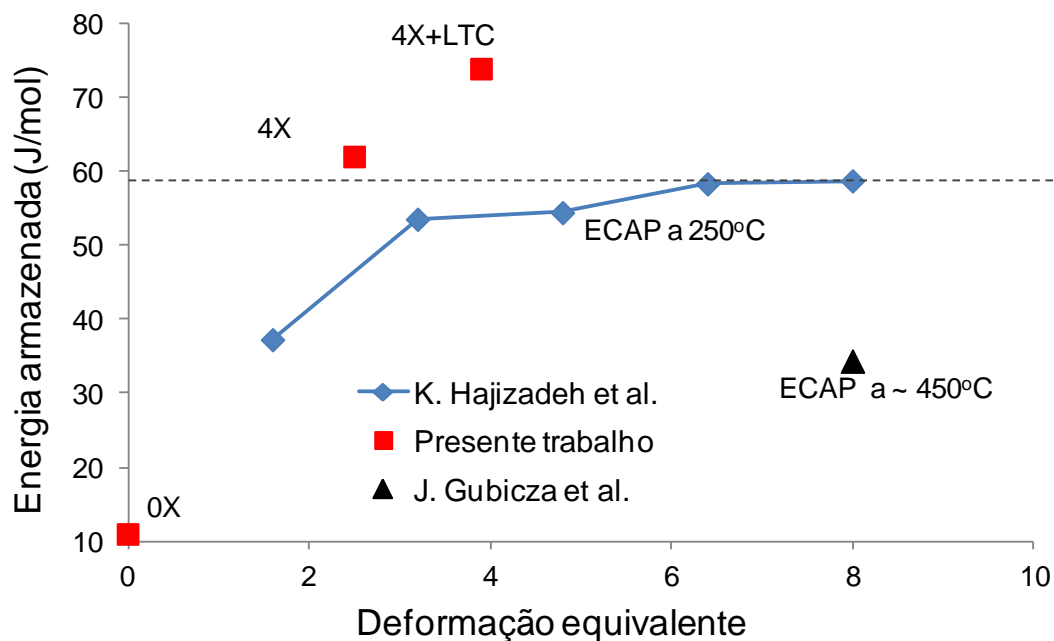


Figura 5.10. Comparação de resultados de energia armazenada na deformação em função da deformação equivalente.

A cinética de recristalização das amostras 4X e 4X+LTC, via curvas de fração recristalizada em função da temperatura, é apresentada na Figura 5.11;

a temperatura de recristalização foi considerada aquela em que a fração recristalizada é igual a 0,5. A energia de ativação aparente para recristalização pelo Método de isoconversão de Kissinger [112], e é obtida através da inclinação da curva resultante do gráfico de  $\ln(\beta/T_p^2)$  em função de  $(1/T_p)$ , onde  $\beta$  é a taxa de aquecimento; Figura 5.12. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 5.3.

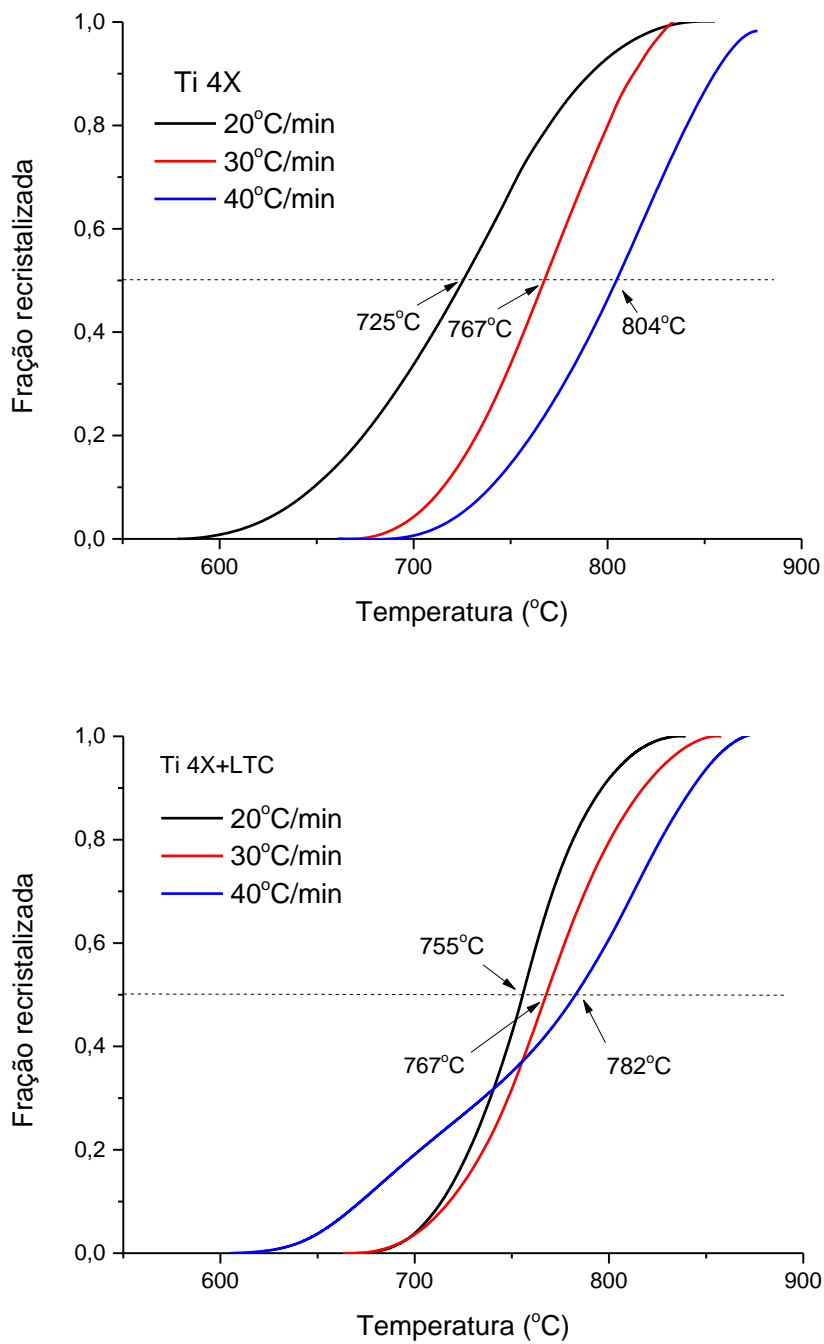


Figura 5.11. Fração recristalizada para três diferentes taxas de aquecimento do Ti 4X e 4X+LTC.

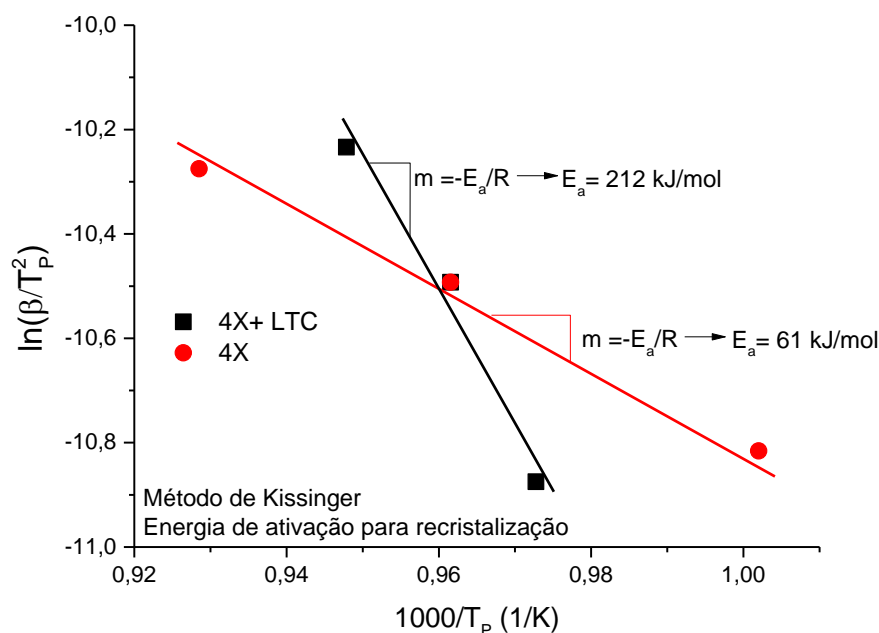


Figura 5.12. Cálculo da energia de ativação aparente para recristalização pelo método de isoconversão de Kissinger. Notar que os pontos intermediários (abscissa ~0,96) estão sobrepostos.

Tabela 5.3. Energia armazenada por deformação, temperatura de recristalização e energia de ativação aparente da recristalização.

	0X	4X	4X+LTC
Energia armazenada total, J/mol	11,9	62,1	74,0
(J/g)	(0,28)	(1,45)	(1,73)
Temperatura de recristalização (°C)			
40°C/min	--	725	755
30°C/min	--	767	767
20°C/min	--	804	782
Energia de ativação aparente (kJ/mol)	--	61	212

A Tabela 5.3 indica que as amostras com maior energia armazenada são mais estáveis, ou seja, apresentam temperatura e energia de ativação para recristalização maiores. Esta observação contraria o senso comum de que o aumento da deformação imposta no trabalho a frio convencional diminui a temperatura de recristalização pois o potencial termodinâmico para o processo

é maior. Esta anomalia também foi observada por Valiev em estudos de Fe e Ti deformados por HPT e posteriormente recozidos [131]. A rápida recuperação de contornos de grão fora do equilíbrio, o que diminuiria a força motriz para a migração desses contornos, foi oferecida como explicação para o aumento da estabilidade térmica [131]. Outra explicação aponta a influencia da segregação de impurezas em contornos grão [129], mas o baixo teor de impurezas do Ti utilizado no presente trabalho a torna pouco provável.

A literatura frequentemente reporta [132, 133] que após os passes ECAP iniciais a microestrutura consiste de contornos de grão de baixo ângulo, que exibem baixa entalpia de segregação de impurezas (entalpia = medida da energia de ligação entre os átomos de soluto com os da matriz). Após um número maior de passes ECAP ou, combinação de ECAP com outras técnicas DPS, a microestrutura resultante consiste majoritariamente de grãos com contornos de alto ângulo, que possuem entalpia de segregação de impurezas relativamente alta, em valor negativo. Apesar do alto grau de pureza, o Ti CP2 possui como soluto pequenas quantidades de Fe, Cr e C que podem segregar nos contornos de grão e dificultar mudanças microestruturais. O efeito de elementos de solutos segregados em contornos de grão dos materiais submetidos à ECAP é um fenômeno já reportado na literatura [134], tal fenômeno justifica os resultados da literatura aqui apresentados mas não é aplicável ao presente caso, pois, como já dito, o Ti utilizado neste trabalho possui teor de impurezas bastante baixo.

Quanto à energia de ativação aparente para recristalização, sabe-se que valores altos correspondem a processos que necessitam de quantidade maior de calor para iniciar, implicando em maior estabilidade térmica. O valor aqui calculado para a amostra 4X+LTC (212 kJ/mol) é intermediário em relação aos valores reportados para Ti submetido a 10 passes ECAP a 250°C (~ 340 kJ/mol) [129] e o obtido por Contieri e colaboradores [111] (~ 155 kJ/mol) em Ti laminado (86% de redução, T.A.) Já a amostra 4X apresentou valor de energia de ativação relativamente baixo (61 kJ/mol), mas próximo aos obtidos em Ti CP2 submetido a laminação em T.A., com reduções de espessura de 23% e 50%, respectivamente 64kJ/mol e 88kJ/mol [135]. A

Figura 5.13 resume estes resultados em um mapa de energia de ativação *versus* deformação equivalente comparando resultados da literatura com os aqui obtidos, nesta figura é possível notar a influência de diferentes grau de pureza e níveis de deformação na cinética de recristalização do Ti.

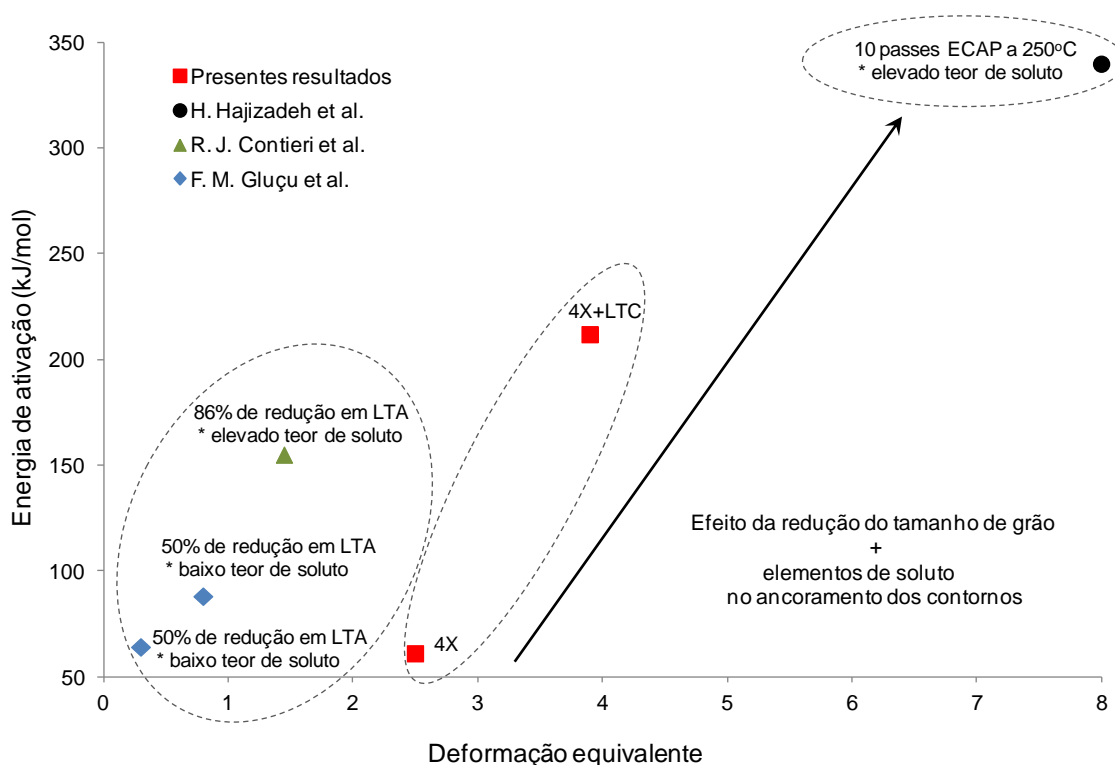


Figura 5.13. Resultados de energia de ativação aparente para a recristalização obtidos em Ti com diferentes graus de pureza e níveis de deformação. A seta indica a condição com maior estabilidade térmica.

A explicação para estes resultados é análoga à explicação dada para o aumento da temperatura de recristalização das amostras processadas por DPS. A esse respeito tem sido reportado que o processamento DPS e consequente refino microestrutural causam aumento da energia de ativação da recristalização, o que pode ser atribuído aos seguintes efeitos:

- (i) Aumento do efeito de ancoramento de contornos pela grande quantidade de junções triplas e/ou quádruplas [136];
- (ii) efeito de arraste provocado pela maior quantidade de vacâncias [137];

Portanto, a microestrutura aqui obtida via DPS favorece o bloqueio da movimentação de contorno por vacâncias e junções triplas, retardando assim a recristalização. Além disso, mostra a Figura 5.13, variações da composição química do Ti CP tem forte influência sobre a recristalização; pequenos aumentos da concentração de solutos irão contribuir para o ancoramento dos contornos e controle o crescimento de grão durante o processo.

O alto valor de energia de ativação observado na referência [129] (340 kJ/mol - 10 passes ECAP a 250°C) pode ser atribuído ao efeito combinado dos dois fatores citados no parágrafo anterior. A mesma explicação pode ser dada para a referência [111] (155 kJ/mol - 86% de redução em laminação em T.A.) que também possui quantidades relativamente altas de soluto e, o menor valor de energia de ativação é atribuído à menor proporção de contornos de alto ângulo, uma vez que este material foi submetido a um nível menor de deformação.

Neste contexto, é possível justificar os resultados aqui encontrados para a amostra 4X+LTC e 4X, como segue. Estas amostras são produzidas a partir do mesmo material de partida e possuem quantidade reduzida de impurezas (0,001% de C, 0,06% de Fe). Dessa forma o efeito da estabilização dos contornos pela segregação de impurezas é praticamente inexistente e, portanto, a energia de ativação depende unicamente da microestrutura resultante final. Desse modo, o alto valor de energia de ativação da amostra 4X+LTC é consequência do elevado refino microestrutural, aliado a alta densidade de contornos de alto ângulo e, possivelmente, alta densidade de vacâncias. Já a microestrutura da amostra 4X, que apresentou baixo valor de energia de ativação, é composta em sua maior parte por subgrãos refinados envolvidos por contornos de baixo ângulo e arranjos de discordâncias que são facilmente desfeitos com o aumento da temperatura.

### 5.3 Propriedades tecnológicas e viabilidade da aplicação do Ti CP2 processado por DPS.



A seguir discute-se o estudo aqui realizado sobre as propriedades tecnológicas do Ti DPS, no contexto da principal aplicação a que se destina, isto é, pequenos componentes de implantes, como parafusos por exemplo.

Dos resultados da avaliação da usinabilidade apresentados fica claro que o processamento DPS diminui a usinabilidade do Ti com relação à liga #5, uma vez que todas as componentes da força de corte aumentam. Entretanto, isto está em contraste com o gráfico DTCR apresentado na Figura 4.21, o qual apresenta relativa igualdade na dificuldade de usinagem entre a amostra no estado recozido e a processada por ECAP.

O alto valor da componente passiva da força de corte da amostra 4X pode ser atribuído ao tipo de cavaco gerado, uma característica que depende da ductilidade do material. No Ti recozido, por isso mais dúctil, foi observada a formação de cavaco contínuo, condição que gera grande tensão de cisalhamento sobre a superfície de saída da ferramenta. Contrariamente, a formação de cavacos descontínuos na amostra #5 resultou na ausência deste efeito.

Sendo assim, é possível concluir que o processamento ECAP reduziu acentuadamente a usinabilidade do Ti CP2; a força de corte principal necessária para seu torneamento atingiu o mesmo nível medido sobre a liga, e é muito maior que a necessária para a amostra 0X. Em função da formação de cavaco contínuo durante a usinagem, a componente passiva da força de corte medida da amostra 4X também é maior que a da liga. Pela mesma razão, a qualidade das superfícies torneadas tanto da amostra 0X quanto da 4X é menor que a exibida no torneamento da liga.

No que concerne o desgaste da ferramenta, foi verificado que o principal mecanismo de desgaste para o Ti CP2 é o *attrition*, tanto na amostra 0X quanto 4X, uma vez que houve forte adesão do material da peça de trabalho seguido de arrancamento de partículas da ferramenta de corte. Por outro lado, adesão sem a exposição do substrato da ferramenta ocorreu no torneamento da liga de Ti. A Tabela 5.4 resume os resultados de força de corte principal, qualidade superficial e desgaste da ferramenta; para facilitar o entendimento, além dos valores, é apresentada uma qualificação das propriedades em relação ao efeito

destas sobre a usinabilidade utilizado uma escala de cores: vermelho - resultado desfavorável, amarelo - resultado intermediário e verde - resultado favorável.

Tabela 5.4. Resumo dos resultados de usinabilidade.

	Força de corte principal	Qualidade Superficial (Rugosidade- Ra)	Desgaste da ferramenta
0X	~ 225N	~ $2 \pm 0,5$	Attrition
4X	~ 450N	~ $2,2 \pm 0,7$	Attrition
#5	~ 410N	~ $0,8 \pm 0,1$	Pequena adesão de cavaco

Quanto ao efeito do processamento DPS sobre a resistência à corrosão do Ti CP2 em meio de NaCl os seguintes resultados são relevantes:

(i) O comportamento anódico do Ti processado por ECAP e por ECAP mais laminação criogênica é bastante similar, caracterizado por grande intervalo de potencial de passivação e baixa densidade de corrente:  $I_{PASS} \sim 5,5 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ . Para o Ti recozido este valor foi maior,  $\sim 20 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ;

(ii) a taxa de corrosão do Ti processado é  $\sim 20\%$  menor que o Ti recozido;

Disto é possível concluir que a aplicação da rota de processamento DPS utilizada no presente trabalho resultou em melhor resistência à corrosão do Ti processado em comparação com o material recozido. Uma explicação aceita para este comportamento é a seguinte: a formação do filme passivo tem como sítio preferencial de nucleação os contornos de grão e defeitos cristalinos, portanto sua formação será favorecida quanto maior a densidade desses componentes microestruturais [138]. Essas condições estão presentes no Ti processado. Resultados semelhantes foram obtidos por Balyanov e outros

[138] em estudos de Ti CP processado ECAP e ensaiado em soluções de 1M, 3M e 5M de HCl.

Em outro estudo do comportamento anódico do Ti CP2 processado por HPT realizado por M. Nie e outros [100], também em solução aquosa com 1% de NaCl, concluiu-se que existe influência da uniformidade da distribuição da deformação no comportamento em corrosão; heterogeneidade da distribuição da deformação é prejudicial para a resistência a corrosão.

Por fim, o comportamento em corrosão dos materiais obtidos por DPS ainda é um assunto relativamente pouco explorado na literatura e é consensual [100, 101, 138] que estudos mais aprofundados são necessários para entendimento completo dos efeitos deste tipo de processamento nas propriedades de corrosão.

Os resultados do comportamento em torção de parafusos mostram que o material processado por DPS, apesar de atingir valores de resistência à torção da liga e superar os requisitos da norma, ainda apresenta baixa ductilidade. Essa dificuldade se agrava ainda mais considerando que os ensaios de torção são extremamente sensíveis à geometria do produto, uma vez que os sulcos provenientes das hélices das roscas atuam como concentradores de tensão e, adicionalmente, a literatura relata com frequência alta sensibilidade ao entalhe nos materiais processados por DPS [82, 128, 139].

No entanto, a dificuldade citada não tem sido impedimento para avanços na utilização do Ti CP processado por DPS nestas aplicações. Uma alternativa para superar esta dificuldade é a obtenção uma microestrutura bimodal, grão grosseiros em meio a matriz de grãos ultrafinos, a partir de tratamentos térmicos sobre materiais severamente deformados. Disto tem sido obtido melhoria no alongamento uniforme, diminuição da sensibilidade ao entalhe e melhoria no comportamento em fadiga de baixo ciclo [140 - 142]. No presente caso a rota de processamento composta por ECAP seguido de laminação criogênica, que resultou em valores de resistência mecânica e ductilidade maiores que da amostra processada apenas por ECAP a 300°C, poderia ser

candidata a este tipo de tratamento termomecânico e assim melhorar a ductilidade na torção de parafusos.

Ainda neste tema, é importante destacar dois trabalhos publicados por autores nacionais que demonstram o potencial de aplicação deste material. O primeiro é um artigo recente de C. Elias e outros [143] que faz uma revisão de resultados sobre o desempenho do Ti nanoestruturado em aplicações biomédicas. Essa revisão cita valores do torque de remoção (após 8 semanas) de um mini-implante dentário implantado na tíbia de um coelho. Foi observado que esse torque aumentou em torno de 11%, de 17 para 18,9 N.m, para o material com microestrutura refinada em relação ao Ti com tamanho de grão convencional. Segundo os autores, este aumento indica uma melhor osseointegração do material com grãos ultrafinos [143]. O segundo é um trabalho de coautoria do presente autor juntamente W. de Paula e A. Í. S. Antonialli [144]; neste, miniparafusos para uso ortodôntico foram fabricados a partir de Ti CP4 processado por DPS e ensaiados em torção. Observou-se que o material com grãos ultrafinos atendeu perfeitamente aos requisitos estabelecidos pela Norma ASTM F543 para torção, superando inclusive o ângulo de ruptura verificado para os miniparafusos fabricado em Ti-6Al-4V.

#### 5.4 Considerações finais

A seguir é apresentado um breve comentário sobre os avanços no conhecimento dos efeitos do processamento DPS no Ti obtidos com a realização deste trabalho. O primeiro que merece destaque é que a utilização de ECAP seguido de laminação em baixa temperatura é viável para a obtenção de bom compromisso entre resistência mecânica e ductilidade no Ti, o que se deve à apreciável redução de tamanho de grão e alta densidade de discordâncias resultante desta rota de processamento. A partir destes resultados buscou-se caracterizar o comportamento do material sob outros tipos de carregamento mecânico, o cíclico e de impacto. Observou-se então o efeito positivo dessa rota sobre o comportamento em fadiga de alto ciclo e absorção de energia no ensaio Charpy.

O segundo são os resultados de estabilidade térmica, estes corroboram com os apresentados na literatura e ajudam a esclarecer o efeito do refino de grão via DPS sobre a temperatura e energia de ativação da recristalização. As observações microestruturais do material processado por ECAP seguido de laminação subzero também são importantes resultados para o conhecimento da evolução microestrutural do Ti severamente deformado. A caracterização via microscopia eletrônica de transmissão do Ti em diversas etapas do processamento evidenciou a formação de bandas de cisalhamento e sua subdivisão, com o aumento do nível de deformação, para a formação dos grãos ultrafinos. O esclarecimento dos mecanismos de deformação atuantes durante o processamento, maclação nos primeiros estágios da deformação que dá lugar ao escorregamento de discordâncias com o aumento do nível de deformação e diminuição do tamanho de grão, também foi um resultado deste estudo.

Por último, um importante passo foi dado na questão da utilização prática deste material através da avaliação das propriedades tecnológicas. A investigação da usinabilidade em materiais processados por DPS é bastante rara e o presente trabalho trouxe um resultado novo: a usinabilidade do Ti CP2 foi prejudicada pelo processamento ECAP. No entanto, este resultado desfavorável pode ser contornado pelo uso de parâmetros de corte mais adequados ao Ti com grãos ultrafinos, para a definição destas outras investigações devem ser feitas. O comportamento em corrosão foi favorecido pela aplicação da DPS, mas investigações mais detalhadas são necessárias para esclarecer este efeito. Finalmente, a torção em parafusos fabricados no material processado apenas por quatro passes ECAP apresentou resultados favoráveis em relação ao torque, mas, ainda está abaixo do necessário com relação ao ângulo de ruptura. Esta dificuldade possivelmente pode ser superada caso se utilize a rota de processamento composto por ECAP seguido de laminação criogênica e subsequente tratamento térmico para aumento da ductilidade; esta estratégia também deve ser objeto de investigações futuras.



## 6. CONCLUSÕES

### Processamento DPS e propriedades de tração

1. O processamento DPS promove aumento de resistência mecânica do Ti CP2 até níveis próximos à da liga Ti-6Al-4V processada convencionalmente. O melhor resultado foi obtido pela aplicação de dois passes ECAP seguidos de laminação a  $-100^{\circ}\text{C}$ , com deformação equivalente total igual a 2,7.
2. A combinação de dois processos DPS, ou seja, ECAP e laminação a frio, resultou na ativação de dois mecanismos de aumento de resistência mecânica: redução de tamanho de grão e endurecimento por aumento da densidade de discordâncias.
3. Em todas as modalidades de DPS o alongamento até a fratura mostrou apenas pequena redução ( $\sim 17\%$ ), mas o endurecimento por deformação (medido pelo expoente  $n$  da expressão de Hollomon) foi bastante reduzido, enquanto a sensibilidade à taxa de deformação (expoente  $m$ ) aumentou. Essas variações são relativas ao Ti CP2 recozido.

### Processamento DPS e evolução da microestrutura

1. Contrariamente ao esperado, praticamente não foram observadas maclas, excetuando-se pequena proporção em baixos níveis de deformação, logo substituída por discordâncias com o prosseguimento da deformação. Conclui-se portanto que DPS por ECAP seguido de laminação é assistida quase exclusivamente por geração e deslizamento de discordâncias.

2. O tamanho de grão final após o processamento DPS composto por ECAP e laminação em temperatura ambiente foi estimado em ~150-200nm; para ECAP seguido de laminação a -100°C reduziu-se a ~80 nm.

#### Processamento DPS, estabilidade térmica, energia armazenada e processos de amaciamento

1. Medidas de microdureza implicam que a microestrutura do Ti processado por DPS se mantém termicamente estável até ~400°C. Tal observação é suportada pelos valores de energia de ativação para recristalização obtidos via DPS, que mostram um aumento para as amostras processadas. A mesma técnica mostrou que para estas amostras a temperatura para 50% de recristalização aumenta com relação á amostra recozida. Este comportamento é mais acentuado na laminação criogênica.
2. O valor de saturação da energia armazenada pelo processo ECAP é ~ 60 J/mol; com a sequencia ECAP mais laminação criogênica esse valor aumenta para 74 J/mol.

#### Processamento DPS, fadiga de alto ciclo e resistência ao impacto

1. O limite de fadiga e a resistência ao impacto do Ti processado por ECAP mais laminação criogênica aumentam consideravelmente em comparação com o material recozido.
2. A maior parte da energia absorvida no ensaio Charpy do Ti processado por ECAP mais laminação criogênica é consumida na iniciação da trinca. No Ti recozido e submetido apenas a ECAP a etapa de propagação da trinca dissipa a maior parte da energia.



3. Tanto nas amostras de fadiga quanto de impacto o tamanho de alvéolos na superfície de fratura diminuiu com a redução do tamanho de grão.

#### Propriedades tecnológicas do Ti processado por DPS

1. A usinabilidade do Ti processado por DPS é prejudicada, tomando como base o material recozido, mas a taxa de corrosão (mpy/ano) diminuiu de aproximadamente 20% em comparação com o Ti recozido.
2. Foi usinado um parafuso para implantes ósseos utilizando Ti processado por quatro passes ECA, com perfil semelhante a um modelo normalizado de parafuso comercial.
3. Embora os valores de limite de torque desse parafuso alcancem e até superem os da liga Ti-6Al-4V, o mesmo exibiu ângulo de ruptura na torção igual a  $74^\circ$ , enquanto o parafuso construído com a liga alcançou  $320^\circ$ .



## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Determinar a densidade de discordância para o Ti processado por DPS através de difração de raios-x e do método de Williamson-Hall e CMWP (*Convolutional Multiple Whole Profile Fitting*)
- Estudar a evolução da natureza dos contornos de grão utilizando a técnica de EBSD (Electron Back Scatter Diffraction);
- Estudar a evolução da textura do Ti submetido a DPS;
- Estudar a cinética de recristalização do Ti processado por DPS com mais profundidade através de tratamentos térmicos pós-deformação com diferentes tempos;
- Processar o Ti em outras temperaturas subzero e caracterizar a microestrutura e propriedades mecânicas.
- Investigar parâmetros de corte que otimizem a usinagem do Ti processado por DPS.



## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G. C. MCKAY, R. MACNAIR, C. MACDONALD, AND M. H. GRANT, Interactions of orthopaedic metals with an immortalized rat osteoblast cell line. **Biomaterials**, v. 17, p. 1339 - 1344, 1996.
- [2] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM F136, Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum 4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401), 2012, p. 20, 2012.
- [3] V. V STOLYAROV, Y. T. ZHU, I. V ALEXANDROV, T. C. LOWE, AND R. Z. VALIEV Grain refinement and properties of pure Ti processed by warm ECAP and cold rolling. **Materials Science Engineering A**, v. 343, p. 43 - 50, 2003.
- [4] X. ZHAO, W. FU, X. YANG, AND T. G. LANGDON Microstructure and properties of pure titanium processed by equal-channel angular pressing at room temperature. **Scripta Materialia**, v. 59, p. 542 – 545, 2008.
- [5] Z. FAN, H. JIANG, X. SUN, J. SONG, X. ZHANG, AND C. XIE Microstructures and mechanical deformation behaviors of ultrafine-grained commercial pure (grade 3) Ti processed by two-step severe plastic deformation. **Materials Science Engineering A**, v. 527, p. 45–51, 2009.
- [6] V. L. SORDI, M. FERRANTE, M. KAWASAKI, T. G. LANGDON Microstructure and tensile strength of grade 2 titanium processed by equal-channel angular pressing and by rolling. **Journal of Materials Science**, p. 7870–7876, 2012.
- [7] R. Z. VALIEV, I. P. SEMENOVA, V. V LATYSH, H. RACK, T. C. LOWE, J. PETRUZELKA, L. DLUHOS, D. HRUSAK, AND J. SOCHOVA,

- Nanostructured Titanium for Biomedical Applications. **Advanced Biomaterials** p. 15–17, 2008.
- [8] S. FAGHIHI, F. AZARI, A. P. ZHILYAEV, J. A SZPUNAR, H. VALI, AND M. TABRIZIAN, Cellular and molecular interactions between MC3T3-E1 pre-osteoblasts and nanostructured titanium produced by high-pressure torsion. **Biomaterials**, v. 28,p. 3887–3895, 2007.
- [9] H. MUGHRABI, Fatigue, an everlasting materials problem - still en vogue. **Procedia Engineering**, v. 2, p. 3–26, 2010.
- [10] A. MENDES FILHO, V. L. SORDI, J. B. RUBERT, AND M. FERRANTE, The Influence of ECAP Die Channel Geometry on Shear Strain and Deformation Uniformity. **Materials Science Forum**, v. 586, p. 145–150, 2008.
- [11] A. MENDES FILHO, E. F. PRADOS, AND G. T. VALIO, Severe Plastic Deformation by Equal Channel Angular Pressing: Product Quality and Operational Details 2. **Materials Research**, p. 2–6, 2011.
- [12] J. G. BYRNE; Recovery Recrystallization and Grain Growth, The Macmillan Company, New York Collier-Macmillan Limited, London, 1965.
- [13] PADILHA, A. F.; SICILIANO JUNIOR, F. Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura , Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005.
- [14] J. H. HOLLOMON AND J. D. LUBHAN, Plastic Flow of Metals. **Physical Review Letters**, v. 70, p. 775, 1946.
- [15] J. G. SEVILLANO AND K. U. LEUVEN, Large Strain Work Hardening And Textures. **Progress in Materilas Science**, v. 25, p. 69-412, 1981.
- [16] L. M. CHENG, W. J. POOLE, J. D. EMBURY, AND D. J. LLOYD, The Influence of Precipitation on the Work-Hardening Behavior of the

- Aluminum Alloys AA6111 and AA7030. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34, p. 2477 - 2481 , 2003.
- [17] D. CHU AND J. W. MORRIS JR, The influence of microstructure on work hardening in aluminum. **Acta Materialia**, v. 44, p. 2599–2610, 1996.
- [18] REED-HILL, R. E. Princípios de Metalurgia Física , Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1982.
- [19] HUMPHREYS, F.J.; HATHERLY, M. Recrystallization and Related Annealing Phenomena , Pergamon, 1996.
- [20] M. BLICHARSKI, S. NOURBAKHSH AND J. NUTTING Structure and properties of plastically deformed  $\alpha$ -Ti. **Metal Science**, v. 2, p. 516 - 522, 1979.
- [21] J. KIM, I. KIM, AND D. H. SHIN Development of deformation structures in low carbon steel by equal channel angular pressing. **Scripta Materialia**, v. 45, p. 421–426, 2001.
- [22] CAMPOS M. F.; MORE, M.C.; PADILHA, A.F. Uma compilação crítica de valores de energia de defeito de empilhamento para diversos metais . Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP, São Paulo, p 1-20, 1999.
- [23] KEH, A. S.; WEISSMAN, S. Deformation structure in body-centred cubic metals . In: G. THOMAS & J. WASHBURN (eds); Electron microscopy and strength of crystals, p. 131- 181, Interscience, New York, 1963.
- [24] CONRAD H.; B. CHRIST, Changes in internal energy associated with recovery and recrystallization . In: L. HIMMEL (ed.) Recovery and recrystallization in metals. Interscience, pp. 134-30, New York, 1963.
- [25] M. A. MEYERS, A. MISHRA, AND D. J. BENSON, Mechanical properties of nanocrystalline materials. **Progress in Materials Science**, v. 51, p. 427–556, 2006.

- [26] R. Z. VALIEV, N. A. ENIKEEV, M. Y. MURASHKIN, V. U. KAZYKHANOV, AND X. SAUVAGE, On the origin of the extremely high strength of ultrafine-grained Al alloys produced by severe plastic deformation. **Scripta Materialia**, v. 63, p. 949–952, 2010.
- [27] H. HASEGAWA, S. KOMURA, A. UTSUNOMIYA, Z. HORITA, M. FURUKAWA, M. NEMOTO, AND T. G. LANGDON, Thermal stability of ultrafine-grained aluminum in the presence of Mg and Zr additions. **Materials Science Engineering A**, v. 265, p. 188–196, 1999.
- [28] M. FURUKAWA, Z. HORITA, M. NEMOTO, R. Z. VALIEV, AND T. G. LANGDON, Microstructural Characteristics of an Ultrafine Grain Metal Processed with Equal-Channel Angular Pressing. **Materials Characterization**, v. 5803, p. 277-283, 1996.
- [29] Y. ESTRIN AND A. VINOGRADOV, Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science. **Acta Materialia**, v. 61, p. 782–817, 2013.
- [30] P. W. BRIDGMAN, On Torsion Combined with Compression. **Journal of Applied Physics**, v. 14, p. 273-280, 1943.
- [31] P. W. BRIDGMAN, The Effect of Hydrostatic Pressure on Plastic Flow under Shearing Stress. **Journal of Applied Physics**, v. 17, p. 692 - 701, 1946.
- [32] V. M. SEGAL, V. I. REZNIKOV, A. E. DROBYSHEVSKIY, AND V. I. KOPYLOV, Plastic working of metals by simple shear. **Russian Metallurgy**, v. 1, p. 99–106, 1981.
- [33] R. Z. VALIEV, N. A. KRASIINIKOV, AND N. K. TSENEV, Plastic deformation of alloys with submicron-grained structure. **Materials Science Engineering A**, v. 137, p. 35–40, 1991.



- [34] R. Z. VALIEV AND T. G. LANGDON, Report of International NanoSPD Steering Committee and statistics on recent NanoSPD activities. **IOP Conference Series in Materials Science Engineering**, v. 63, p. 1 - 2, 2014.
- [35] V. M. SEGAL, Materials processing by simple shear. **Materials Science Engineering A**, v. 197, p. 157–164, 1995.
- [36] Y. SAITO, N. TSUJI, H. UTSUNOMIYA, T. SAKAI, AND R. G. HONG, Ultra-Fine Grained Bulk Aluminum Produced By Accumulative Roll-Bonding (ARB) Process. **Scripta Materialia**, v. 39, p. 1221–1227, 1998.
- [37] S. V. ZHEREBTSOV, G. A. SALISHCHEV, R. M. GALEYEV, O. R. VALIAKHMETOV, S. Y. MIRONOV, AND S. L. SEMIATIN, Production of submicrocrystalline structure in large-scale Ti–6Al–4V billet by warm severe deformation processing. **Scripta Materialia**, v. 51, p. 1147–1151, 2004.
- [38] S. A. MOUSAVI, A. R. SHAHAB, AND M. MASTOORI, Computational study of Ti–6Al–4V flow behaviors during the twist extrusion process. **Materials & Design**, v. 29, p. 1316–1329, 2008.
- [39] A. AZUSHIMA AND K. AOKI, Properties of ultrafine-grained steel by repeated shear deformation of side extrusion process. **Materials Science and Engineering A**, v. 337, p. 45–49, 2002.
- [40] M. RICHERT, H. P. STÜWE, M. J. ZEHETBAUER, J. RICHERT, R. PIPPAN, C. MOTZ, AND E. SCHAFLEER, Work hardening and microstructure of AlMg5 after severe plastic deformation by cyclic extrusion and compression. **Materials Science and Engineering A**, v. 355, p. 180–185, 2003.
- [41] A. K. GHOSH AND T. OAKS, Method of producing a fine grain aluminum alloy using three axes deformation. United States Patent, n:4,271,537, Jan. 26, 1988.

- [42] Y. T. ZHU, H. JIANG, J. . HUANG, AND T. C. LOWE, A New Route To Bulk Nanostructured Metals. **Metallurgical Materials Transactions A**, v. 32, p. 1559–1562, 2001.
- [43] K. EDALATI, S. LEE, AND Z. HORITA, Continuous high-pressure torsion using wires. **Journal of Materials Science**, v. 47, p. 473–478, 2011.
- [44] G. J. RAAB, R. Z. VALIEV, T. C. LOWE, AND Y. T. ZHU, Continuous processing of ultrafine grained Al by ECAP–Conform. **Materials Science. Engineering A**, v. 382, p. 30–34, 2004.
- [45] M. KAWASAKI, R. B. FIGUEIREDO, AND T. G. LANGDON, An investigation of hardness homogeneity throughout disks processed by high-pressure torsion. **Acta Materialia**, v. 59, p. 308–316, 2011.
- [46] R. Z. VALIEV AND T. G. LANGDON, Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement. **Progress in Materials Science**, v. 51, p. 881–981, 2006.
- [47] R. Z. VALIEV AND I. V ALEXANDROV, Paradox of strength and ductility in metals processed by severe plastic deformation. **Journal of Materials Science**, v. 17, p. 5–8, 2002.
- [48] M. FURUKAWA, Z. HORITA, AND T. G. LANGDON, Factors influencing microstructural development in equal-channel angular pressing. **Metals and Materials International**, v. 9, p. 141–149, 2003.
- [49] A. GHOLINIA, P. B. PRANGNELL, AND M. V. MARKUSHEV, The effect of strain path on the development of deformation structures in severely deformed aluminium alloys processed by ECAE. **Acta Materialia**, v. 48, p. 1115–1130, 2000.
- [50] Y. IWAHASHI, J. WANG, Z. HORITA, M. NEMOTO, AND T. G. LANGDON, Principle Of Equal-Channel Angular Peessing For The

- Processing Of Ultra-Fine Grained Materials. **Scripta Materialia**, v. 35, p. 143–146, 1996.
- [51] C. PITHAN, T. HASHIMOTO, M. KAWAZOE, J. NAGAHORA, AND K. HIGASHI, Microstructure and texture evolution in ECAP processed A5056. **Materials Science and Engineering A**, v. 280, p. 62–68, 2000.
- [52] S. LI, Comments on 'Texture evolution by shear on two planes during ECAP of a high-strength aluminum alloy. **Scripta Materialia**, v. 60, p. 356–358, 2009.
- [53] C. LUIS PÉREZ, C. BERLANGA, AND J. PÉREZ-ILZARBE, Processing of aluminium alloys by equal channel angular drawing at room temperature. **Journal of Materials Processing and Technology**, v. 143–144, p. 105–111, 2003.
- [54] M. V. MARKUSHEV AND M. Y. MURASHKIN, Structure and mechanical properties of commercial Al–Mg 1560 alloy after equal-channel angular extrusion and annealing. **Materials Science and Engineering A**, v. 367, p. 234–242, 2004.
- [55] P. SZCZYGIEL, H. J. ROVEN, AND O. REISO, Annealing of Al–Si alloys after equal-channel angular pressing. **Materials Science Engineering A**, vol. 493, p. 202–206, 2008.
- [56] Y. T. ZHU AND T. G. LANGDON, The Fundamentals of Nanostructured Materials Processed by Severe Plastic Deformation. **JOM**, v. 21, p. 58-63, 2004.
- [57] C. XU, M. FURUKAWA, Z. HORITA, AND T. G. LANGDON. Influence of ECAP on precipitate distributions in a spray-cast aluminum alloy. **Acta Materialia**, v. 53, p. 749–758, 2005.
- [58] C. XU, S. SCHROEDER, P. B. BERBON, AND T. G. LANGDON, Principles of ECAP–Conform as a continuous process for achieving grain

- refinement: Application to an aluminum alloy. **Acta Materialia**, v. 58, p. 1379–1386, 2010.
- [59] E. F. PRADOS, V. L. SORDI, AND M. FERRANTE, Precipitation Studies of Undeformed and ECAP - Deformed Al-4 % Cu Alloys: Effects on Microstructure and Tensile Properties. **Materials Science Forum**, v. 586, p. 708–715, 2008.
- [60] M. PETERS, *Titanium and Titanium Alloys Fundamentals and Applications*. Wiley-VCH, 2003.
- [61] D. BANERJEE AND J. C. WILLIAMS, Perspectives on Titanium Science and Technology. **Acta Materialia**, v. 61, p. 844–879, 2013.
- [62] V. STOLYAROV, Y. ZHU, T. LOWE, R. ISLAMGALIEV AND R. VALIEV. A two step SPD processing of ultrafine-grained titanium. **Nanostructured Materials**, v. 11, p. 947–954, 1999.
- [63] V. V STOLYAROV, Y. T. ZHU, I. V ALEXANDROV, T. C. LOWE, AND R. Z. VALIEV, Influence of ECAP routes on the microstructure and properties of pure Ti. **Materials Science Engineering A**, v. 299, p. 59–67, 2001.
- [64] V. V STOLYAROV, Y. T. ZHU, T. C. LOWE, AND R. Z. VALIEV, Microstructure and properties of pure Ti processed by ECAP and cold extrusion. **Materials Science Engineering A**, v. 303, p. 82–89, 2001.
- [65] Y. G. KO, D. H. SHIN, K.-T. PARK, AND C. S. LEE, An analysis of the strain hardening behavior of ultra-fine grain pure titanium. **Scripta Materialia**, v. 54, p. 1785–1789, 2006.
- [66] D.-H. KANG AND T.-W. KIM, Mechanical behavior and microstructural evolution of commercially pure titanium in enhanced multi-pass equal channel angular pressing and cold extrusion. **Materials & Design**, v. 31, p. S54–S60, 2010.

- [67] X. ZHAO, X. YANG, X. LIU, X. WANG, AND T. G. LANGDON, The processing of pure titanium through multiple passes of ECAP at room temperature. **Materials Science Engineering A**, v. 527, p. 6335–6339, 2010.
- [68] Y. ZHANG, R. B. FIGUEIREDO, S. N. ALHAJERI, J. T. WANG, N. GAO, AND T. G. LANGDON, Structure and mechanical properties of commercial purity titanium processed by ECAP at room temperature. **Materials Science Engineering A**, v. 528, p. 7708–7714, 2011.
- [69] G. KRÁLLICS, J. GUBICZA, Z. BEZI, AND I. BARKAI, Manufacturing of ultrafine-grained titanium by caliber rolling in the laboratory and in industry. **Journal of Materials Processing and Technology**, v. 214, p. 1307–1315, 2014.
- [70] X. ZHAO, X. YANG, X. LIU, C. T. WANG, Y. HUANG, AND T. G. LANGDON, Processing of commercial purity titanium by ECAP using a 90 degrees die at room temperature, **Materials Science and Engineering A**, v. 607, p. 482–489, 2014.
- [71] A. V. PODOLSKIY, H. P. NG, I. A. PSARUK, E. D. TABACHNIKOVA, AND R. LAPOVOK, Cryogenic equal channel angular pressing of commercially pure titanium: microstructure and properties. **Journal of Materials Science**, v. 49, p. 6803–6812, 2014.
- [72] Z. HORITA, M. FURUKAWA, M. NEMOTO, A. BARNES, AND T. LANGDON, Superplastic forming at high strain rates after severe plastic deformation. **Acta Materialia**, v. 48, p. 3633–3640, 2000.
- [73] V. V. LATYSH, I. P. SEMENOVA, G. K. SALIMGAREEVA, I. V. KANDAROV, Y. T. ZHU, AND T. C. LOWE, Microstructure and properties of Ti rods produced by multi-step SPD. **Materials Science Forum**, v. 503–504, p. 763–768, 2006.

- [74] S. SUBRA, *Fatigue of Materials*, 2nd ed. New York: Cambridge University Press, 2006, p. 701.
- [75] ASTM E466 - 07 Standard Practice for Conducting Force Controlled Constant Amplitude Axial Fatigue Tests of Metallic Materials.
- [76] ASTM E739 – 10 Standard Practice for Statistical Analysis of Linear or Linearized Stress-Life (S-N) and Strain-Life ( $\epsilon$ -N) Fatigue Data.
- [77] ASTM E606 – 12 Standard Test Method for Strain-Controlled Fatigue Testing.
- [78] Y. WANG, M. CHEN, F. ZHOU, AND E. MA, High tensile ductility in a nanostructured metal. **Nature**, v. 419, p. 912–915, 2002.
- [79] R. VALIEV, R. ISLAMGALIEV, AND I. ALEXANDROV, Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. **Progress in Materials Science**, v. 45, p. 103–189, 2000.
- [80] Z. HORITA, K. OHASHI, T. FUJITA, K. KANEKO, AND T. G. LANGDON, Achieving High Strength and High Ductility in Precipitation-Hardened Alloys. **Advanced Materials**, v. 17, p. 1599–1602, 2005.
- [81] A. VINOGRADOV AND S. HASHIMOTO, Multiscale Phenomena in Fatigue of Ultra-Fine Grain Materials-an Overview. **Materials Transactions** v. 42, p. 74–84, 2001.
- [82] H. MUGHRABI AND H. W. HÖPPEL, Cyclic deformation and fatigue properties of very fine-grained metals and alloys. **International Journal of Fatigue**, v. 32, p. 1413–1427, 2010.
- [83] H. MUGHRABI, H. HÖPPEL, AND M. KAUTZ, Fatigue and microstructure of ultrafine-grained metals produced by severe plastic deformation. **Scripta Materialia**, v. 51, p. 807–812, 2004.

- [84] A. Y. VINOGRADOV, V. V. STOLYAROV, S. HASHIMOTO, AND R. Z. VALIEV, Cyclic behavior of ultrafine-grain titanium produced by severe plastic deformation. **Materials Science Engineering A**, v. 318, p. 163–173, 2001.
- [85] S. R. AGNEW, A. Y. VINOGRADOV, S. HASHIMOTO, AND J. R. WEERTMAN, Overview of fatigue performance of Cu processed by severe plastic deformation. **Journal of Electronic Materials**, v. 28, p. 1038–1044, 1999.
- [86] H. HOPPEL, M. KAUTZ, C. XU, M. MURASHKIN, T. LANGDON, R. VALIEV, AND H. MUGHRABI, An overview: Fatigue behaviour of ultrafine-grained metals and alloys. **International Journal of Fatigue**, vol. 28, p. 1001–1010, 2006.
- [87] P. DAS, R. JAYAGANTHAN, AND I. V. SINGH, Tensile and impact-toughness behaviour of cryorolled Al 7075 alloy. **Materials & Design**, v. 32, p. 1298–1305, 2011.
- [88] V. V. STOLYAROV, Impact toughness of nanostructured titanium, **Metal Science and Heat Treatment**, v. 49, p. 57–60, 2007.
- [89] C. A. PARKER, Atlas of stress-strain-curves, 2nd ed., ASM International, 2002.
- [90] R. Z. VALIEV, Some new trends in SPD processing for fabrication of bulk nanostructured materials. **Materials Science Forum**, v. 503–504, p. 3–10, 2006.
- [91] R. VALIEV, Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties. **Nature Materials**, v. 3, p. 511–516, 2004.
- [92] A. I. S. ANTONIALLI, A. A. MENDES FILHO, V. L. SORDI, AND M. FERRANTE, The Machinability of Ultrafine-grained Grade 2 Ti Processed

- by Equal Channel Angular Pressing. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 1, p. 148–153, 2012.
- [93] A. Í. S. ANTONIALLI, “Uma contribuição ao fresamento frontal da liga de titânio Ti-6Al-4V Uma contribuição ao fresamento frontal da liga de titânio Ti-6Al-4V”. Dissertação de mestrado. UNICAMP, 2009.
- [94] R. LAPOVOK, A. MOLOTNIKOV, Y. LEVIN, A. BANDARANAYAKE, AND Y. ESTRIN, Machining of coarse grained and ultra fine grained titanium. **Journal of Materials Science**, v. 47, p. 4589–4594, 2012.
- [95] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS ASTM F543 Standard Specification and Test Methods for Metallic Medical Bone Screws.
- [96] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) NBR 15675- 1 Implantes para ortopedia – Parafusos ósseos metálicos Parte 1: Especificações e exigências.
- [97] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) NBR 15675- 2 Implantes para ortopedia – Parafusos ósseos metálicos Parte 2: Método de ensaio para determinação das propriedades de torção.
- [98] S. R. ROSENBLOOM and R. A. CORBETT, An Assessment of ASTM F 2129 Electrochemical Testing of Small Medical Implants – Lessons Learned. **NACE 2007**, v. 31, p. 7674-7679, 2007.
- [99] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS ASTM F2129 Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices.
- [100] M. NIE, C. T. WANG, M. QU, N. GAO, J. A. WHARTON, AND T. G. LANGDON, The corrosion behaviour of commercial purity titanium



processed by high-pressure torsion. **Journal of Materials Science**, v. 49, p. 2824–2831, 2014.

- [101] A. M. FILHO, C. A. ROVERE, S. E. KURI, V. L. SORDI, AND M. FERRANTE, A general study of commercially pure Ti subjected to severe plastic deformation: microstructure, strength and corrosion resistance, **Revista. Matéria**, p. 286–292, 2010.
- [102] ASTM F67 – 13 Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications (UNS R50250, UNS R50400, UNS R50550, UNS R50700)
- [103] R. S. and T. A., *Metals Handbook*, vol. 4, Ohio: American Society for Metals, 1991, p. 931–923.
- [104] DIN 50115-04 Notched bar impact testing of metallic materials using test pieces other than ISO test pieces.
- [105] ASTM G5 – 14 Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.
- [106] K. F., *Manufacturing Process 1: Cutting*. Berlin: Springer, 2001.
- [107] D. JIA, Y. M. WANG, K. T. RAMESH, E. MA, Y. T. ZHU, AND R. Z. VALIEV, Deformation behavior and plastic instabilities of ultrafine-grained titanium. **Applied Physics Letters**, v. 79, p. 611-617, 2001.
- [108] V. V. STOLYAROV, Y. T. ZHU, T. C. LOWE, AND R. Z. VALIEV, Microstructure and properties of pure Ti processed by ECAP and cold extrusion. **Materials Science Engineering A**, v. 303, p. 82–89, 2001.
- [109] M. HOSEINI, M. HAMID, F. BRIDIER, H. VALI, J. A. SZPUNAR, AND P. BOCHER, Thermal stability and annealing behaviour of ultrafine grained commercially pure titanium. **Materials Science Engineering A**, v. 532, p. 58–63, 2012.

- [110] V. V STOLYAROV, Y. T. ZHU, I. V ALEXANDROV, T. C. LOWE, AND R. Z. VALIEV, Influence of ECAP routes on the microstructure and properties of pure Ti. **Materials Science Engineering A**, v. 299, p. 59–67, 2001.
- [111] R. J. CONTIERI, M. ZANOTELLO, AND R. CARAM, Recrystallization and grain growth in highly cold worked CP-Titanium. **Materials Science Engineering A**, v. 527, p. 3994–4000, 2010.
- [112] H. E. KISSINGER, Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, **Analytical Chemistry**, v. 29, p. 1702–1706, 1957.
- [113] ASTM E23 - Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials.
- [114] I. KIM, J. KIM, D. H. SHIN, X. Z. LIAO, AND Y. T. ZHU, Deformation twins in pure titanium processed by equal channel angular pressing. **Scripta Materialia**, v. 48, p. 813–817, 2003.
- [115] T. SAKAI, A. BELYAKOV, R. KAIBYSHEV, H. MIURA, AND J. J. JONAS, Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot, cold and severe plastic deformation conditions. **Progress in Materials Science**, v. 60, p. 130–207, 2014.
- [116] Y. T. ZHU AND T. C. LOWE, Observations and issues on mechanisms of grain refinement during ECAP process. **Materials Science Engineering A**, v. 291, p. 46–53, 2000.
- [117] S. WU, K. FAN, P. JIANG, AND S. CHEN, Grain refinement of pure Ti during plastic deformation. **Materials Science Engineering A**, vol. 527, p. 6917–6921, 2010.
- [118] ISO 1302 Geometrical Product Specifications (GPS) — Indication of surface texture in technical product documentation.

- [119] ASTM F136 – 13 Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401).
- [120] Y. CHEN, Y. LI, L. HE, C. LU, H. DING, AND Q. LI, The influence of cryoECAP on microstructure and property of commercial pure aluminum, **Materials Letters**, v. 62, p. 2821–2824, 2008.
- [121] A. KAUFFMANN, J. FREUDENBERGER, D. GEISLER, S. YIN, W. SCHILLINGER, V. S. SARMA, H. BAHMANPOUR, R. SCATTERGOOD, M. S. KHOSHKHO, H. WENDROCK, C. C. KOCH, J. ECKERT, AND L. SCHULTZ, Severe deformation twinning in pure copper by cryogenic wire drawing. **Acta Materialia**, v. 59, p. 7816–7823, 2011.
- [122] S. H. AHN, Y. B. CHUN, S. H. YU, K. H. KIM, AND S. K. HWANG, Microstructural refinement and deformation mode of Ti under cryogenic channel die compression. **Materials Science Engineering A**, v. 528, p. 165–171, 2010.
- [123] A. A. SALEM, S. R. KALIDINDI, AND R. D. DOHERTY, Strain hardening of titanium: role of deformation twinning. **Acta Materialia**, v. 51, p. 4225–4237, 2003.
- [124] S. V. ZHEREBTSOV, G. S. DYAKONOV, A. A. SALEM, S. P. MALYSHEVA, G. A. SALISHCHEV, AND S. L. SEMIATIN, Evolution of grain and subgrain structure during cold rolling of commercial-purity titanium. **Materials Science Engineering A**, v. 528, p. 3474–3479, 2011.
- [125] S. V. ZHEREBTSOV, G. S. DYAKONOV, A. A. SALEM, V. I. SOKOLENKO, G. A. SALISHCHEV, AND S. L. SEMIATIN, Formation of nanostructures in commercial-purity titanium via cryorolling. **Acta Materialia**, v. 61, p. 1167–1178, 2013.

- [126] Y. ESTRIN AND A. VINOGRADOV, Fatigue behaviour of light alloys with ultrafine grain structure produced by severe plastic deformation: An overview. **International Journal of Fatigue**, vol. 32, p. 898–907, 2010.
- [127] W.-J. KIM, C.-Y. HYUN, AND H.-K. KIM, Fatigue strength of ultrafine-grained pure Ti after severe plastic deformation. **Scripta Materialia**, v. 54, p. 1745–1750, 2006.
- [128] I. P. SEMENOVA, Strength and high fatigue properties of ultrafine-grained titanium rods produced by severe plastic deformation. **Russian Metallurgy**, v. 2010, p. 831–836, 2011.
- [129] K. HAJIZADEH, S. GHOBADI ALAMDARI, AND B. EGHBALI, Stored energy and recrystallization kinetics of ultrafine grained titanium processed by severe plastic deformation. **Physica B Condensed Matter**, vol. 417, p. 33–38, 2013.
- [130] J. GUBICZA, N. H. NAM, L. BALOGH, R. J. HELLMIG, V. V. STOLYAROV, Y. ESTRIN, AND T. UNGÁR, Microstructure of severely deformed metals determined by X-ray peak profile analysis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 378, p. 248–252, 2004.
- [131] R. Z. VALIEV, R.Z. VALIEV, in: M. Zehetbauer, R.Z. Valiev (Eds.), *Nanomaterials by Severe Plastic Deformation: Proceedings of the Conference-NanoSPD2*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., KGaA, 2002, p. 109.,” in **Nanomaterials by Severe Plastic Deformation: Proceedings of the Conference-NanoSPD2**, p. 109–111, 2002.
- [132] M. KAWASAKI, Z. HORITA, AND T. G. LANGDON, Microstructural evolution in high purity aluminum processed by ECAP. **Materials Science Engineering A**, v. 524, p. 143–150, 2009.
- [133] Y. J. CHEN, Y. J. LI, J. C. WALMSLEY, S. DUMOULIN, S. S. GIREESH, S. ARMADA, P. C. SKARET, AND H. J. ROVEN, Quantitative analysis of

- grain refinement in titanium during equal channel angular pressing. **Scripta Materialia**, v. 64, p. 904–907, 2011.
- [134] Y. AMOUYAL, S. V. DIVINSKI, L. KLINGER, AND E. RABKIN, Grain boundary diffusion and recrystallization in ultrafine grain copper produced by equal channel angular pressing. **Acta Materialia**, v. 56, p. 5500–5513, 2008.
- [135] F. M. GÜÇLÜ, H. ÇIMENOĞLU, AND E. S. KAYALI, The recrystallization and thermal oxidation behavior of CP-titanium. **Materials Science Engineering C**, v. 26, p. 1367–1372, 2006.
- [136] Y. BRECHET AND M. MILITZER, A note on grain size dependent pinning, **Scripta Materialia**, v. 52, p. 1299–1303, 2005.
- [137] Y. ESTRIN, G. GOTTSTEIN, AND L. S. SHVINDLERMAN, Thermodynamic effects on the kinetics of vacancy-generating processes. **Acta Materialia**, v. 47, p. 3541–3549, 1999.
- [138] A. BALYANOV, Corrosion resistance of ultra fine-grained Ti. **Scripta Materialia**, v. 51, p. 225–229, 2004.
- [139] I. P. SEMENOVA, G. K. SALIMGAREEVA, V. V. LATYSH, T. LOWE, AND R. Z. VALIEV, Enhanced fatigue strength of commercially pure Ti processed by severe plastic deformation. **Materials Science Engineering A**, v. 503, p. 92–95, 2009.
- [140] D. K. YANG, P. D. HODGSON, AND C. E. WEN, Simultaneously enhanced strength and ductility of titanium via multimodal grain structure. **Scripta Materialia**, v. 63, p. 941–944, 2010.
- [141] H. W. HÖPPEL, M. KORN, R. LAPOVOK, AND H. MUGHRABI, Bimodal grain size distributions in UFG materials produced by SPD: Their evolution and effect on mechanical properties. **Journal of Physics Conference Series**, v. 240, p. 147-152, 2010.

- [142] M. KORN, R. LAPOVOK, A. BORHNER, H. W. HÖPPEL, AND H. MUGHRABI, Bimodal grain size distributions in UFG materials produced by SPD – their evolution and effect on the fatigue and monotonic strength properties. **Kovove. Materials.**, pp. 1–13, 2011.
- [143] C. N. ELIAS, M. A. MEYERS, R. Z. VALIEV, AND S. N. MONTEIRO, Ultrafine grained titanium for biomedical applications: An overview of performance. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 2, p. 340–350, 2013.
- [144] W. E. DE PAULA, A. A. MENDES FILHO, AND A. Í. S. ANTONIALLI, Avaliação Do Comportamento Mecânico De Miniparafusos Ortodônticos Fabricados Em Titânio Comercialmente Puro Com Grãos Ultrafinos. **Anais do 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, p. 5304–5311, 2014.