

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

JAVIER ANDRES MUÑOZ CHAVES

**CARACTERIZAÇÃO DO MÓDULO ELÁSTICO POR
ESPECTROSCOPIA MECÂNICA DA LIGA Ti-13Nb-13Zr**

**SÃO CARLOS
2009**

**CARACTERIZAÇÃO DO MÓDULO ELÁSTICO POR
ESPECTROSCOPIA MECÂNICA DA LIGA Ti-13Nb-13Zr**

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

JAVIER ANDRES MUÑOZ CHAVES

**CARACTERIZAÇÃO DO MÓDULO ELÁSTICO POR
ESPECTROSCOPIA MECÂNICA DA LIGA Ti-13Nb-13Zr**

**Dissertação apresentado ao Programa de
Pós-Graduação em Física para a
obtenção do título de Mestre em Física.**

Orientação: Prof^a. Dr^a. Odila Florêncio

**São Carlos
2009**

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

M967cm

Muñoz Chaves, Javier Andres.

Caracterização do módulo elástico por espectroscopia mecânica da liga Ti-13Nb-13Zr / Javier Andres Muñoz Chaves. -- São Carlos : UFSCar, 2011.
89 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Física da matéria condensada. 2. Anelasticidade. 3. Atrito interno. 4. Ligas de titânio. 5. Biomateriais. 6. Módulo de elasticidade. I. Título.

CDD: 530.41 (20^a)

JAVIER ANDRES MUÑOZ CHAVES

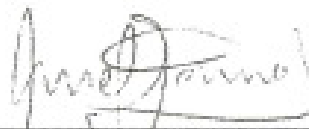
Dissertação de Mestrado submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovado em: 11 de setembro de 2009

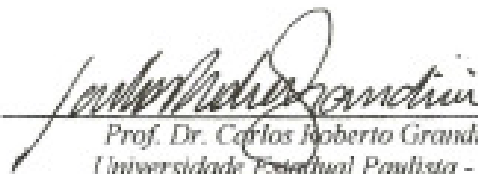
BANCA EXAMINADORA



*Prof. Dra. Odila Florêncio (Orientadora)
Universidade Federal de São Carlos - DF*



*Prof. Dr. Ariel Omar Moreno Gobbi
Universidad de la Republica - IF*



*Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini
Universidade Estadual Paulista - FC*

*Trabalho dedicado aos meus pais,
bases da minha educação,
que semearam e cuidaram com atenção
e carinho meu crescimento pessoal e profissional*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Dumer, Nubia, meu irmão John, minha namorada Cristina e toda minha família pelo apoio incondicional e constante apesar da distância.

À Profa. Dra. Odila Florêncio pelo apoio, confiança e por me permitir fazer parte de seu grupo de pesquisa para desenvolver meus estudos de mestrado sob sua excelente orientação.

À Prof. Dr. Paulo Sergio Da Silva Junior por sua vontade, disponibilidade e atenção em atender minhas dúvidas sobre tudo relacionado com o desenvolvimento das medidas no laboratório.

À Profa. Dra. Sandra Giacomini Schneider por ceder as amostras para a realização deste trabalho e pela atenção.

Ao pessoal do Laboratório de Metalurgia Física e Espectroscopia Mecânica, Fernando, Fabio, Rosane e Paulo pela sua colaboração no laboratório durante aquisição das medidas e as correções do português no documento.

Ao Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini e seu grupo de pesquisa pelas facilidades oferecidas para a realização dos cortes e tratamentos térmicos feitos nas amostras.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física pelo apoio a este trabalho.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado

Aos companheiros de sala Nicolau, Flavio e particularmente Fernando que foi o mediador para que eu pudesse ter realizado esta viagem e dar continuidade a meus estudos.

Aos amigos José, Elmer, Victor, Leonelio, Marcelo, Kleber, Eliane, com quem compartilhei as aulas e ajudaram muito no decorrer de meus estudos.

Ao pessoal da Republica onde moro, demais amigos colombianos e de outras nacionalidades com quem passei momentos muito agradáveis que fizeram mais confortáveis os dias durante este tempo.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O titânio e suas ligas na atualidade estão sendo amplamente estudados na área dos biomateriais, devido as suas apropriadas propriedades mecânicas, como baixo módulo de elasticidade, excelente resistência a corrosão, e alta biocompatibilidade. Seus últimos estudos estão sendo focados em ligas que não possuam elementos tóxicos como Al e V, os quais estão presentes na liga Ti-6Al-4V que é a liga mais utilizada para implantes biomédicos, já que estudos de biocompatibilidade revelaram efeitos adversos no organismo em implantes a longo prazo. A liga Ti-13Nb-13Zr (TNZ) é uma destas novas ligas e faz parte do presente estudo.

Assim, foram analisadas amostras de TNZ que apresentavam mudanças em seu processamento final, sendo estas TNZ+WQ (amostra recristalizada a 900°C com resfriamento a água) e TNZ+WQ+400°C/3h (após recristalização foi envelhecida a 400°C durante 3 horas), isto na condição como recebidas. Para estudar o efeito do tratamento térmico em suas propriedades físicas além de eliminar as tensões internas no material estas amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 900°C/30min.

Deste modo, medidas de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelaram a presença das fases α e β de estrutura hexagonal compacta (HC) e cúbica de corpo centrado (CCC) respectivamente, com uma microestrutura martensítica, típica desta liga. A amostra TNZ+WQ, na condição como recebida, apresentou a fase α como única fase presente, mas após o tratamento térmico (900°C/30min) a fase β precipitou nesta amostra apresentando mudanças a nível microestrutural e na densidade. A amostra TNZ+WQ+400°C/3h na condição como recebida apresentou as duas fases α e β como era esperado, pois após do tratamento de envelhecimento a fase β se faz presente na forma de precipitados. Após o tratamento térmico houve mudanças na microestrutura, obtendo-se uma estrutura martensítica mais definida.

As técnicas de espectroscopia mecânica utilizadas foram: elastômetro de decaimento livre (modo flexural) e pêndulo de torção invertido tipo Kê (modo torsional), e os espectros obtidos de relaxação anelástica não revelaram a presença

de mecanismos de relaxação devido a átomos de solutos intersticiais ou substitucionais. Isto pode ser atribuído à presença de zircônio na liga que afeta a distribuição de solutos intersticiais em solução sólida e diminuem os pares Zr-O, assim, os processos de relaxação só são obtidos quando a taxa estequiométrica de oxigênio é saturada.

Em relação ao módulo elástico das amostras foi mostrado que o tratamento feito para diminuir as tensões internas deu como resultado um aumento no módulo elástico das amostras o qual foi atribuído à presença da fase β

Palavras-Chave: Espectroscopia mecânica. Relaxação anelástica. Biomateriais. Ligas de titânio. Liga Ti-13Nb-13Zr.

ABSTRACT

In the present time the titanium and their alloys are begin widely studied in the field of biomaterials because of its suitable mechanical properties such as low elastic modulus, excellent corrosion resistance and high biocompatibility. Recent studies are being focused on alloys free of toxic elements as Al and V, which are contained in the alloy Ti-6Al-4V that is alloy generally used in biomedical implants, since biocompatibility studies revealed adverse effects on body in long-term implants.

Ti-13Nb-13Zr alloy (TNZ) is one of these new alloys and is part of the present study. Were analyzed two samples of TNZ whit changes in their final processing, begin this labeled by TNZ + WQ (sample heat treatment to 900°C and water quenching) and TNZ + WQ + 400°C/3h (sample TNZ + WQ whit subsequent aging treatment to 400°C for 3hours), in the condition as received. For study the effect of heat treatment on physical properties besides to eliminate the internal stresses in the material, these samples were submitted to additional heat treatment to 900°C/30min.

Thus, measures X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) revealed the presence of phases α and β of structure hexagonal compact (HCP) and body-centered cubic (BCC) respectively, with a microstructure martensitic, typical of this alloy. The sample TNZ + WQ, on condition as received, phase α presented as only phase, however, after heat treatment (900°C/30min) were observed precipitates of phase β besides changes in the microstructure and density. The sample TNZ + WQ +400°C/3h in the condition as received showed the presence of phases α and β as expected, since after the aging treatment phase β is present in the form of precipitates. After treatment were observed changes in the microstructure, begin obtained a martensitic microstructure better defined.

Mechanical spectroscopy measurements were performed using: decay free elastometer (flexural mode) and inverted torsion pendulum type Kê (torsional mode), and the spectra of anelastic relaxation not revealed the presence of relaxation mechanisms due to interstitial or substitutional solute atoms. This behavior was attributed to the presence of zirconium in the alloy which affects the distribution of

interstitial solutes in solid solution and decreases the Zr-O pairs, processes of relaxation are obtained only when the stoichiometric rate of oxygen is saturated.

About elastic modulus of the samples, was showed that heat treatment to reduce internal stress resulted in an increase in elastic modulus of the samples which was attributable to the presence of phase β .

Keywords: Mechanical Spectroscopy. Anelastic relaxation. Biomaterials. Titanium alloys. Ti-13Nb-13Zr alloy.

LISTA DE FIGURAS

	Pag.
FIGURA 1. Estrutura cristalina do titânio, (a) cela unitária da fase α e (b) cela unitária da fase β	20
FIGURA 2. Efeito dos diferentes ligantes sobre os diagramas de fase das ligas de titânio.	21
FIGURA 3. Variação do módulo de elasticidade (E) da fase α do titânio em função do ângulo de declinação γ	22
FIGURA 4. Módulo de elasticidade (E) e módulo de cisalhamento (G) como função da temperatura para um policristal α titânio.....	23
FIGURA 5. Módulo de elasticidade (E) como função da concentração de vanádio da liga Ti-V na condição WQ (900°C/24h).....	24
FIGURA 6. Diagrama de fase do sistema Ti-Nb.....	27
FIGURA 7. Diagrama de fase do sistema Ti-Zr.....	27
FIGURA 8. Diagrama de fase do sistema Zr-Nb.....	28
FIGURA 9. Diagrama de fase estimado do Ti-Nb para 13% em peso de Zr a partir do diagrama de fase ternário Ti-Nb-Zr.....	29
FIGURA 10. Diagrama do conceito de espectroscopia mecânica.....	30
FIGURA 11. Dependência temporal da deformação do sólido para uma tensão constante aplicada.....	32
FIGURA 12. Comportamento do material durante a aplicação da carga e descarga da tensão.....	33
FIGURA 13. Comportamento do material quando é submetido a uma tensão mecânica alternada.....	34
FIGURA 14. Relação de fase entre tensão, deformação e o “ <i>modulus</i> ” complexo e a “ <i>compliance</i> ” complexa.....	35
FIGURA 15. Características de um pico de atrito interno para um único processo de relaxação mecânica.....	39
FIGURA 16. Sítios intersticiais octaedrais na rede CCC.....	40
FIGURA 17. Diagrama esquemático dos deslocamentos atômicos ao redor de um par de átomos de soluto numa rede CFC.....	42

FIGURA 18.	Esquema do equipamento pêndulo de torção invertido tipo Kê.....	49
FIGURA 19.	Diagrama de aquisição de dados do pêndulo de torção invertido tipo Kê.....	51
FIGURA 20.	Diagrama do equipamento elastômetro de decaimento livre.....	52
FIGURA 21.	Diagrama de um sistema de tratamentos térmicos e dopagens de amostras.	54
FIGURA 22.	Difração de raios-X produzidos pelo cristal.....	55
FIGURA 23.	Diagrama esquemático de um difratômetro de raios-X.....	56
FIGURA 24.	Diagrama esquemático de um microscópio eletrônico de varredura.....	57
FIGURA 25.	Difratogramas de raios-X da amostra TNZ+WQ, utilizada no elastômetro de decaimento livre, nas condições como recebida e tratada termicamente.....	61
FIGURA 26.	Difratogramas de raios-X da amostra TNZ+WQ nas condições como recebida e tratada termicamente utilizada no pêndulo de torção.....	62
FIGURA 27.	Difratogramas de raios-X das amostras TNZ+WQ, na condição como recebida, utilizadas no elastômetro de decaimento livre e no pêndulo de torção.....	62
FIGURA 28.	Difratograma de raios-X da amostra TNZ+WQ+400°C/3h, utilizada no elastômetro de decaimento livre, nas condições como recebida e tratada termicamente.....	64
FIGURA 29.	Micrografias da superfície obtida nos modos (a) SEI e (b) BEI, para a amostra TNZ+WQ como recebida utilizada no elastômetro de decaimento livre.....	66
FIGURA 30.	Micrografias da superfície obtida no modo (a) SEI e (b) BEI, para a amostra TNZ+WQ tratada termicamente utilizada no elastômetro de decaimento livre.....	67
FIGURA 31.	Estrutura martensita, nos modos (a) SEI e (b) BEI, apresentada na amostra TNZ+WQ tratada termicamente utilizada no elastômetro de decaimento livre.....	67
FIGURA 32.	Micrografias da superfície obtida no modo (a) SEI e (b) BEI, para a amostra TNZ+WQ como recebida utilizada no pêndulo de torção.....	68
FIGURA 33.	Micrografias da superfície obtidas nos modos (a) SEI e (b) BEI para a amostra TNZ+WQ tratada termicamente utilizada no pêndulo de torção.....	69

FIGURA 34.	Micrografias da superfície obtida no modo (a) SEI e (b) BEI, para a amostra TNZ+WQ+400°C/3h como recebida utilizada no elastômetro de decaimento livre.....	70
FIGURA 35.	Micrografias da superfície obtida no modo (a) SEI e (b) BEI, para a amostra TNZ+WQ+400°C/3h tratada termicamente utilizada no elastômetro de decaimento livre.....	71
FIGURA 36.	Espectro de relaxação anelástica como função da temperatura da amostra TNZ+WQ, utilizada no elastômetro de decaimento livre, na condição como recebida.....	72
FIGURA 37.	Espectro de relaxação anelástica como função da temperatura da amostra TNZ+WQ, utilizada no elastômetro de decaimento livre, na condição tratada termicamente.	73
FIGURA 38.	Superposição dos espectros de relaxação anelástica como função da temperatura para a amostra TNZ+WQ nas condições como recebida e tratada termicamente.	74
FIGURA 39.	Módulo elástico dinâmico da amostra TNZ+WQ, utilizada no elastômetro acústico, nas condições como recebida e tratada termicamente.	75
FIGURA 40.	Espectro de relaxação anelástica como função da temperatura para diferentes frequências na amostra TNZ+WQ, utilizada no pêndulo de torção, na condição como recebida.....	76
FIGURA 41.	Espectro de relaxação anelástica como função da temperatura para diferentes frequências na amostra TNZ+WQ, utilizada no pêndulo de torção, na condição tratada termicamente.....	77
FIGURA 42.	Espectro de relaxação anelástica como função da temperatura para a amostra TNZ+WQ+400°C/3h na condição como recebida utilizada no elastômetro de decaimento livre.....	78
FIGURA 43.	Espectro de relaxação anelástica como função da temperatura para a amostra TNZ+WQ+400°C/3h na condição tratada termicamente utilizada no elastômetro de decaimento livre.....	78
FIGURA 44.	Superposição dos espectros de relaxação anelástica como função da temperatura para as amostras TNZ+WQ+400°C/3h nas condições como recebida e tratada termicamente.....	79
FIGURA 45.	Módulo elástico dinâmico das amostras TNZ+WQ+400°C/3h nas condições como recebida e tratada termicamente.....	80

LISTA DE TABELAS

	Pag.
TABELA 1. Propriedades mecânicas de algumas ligas de titânio.....	26
TABELA 2. Medidas de densidade das amostras de TNZ em suas diversas condições.....	59
TABELA 3. Parâmetros de rede das amostras de TNZ como recebida e tratada termicamente.....	65
TABELA 4. Resultados do módulo elástico e de fases presentes nas amostras TNZ+WQ e TNZ+WQ+400°C/3h em suas duas condições.....	81

SUMARIO

	Pag.
1 Introdução	18
2 Fundamentos teóricos	20
2.1 O titânio e suas ligas	20
2.2. Propriedades elásticas do titânio	21
2.3. O titânio para aplicações biomédicas: A liga biomaterial Ti-13Nb-13Zr.	25
2.4. Espectroscopia mecânica	29
2.4.1. Comportamento elástico de um sólido	31
2.4.2. Comportamento anelástico de um sólido	32
2.4.3. Atrito interno	33
2.4.4. Funções resposta para o sólido elástico padrão	37
2.4.5. Relaxação Snoek	39
2.4.6. Relaxação Zener	41
2.4.7. Relaxação por discordâncias	43
2.4.8. Relaxação no contorno de grão	44
2.4.9. Relaxação devido a transformações de fase	45
3 Materiais e métodos experimentais	47
3.1. Origem das amostras	47
3.2. Espectroscopia mecânica	48
3.2.1. Pêndulo de torção invertido tipo Kê	48
3.2.2. Elastômetro de decaimento livre	51
3.3. Tratamento térmico das amostras	53
3.4. Técnicas de caracterização complementares	54
3.4.1. Difração de raios-X	55

3.4.2.	Microscopia eletrônica de varredura	57
4	Resultados e discussões	59
4.1.	Densidade das amostras	59
4.2.	Difração de raios-X	60
4.3.	Microscopia eletrônica de varredura	66
4.4.	Medidas de espectroscopia mecânica	71
	Conclusões	82
	Sugestão para trabalhos futuros	84
	Referências	85

Capítulo 1

Introdução

O titânio é considerado um dos metais mais importantes na pesquisa de materiais, já que por sua alta resistência mecânica, baixa densidade, e excelente resistência a corrosão é muito atrativo para diversas aplicações, destacando-se a indústria aeroespacial, equipamentos para processos químicos e dispositivos biomédicos. Na atualidade, apesar dos grandes avanços na pesquisa destes materiais na área biomédica para sua utilização em implantes dentários e articulações, na construção de órgãos artificiais, na reprodução de tecidos, biosensores, etc., ainda mantém-se ativa a busca por novos materiais que proporcionem uma melhor interação com os sistemas vivos.

De tal modo, tem se biomateriais feitos de cerâmicas, metais, polímeros, sejam sintéticos ou naturais e compósitos. Dentre os metais é possível destacar a ligas de cobalto-cromo (Co-Cr), aços inox (316L) e as ligas de titânio baseadas em alumínio (Ti-6Al-4V) os quais são comumente usados em implantes cirúrgicos. Em geral, o problema com estas matérias reside no fato que eles exibem tendências a falha por seu uso ao longo prazo devido a seu alto módulo de elasticidade se comparado com do osso humano, baixa resistência ao desgaste e corrosão e falta de biocompatibilidade, como é apresentado em alguns estudos onde tem se liberação de Ni, Cr e Co a partir dos aços inox e as ligas de cobalto-cromo, além de exibir um alto módulo de elasticidade provocando uma transferência de tensão inadequada no osso permitindo a reabsorção e perda do implante ao longo prazo. Em quanto a liga Ti-6Al-4V apesar de apresentar uma elevada resistência a corrosão, sua biocompatibilidade é questionada pela presença de íons de Al e V os quais revelaram doenças como Alzheimer, neuropatia e oostemomalacia.

Por isso novas ligas de titânio que envolvam uma melhor interação tecido–osso–implante, estão sendo desenvolvidas, objetivando a biocompatibilidade tanto biológica como mecânica, isto feito pela não adição de elementos tóxicos, manipulando sua microestrutura através de diferentes tipos de processamentos termomecânicos e modificando a superfície destas.

Neste trabalho a liga Ti-13Nb-13Zr, que apresenta um baixo módulo de elasticidade, não possui elementos tóxicos e as propriedades podem ser modificadas pelos processamentos termomecânicos e tratamentos térmicos, é estudada por meio de espectroscopia mecânica que pode fornecer resultados de grande interesse no desenvolvimento destes tipos de ligas, já que se obtêm informações do comportamento do material quando é submetido a tensões mecânicas oscilantes, como interações dos átomos da matriz com os solutos, interações entre átomos substitucionais e intersticiais ou entre átomos intersticiais. Além disso, é possível obter o módulo elástico dinâmico do material, parâmetro que no caso das ligas biomateriais é de grande importância já que está relacionado com a transferência de tensão mecânica ao osso quando o material é implantado

Assim, para compreender um pouco mais sobre as propriedades do titânio e suas ligas, no capítulo 2 desta dissertação, é apresentada uma descrição destas tendo como enfoque principal as propriedades elásticas e sua modificação pela adição de diferentes elementos ligantes, assim como o efeito dos tratamentos na liga de estudo. A seguir são apresentados os fundamentos teóricos básicos relacionados com a técnica de espectroscopia mecânica descrevendo também os fenômenos de relaxação anelástica que podem ser estudados por meio desta.

A origem das amostras, assim como as técnicas de caracterização complementares usadas para a caracterização física e microestrutural, e os equipamentos usados para obter os espectros de relaxação anelástica e o módulo elástico dinâmico da liga são descritos no capítulo 3.

Finalmente nos capítulos 4 e 5 são apresentados os resultados obtidos das diferentes técnicas de caracterização fazendo uma discussão destes e relacionando-os uns aos outros e como os dados achados na literatura, para assim fazer as conclusões respectivas.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

2.1. O titânio e suas ligas.

O titânio é um elemento de transição com uma camada incompleta de elétrons em sua estrutura eletrônica, o que o habilita formar soluções sólidas com muitos elementos substitucionais, os quais possuem um fator de tamanho atômico de $\pm 20\%$. Em sua forma fundamental, o titânio apresenta um elevado ponto de fusão ($1668\text{ }^{\circ}\text{C}$), exibindo uma estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), conhecida como fase α , passando para uma fase β , com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) através de uma transformação alotrópica a $882\text{ }^{\circ}\text{C}$, à pressão atmosférica. Na figura 1, são apresentadas as estruturas cristalinas das fases α e β do titânio.

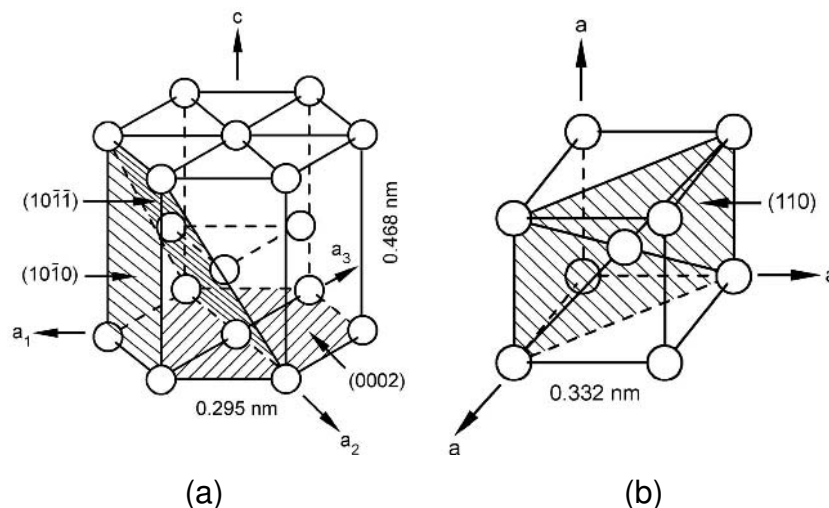


Figura 1. Estrutura cristalina do titânio (a) Cella unitária da fase α (b) Cella unitária da fase β [1].

As ligas do titânio podem ser classificadas como α , *near- α* , β , $\alpha + \beta$, *near- β* ou β estável, dependendo da microestrutura a temperatura ambiente. [2,3]. Assim, os elementos ligantes do titânio classificam-se como: α -estabilizadores, os

quais aumentam a temperatura na qual a fase α é estável, dentre estes destacam-se Al, O, N, C, e β -estabilizadores que estabilizam a fase β a temperaturas menores que a temperatura de transição, dentre eles estão o V, Mo, Nb, Ta. Além deste grupo existem elementos que estabilizam a fase β formando sistemas eutetóides com o titânio. Alguns deles são: Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Si. Outros elementos apresentam um comportamento neutro, como Zr, Hf, Sn. Na figura 2, descreve-se o comportamento dos ligantes com o titânio [1].

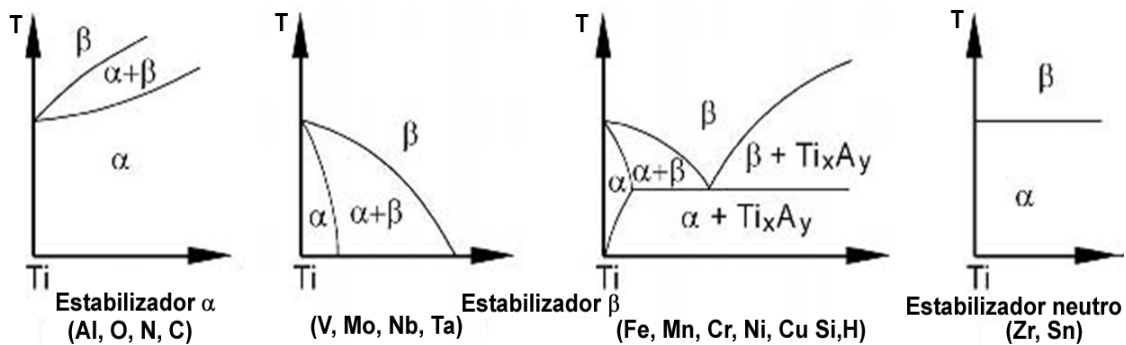


Figura 2. Efeito dos diferentes ligantes sobre os diagramas de fase das ligas de titânio [1].

Quanto as suas propriedades, as ligas α e *near- α* , exibem superior resistência à corrosão, porém sua aplicação para dispositivos de implante é limitada pela baixa resistência mecânica à temperatura ambiente. Ao contrário, as ligas $\alpha+\beta$ tem uma alta resistência mecânica pela presença das duas fases, assim, as propriedades destas ligas dependem das fases presentes, do tratamento térmico e das condições mecânicas do processamento. As ligas de titânio β , possuem alta resistência mecânica e boa maleabilidade, além disso, exibem uma boa combinação de baixo módulo de elasticidade com elevada resistência a corrosão [4,5].

2.2. Propriedades elásticas do titânio

A anisotropia da estrutura hexagonal compacta da fase α do titânio tem conseqüências muito importantes nas propriedades elásticas do titânio e de suas ligas, tanto assim, que se tem uma variação do módulo de elasticidade do titânio- α , a temperatura ambiente, entre 145 GPa, para uma tensão aplicada em paralelo ao eixo c , e 100 GPa, para a tensão aplicada perpendicularmente ao eixo c , como

apresentado na figura 3 [1], do módulo de elasticidade (E) em função do ângulo de inclinação (γ) formado entre o eixo c e a tensão aplicada (σ). Estas mudanças no módulo de elasticidade dependem da estrutura e de sua orientação. Este mesmo comportamento é apresentado para o módulo de cisalhamento (G).

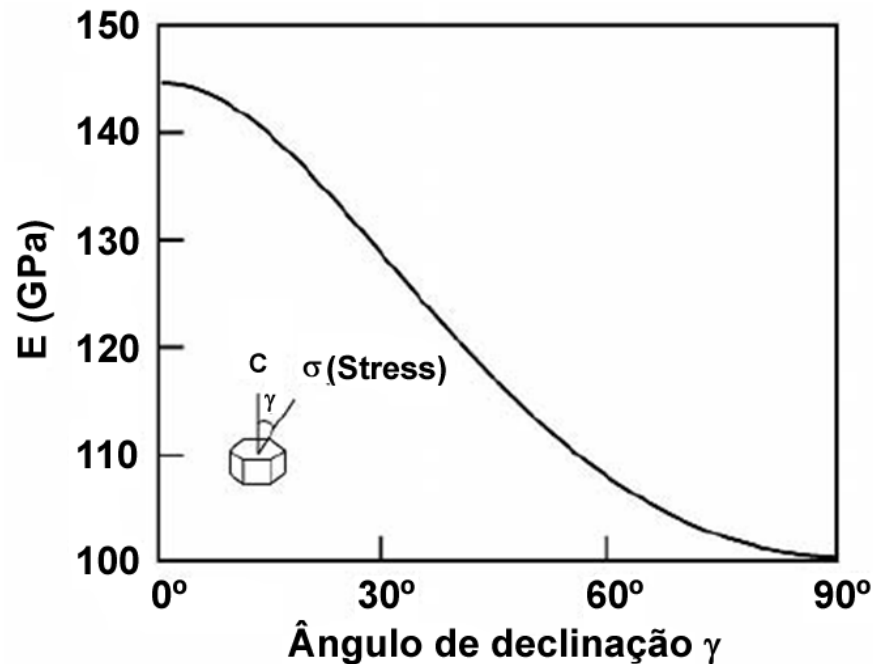


Figura 3. Variação do módulo de elasticidade (E) da fase α do titânio em função do ângulo de inclinação (γ) [1].

Na figura 4, apresentam-se os módulos de elasticidade (E) e cisalhamento (G) como função da temperatura, onde pode se apreciar um decréscimo linear destes com o acréscimo da temperatura, para uma amostra policristalina de titânio- α , tendo valores de E ao redor de 115 GPa a temperatura ambiente até 58 GPa na temperatura de transição para a fase β e de 42 GPa até 20 GPa para o módulo G nesta mesma faixa de temperatura [1].

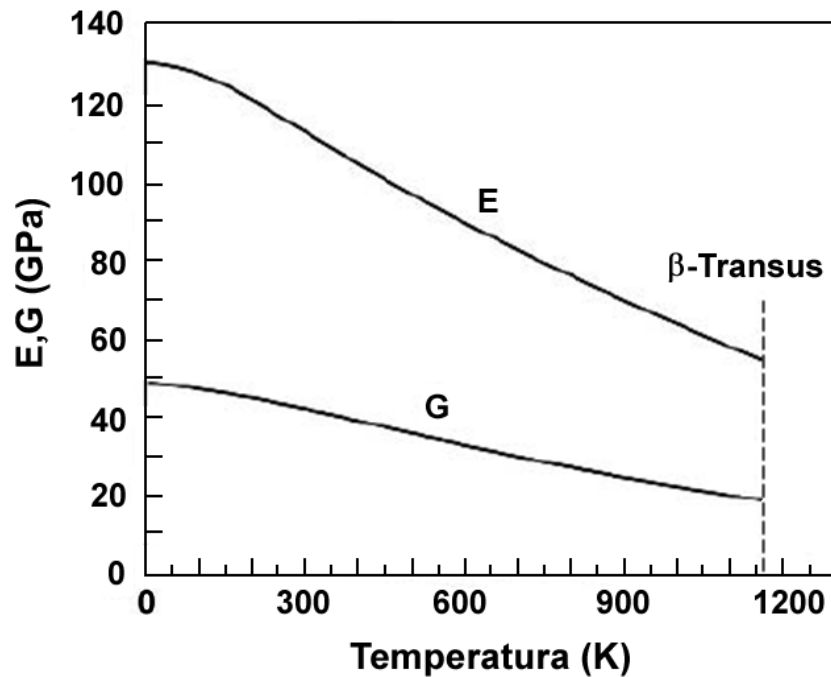


Figura 4. Módulo de elasticidade (E) e módulo de cisalhamento (G) como função da temperatura para uma amostra policristalina de α -titânio [1].

O módulo elástico da fase β a temperatura ambiente não pode ser medido, já que esta é uma fase instável. No caso de ligas binárias de titânio contendo altas concentrações de elementos β -estabilizadores, a fase β pode ser obtida a temperatura ambiente fazendo um rápido resfriamento.

Dados do módulo elástico da liga binária Ti-V na condição de resfriada em água (*water quenched WQ*) são apresentados na figura 5 [1].

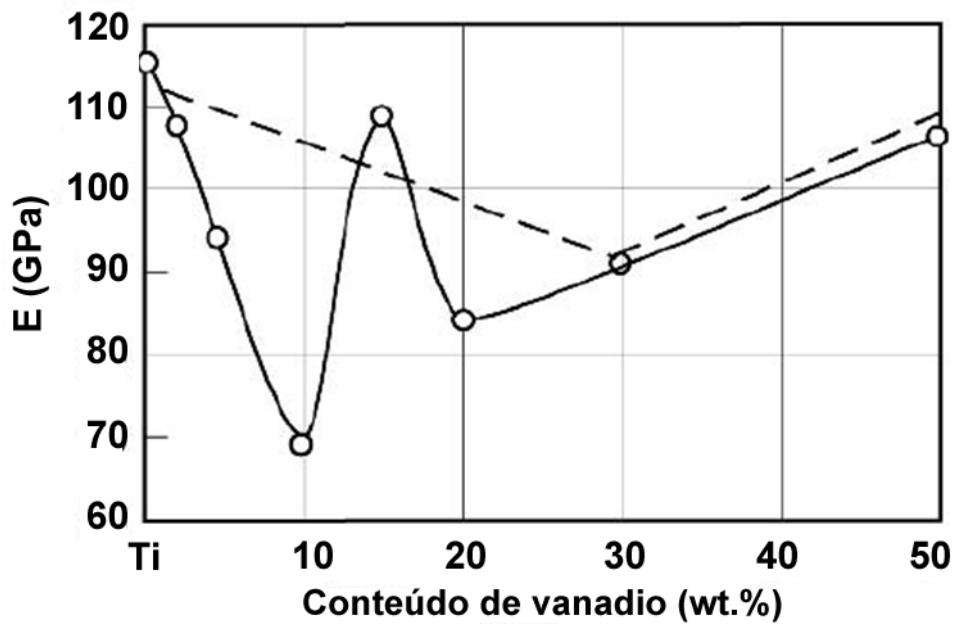


Figura 5. Módulo de elasticidade (E) como função da concentração de vanádio da liga Ti-V na condição WQ (900°C/24h) [1].

Pode se observar como o valor de E , na fase β desta liga, aumenta para concentrações entre 20 e 50% em peso de vanádio, tendo um valor mínimo local de 85 GPa para 20% de conteúdo de vanádio. O ponto máximo ao redor de 15% de vanádio está relacionado com a formação da fase ω , e a diminuição do módulo elástico para concentrações entre 0 e 10% de vanádio é típico de ligas de titânio martensíticas contendo elementos β -estabilizadores. O decréscimo do módulo de elasticidade nesta faixa de concentração foi primeiramente explicado pela presença da fase β metaestável retida, a qual transforma-se durante a carga para martensita induzida por tensão levando a um módulo elástico mais baixo no material [6]. Trabalhos recentes [7], mostraram um módulo de elasticidade de 72 GPa numa liga Ti-7Mo 100% martensítica, isto é, sem conteúdo de fase β metaestável, assim, esta diminuição no módulo elástico foi atribuída ao fato de que os elementos β -estabilizadores distorcem rigorosamente a rede cristalina e reduzem as forças de ligação.

Uma dependência análoga foi observada para similares concentrações em ligas Ti-Mo, Ti-Nb, e outras ligas binárias contendo elementos β -estabilizadores [8].

No caso de α -estabilizadores, como o Al, apresenta-se um incremento do módulo de elasticidade (E), tendo a concentração em soluções sólidas uma dependência atípica com E , assim, no sistema Ti-Al o acréscimo do módulo de elasticidade pode ser relacionado com a tendência de ordenamento, além do aumento de ligações covalentes na estrutura [1].

Em geral, pode se observar que a fase β tem um módulo de elasticidade mais baixo que a fase α .

2.3. O titânio para aplicações biomédicas: A liga biomaterial Ti-13Nb-13Zr.

Para aplicações biomédicas, a principal liga de titânio usada por muitos anos foi a Ti-6Al-4V, por sua resistência a corrosão e propriedades mecânicas. No entanto, estudos de biocompatibilidade revelaram que a liberação de íons de alumínio e, particularmente, do vanádio podem causar em implantes a longo prazo, problemas como osteomalacia e Alzheimer [9,10]. Além disso, por sua baixa resistência ao desgaste e seu elevado módulo elástico [4], uma nova geração de ligas de titânio para aplicações biomédicas livres de elementos tóxicos está sendo desenvolvida. Entre as novas ligas encontram-se Ti-12Mo-6Zr-2Fe, Ti-15Mo-5Zr-3Al, Ti-15Mo-3Nb-0,3O, Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0,2Pd, Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0,2Pd e Ti-13Nb-13Zr, que possuem uma melhor biocompatibilidade e menor módulo elástico [4].

Em geral, a liga de titânio preferida para aplicações biomédicas deve ter baixo módulo de elasticidade, excelente resistência mecânica, resistência a corrosão, boa maleabilidade, e não possuir elementos potencialmente tóxicos [11]. Na tabela 1, mostram-se algumas propriedades mecânicas das ligas de titânio.

Tabela 1. Propriedades mecânicas de algumas ligas de titânio [4].

Liga	Microestrutura	Módulo Elástico (GPa)	Limite de Elasticidade (MPa)	Resistência a fratura (MPa)
cp Ti	α	105	692	785
Ti - 6Al - 4V	$\alpha+\beta$	110	850-900	960-970
Ti - 6Al - 7Nb	α/β	105	921	1024
Ti - 5Al - 2.5Fe	α/β	110	914	1033
Ti - 12Mo - 6Zr - 2Fe (TMZF)	Metaestável β	74-85	1000-1060	1060-1100
Ti - 15Mo - 5Zr - 3Al	Metaestável β envelhecida $\beta+\alpha$	82 100	771 1215	812 1310
Ti - Zr	Fundido α'/β	N/A	N/A	900
Ti - 13Nb - 13Zr	α'/β	79	900	1030
Ti - 15Mo - 3Nb - 0.3O (21SRx)	Metaestável β +silício	82	1020	1020
Ti - 35Nb - 5Ta - 7Zr (TNZT)	Metaestável β	55	530	590
Ti - 35Nb - 5Ta - 7Zr - 0.4O	Metaestável β	66	976	1010
Osso	Compósito viscoplástico	10-40	---	90-140

A liga Ti-13Nb-13Zr foi desenvolvida por *Smith and Nephew Richard Inc.* É reportado na literatura [12], que esta é uma liga *near- β* que consiste de uma estrutura hexagonal compacta (HC) martensítica α' na condição de resfriada em água (WQ). Com o envelhecimento, entretanto, a liga torna-se hexagonal compacta (HC) martensita α' com precipitados submicroscópicos β de estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), os quais aumentam a resistência e endurecem o material, mas como a fase α apresenta estrutura HC não é possível diferenciá-la da fase α' , porém, pode acontecer que a fase α precipite também durante o envelhecimento sendo responsável junto com a fase β pelo endurecimento da liga.

O tratamento do envelhecimento normalmente resulta na conversão de martensita em uma mistura $\alpha+\beta$ para ligas β -Ti. A presença da fase martensítica na liga Ti-13Nb-13Zr envelhecida indica que a liga está mais próxima de uma liga $\alpha+\beta$ do que uma liga *near- β* . Na condição de envelhecida esta liga apresenta maior resistência à tração, menor módulo de elasticidade e maior tenacidade, quando é comparada com a liga Ti-6Al-4V [11].

A mudança nas propriedades desta liga deve-se à presença de Zr e Nb, tal que, o Zr é conhecido por sua boa resistência à corrosão e

biocompatibilidade similar ao Ti, além de formar uma completa solução sólida neste, tanto que, o Nb tem efeito de estabilizador da fase β para o Zr e para o Ti, porém, é usado como elemento para controlar a microestrutura da liga [13]. Nas figuras 6 a 8 são apresentados os diagramas de fase dos sistemas Ti-Nb, Ti-Zr e Zr-Nb [14].

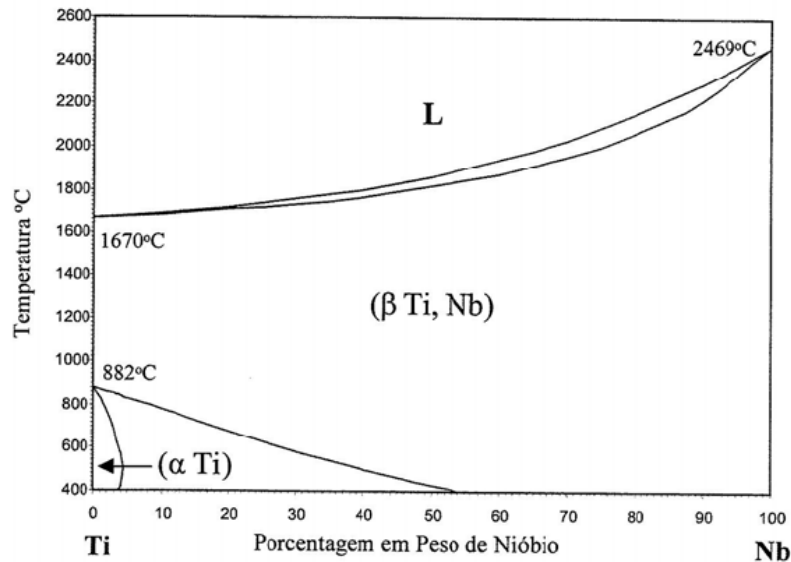


Figura 6. Diagrama de fase do sistema Ti-Nb [14].

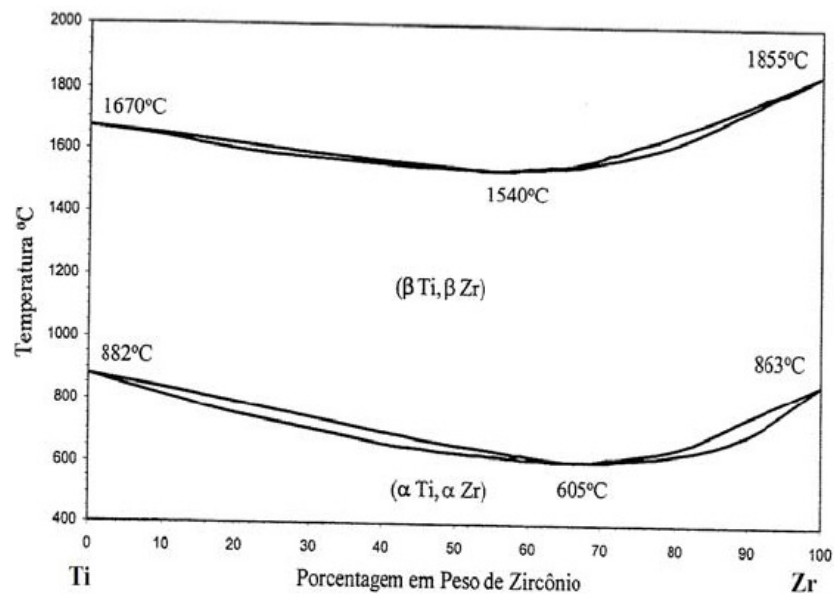


Figura 7. Diagrama de fase do sistema Ti-Zr [14].

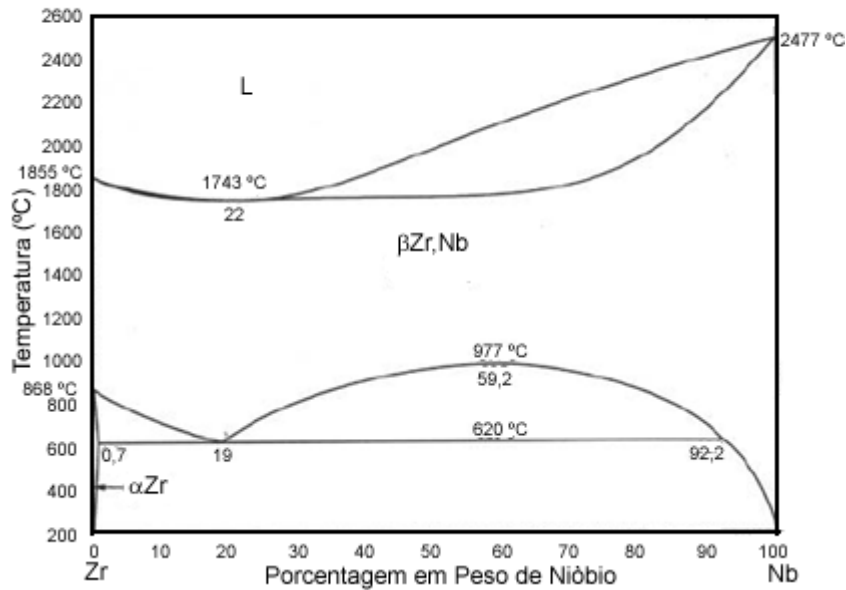


Figura 8. Diagrama de fase do sistema Zr-Nb[14].

A presença do Zr em Nb resulta em altas propriedades mecânicas; a adição do Ti ao Nb reduz a temperatura de fusão, tornando mais fácil seu processamento e melhorando a sua resistência em ambientes com baixo pH. O Nb com moderados níveis de Ti tende a manter mais dúctil e rápido o trabalho a frio apresentando maior facilidade no seu processamento. Esta combinação de efeitos tende a estabilizar a fase β a temperatura ambiente [15].

Na figura 9, é apresentado o diagrama de fases estimado do sistema Ti-Nb-Zr para 13% em peso de Zr. Observa-se que a temperatura de equilíbrio, no resfriamento lento no forno, da transição $\beta \rightarrow \alpha$ é de 735 °C para a liga Ti-13Nb-13Zr. Para condições de resfriamento mais rápidas, ao ar, a temperatura de transição decresce para 575 °C. Quando o resfriamento é ainda mais rápido, em água, ocorre a transformação $\beta \rightarrow \alpha$ que se inicia em 550 °C (M_i) e termina em 485 °C (M_f), ficando mais próxima uma da outra, ocorrendo a transformação de Ti- β para a estrutura não estabilizada α' martensítica (HC) [16].

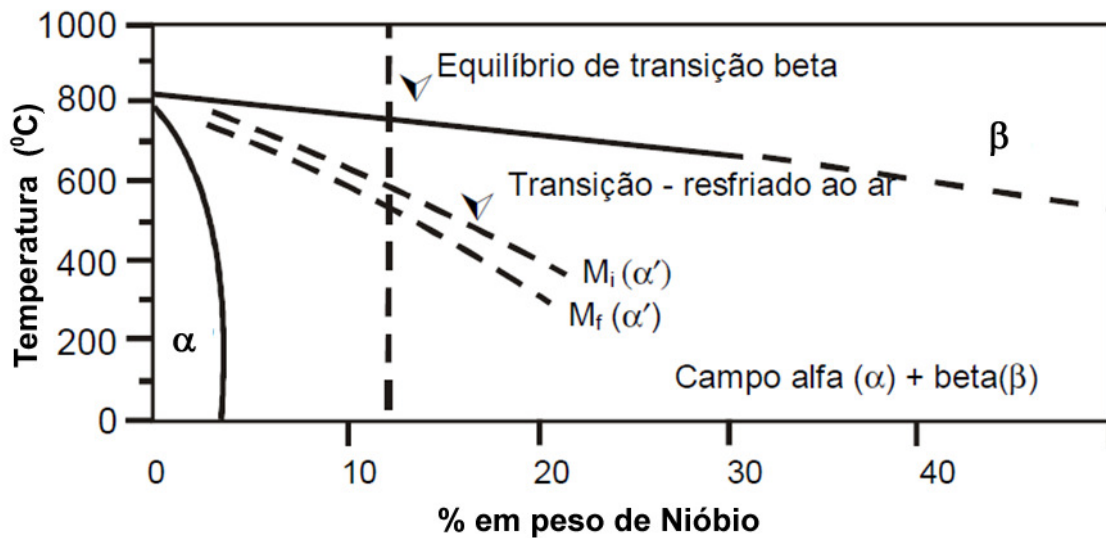


Figura 9. Diagrama de fase estimado do Ti-Nb para 13% em peso de Zr a partir do diagrama de fase ternário Ti-Nb-Zr [16].

É visto que as ligas de titânio são afetadas pela presença de alguns elementos ligantes, assim como também por seu tipo de processamento que modifica sua estrutura e, portanto, suas propriedades. Por isso, na busca pela melhoria das características mecânicas e de biocompatibilidade das ligas os tratamentos térmicos são uma opção a estudar para alcançar esta melhoria, estes estudos podem ser feitos por meio da técnica de espectroscopia mecânica a qual pode fornecer informação de interações entre os átomos que compõem a liga, átomos intersticiais, assim como transições de fase ou movimento de discordâncias entre outros.

2.4. Espectroscopia mecânica

A técnica de espectroscopia mecânica pode ser definida como uma técnica de absorção de energia, na qual uma tensão mecânica oscilante, de uma determinada frequência, à temperatura constante, interage com o sólido e resulta uma medida da energia absorvida pelo sólido, representada na forma de um espectro de relaxação anelástica ou atrito interno [17].

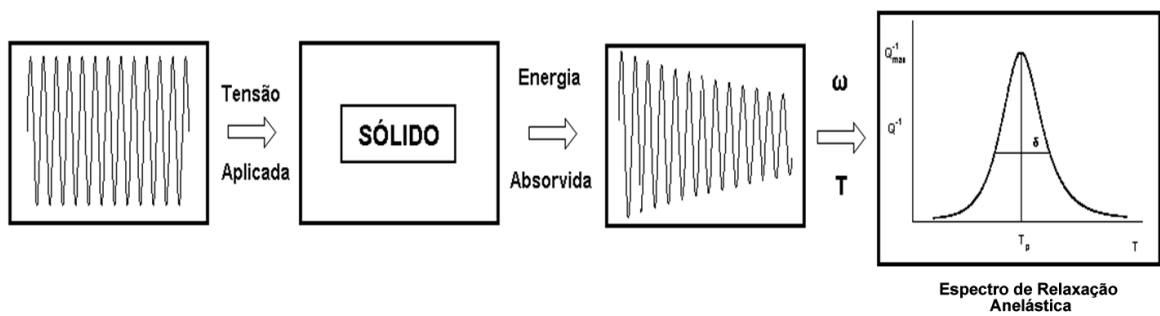


Figura 10. Diagrama do conceito de espectroscopia mecânica [17].

De forma geral o fenômeno de atrito interno, é diferente do termo “atrito” no sentido tribológico (resistência ao movimento de duas superfícies sólidas uma a respeito da outra), já que, neste caso está relacionado com a dissipação de energia que sofre um sólido quando é submetido a uma tensão dependente do tempo, dentro do limite de deformação elástica do material, tendo um desvio da lei de Hooke, a qual caracteriza o comportamento ideal de um sólido [18]. A *relaxação anelástica* é a busca no tempo de um novo estado de equilíbrio como resposta a uma mudança numa variável externa do sistema, neste caso uma variável mecânica (tensão ou deformação) [19].

Para que se tenha um entendimento mais geral, nas subseções a seguir, serão apresentadas algumas descrições mais detalhadas dos fundamentos da espectroscopia mecânica.

2.4.1. Comportamento elástico de um sólido

Quando um sólido é submetido a uma força orientada, um dos efeitos é a mudança na sua dimensão e na sua forma, assim, a relação entre a tensão (σ) aplicada e a deformação (ε) que sofre o sólido é descrita pela *lei de Hooke*:

$$\sigma = M\varepsilon \quad (1)$$

$$\varepsilon = J\sigma \quad (2)$$

sendo M o módulo elástico de rigidez ou “*stiffness*” e J o módulo elástico de flexibilidade ou “*compliance*”.

Para uma tensão geral aplicada em alguma direção em materiais anisotrópicos a lei de Hooke pode ser reescrita como:

$$\sigma_{ij} = M_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (3)$$

$$\varepsilon_{ij} = J_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (4)$$

onde σ_{ij} e ε_{kl} são tensores de segunda ordem da tensão e deformação respectivamente e, M_{ijkl} e J_{ijkl} tensores de quarta ordem representando os módulos elásticos de rigidez e flexibilidade respectivamente. A relação linear entre a tensão e a deformação é válida só para sólidos elásticos lineares, geralmente para pequenas deformações (~ 0.001) [17].

As equações (1) e (2), tem implícitas três condições que definem o comportamento elástico ideal de um sólido [19], estas são:

1. A resposta de deformação para cada nível de tensão aplicada tem um único valor de equilíbrio e vice-versa.
2. O equilíbrio é obtido instantaneamente.
3. A relação entre tensão e deformação é linear.

Assim, o comportamento elástico ideal implica que a deformação é função de um único valor de tensão e esta é completamente recuperada quando a tensão é retirada.

2.4.2. Comportamento anelástico de um sólido

Como mencionado em 2.4.1, o comportamento elástico ideal é caracterizado por uma completa reversibilidade da lei de Hooke quando a tensão aplicada é pequena, uma vez que, a deformação no material não produz mudanças microestruturais. Se a segunda condição do comportamento ideal do sólido não é satisfeita, a deformação sofrida pelo material terá uma dependência temporal na resposta, este novo comportamento adquirido pelo sólido é conhecido como anelasticidade.

Neste caso, a deformação elástica do material ε_o , vai ser a soma da deformação elástica instantânea ε_e e uma deformação adicional ε_d , (quase-inelástica) como apresentado na figura 11, onde o valor de equilíbrio vai ser obtido só depois que a tensão for aplicada por algum tempo. Então a taxa de aproximação ao valor ε_o pode ser escrita como [20]:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{1}{\tau_\sigma} (\varepsilon_o - \varepsilon_e) \quad (5)$$

onde τ_σ é o tempo necessário para obter ε_o a tensão constante. Para o caso contrario, onde se apresenta uma variação da tensão devido a uma deformação constante a expressão é dada por [20]:

$$\dot{\sigma} = \frac{1}{\tau_\varepsilon} (\sigma_o - \sigma_e) \quad (6)$$

Estes comportamentos descritos acima podem ser observados na figura 11.

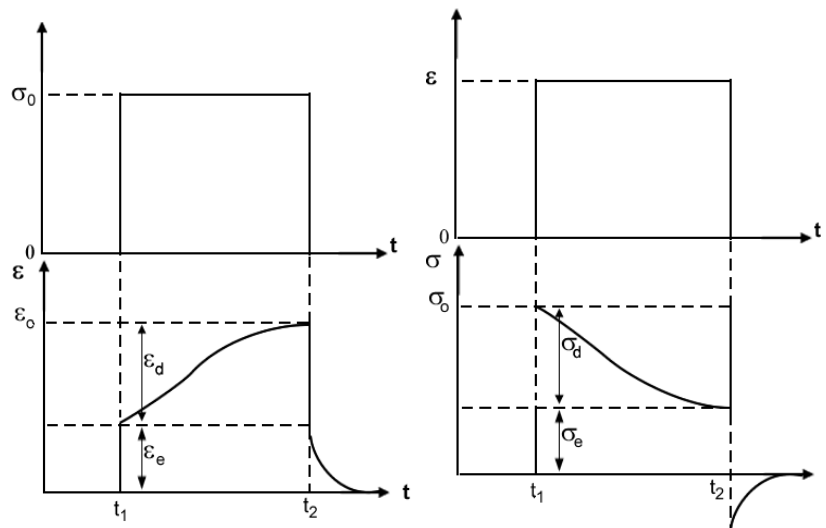


Figura 11. Dependência temporal da deformação do sólido para uma tensão constante aplicada [20].

Assim, o tempo necessário para obter este novo estado de equilíbrio é conhecido como tempo de relaxação e está relacionado com processos que envolvem a redistribuição de átomos e a temperatura do material.

O comportamento do material, quando é submetido a uma tensão e depois de certo tempo esta tensão é retirada, é apresentado na figura 12, onde pode

se observar que a deformação só é obtida quando o material suporta uma tensão constante durante um longo período de tempo [20].

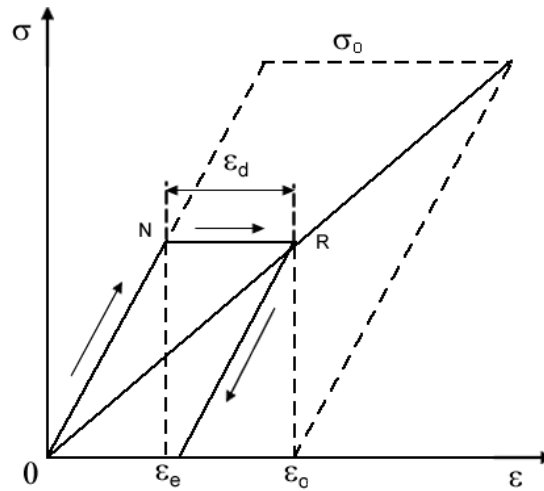


Figura 12. Comportamento do material durante a aplicação da carga e descarga da tensão [20].

Na figura 12, a tangente do ângulo de inclinação da linha ON representa o módulo elástico de rigidez não relaxado M_U , e a inclinação da linha OR é o módulo elástico de rigidez relaxado M_R . Assim para o estado relaxado do sistema tem-se que:

$$\sigma_0 = M_R \varepsilon_0 \quad (7)$$

Das equações (5) e (6) pode-se obter a equação de relaxação para um sólido linear *standard* ou sólido anelástico padrão [17,19].

$$\sigma + \tau_\varepsilon \dot{\sigma} = M_R (\varepsilon + \tau_\sigma \dot{\varepsilon}) \quad (8)$$

2.4.3. Atrito interno

É conhecido que pela aplicação de uma tensão mecânica estática o material responde na forma de uma deformação estática, sendo esta informação útil para comportamentos de materiais durante longos intervalos de tempo, mas como a determinação da deformação adicional (ε_d) é complicada pelo fato de que a

deformação é baixa e o tempo de relaxação é curto, costuma-se usar tensões alternadas, tendo que, a resposta do material vai ser alternada com uma deformação alternada, apresentando um ângulo de defasagem (ϕ) entre a tensão (σ) e a deformação (ε), pelo movimento local de algumas unidades microestruturais (defeitos cristalinos ou atômicos) [20].

Na figura 13a se observa o comportamento de um sólido quando é submetido à tensão mecânica alternada, apresentando a diferença de fase entre tensão e deformação.

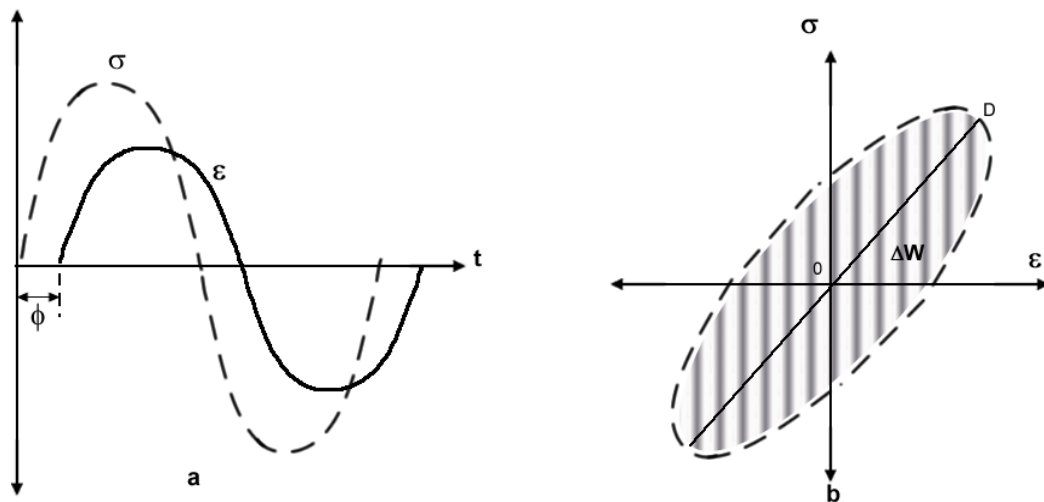


Figura 13. Comportamento do material quando é submetido a uma tensão mecânica alternada [20].

Durante este processo de carga e descarga da tensão que sofre o material, pode ser observado um *loop* de histerese no gráfico de (σ vs. ε) da figura 13b, onde a área corresponde à energia dissipada (ΔW) pelo material durante um ciclo de carga, e módulo elástico dinâmico de rigidez é representado pela tangente do ângulo formado por linha OD e o eixo das abscissas ε [20].

Matematicamente, na presença de uma tensão mecânica alternada, a tensão aplicada ao material e a deformação sofrida por ele, podem ser escritas em notação complexa como sendo:

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{i\omega t} \quad (9)$$

$$\varepsilon(t) = (\varepsilon_1 - i\varepsilon_2) e^{i\omega t} \quad (10)$$

onde σ_0 é a amplitude de tensão, ω a frequência angular de vibração do sistema e, ε_1 e ε_2 são as componentes da amplitude de deformação em fase e defasada 90° da tensão, respectivamente.

Assim, substituindo as equações (9) e (10) na equação (1), que é a lei de Hooke para um sólido ideal e que relaciona a tensão e a deformação, pode se escrever o módulo elástico de rigidez complexo $M^*(\omega)$, e o módulo elástico de flexibilidade complexo ou $J^*(\omega)$, como:

$$M^*(\omega) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma(t)} = M_1(\omega) + M_2(\omega) \quad (11)$$

$$J^*(\omega) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma(t)} = J_1(\omega) + iJ_2(\omega) \quad (12)$$

no qual, as componentes M_1 e J_1 representam o módulo elástico de rigidez complexo armazenado e módulo elástico de flexibilidade complexo armazenado, e M_2 e J_2 são conhecidas como módulo elástico de rigidez complexo de perda e módulo elástico de flexibilidade complexo de perda, respectivamente. Estas quantidades estão relacionadas com a energia armazenada e dissipada por ciclo de vibração [17,19].

Na figura 14, é feita uma representação vetorial no plano complexo de σ e ε onde se observa que:

$$\tan \phi = \frac{J_2}{J_1} = \frac{M_2}{M_1} \quad (13)$$

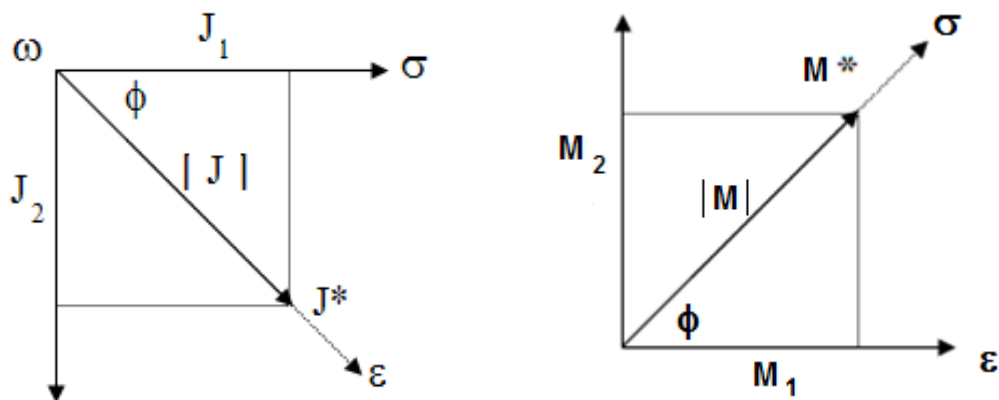


Figura 14. Relação de fase entre tensão, deformação e os módulos de rigidez e flexibilidade complexos [17].

Assim, a energia armazenada (W) e dissipada (ΔW) em função de seus respectivos módulos de flexibilidade armazenada e de perda, podem ser representados como:

$$W = \int_{\sigma_t=0}^{\sigma_t=\pi/2} \sigma d\varepsilon = \frac{1}{2} J_1 \sigma_0^2 \quad (14)$$

$$\Delta W = \oint \sigma d\varepsilon = \int_0^{2\pi/\omega} \sigma \frac{d\varepsilon}{dt} dt = \pi J_2 \sigma_0^2 \quad (15)$$

A partir destas definições obtém-se a fração da energia dissipada por ciclo como a razão entre estas energias:

$$\frac{\Delta W}{W} = 2\pi \frac{J_2}{J_1} = 2\pi \tan \phi \quad (16)$$

Como consequência a $\tan \phi$ corresponde à medida da fração de energia perdida por ciclo de oscilação gerado pelo comportamento anelástico do material, conhecido como o atrito interno (Q^{-1})

$$\tan \phi = Q^{-1}. \quad (17)$$

No caso de oscilações livres, a dissipação de energia dada pela equação (16), causa uma redução na amplitude da oscilação, então, ΔW representa a redução por ciclo da energia de oscilação. Portanto, neste contexto $\frac{\Delta W}{W}$ e ϕ são muito pequenos e pode-se dizer que [21]:

$$\frac{\Delta W}{W} \approx \ln \left(1 + \frac{\Delta W}{W} \right) = \ln \left(\frac{W_t}{W_{t+T}} \right) \quad (18)$$

onde W_t e W_{t+T} são as energias de oscilação livre em dois momentos separados por um ciclo T . Das equações (14) e (15), tem-se que a energia de oscilação é proporcional ao quadrado da amplitude da tensão aplicada σ_0 , assim:

$$\frac{\Delta W}{W} = \ln\left(\frac{W_t}{W_{t+T}}\right) = 2 \ln\left(\frac{\sigma_0}{\sigma_{0t+T}}\right) \quad (19)$$

Este logaritmo natural da razão de dois valores de amplitude num ciclo é chamado de decremento logarítmico (γ) da oscilação livre, e está relacionado com o atrito interno, com isso:

$$\gamma = \frac{1}{2} \frac{\Delta W}{W} = \pi Q^{-1} \quad (20)$$

Da equação (20) pode-se concluir que a dissipação de energia pode ser determinada pela medida do decremento logarítmico (γ) das oscilações livres [21].

2.4.4. Funções resposta para o sólido elástico standard.

Reescrevendo a equação para um sólido anelástico (8), em função do módulo elástico de flexibilidade relaxado e não relaxado:

$$J_R \sigma + \tau J_U \frac{d\sigma}{dt} = \varepsilon + \tau \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (21)$$

e substituindo as definições para a tensão e a deformação alternada (9) e (10) obtêm-se:

$$J_R = J_1 + \varpi \tau J_2 \quad (22)$$

$$\varpi \tau J_U = J_2 + \varpi \tau J_1 \quad (23)$$

Resolvendo estas equações para J_1 e J_2 , tem-se

$$J_1 = J_U + \frac{\delta J}{1 + (\varpi \tau)^2} \quad (24)$$

$$J_2 = \delta J \left(\frac{\varpi \tau}{1 + (\varpi \tau)^2} \right) \quad (25)$$

onde, $\delta J = J_R + J_U$ é chamado de relaxação de flexibilidade, J_U módulo de flexibilidade não-relaxado, J_R módulo de flexibilidade relaxada e τ é o tempo de relaxação.

As equações (24) e (25) são conhecidas como as equações de Debye, as quais foram desenvolvidas em 1929, primeiro por ele para explicar fenômenos de relaxação dielétrica [17], e a partir destas equações e da equação (16) pode se obter uma relação para o atrito interno Q^{-1} , para a frequência de oscilação ω e para o tempo de relaxação τ .

$$Q^{-1} = \Delta \left(\frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \right) \quad (26)$$

sendo $\Delta = \left(\frac{\delta J}{J_U} \right)$ a intensidade da relaxação. Pode-se observar que o máximo valor para Q^{-1} é obtido para a condição de ressonância do sistema, ou seja, quando $\omega\tau$ é igual a 1.

Já que os processos de relaxação anelástica estão relacionados com o tempo necessário para obter o equilíbrio do sistema, pelo movimento local das unidades microestruturais (defeitos cristalinos ou atômicos) os quais são considerados mecanismos termicamente ativados, estes processos seguem uma relação tipo Arrhenius, [17, 18, 21]:

$$\tau = \tau_0 e^{\left(\frac{E}{k_B T} \right)} \quad (27)$$

onde τ é o tempo de relaxação, E a energia de ativação do processo, k_B a constante de Boltzmann, τ_0 a frequência de salto dos defeitos presentes. Assim, a partir de (27) se obtém uma relação para o atrito interno em função da temperatura:

$$Q^{-1} = Q_{\max}^{-1} \operatorname{Sech} \left[\frac{E}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_p} \right) \right] \quad (28)$$

sendo Q_{\max}^{-1} igual a $\frac{\Delta}{2}$ para a condição de ressonância e T_p a temperatura onde Q^{-1} é máximo.

Na figura 15 é apresentado um pico de Debye para um único processo de relaxação, com suas principais características: temperatura do pico T_p característica do tipo de interação que ocorre, Q_{\max}^{-1} altura do pico, que é proporcional à concentração de solutos presentes em solução sólida e δ a largura do pico que é inversamente proporcional à energia de ativação do processo de relaxação [22].

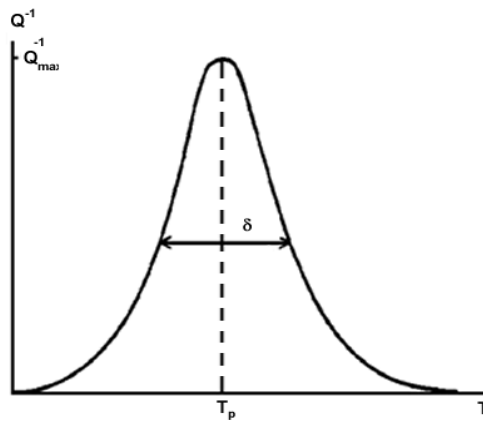


Figura 15. Características de um pico de atrito interno para um único processo de relaxação mecânica [22].

Dentre os mecanismos que contribuem na dissipação de energia em sólidos destacam-se os que envolvem: o ordenamento induzido por tensão de átomos intersticiais ou substitucionais conhecidos como relaxação *Snoek* e relaxação *Zener*, relaxações por deslocações, relaxação no contorno de grão, e transformações de fase. A seguir, estes mecanismos serão descritos.

2.4.5. Relaxação Snoek.

O termo relaxação *Snoek* refere-se à relaxação anelástica produzida por solutos intersticiais em solução sólida, em metais com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), isto está baseado no fato de que um átomo de soluto intersticial num metal CCC constitui um dipolo elástico de simetria tetragonal e pode produzir relaxação anelástica via um processo de migração induzida por tensão. Snoek em seus estudos em Ferro- α contendo carbono e nitrogênio como solutos intersticiais, observou que o metal apresentava um pico de atrito interno próximo da temperatura ambiente para baixas frequências ($< 1\text{Hz}$), e com a retirada destes elementos,

através de tratamentos térmicos, o pico desaparecia, sendo observado novamente com a introdução destes solutos intersticiais [19].

Numa rede cristalina CCC os sítios octaedrais estão localizados nas posições médias ao longo das arestas e no centro da face do cubo, onde o octaedro é formado pelos átomos da matriz, como pode ser observado na figura 16.

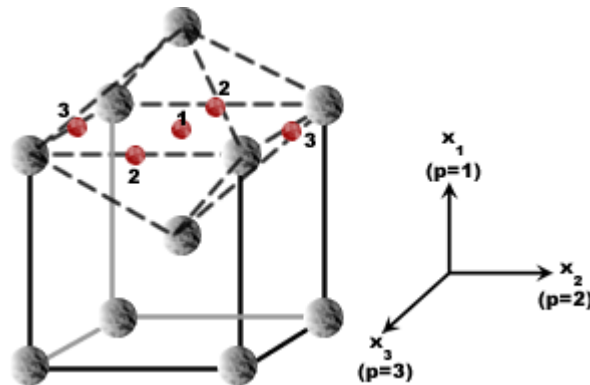


Figura 16. Sítios intersticiais octaedrais na rede CCC [19].

Pode se observar que os octaedros não são geometricamente simétricos, já que são formados por quatro átomos que estão a uma distância $a/\sqrt{2}$ e dois a $a/2$ de seu centro, sendo a o parâmetro de rede, portanto, o octaedro é menor ao longo de seu eixo principal. Assim, tem-se que a simetria do sítio octaedral não é cúbica, mas sim tetragonal. Dessa maneira, os átomos intersticiais que ocupam estes sítios são defeitos de simetria tetragonal [19].

Os três tipos de interstícios correspondentes às três direções da rede (x,y,z) formam três subredes conhecidas como $p=1, 2, 3$. Em ausência de uma tensão externa os átomos intersticiais dissolvidos são distribuídos uniformemente em todas as três subredes, as probabilidades de ocupação (n_1, n_2, n_3) são iguais para cada um. Pela aplicação de uma tensão ao longo de um dos eixos do cubo, por exemplo, o eixo “x”, os átomos intersticiais dissolvidos ocuparam os sítios octaedrais da subrede com $p=1$, já que estes tornam-se energeticamente mais favoráveis que os $p=2$ ou 3 . Assim, os átomos intersticiais dissolvidos difundem-se desde os sítios 2 e 3 para os sítios 1 , sendo a probabilidade n_1 maior que n_2 e n_3 . Quando a tensão é retirada o processo inverso ocorre, portanto, na presença de uma tensão periódica oscilante a difusão dos átomos intersticiais pela tensão aplicada gera variações periódicas de ocupação [18].

A variação na distribuição da disposição dos átomos intersticiais dentro dos sítios octaédrais causa uma deformação anelástica no cristal que está associada com uma variação dos espaços da rede ao longo dos três eixos principais do cristal.

O tempo de relaxação (τ) do processo de relaxação Snoek está relacionado com o coeficiente de difusão dos átomos intersticiais nos interstícios octaédrais, ($D = D_0 e^{-H/RT}$, sendo D_0 o fator pre-exponencial e H a energia de ativação da difusão dos átomos intersticiais) por [19]:

$$\tau = \frac{a_0^2}{36D} \quad (29)$$

Sendo a energia de ativação do processo de relaxação Snoek igual à energia de ativação H da difusão dos átomos intersticiais, a temperatura do pico Snoek T_m é dada por:

$$T_m = \left(\frac{H}{R \ln \left(\frac{\pi a_0^2 f}{18 D_0} \right)} \right) \quad (30)$$

Para $2\pi f \tau = 1$, onde f é a frequência de vibração mecânica.

2.4.6. Relaxação Zener.

Como é conhecido, uma distorção da cela ao redor de um defeito de baixa simetria, menor que o da cela cristalina é um pré-requisito para ter relaxação mecânica, assim vacâncias simples ou átomos substitucionais numa rede cúbica não produz nenhum efeito de relaxação. Porém, Zener mostrou que em bronze- α (Cu-Zn), a existência de pares de solutos vizinhos mais próximos, ou *clusters* resultam em um pico de relaxação (reorientação induzida por tensão de pares de átomos de soluto), um exemplo dos pares de átomos e os deslocamentos ao redor destes para uma rede CFC é apresentado na figura 17 [18,19].

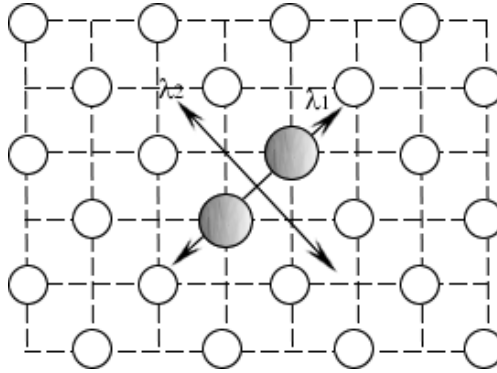


Figura 17. Diagrama esquemático dos deslocamentos atômicos ao redor de um par de átomos de soluto numa rede CFC [19].

Este mecanismo de relaxação é aplicável não só para redes CFC, mas também, para outros tipos de cristais, (CCC, HC) como tem sido estudado em outros trabalhos [19, 23, 24].

Os parâmetros característicos, intensidade de relaxação (Δ_z) e tempo de relaxação (τ_z), apresentam as seguintes dependências:

$$\Delta_z = C^2 e^{(E/kT)} \quad \tau_z = \tau_0 e^{(H/kT)} \quad (31)$$

onde pode se observar que para pares de átomos envolvidos, em soluções sólidas diluídas e aleatórias, a intensidade de relaxação é proporcional à concentração de solutos ao quadrado (C^2), incluindo um fator da energia de ligação (E) [18]. Esta dependência com a concentração é válida ainda para altas concentrações como foi apresentado em trabalhos como os de Seraphim - Nowigk e Weller [24, 25] que verificaram também a dependência da orientação.

O efeito do ordenamento a longo alcance estudado por Lulay e Wert na liga Mg-Cd [26], mostrou que para ligas com alto grau de ordenamento a intensidade da relaxação é baixa ou nula, já que não existem pares de solutos próximos, assim, a tensão externa não é suficiente para produzir uma mudança significativa no grau de ordenamento.

Em geral, a altura dos picos de atrito interno (Q_m^{-1}) para diferentes soluções sólidas varia entre 5×10^{-4} , para 0.1%at. de Rb em K e 530×10^{-4} para 0.1% at. Cu em Al [27]. Se estes valores são recalculados para uma concentração de 1at.% a altura dos picos tornam-se menores que os de uma relaxação tipo Snoek já

que os átomos substitucionais distorcem a rede cristalina muito menos do que os átomos intersticiais.

Desafortunadamente, a geometria do movimento dos átomos em ligas substitucionais ainda não é bem conhecida ao contrario da do efeito Snoek. Portanto, como muitos saltos de difusão atômica desconhecidos podem se envolver em cada mudança por reorientação, o tempo de salto pré-exponencial na difusão não coincide, em geral, com o valor correspondente a uma relaxação Zener, que encontra-se ao redor de 10^{-15} s [18].

Em relação aos processos de relaxação em metais com estrutura hexagonal (HC) os resultados ainda são um pouco controversos. Na estrutura HC tem-se dois possíveis lugares para átomos intersticiais, os sítios octaedrais e tetraedrais, como o volume do primeiro é maior, pode se esperar que átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio ocupem estes sítios. Devido a simetria dos sítios intersticiais octaedrais e tetraedrais serem trigonal, da mesma forma que a dos átomos da rede, os átomos intersticiais simples não produzem efeito anelástico, a menos que se apresente uma interação entre duas classes de interstícios para formar um par $I-I$, ou uma interação entre um interstício e um átomo substitucional interação $I-S$, onde a simetria do defeito decresce e a relaxação é possível pela reorientação dos pares [19, 28, 29].

Geralmente em metais puros a principal contribuição é pelos pares $I-I$ e em ligas com baixa concentração de átomos intersticiais a maior contribuição pertence aos pares $I-S$, tendo-se uma dependência quadrática com a concentração $Q_m^{-1} \propto C^2$ para os pares $I-I$, e $Q_m^{-1} \propto C$ para os pares $I-S$ [18].

2.4.7. Relaxação por discordâncias.

As discordâncias são linhas de defeitos em cristais que são característicos por sua complexa distorção, e podem ter até uma maior variedade de efeitos de relaxação que os apresentados pelos defeitos pontais. Estes efeitos geralmente são exibidos em metais deformados plasticamente ou com trabalho a frio e em ligas com uma alta densidade de discordâncias [18]. O estado de trabalho a

frio é caracterizado por ter uma estrutura de defeitos muito complexa que inclui a presença de defeitos pontuais gerados pelo processo de deformação, assim como, variedades de tipos de configurações de discordâncias complexas [19]. Os picos de relaxação produzidos pela presença de discordâncias podem se subdividir em picos:

- Causados pelo movimento de discordâncias devido a nucleação ou propagação de “*kinks*”, dentre estes, acham-se os picos Bordoni e Niblett-Wilks [30, 31].
- Aqueles originados pela combinação de discordâncias e os defeitos pontuais próprios da rede. Estes picos foram reportados primeiro na literatura por Hasiguti e colaboradores [32], porém seu nome é pico Hasiguti.
- Outro tipo são os que incluem interações entre as discordâncias e átomos intersticiais dissolvidos que ocorrem em altas temperaturas, dentre estes estão a Relaxação Snoek-Koster e o efeito intensificado de deslocação Snoek (*Dislocation-Enhanced Snoek Effect*) [18].
- E os picos de relaxação de discordâncias a temperaturas médias, produzidos por escalamento de discordâncias (*climbing*) ou outros processos de difusão controlada [18].

2.4.8. Relaxação no contorno de grão.

As relaxações no contorno de grão ocorrem principalmente em metais puros, e também, em ligas que apresentam interações entre solutos. Este tipo de relaxação pode ser devido: ao deslizamento dos contornos de grão e desordenamento ou ordenamento de grupos de átomo nestes contornos, como foi mostrado por Kê [33], ou por movimento numa direção normal, por exemplo, crescimento dos grãos numa direção a custas de um grão contíguo, este último é as vezes muito pequeno para ser observado, exceto para casos especiais como, transformações de fase martensítica, movimento de domínios e a temperaturas elevadas onde os contornos de grão podem mover-se com ajuda da difusão de vacâncias. Outro caso especial é o movimento de contornos de baixo ângulo o qual é induzido pelo movimento de discordâncias.

Zener foi um dos primeiros que considerou a relaxação no contorno de grão como fonte de amortecimento em policristais em altas temperaturas, discutindo

que a anelasticidade devido ao deslizamento nos contornos de grão é resultado de uma tensão de cisalhamento ao longo de dois cristais vizinhos, e a força restauradora surge da tensão nos pontos triplos onde finalizam os contornos de grão [34].

Em metais puros existem três picos máximos induzidos pela relaxação no contorno de grão [35]:

- Pico em baixa temperatura com $T_p \approx (0.35-0.65)T_m$, sendo T_m a temperatura de fusão, este pico é também conhecido como pico Kê.
- Pico a média temperatura sendo $T_p \approx (0.5-0.6)T_m$, não observado em todos os metais.
- Pico em alta temperatura $T_p \approx (0.55-0.85)T_m$, observado em amostras que apresentam “*coarsening*”.

Soluções sólidas substitucionais de baixa concentração podem apresentar o pico em baixa temperatura, na mesma temperatura que no metal puro. O rol da relaxação nos contornos de grão pode chegar a ser dominante em materiais com grãos extremamente finos, onde as regiões dos contornos de grãos constituem uma parte substancial do volume total da amostra.

2.4.9. Relaxação devido a transformações de fase.

Se a transformação de fase está relacionada com uma mudança no volume ou uma deformação de cisalhamento, esta pode oscilar pela influência de uma tensão alternada, assim que uma transformação induzida por deformação alternada é produzida em adição a deformação anelástica, tendo-se usualmente, uma defasagem entre a tensão e a deformação, podendo ser medida a perda de energia [18].

Um caso especial deste tipo de relaxação é a transformação martensítica, que é caracterizada por [36]:

- Ser uma transformação sem difusão entre uma fase austenita em alta temperatura e uma fase martensita a baixa temperatura, ainda assim, se a difusão ocorrer, ela não é essencial para a transformação.

- Envolver uma distorção da rede, a qual consiste principalmente por uma tensão diferencial.
- A cinética e morfologia são dominadas pela energia da tensão.

Capítulo 3

Materiais e métodos experimentais

3.1. Origem das amostras

As amostras da liga Ti-13Nb-13Zr foram fornecidas pela Escola de Engenharia de Lorena (EEL-SP) do Departamento de Engenharia de Materiais da USP-Lorena. Estas amostras foram obtidas a partir de materiais comercialmente puros de Ti, Nb, Zr, por fusão a arco em atmosfera de argônio em um cadinho de cobre refrigerado a água. A seguir, foi feito um tratamento térmico a 900 °C durante 30min e um resfriamento em água, para um posterior forjamento rotativo a frio. Após isto, uma das amostras foi submetida a um tratamento de envelhecimento durante três horas a uma temperatura de 400 °C. Assim, a amostra em suas duas condições, tratada termicamente a 900 °C resfriada em água, rotulada como TNZ+ WQ e com tratamento adicional de envelhecimento durante três horas a uma temperatura de 400 °C, denominada de TNZ+WQ+400 °C /3h, foram o objetivo de estudo deste trabalho.

Para a obtenção das dimensões adequadas das amostras a serem utilizadas na caracterização por espectroscopia mecânica, primeiramente, utilizou-se uma cortadora de precisão (ISOMET 1000 Precision Saw BUEHLER) pertencente ao Laboratório de Relaxações Anelásticas do Departamento de Física da Universidade Estadual Paulista (UNESP-Bauru), levando em conta o uso do lubrificante adequado, assim como do controle da velocidade do disco cortador para evitar a formação de uma superfície indesejada na amostra. A seguir, foi feito um ataque químico, com proporções de 5:4:1 de água, ácido nítrico e ácido fluorídrico respectivamente, com o objetivo de fazer a decapagem das amostras tirando as possíveis camadas de óxido formadas, além de reduzir o tamanho destas para as dimensões adequadas.

As amostras utilizadas no elastômetro de decaimento livre tinham forma de placa com dimensões 20×5×0,5 mm, e as amostras utilizadas no pêndulo de torção tinham a forma de fio de base quadrada de 1,5 mm e comprimento de 40 mm.

3.2. Espectroscopia mecânica

Como já mencionado, as equações de Debye ajudam na descrição do comportamento real de um sólido, já que os processos de relaxação ocorrem pelo acoplamento da tensão e deformação através de variáveis internas, como difusão ou movimentos microestruturais, na busca de um novo estado de equilíbrio, que dependem do tempo de relaxação [17]. Assim, as curvas tipo Debye podem ser obtidas por duas vias: variando-se a frequência e mantendo fixa a temperatura do sistema ou mantendo-se fixa a frequência e variando a temperatura, sendo esta última opção mais simples de ser realizada experimentalmente.

Foram utilizados dois equipamentos os quais trabalham seguindo este último critério para a obtenção dos espectros de relaxação anelástica, e que fazem parte dos métodos ressonantes para estudos de anelasticidade em materiais, estes são: o pêndulo de torção invertido tipo Kê e o elastômetro de decaimento livre.

As medidas de relaxação anelástica da liga Ti-13Nb-13Zr foram realizadas utilizando estes dois equipamentos, os quais pertencem ao Laboratório de Metalurgia Física e Espectroscopia Mecânica do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos.

3.2.1. Pêndulo de torção invertido tipo Kê

As medidas de relaxação anelástica realizadas neste trabalho utilizando o pêndulo de torção invertido tipo Kê foram feitas na faixa de frequências de oscilação de entre 1 e 10Hz, num intervalo de temperatura entre 25 °C e 350 °C com taxa de aquecimento de 1 °C/min e a pressão de 10⁻⁵ Torr. Na figura 18, é apresentado o esquema do equipamento.

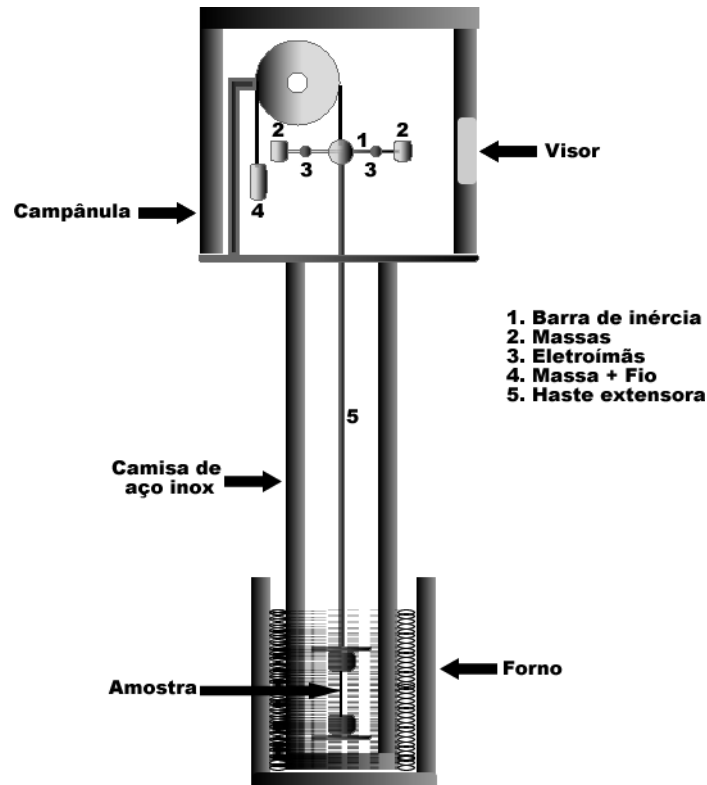


Figura 18. Esquema do equipamento pêndulo de torção invertido tipo Kê.

O pêndulo de torção invertido tipo Kê consiste de uma barra de inércia (1) que tem duas massas (2) ajustáveis posicionadas simetricamente em seus extremos, com a finalidade de variar a freqüência de oscilação do sistema. Além disso, nesta barra encontram-se dois eletroímãs (3) posicionados simetricamente em cada um dos seus extremos, assim, devido a aplicação de uma corrente neles é gerada a torção inicial da amostra. Já que o pêndulo é invertido, tem-se uma massa (4) presa a um fio, o qual tem a função de contrabalancear a massa móvel do sistema, para evitar fazer tensão na amostra. Um dos extremos da amostra é fixado na base do sistema e outro está ligado a uma haste extensora (5). A torção aplicada no braço de inércia é transmitida à amostra por meio da haste extensora.

O sistema todo é hermeticamente fechado com uma camisa de aço inox e uma campânula com visor. Na parte inferior do sistema encontra-se um forno exterior no qual fica imerso a camisa de aço inox do pêndulo.

Com a finalidade de tornar mínima a contaminação da amostra, as medidas são feitas em vácuo, onde o vácuo primário é obtido através de uma bomba de membrana, e a seguir uma bomba turbomolecular (BOC Edwards modelo EXT

255H) é encarregada pelo vácuo secundário, atingindo-se um vácuo em torno de 10^{-5} Torr.

Como as medidas são feitas em função da temperatura, um termopar de cobre-constantan é ligado à amostra e o outro termopar é imerso numa garrafa térmica com gelo e água formando o sistema de referência, para assim, se obter a temperatura da amostra.

O controle da taxa de aquecimento do forno é realizado ajustando a corrente que percorre a resistência do forno através de um regulador de corrente a qual é monitorada por meio de um amperímetro. A taxa de aquecimento nestas medidas foi de ~ 1 °C/min.

As medidas de atrito interno neste equipamento são obtidas a partir do decaimento livre das amplitudes de oscilação do pêndulo, pela determinação do decremento logarítmico (γ) das oscilações, como foi apresentado na equação (20).

Na figura 19, é representado um diagrama do sistema de aquisição de dados do pêndulo de torção, onde um espelho localizado no centro da barra de inércia do pêndulo tem a função de refletir o feixe de um laser. O feixe refletido vai para um anteparo que tem dois fotodiodos, localizados equidistantes da posição de equilíbrio do pêndulo, e são os encarregados de transformar os sinais luminosos em sinais elétricos.

Como o movimento do pêndulo é do tipo harmônico amortecido, o tempo de trânsito do feixe do laser entre os dois fotodiodos pode ser determinado, bem como, sua velocidade média que é aproximadamente igual à velocidade máxima e que está relacionada com a amplitude de oscilação através da frequência. Portanto, a razão entre as amplitudes está na mesma proporção que a razão entre as velocidades, assim é possível determinar o decremento logarítmico e conseqüentemente o atrito interno. Este método é conhecido como o método das velocidades [37].

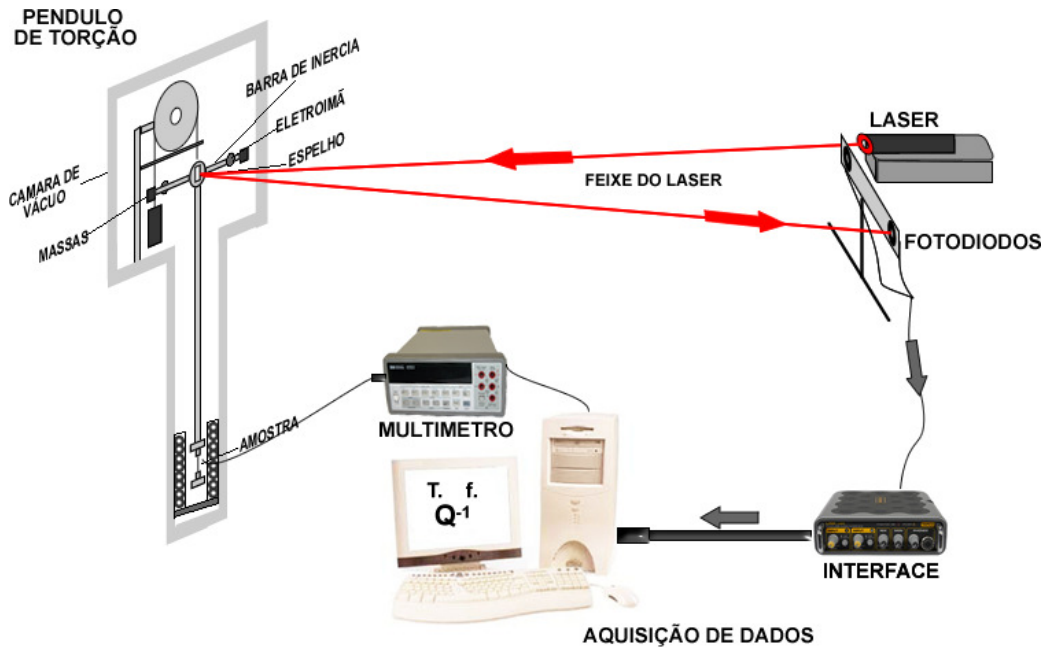


Figura 19. Diagrama de aquisição de dados do pêndulo de torção invertido tipo Kê.

Isto é conseguido através de uma interface aonde chegam os sinais elétricos dos fotodiodos e, através de um software de aquisição num microcomputador realiza-se a interpretação das medidas que determinam o atrito interno e a frequência de oscilação da amostra.

3.2.1. Elastômetro de decaimento livre.

O outro equipamento utilizado neste trabalho para realizar as medidas de relaxação anelástica foi o elastômetro de decaimento livre ou elastômetro acústico, da Vibran Technology AE-102 Model, operando em frequências de oscilação entre 20Hz e 20kHz, num intervalo de temperatura entre 25 °C e 350 °C com taxa de aquecimento de 1 °C/min e a pressão de 10^{-5} Torr. Na figura 20, é apresentado o esquema do elastômetro de decaimento livre. Neste equipamento tem-se um controle de temperatura PID através de uma fonte de corrente DC Sorensen DC DCS150-7E para fazer as medidas como função da temperatura, e o vácuo é feito por uma bomba mecânica mais uma difusora atingindo um vácuo da ordem de 10^{-5} Torr.

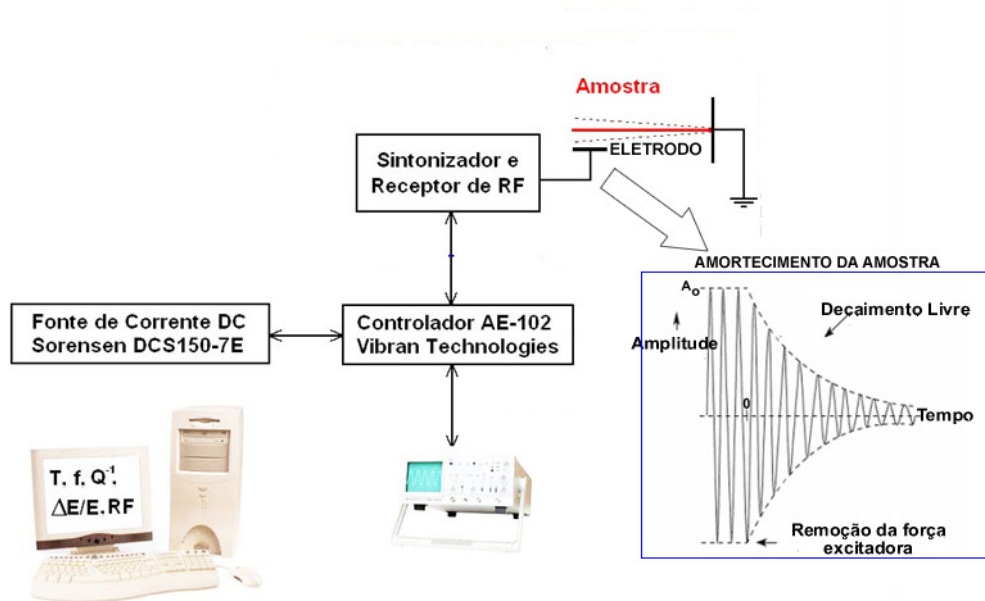


Figura 20. Diagrama do equipamento elastômetro de decaimento livre

As medidas de atrito interno e freqüência de oscilação são feitas usando a vibração flexural do primeiro modo de vibração na configuração “*clamp-free*”, presa num extremo e livre no outro, em amostras em forma de placas.

A medida de atrito interno e freqüência de oscilação são obtidas, da mesma forma que no pêndulo de torção, pelo decaimento das oscilações livres. Neste equipamento usa-se a técnica de freqüência modulada e variação de capacitância a qual foi inicialmente desenvolvida por Vernon, Pursey e Harlow [38, 39, 40]. Assim, uma das faces da amostra forma um capacitor de placas paralelas com um eletrodo que faz parte de um circuito de alta freqüência e tem a função de excitar a amostra eletrostaticamente e detectar a variação da capacitância através do sinal modulado em freqüência, feita pela freqüência de oscilação da amostra sobre o sinal de alta freqüência e uma freqüência gerada por um oscilador local, as quais passam por um misturador onde obtém-se uma freqüência intermediária que é a diferença entre estes dois sinais.

Finalmente, depois deste sinal ser filtrado e amplificado pode se obter a freqüência de oscilação da amostra, a amplitude de oscilação, o amortecimento e o atrito interno, dentre outros parâmetros que o equipamento fornece.

Como mencionado acima, neste equipamento a amostra fica na configuração “*clamp-free*”, assim seguindo [19], tem se uma relação entre a frequência do modo fundamental de vibração (f_1) e o módulo elástico dinâmico (E), dada por:

$$f_1 = 0,1615 \frac{h}{l^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (32)$$

onde h é a espessura, l o comprimento e ρ a densidade da amostra. Assim é possível obter por meio das medidas de relaxações anelásticas o módulo elástico dinâmico das amostras.

3.3. Tratamento térmico das amostras

Com a finalidade de reduzir as tensões internas das amostras produzidas pelo trabalho a frio, foi feito um tratamento térmico nas duas amostras de TNZ na condição como recebidas. Sendo estas amostras caracterizadas por espectroscopia mecânica, DRX e MEV antes e depois do tratamento para se estudar as mudanças nas suas propriedades, especialmente no módulo elástico do material.

Na figura 21, é apresentado o sistema de dopagem das amostras, o qual inclui uma bomba mecânica, uma turbomolecular e uma iônica, para manter o sistema em vácuo, além de um analisador de gases residuais, para monitorar a atmosfera do forno. Equipamento pertencente ao Laboratório de Relaxações Anelásticas da UNESP/Bauru.

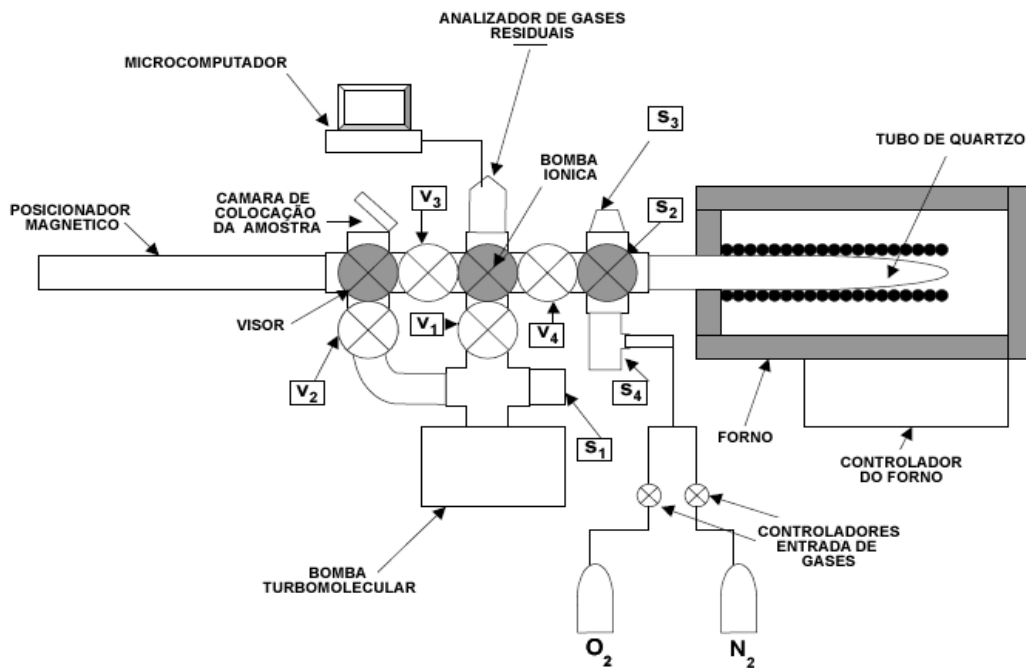


Figura 21. Diagrama do sistema de tratamentos térmicos das amostras.

Para a realização de tratamentos térmicos, através da câmara de colocação da amostra, esta é colocada no posicionador magnético, depois o sistema é fechado e é ativada a bomba mecânica e turbomolecular para fazer vácuo no sistema. Após isso, por meio do posicionador magnético a amostra é levada até o tubo de quartzo, e é ligada a bomba iônica para agora fazer vácuo no tubo. Depois de ter a pressão desejada é ativado o analisador de gases para monitorar a atmosfera dentro do tubo de quartzo e o forno é aquecido até atingir a temperatura desejada. Decorrido o tempo de permanência na temperatura máxima o sistema é resfriado.

3.4. Técnicas complementares de caracterização

Além da caracterização anelástica, foram utilizadas outras técnicas como: Difração de raios X (DRX) com o objetivo de determinar as fases presentes nas amostras, sua estrutura cristalina, assim como, seus parâmetros de rede e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para estudar a microestrutura das fases presentes.

3.4.1. Difração de raios X

Os raios-x são radiações eletromagnéticas, de comprimento de onda curta produzida pela desaceleração de elétrons de elevada energia ou por transições eletrônicas de elétrons nos orbitais internos dos átomos. O intervalo de comprimentos de onda dos raios-x está entre 10^{-5} Å e 100 Å, mas na espectroscopia de raios-x limita-se à região entre 0,1 Å a 25 Å.

Dentre as aplicações dos raios-x pode-se destacar o estudo da estrutura cristalina dos materiais. Assim, quando um feixe de raios-x bate contra a superfície de um cristal formando um ângulo θ uma porção do feixe é disperso pelos átomos da superfície, e a porção não dispersada passa à segunda camada de átomos onde novamente tem-se uma fração dispersa e outra não, como pode ser visto na figura 22. O efeito acumulativo desta dispersão produzida pelos centros regularmente espaçados do cristal é a difração do feixe [41].

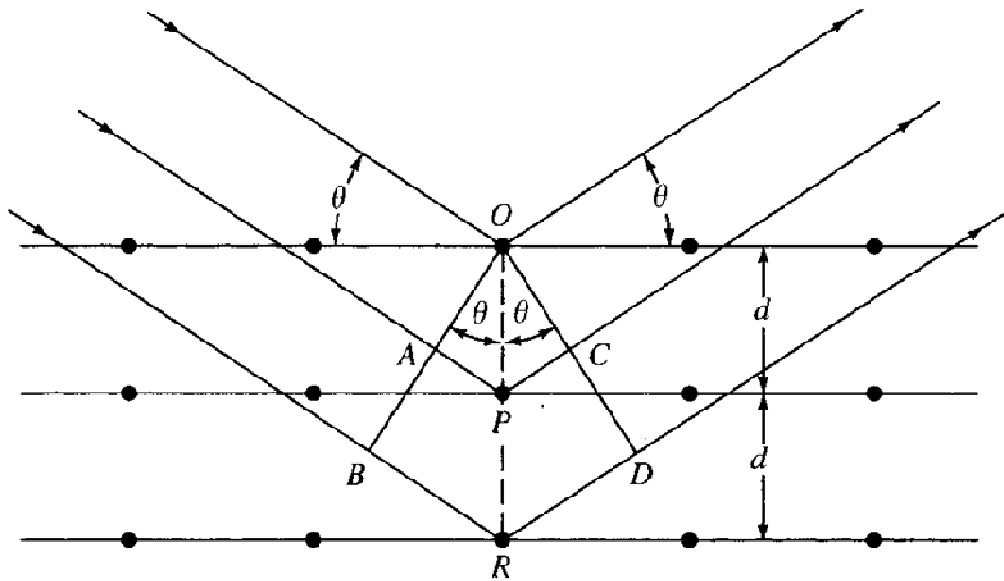


Figura 22. Difração de raios X produzidos pelo cristal [41].

W. L. Bragg usando este modelo concluiu que para ter uma interferência construtiva do feixe que forma um ângulo θ com a superfície do cristal deve-se cumprir a seguinte relação:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (33)$$

que é conhecida como *Lei de Bragg* e, para outros ângulos a interferência será destrutiva. A lei de *Bragg* permite uma vez conhecido o comprimento de onda da

radiação incidente e medindo o ângulo θ , calcular a distância interplanar para assim, determinar as dimensões da cela unitária do cristal.

Na figura 23, apresenta-se um diagrama esquemático de um difratômetro de raios-x universal, onde a radiação utilizada é monocromática e o detector de raios-x está localizado em uma circunferência centrada na amostra. A amostra é colocada em *C*, sobre um suporte *H* o qual pode girar em torno do eixo *O* perpendicular ao plano da figura. Os raios-x provêm da fonte *S* e são difratados pela amostra, o feixe difratado é focado na fenda *F* e entra no contador *G*, a fonte e o contador podem-se mover sobre o círculo do difratômetro que tem uma escala graduada. A estrutura de difração pode ser obtida de forma contínua, resultando num gráfico da intensidade da radiação em função do ângulo de rotação 2θ .

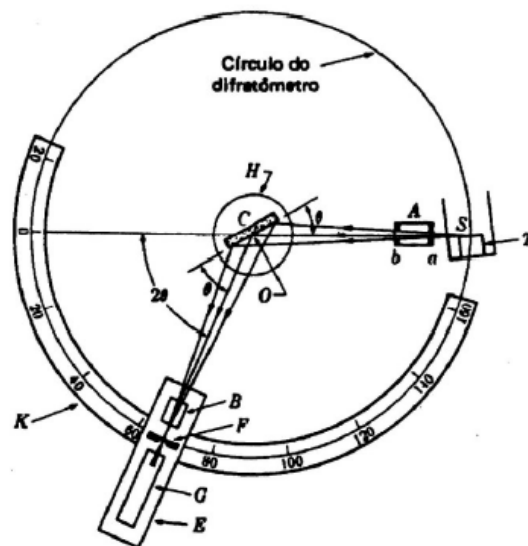


Figura 23. Diagrama esquemático de um difratômetro de raios-X [42].

Neste trabalho foi utilizado o difratômetro de marca Siemens D5005, pertencente ao Departamento de Materiais da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar. Foram obtidos espectros de difração de raios-X para cada uma das amostras, utilizando a radiação K- α do cobre, de comprimento de onda 1,5406 Å, com o ângulo 2θ entre 20 ° e 100 °.

Para a determinação das fases constituintes foram utilizadas fichas padrões do JCPDS dos compostos analisados. Também foram obtidos os parâmetros de rede das fases, através do método de mínimos quadrados [43],

utilizando-se os ângulos de Bragg e os planos de reflexão indexados nos difratogramas.

3.4.2. Microscopia eletrônica de varredura

O princípio do funcionamento do microscópio eletrônico de varredura (MEV) é mostrado na figura 24, onde se tem dois feixes de elétrons simultâneos, um colide com a amostra a ser examinada e o outro colide com um tubo de raios catódicos visto pelo operador. O impacto do feixe incidente na amostra produz uma variedade de emissões de fótons e elétrons. O sinal escolhido é coletado, detectado, amplificado e usado para modular o brilho do segundo feixe de elétrons até que um grande sinal coletado produza um ponto brilhante no tubo de raios catódicos quando um pequeno sinal produz um ponto opaco. Os dois feixes fazem a varredura simultaneamente, até que para cada ponto varrido na amostra exista um ponto correspondente no tubo de raios catódicos. Normalmente, os feixes varrem padrões quadrados na amostra e no tubo de raios catódicos. A imagem que aparece na tela representa as características da superfície da amostra [44].

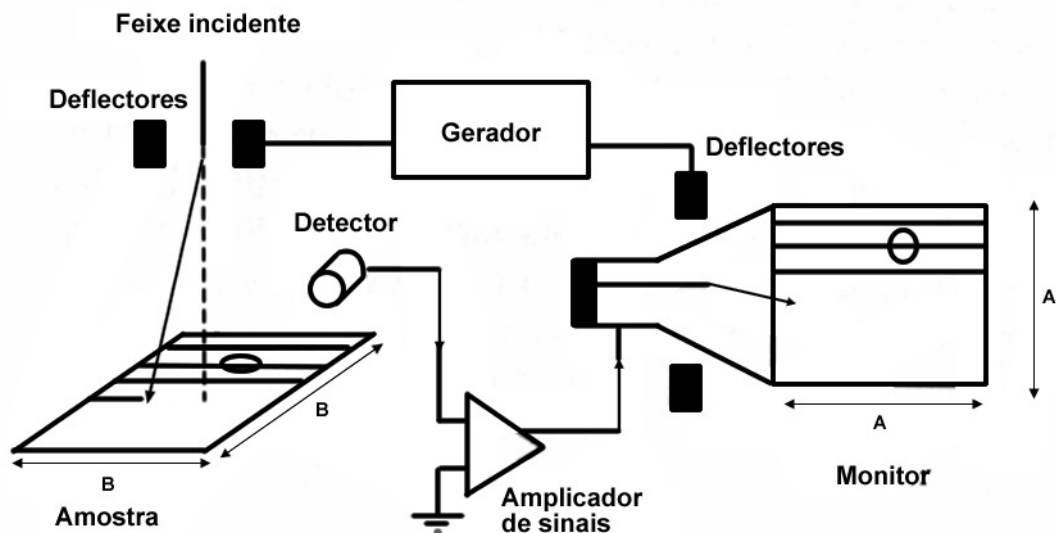


Figura 24. Diagrama esquemático de um microscópio eletrônico de varredura [45].

A caracterização microestrutural das amostras de TNZ deste trabalho foi realizada no microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM 5800 LV, pertencente ao Departamento de Física da UFSCar, onde foram observados os

grãos e o aspecto composicional das amostras em suas condições, como recebidas e após o tratamento térmico.

Para a obtenção destas análises foi utilizado uma aceleração de tensão (ACCV) de 15 kV, onde foram obtidas imagens provenientes de elétrons secundários (modo SEI) para a observação das características microestruturais da superfície, e os elétrons retro-espalhados (modo BEI) para avaliar a característica composicional através das imagens.

A preparação das amostras para a obtenção das imagens foi feita através de um ataque químico com uma solução Kroll modificada de 1,5 mL HF + 4 mL HNO₃ + 50mL H₂O durante 45 segundos aproximadamente, para revelar a microestrutura.

Capítulo 4

Resultados e discussões

4.1. Densidade das amostras.

Foram feitas medidas de densidade usando o método de Arquimedes nas duas amostras, TNZ+WQ e TNZ+WQ+400 °C/3 h nas condições, como recebida e após o tratamento térmico (900 °C/30 min). Os valores obtidos são apresentados na tabela 2.

O valor da densidade teórica da liga de Ti-13Nb-13Zr pode ser obtido em função das densidades teóricas dos elementos individuais, dado por:

$$\rho_T = 0,74\rho_{Ti} + 0,13\rho_{Nb} + 0,13\rho_{Zr} \quad (34)$$

e a densidade teórica calculada para esta liga é de 5,295 g/cm³.

Tabela 2. Medidas de densidade das amostras de TNZ em suas diversas condições.

Amostras	Densidade (Como recebida) [g/cm ³]	Densidade (Tratada termicamente) [g/cm ³]
TNZ+WQ (Elastômetro)	4,898 ± 0,004	4,983 ± 0,005
Desvio (%)	7,5%	5,9%
TNZ+WQ (Pêndulo)	4,998 ± 0,004	4,962 ± 0,004
Desvio (%)	5,6%	6,3%
TNZ+WQ+400°C/3h (Elastômetro)	4,767 ± 0,006	4,860 ± 0,006
Desvio (%)	10%	8,2%

Em geral a variação da densidade medida para as amostras como recebidas, com respeito ao valor teórico da liga Ti-13Nb-13Zr, apresenta-se pela presença de impurezas que a amostra possui, já que não obstante, mesmo que esta seja produzida com elementos de alta pureza comercial e controlando-se a

atmosfera do forno, não se está isento da presença de impurezas tais como O, N, C, dentre outros, os quais vão a produzir este desvio.

A variação na densidade das amostras, como recebida e após o tratamento térmico, faz sentido pela mudança nas fases presentes nestas, como será discutido a seguir, na descrição dos difratogramas de raios-X (DRX).

4.2. Difração de raios-X.

Nesta seção, são apresentados os difratogramas de raios-X das amostras TNZ+WQ e TNZ+WQ+400 °C/3 h nas condições como recebida e após o tratamento térmico (900 °C/30 min) usadas no elastômetro acústico e no pêndulo de torção.

Já que não foram encontradas informações de difração no banco de dados JCPDS para as fases da liga Ti-13Nb-13Zr, os resultados de DRX foram comparados com aqueles encontrados na literatura [46, 47] e usando as informações do JCPDS para o titânio comercialmente puro, já que as fases α e α' possuem a mesma estrutura cristalina (HC) e não é possível diferenciá-las.

Na figura 25, no difratograma de raios-X da amostra TNZ+WQ utilizada no elastômetro de decaimento livre, pode-se observar a presença dos picos correspondentes aos planos de difração da fase α de estrutura HC na amostra como recebida, mas após o tratamento térmico é evidente a formação da fase β de estrutura CCC, pelo aparecimento dos picos em $\sim 38,5^\circ$ e em $\sim 55,6^\circ$, correspondente aos planos (110) e (200) respectivamente, além do alargamento do pico em torno de $\sim 70,0^\circ$ correspondente ao plano (211).

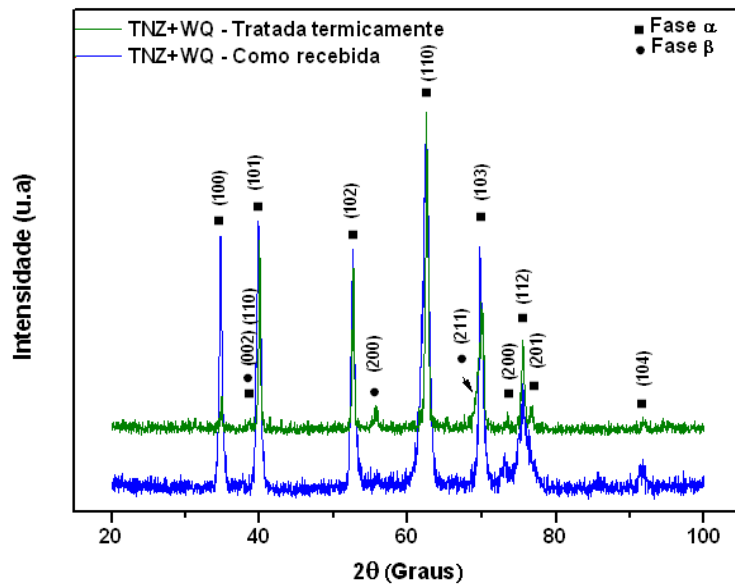


Figura 25. Difratogramas de raios-X da amostra TNZ+WQ, utilizada no elastômetro de decaimento livre, nas condições como recebida e tratada termicamente.

Na figura 26, do espectro da amostra TNZ+WQ utilizada no pêndulo de torção, pode-se notar a presença da fase α , como uma única fase tanto na amostra como recebida, assim como, na amostra tratada termicamente, mas apresentando-se uma variação na intensidade dos picos o que faz pensar que mudanças a nível microestrutural estão ocorrendo no material.

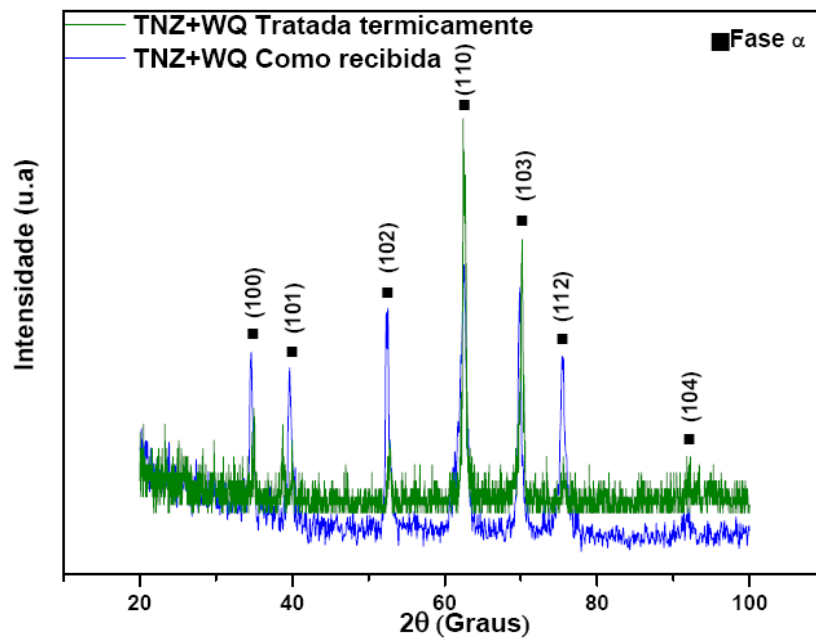


Figura 26. Difratoformas de raios-X da amostra TNZ+WQ nas condições como recebida e tratada termicamente utilizada no pêndulo de torção.

Na figura 27, é apresentada a superposição dos difratogramas de raios-X das amostras de TNZ+WQ, uma amostra utilizada no elastômetro de decaimento livre e a outra utilizada no pêndulo de torção.

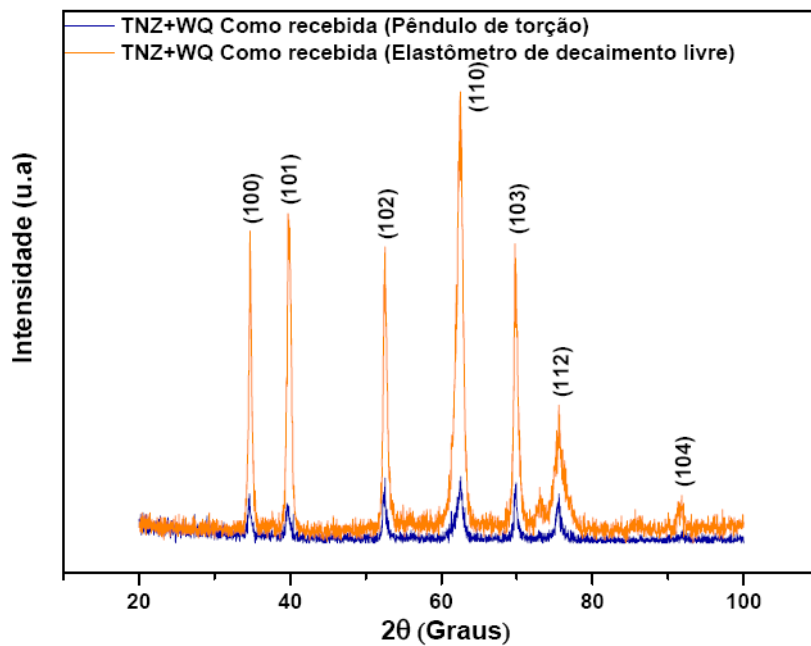


Figura 27. Difratoformas de raios-X das amostras TNZ+WQ, na condição como recebida, utilizadas no elastômetro de decaimento livre e no pêndulo de torção.

A amostra utilizada no elastômetro apresenta uns picos a mais se comparada à amostra testada no pêndulo de torção, além disso, a intensidade dos picos da amostra medida no pêndulo de torção diminui consideravelmente, isto pode ser explicado com base no ponto de vista microestrutural, como será apresentado mais adiante nas micrografias de MEV, onde o material não apresenta uma distribuição homogênea de grãos. Para uma análises mais conclusiva, estes resultados deveriam ser obtidos em pelo menos 3 posições diferentes da amostra.

Na figura 28, são apresentados os difratogramas da amostra TNZ+WQ+400 °C/ 3h, na qual pode ser observada a presença das fases, α de estrutura HC e β de estrutura CCC, resultado que está de acordo com o observado em outros trabalhos [11,12], onde após do tratamento de envelhecimento a fase β precipita. Além disto, podem-se apreciar mudanças nos espectros das amostras como recebida e após o tratamento térmico, como o alargamento do pico em torno $\sim 70,0^\circ$ pela aparição da fase β na amostra tratada termicamente e a diminuição da intensidade do pico ao redor de $\sim 40^\circ$ na amostra como recebida, enquanto aumenta a intensidade do pico em $\sim 62,0^\circ$ na amostra após o tratamento térmico, além de desaparecer alguns picos de baixa intensidade entre $\sim 80^\circ$ e $\sim 85^\circ$, todos estes picos pertencentes a fase α .

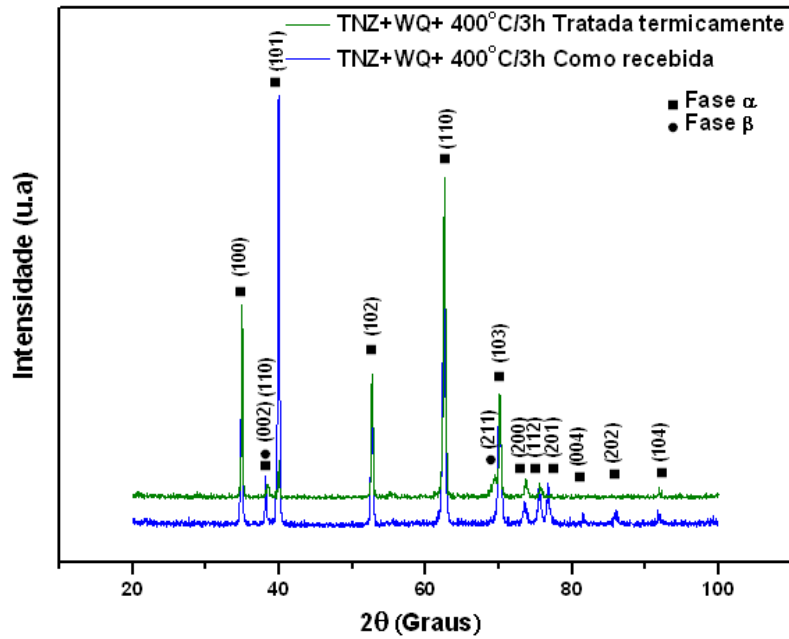


Figura 28. Difratomogramas de raios-X da amostra TNZ+WQ+400 °C/3 h, utilizada no elastômetro de decaimento livre, nas condições como recebida e tratada termicamente.

Estas variações indicam que as proporções das fases estão sendo modificadas pelo tratamento térmico feito para diminuir as tensões internas da amostra, ainda assim, mantém-se a estrutura da liga submetida ao tratamento de envelhecimento, sendo a fase α em maior proporção com precipitação da fase β .

A partir dos ângulos de difração e a correspondente indexação dos planos nos difratogramas de raios-X, foi possível estimar os parâmetros de rede das fases presentes nas amostras através de uma rotina usando um programa de refinamento dos parâmetros de rede pelo método de mínimos quadrados [43]. Os valores dos parâmetros de rede das fases obtidas nas amostras estudadas, estão resumidos na tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros de rede das amostras de TNZ como recebida e tratada termicamente.

	Fase	Parâmetro [Å]	Como recebida	Tratada termicamente (900° C/30min)
TNZ+WQ (Elastômetro de decaimento livre)	α	a	2,983±0,004	2,95±0,01
		c	4,730±0,005	4,74±0,02
	β	a		3,307±0,003
TNZ+WQ (Pêndulo de torção)	α	a	3,01±0,02	2.977±0,003
		c	4,70±0,02	4.701±0,002
	β	a		
TNZ+WQ+400°C/3h (Elastômetro de decaimento livre)	α	a	2,975±0,001	3,02±0,01
		c	4,725±0,001	4,71±0,01
	β	a	3,323±0,006	3,317±0,001

Os parâmetros de rede nas amostras como recebidas estão de acordo com os reportados na literatura por Poggie e Geetha [46,47] para esta mesma liga. Estes parâmetros calculados são maiores que os de outras ligas de titânio ao serem comparados, como por exemplo, aos valores obtidos nos trabalhos de Singh ou Young [48,49], isso pode ser atribuído ao alto conteúdo de Zr, o qual tem um raio atômico maior que o do titânio [47].

Nas amostras TNZ+WQ após o tratamento térmico, é observado um decremento no parâmetro de rede *a*, possivelmente devido a aparição da fase β , o qual resulta numa diminuição do Nb e do Zr na fase α , portanto uma variação nos parâmetros de rede quando são comparados com a amostra sem o tratamento térmico [47].

Na amostra TNZ+WQ+400°C/3h, a variação nos parâmetros de rede está relacionada com a mudança nas intensidades dos picos no difratograma de raios-X, já que as proporções das fases vêm sendo afetadas pelo tratamento térmico, similar ao comportamento da amostra TNZ+WQ. A razão *c/a* nestas amostras foi um pouco menor que a ideal.

4.3. Microscopia eletrônica de varredura

A seguir são apresentadas as micrografias obtidas por MEV de cada uma das amostras em suas diferentes condições.

Na figura 29, é apresentada a microestrutura da amostra TNZ+WQ como recebida utilizada no elastômetro de decaimento livre, onde é possível apreciar os contornos de grão bem definidos com a presença de traços ou agulhas que são características da fase martensita acicular, conforme encontrado na literatura [50,51].

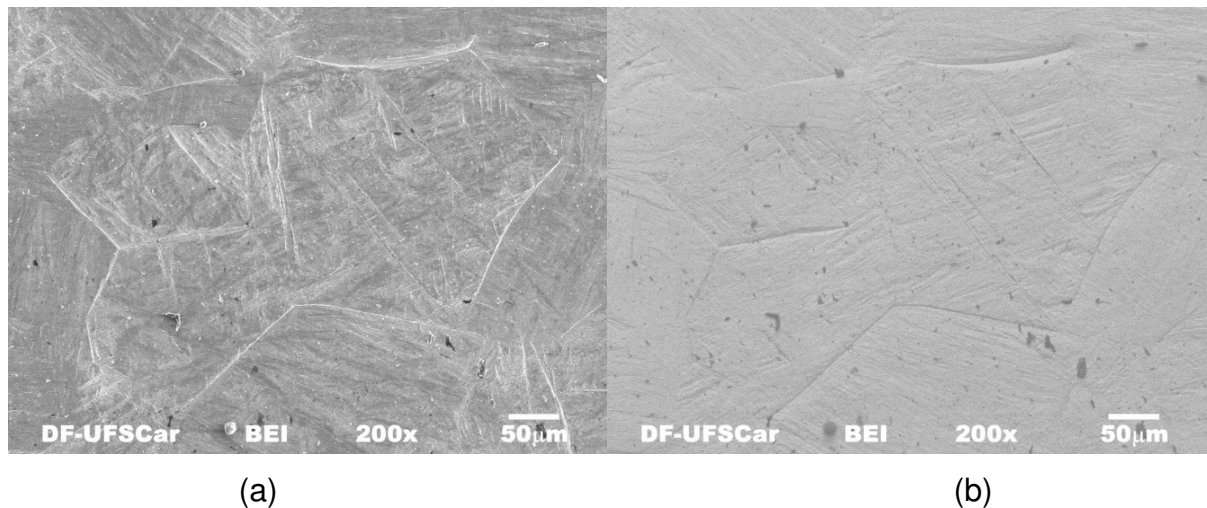


Figura 29. Micrografias da superfície obtida nos modos (a) SEI e (b) BEI, para a amostra TNZ+WQ como recebida utilizada no elastômetro de decaimento livre.

Na figura 30, da amostra TNZ+WQ após o tratamento térmico a 900°C/30min e resfriada no forno, pode ser observada a microestrutura típica da martensita do tipo Widmanstätten, que se tornou mais acentuada pelo tratamento térmico sofrido e posterior resfriamento no forno. Uma ampliação desta microestrutura é apresentada na figura 31.

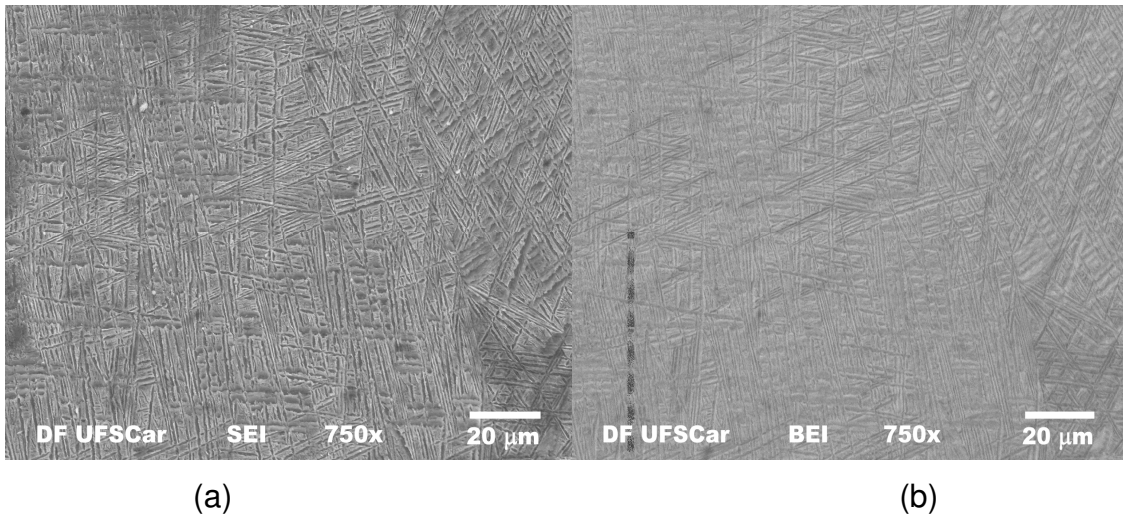


Figura 30. Micrografias da superfície obtida no modo (a) SEI e (b) BEI, para a amostra TNZ+WQ tratada termicamente utilizada no elastômetro de decaimento livre.

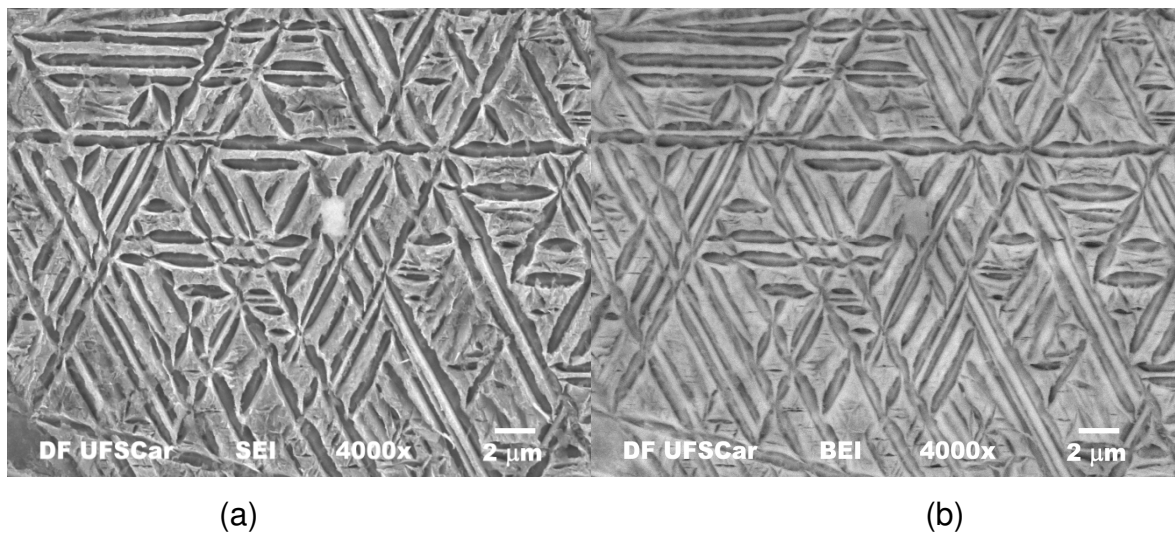


Figura 31. Estrutura martensita, nos modos (a) SEI e (b) BEI, apresentada na amostra TNZ+WQ tratada termicamente utilizada no elastômetro de decaimento livre.

Pode-se observar claramente, a formação das agulhas, além disto, é notada uma variação na composição entre as agulhas formadas e a matriz, pelas regiões claras e escuras na micrografia no modo BEI, o qual está em acordo com os resultados de DRX, da figura 25, onde foi evidente a formação da fase β nesta amostra.

Nas figuras 32, das micrografias da amostra, TNZ+WQ como recebida utilizada no pêndulo de torção, observa-se os contornos de grão bem definidos com

a presença das agulhas típicas da microestrutura martensítica. Se comparadas as micrografias das figuras 29 e 32, das amostras TNZ+WQ como recebidas utilizadas no elastômetro de decaimento livre e no pêndulo de torção respectivamente, observa-se que não se tem uma uniformidade na distribuição dos grãos, mesmo que elas tenham sido cortadas de uma mesma amostra maior, e por causa disso observa-se uma variação nos difratogramas de DRX apresentados na figura 27

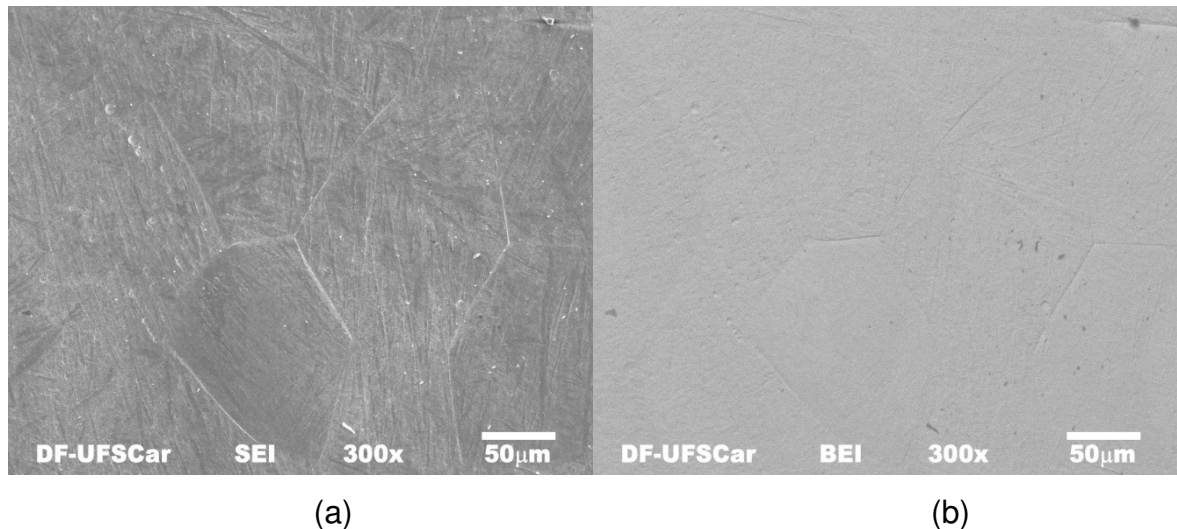


Figura 32. Micrografias da superfície obtida no modo (a) SEI e (b) BEI, para a amostra TNZ+WQ como recebida utilizada no pêndulo de torção.

Após o tratamento térmico feito na amostra, uma mudança bem notável na microestrutura foi observada, como mostrado na figura 33, tendo a formação da microestrutura martensítica com variações composicionais, similar a que se apresentou na amostra utilizada no elastômetro de decaimento livre.

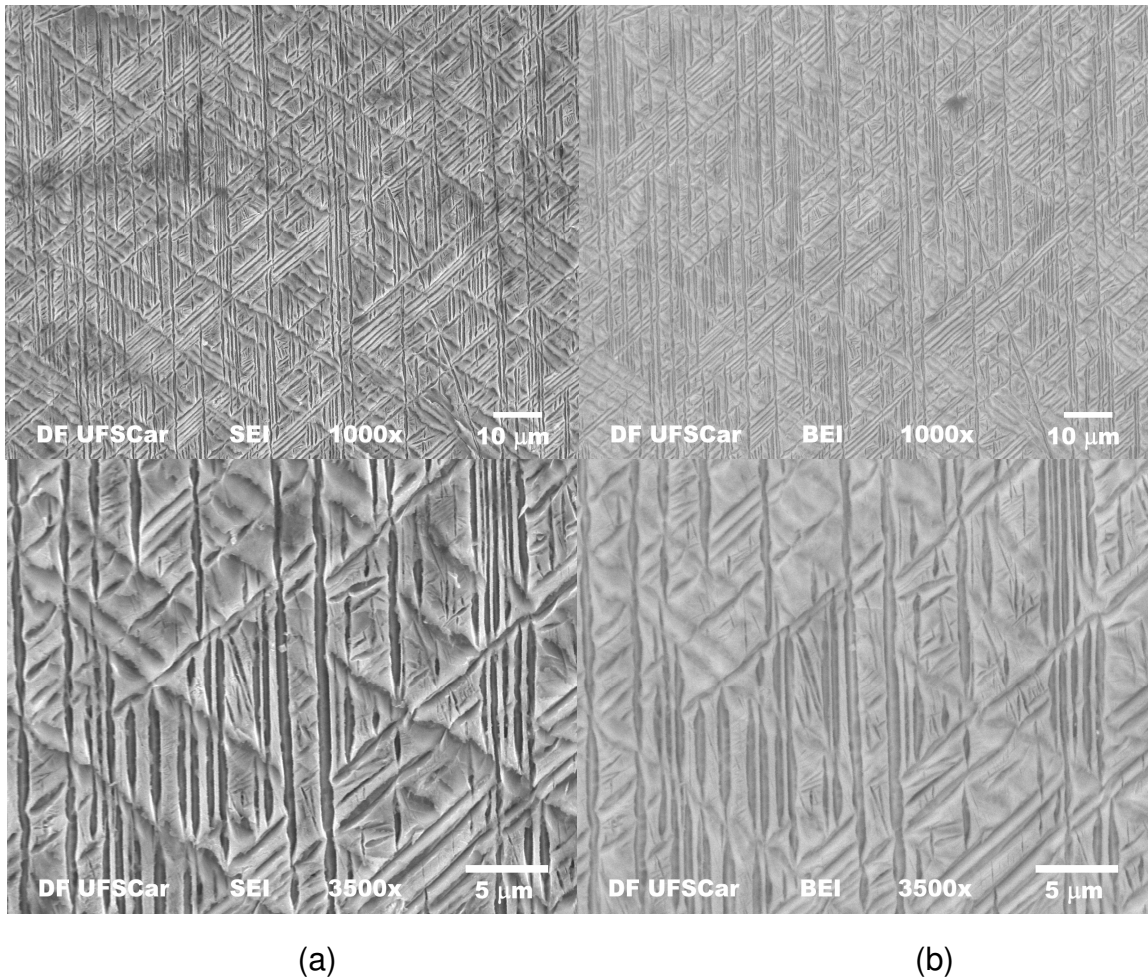


Figura 33. Micrografias da superfície obtidas nos modos (a) SEI e (b) BEI para a amostra TNZ+WQ tratada termicamente utilizada no pêndulo de torção.

Nas figuras 34, micrografias da amostra TNZ+WQ+400 °C/3 h como recebida utilizada no elastômetro de decaimento livre, é observada a estrutura martensita (α') de estrutura HC com uma dispersão de precipitados da fase β de estrutura CCC, o qual pode se verificar com os resultados de DRX desta amostra, na figura 28. As microestruturas apresentadas na amostra TNZ+WQ+400 °C/3 h como recebida estão em acordo com o observado na literatura [46,50].

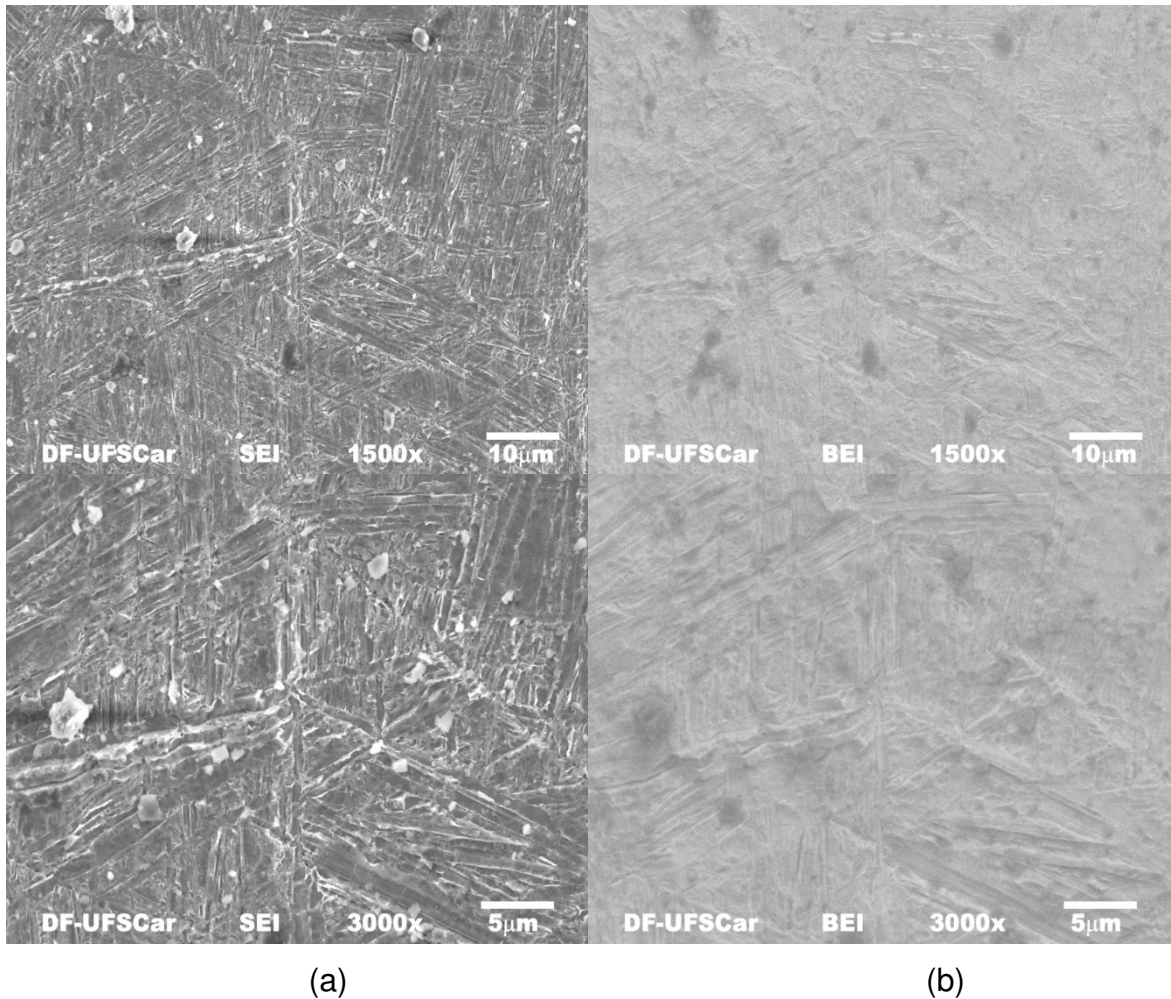


Figura 34. Micrografias da superfície obtida no modo (a) SEI e (b) BEI, para a amostra TNZ+WQ+400 °C/3 h como recebida utilizada no elastômetro de decaimento livre.

As micrografias da amostra TNZ+WQ+400 °C/3 h com tratamento térmico são apresentadas na figura 35, onde pode ser observada uma microestrutura martensítica mais acentuada com um aparente crescimento das agulhas, possivelmente pelo reagrupamento dos precipitados da fase β o que faz com que as proporções das fases presentes mudem, e que pode se justificada pelos resultados de DRX, onde os picos correspondentes as fases α e β apresentam mudanças em suas intensidades.

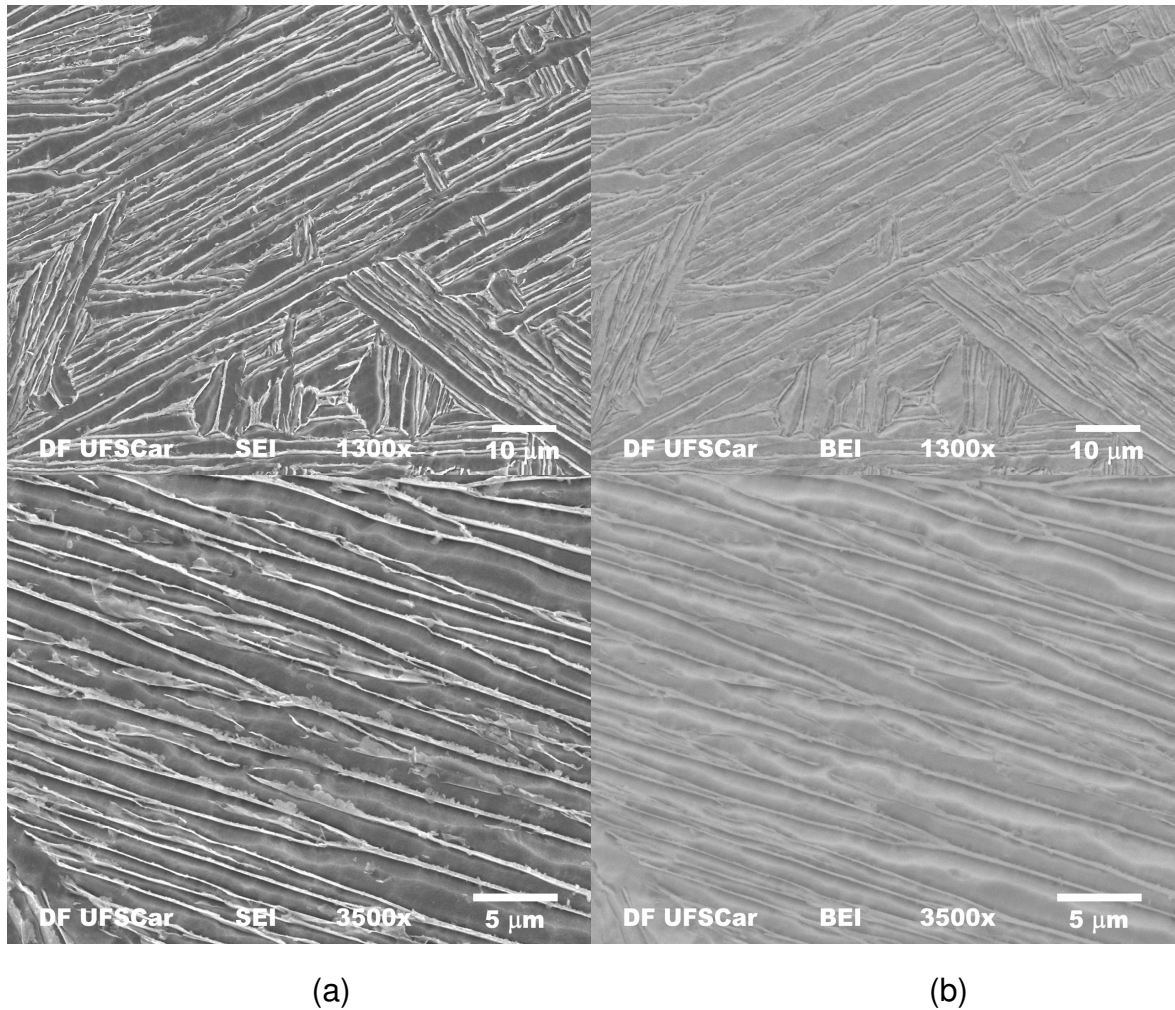


Figura 35. Micrografias da superfície obtidas no modo (a) SEI e (b) BEI, para a amostra TNZ+WQ+400 °C/3 h tratada termicamente utilizada no elastômetro de decaimento livre.

4.4. Medidas de espectroscopia mecânica.

Nesta seção são apresentados os resultados da caracterização anelástica, obtidos nas amostras de, TNZ+WQ e TNZ+WQ+400 °C/3 h feitas no elastômetro de decaimento livre e no pêndulo de torção nas condições como recebida e tratada termicamente.

Nas figuras 36 a 38 são apresentados os espectros de relaxação anelástica, atrito interno e frequência de oscilação como função da temperatura, para amostra TNZ+WQ, utilizada no elastômetro de decaimento livre, nas condições como recebida e tratada termicamente. Nestes espectros, para a faixa de

temperatura estudada, não foram observados processos de relaxação já que os átomos de Zr afetam a distribuição dos átomos intersticiais em solução sólida.

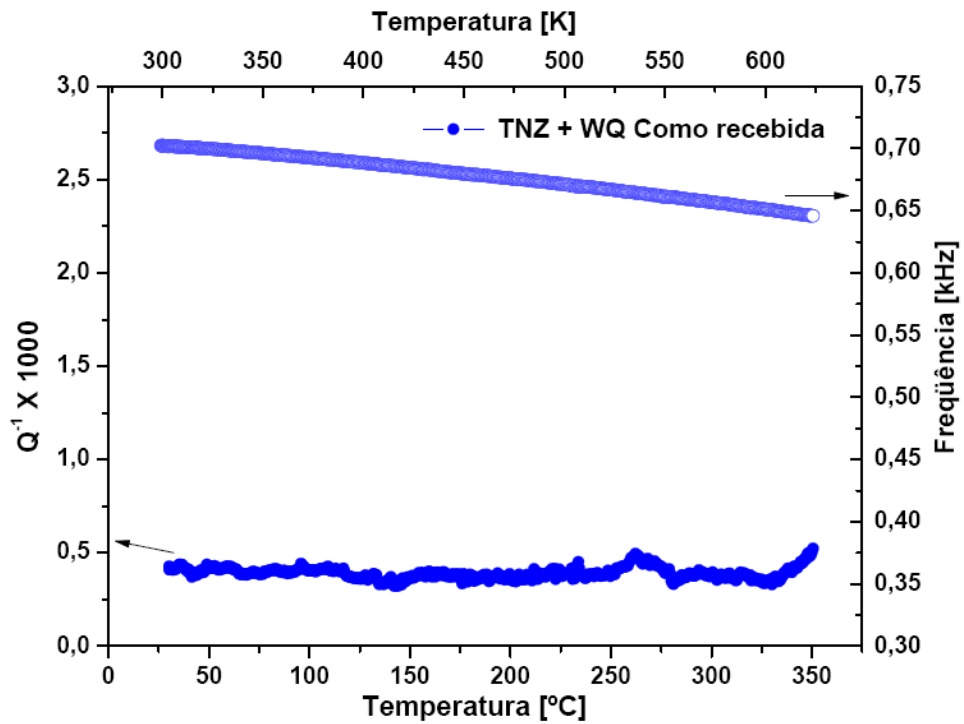


Figura 36. Espectro de relaxação anelástica como função da temperatura da amostra TNZ+WQ, utilizada no elastômetro de decaimento livre, na condição como recebida.

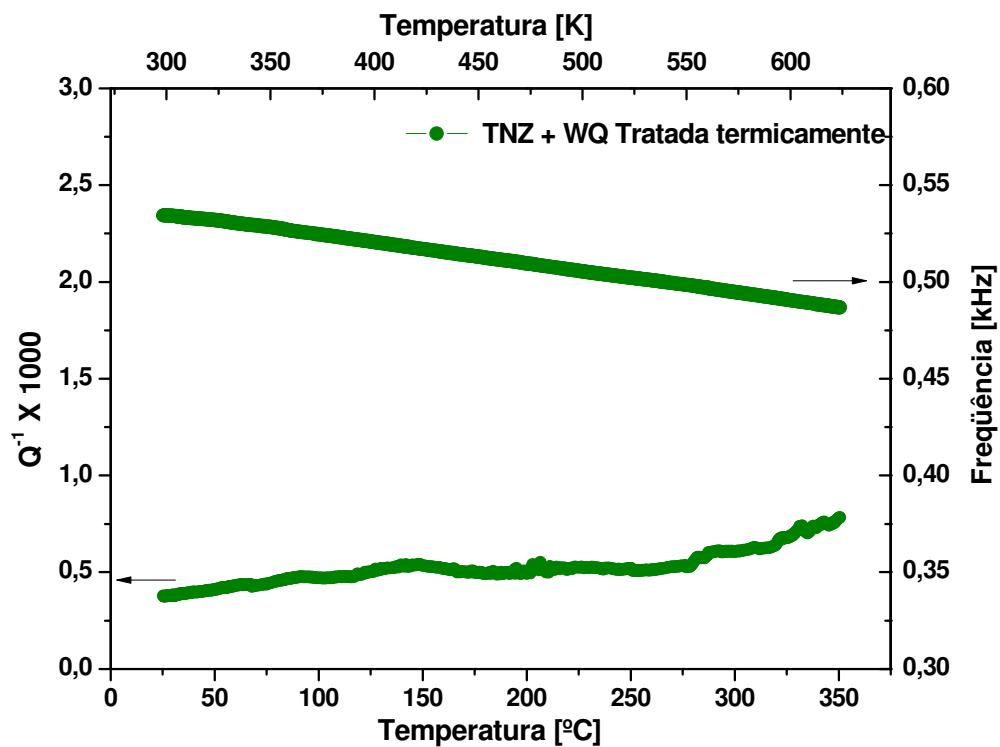


Figura 37. Espectro de relaxação anelástica como função da temperatura da amostra TNZ+WQ, utilizada no elastômetro de decaimento livre, na condição tratada termicamente.

Como foi mencionado na seção 2.4.6, em metais com estrutura HC os processos de relaxação devido à presença de solutos intersticiais ou substitucionais são ainda controversos. Mas Gupta e Weinigt [52], em seus trabalhos com titânio- α e ligas do tipo Ti-O-Me, sendo Me um metal tal como Zr e Nb, encontraram picos de relaxação devido a átomos de oxigênio individuais presos nas vizinhanças dos átomos substitucionais individuais, já que se tem uma distorção dos sítios octaedrais por parte dos átomos substitucionais chegando a favorecê-los energeticamente, apresentando um mecanismo de difusão intersticial induzida por tensão, gerando um pico de atrito interno para temperaturas ao redor de $\sim 450^{\circ}\text{C}$, o qual tem uma dependência com a concentração dos átomos substitucionais e seu raio atômico, bem como da concentração de átomos de oxigênio.

Desta forma, já que o raio atômico do Nb e do Ti são próximos, então a contribuição do Nb para a distorção da rede pode ser desprezada. E quanto ao Zr, a diferença nos raios atômicos faz com que o Zr contribua na distorção dos sítios octaedrais, mas o incremento na concentração de Zr faz diminuir a solubilidade do

O, assim o número de pares Zr-O é reduzido também, portanto a intensidade do pico tem um máximo para uma concentração <0,06% at. Zr e depois decai com o incremento da concentração de Zr, isto acontece para um teor fixo de oxigênio.

Um comportamento similar, onde os átomos substitucionais afetam a distribuição dos átomos intersticiais em solução sólida foi observado em outros trabalhos da literatura em ligas contendo Zr como elemento substitucional e, O e N como átomos intersticiais [53-56], nestes casos só foi observado um processo de relaxação anelástico associado a átomos de soluto intersticiais em solução sólida após da saturação da taxa estequiométrica de O [53,56].

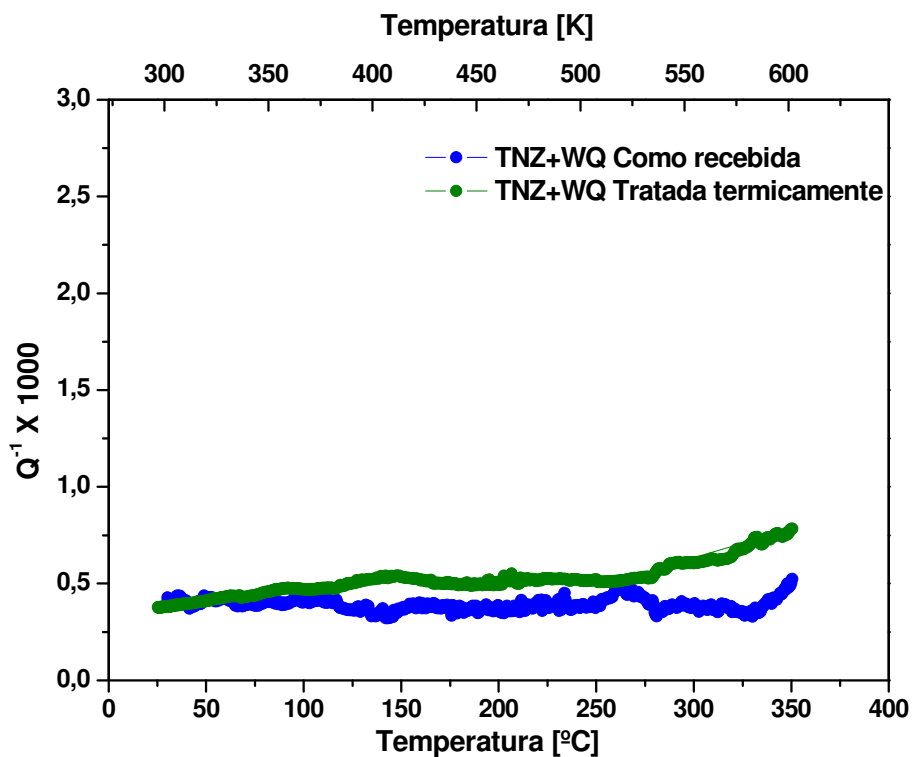


Figura 38. Superposição dos espectros de relaxação anelástica como função da temperatura para a amostra TNZ+WQ nas condições como recebida e tratada termicamente.

Por meio da equação (32) dada na seção 3.2.2 foi determinado o módulo elástico dinâmico da amostra TNZ+WQ nas condições como recebida e tratada termicamente. Na figura 39, é apresentado o módulo elástico da amostra TNZ+WQ em suas duas condições como função da temperatura, onde pode ser observada uma diminuição do módulo elástico com o acréscimo da temperatura, que

é característico nos metais pelo amortecimento natural do material como foi verificado também por Niemeyer nesta mesma liga [57].

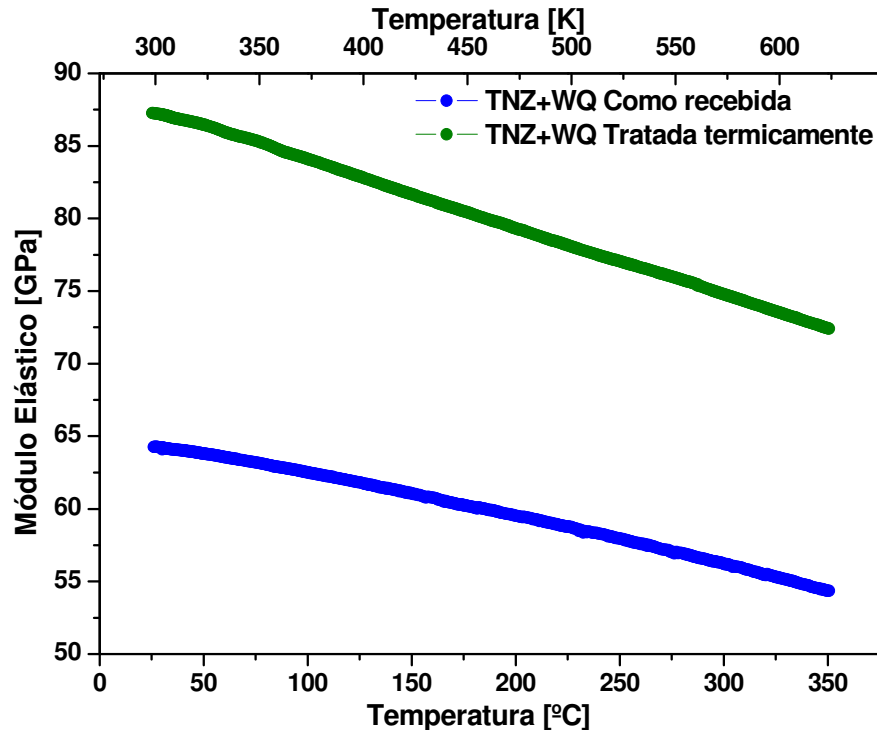


Figura 39. Módulo elástico dinâmico da amostra TNZ+WQ, utilizada no elastômetro de decaimento livre, nas condições como recebida e tratada termicamente.

O valor do módulo elástico dinâmico da amostra TNZ+WQ como recebida foi de (64 ± 5) GPa à temperatura ambiente, o qual está de acordo com o valor obtido por Schneider para esta mesma liga que foi de 61,9 GPa [58], a variação observada pode ser ocasionada pelos diferentes métodos usados na sua determinação, no caso, os métodos dinâmico e estático respectivamente.

O módulo elástico dinâmico da amostra TNZ+WQ na condição tratada termicamente foi de (87 ± 1) GPa à temperatura ambiente, o aumento neste parâmetro, quando é comparada com o valor obtido para a amostra TNZ+WQ na condição como recebida, pode ser explicado pela presença da fase β , já que como é conhecido por trabalhos prévios [59-61], as propriedades desta liga (Ti-13Nb-13Zr) podem ser controladas por meio da deformação a quente, tratamentos térmicos e deformação a frio, obtendo-se uma variação do módulo de elasticidade devido ao

fenômeno de transformação de fase induzida pelos tratamentos térmico ou mecânico.

Os resultados de DRX e MEV das figuras 26 e 32 respectivamente, e a correspondente razão nas proporções das fases (fase β /fase α), tendo em conta que o β -Ti possui um módulo elástico na faixa entre 60 e 80 GPa e o titânio- α entre 100 e 120 GPa [60], sendo que a para pequenos valores da razão (fase β /fase α) o valor do módulo elástico aumenta [62], justificando também o resultado obtido.

Nas figuras 40 e 41, são apresentados os espectros de relaxação anelástica da amostra TNZ+WQ em suas duas condições obtidos pelo pêndulo de torção, para freqüências de ~ 3 Hz, ~ 5 Hz e ~ 8 Hz.

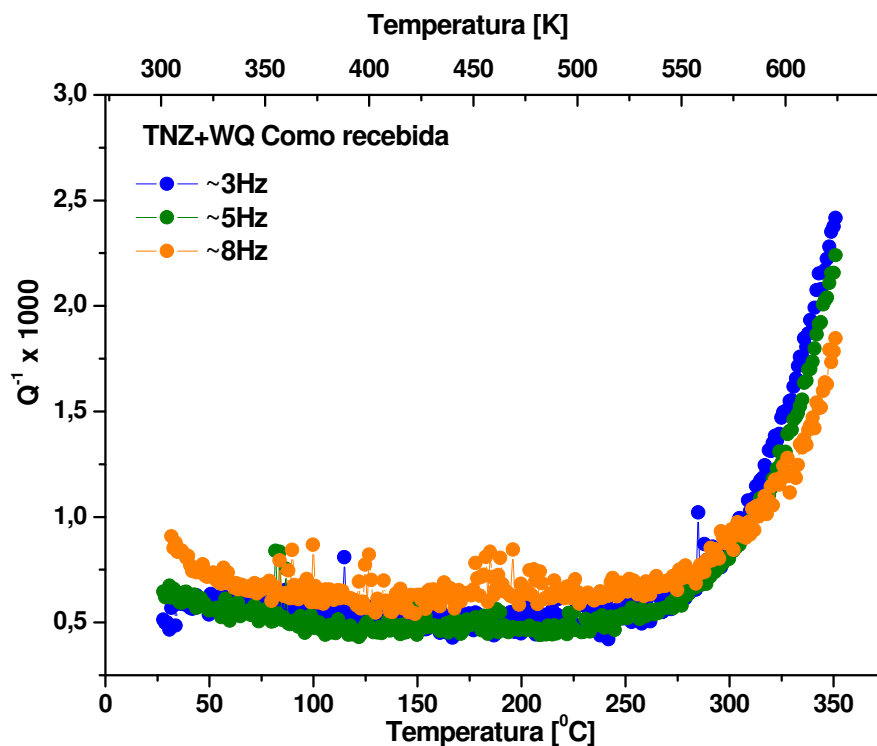


Figura 40. Espectro de relaxação anelástica como função da temperatura para diferentes freqüências na amostra TNZ+WQ, utilizada no pêndulo de torção, na condição como recebida.

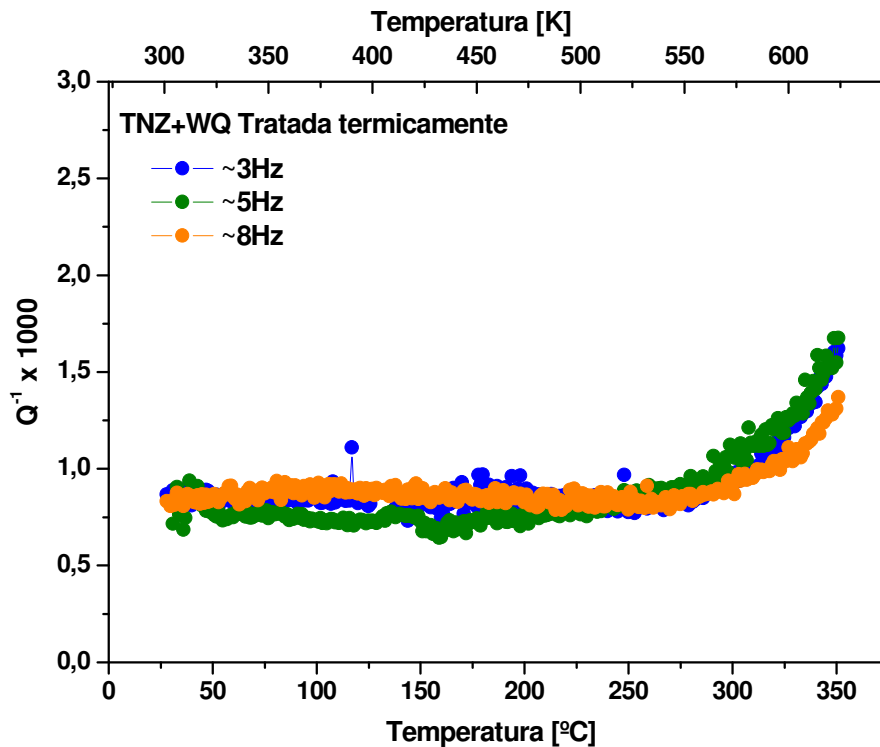


Figura 41. Espectro de relaxação anelástica como função da temperatura para diferentes freqüências na amostra TNZ+WQ, utilizada no pêndulo de torção, na condição tratada termicamente.

Estes espectros, para a faixa de temperatura e as freqüências estudadas, não evidenciam a presença de processos de relaxação para a amostra em nenhuma de suas duas condições, mas para temperaturas superiores a 300°C , existe um alto amortecimento que aumenta com o acréscimo da temperatura e diminui com o aumento da freqüência, este comportamento é típico de amostras que foram submetidas a tratamentos de trabalho a frio o qual apresenta tensões internas que fazem com que isto ocorra [57]. Este comportamento também é apresentado nos espectros de relaxação anelástica desta mesma amostra obtidos no elastômetro de decaimento livre, da figura 38, mas o amortecimento é baixo devido à alta freqüência de oscilação da amostra.

Nas figuras 42 a 44, são apresentados os espectros de relaxação anelástica da amostra TNZ+WQ+ $400^{\circ}\text{C}/3\text{ h}$ nas condições como recebida e tratada termicamente.

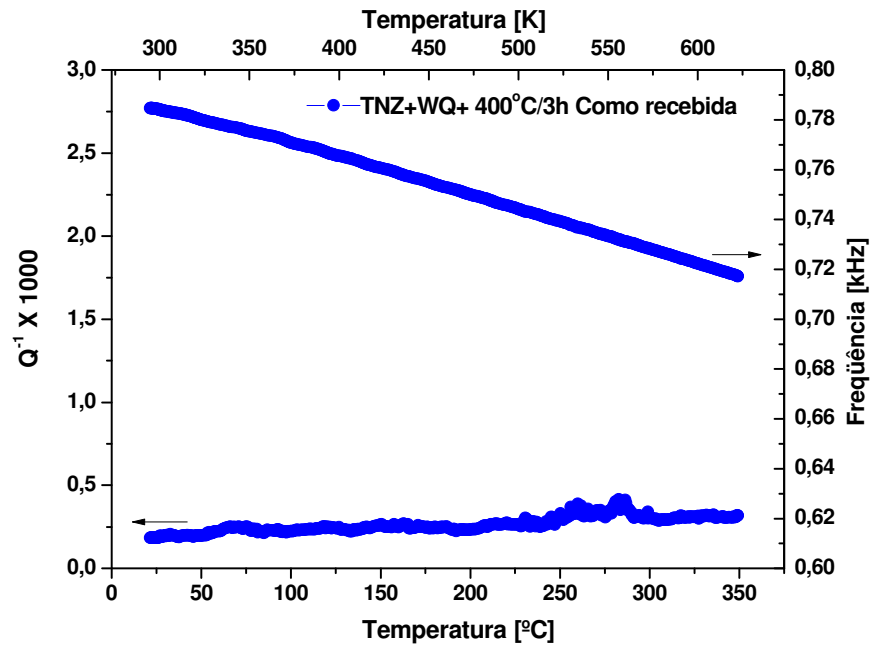


Figura 42. Espectro de relaxação anelástica como função da temperatura para a amostra TNZ+WQ+400 °C/3 h na condição como recebida.

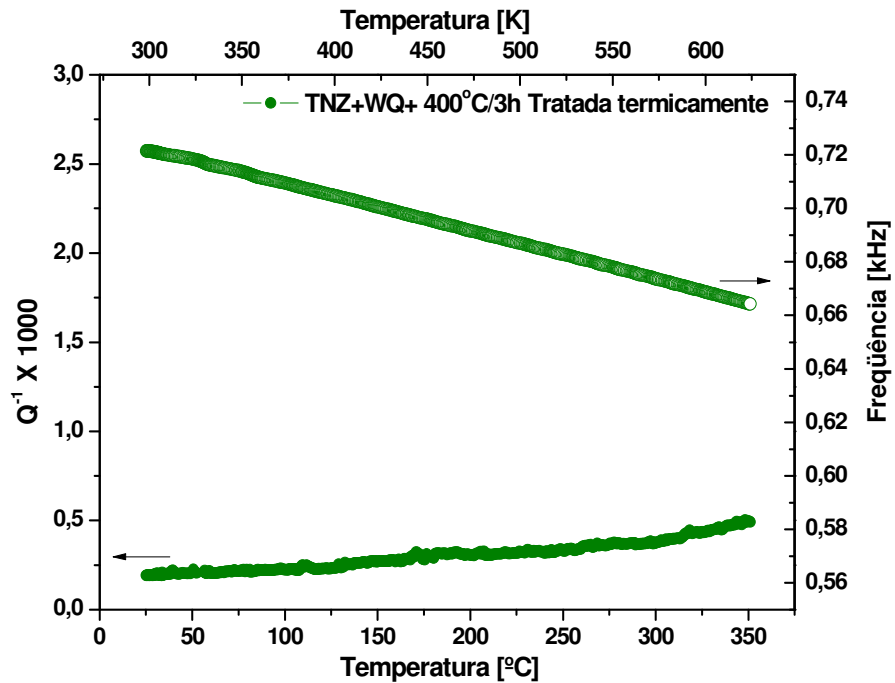


Figura 43. Espectro de relaxação anelástica como função da temperatura para a amostra TNZ+WQ+400 °C/3 h na condição tratada termicamente.

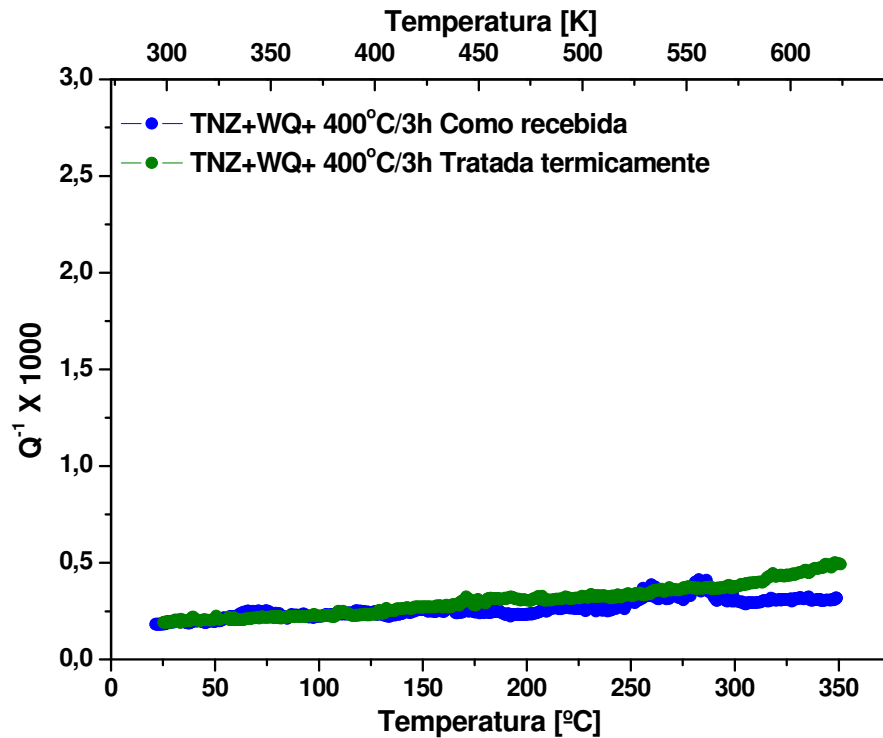


Figura 44. Superposição dos espectros de relaxação anelástica como função da temperatura para as amostras TNZ+WQ+400 °C/3 h nas condições como recebida e tratada termicamente.

Os espectros de relaxação anelástica para esta amostra, apresentam um comportamento similar aos da amostra TNZ+WQ, nos quais não foi observado nenhum processo de relaxação, e para altas temperaturas, acima de 250 °C, tem-se um aumento do amortecimento com o incremento da temperatura, sendo este muito leve pela alta frequência de oscilação da amostra, como apresentado na literatura [57].

Na figura 45, é apresentado o módulo elástico dinâmico da amostra TNZ+WQ+400° C/3 h, nas condições como recebida e tratada termicamente, em função da temperatura.

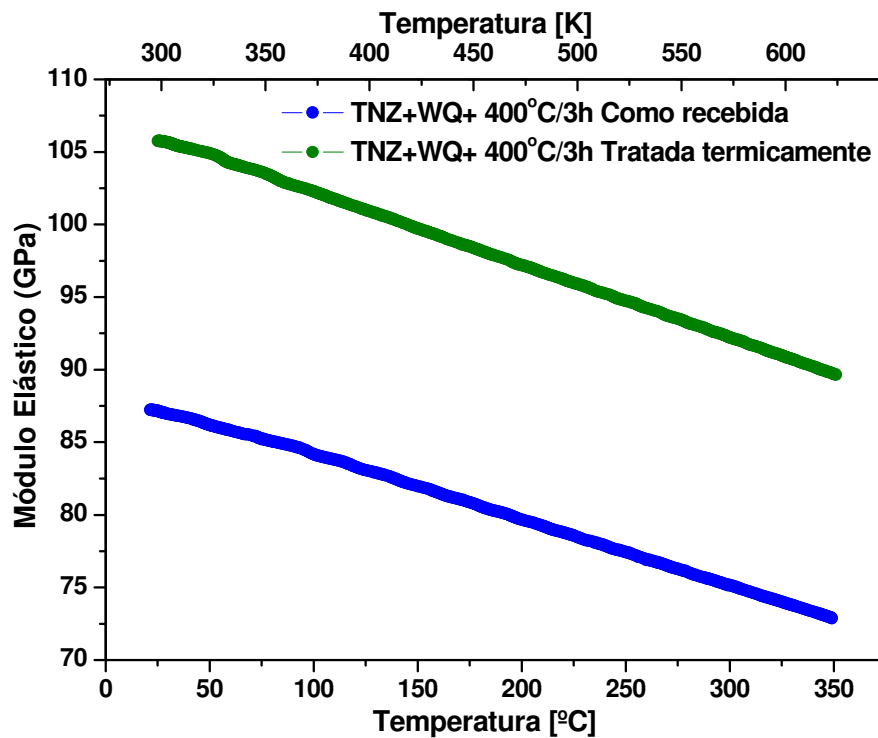


Figura 45. Módulo elástico dinâmico das amostras TNZ+WQ+400 °C/3 h nas condições como recebida e tratada termicamente.

Os módulos elásticos nas condições como recebida e após tratamento térmico à temperatura ambiente para esta amostra foram de (87 ± 8) GPa e $(110) \pm 10$ GPa respectivamente. O valor do módulo elástico da liga como recebida está de acordo com os valores encontrados na literatura 82 GPa [63]. O incremento no módulo elástico para a amostra tratada termicamente, está relacionado com os precipitados da fase β , da mesma forma que na amostra TNZ+WQ, enquanto que nas proporções das fases, pode-se dizer que ainda existe uma baixa proporção da fase β em relação à fase α , já que como mencionado, não se tem apenas precipitação da fase β , mas também, tem-se precipitação da fase α .

Um resumo dos resultados obtidos do módulo elástico e das fases presentes nas duas amostras, TNZ+WQ e TNZ+WQ+400 °C/3 h, como recebidas e tratadas termicamente são apresentados na tabela 4.

Tabela 4. Resultados do módulo elástico e de fases presentes nas amostras TNZ+WQ e TNZ+WQ+400 °C/3 h em suas duas condições

	Condição como recebida		Condição tratada termicamente (900° C/30min)	
	Fases presentes	Módulo elástico (GPa)	Fases presentes	Módulo elástico (GPa)
TNZ+WQ (Elastômetro)	α	64±5	α, β	87±1
TNZ+WQ+400 °C/3 h (Elastômetro)	α, β	87±8	α, β	110±10

Pode ser observado que a amostra que apresenta um menor módulo elástico que a amostra TNZ+WQ em sua condição como recebida, sendo este valor de (64±5) GPa, mas tal valor obtido é alto se comparado ao do osso humano o qual encontra-se na faixa entre 10 e 40 GPa. No entanto, as amostras mostraram-se susceptíveis ao tratamento térmico (900 °C/30 min) feito para diminuir as tensões internas, tendo precipitação da fase β o que contribui de forma atípica ao valor do módulo elástico do material.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho pode-se deduzir que:

- A amostra TNZ+WQ apresentou a fase α como fase presente detectada e a amostra TNZ+WQ+400°C/3h apresentou a fase α com a presença de precipitados da fase β , na condição como recebidas. Estes resultados foram corroborados por meio das micrografias obtidas por MEV onde a estrutura martensítica foi identificada e estão de acordo com os encontrados na literatura.
- Após o tratamento térmico feito nas amostras, mudanças nas proporções das fases presentes foram evidentes devido as variações nas intensidades dos picos de difração além da precipitação de fases, como foi observado na amostra TNZ+WQ onde a fase β precipita, e isto faz com que o Nb e o Zr presente nas fases sejam redistribuídos. A variação nos parâmetros de rede das fases presentes, o incremento nas densidades das amostras e as alterações microestruturais, onde uma microestrutura martensítica mais acentuada foi observada, corroboram estas mudanças.
- Os espectros de relaxação anelástica obtidos nas amostras, TNZ+WQ e TNZ+WQ+400 °C/3 h, por meio do elastômetro de decaimento livre e pelo pêndulo de torção não mostraram a presença de mecanismos de relaxação devido aos solutos substitucionais nem intersticiais presentes. Isto foi atribuído, segundo resultados da literatura em ligas contendo Ti, Nb e Zr, ao fato de que, o Nb por seu raio atômico próximo ao do Ti não distorce significativamente a rede cristalina e para concentrações de Zr acima de <0,06% at. o número de pares Zr-O é reduzido e por isso não apresenta uma relaxação evidente, isto ocorre para um teor de O fixo. Por outro lado, processos de relaxação só foram observados após a saturação do O, já que o Zr afeta a distribuição dos átomos intersticiais presentes em solução sólida.

- Nos espectros de relaxação obtidos no pêndulo de torção foi identificado um amortecimento para altas temperaturas (acima de 250 °C), que é incrementado com o aumento da temperatura, mas diminui com o aumento da frequência. Este amortecimento é típico de amostras que foram submetidas a tratamentos de trabalho a frio durante o qual são apresentadas tensões internas nas amostras. Este comportamento também foi observado nas amostras estudadas no elastômetro de decaimento livre, mas sua intensidade é baixa pela alta frequência de oscilação.
- A partir da frequência de oscilação das amostras, TNZ+WQ e TNZ+WQ+400 °C/3 h, obtida das medidas feitas no elastômetro de decaimento livre, foram determinados os módulos elásticos dinâmicos destas, com valores de (64±5) GPa e (87±8) GPa na condição como recebidas e (87±1) GPa e (110±10) GPa na condição tratada termicamente, em ambas as amostras. O incremento no módulo elástico da liga foi atribuído à presença da fase β .

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o objetivo de dar continuidade a este trabalho, são enumeradas uma serie de sugestões de trabalhos futuros.

- Estudar o efeito de outros tratamentos térmicos, assim como, a adição de gases (O ou N), nas propriedades mecânicas, especialmente o módulo elástico desta liga.
- Realizar medidas de relaxação anelástica em altas e baixas temperaturas com a finalidade de estudar, possíveis interações dos elementos presentes na liga e transformações de fase que ocorrem durante os tratamentos térmicos.
- Realizar medidas de tração, fadiga e corrosão para ter uma caracterização mecânica completa da liga, objetivando seu uso como material implantável.
- Avaliar a aplicação deste material como implante, por meio de testes "in vivo".

REFERÊNCIAS

- [1]. Lutjering G., Williams J.C, *Engineering Materials and Processes: Titanium*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003.
- [2]. Collings E.W., *The physical metallurgy of titanium alloys*, ASM Series in Metal Processing. Gegel HL, Cleveland, Metals Park, American Society for Metals, 1984.
- [3]. Polmear J.J., *Titanium alloys in: Light Alloys*, Edward Arnold Publications, London, 1981.
- [4]. Long M., Rack H.J. Review Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective. *Biomaterials*, v.19, p.1621-1639, 1998.
- [5]. Weiss I., Semiatin S.L. Thermomechanical processing of beta titanium alloys – An overview. *Materials Science and Engineering A*, v.243, p.46-65, 1998.
- [6]. James D. W., Moon D. M.: *The Science, Technology and Application of Titanium*, Pergamon Press, Oxford, UK, (1970) p. 767.
- [7]. Ivasishin O. M., Flower H. M., Lütjering G.: *Titanium '99, Science and Technology*, CRISM "Prometey", St. Petersburg, Russia, (2000) p. 77.
- [8]. Fedotov S. G.: *Titanium Science and Technology*, Plenum Press, New York, USA, (1973) p. 871.
- [9]. Walker PR, LeBlanc J, Sikorska M. Effects of aluminum and other cations on the structure of brain and liver chromatin. *Biochemistry* 1989; 28:3911–5.
- [10]. Rao S, Ushida T, Tateishi T, Okazaki Y, Asao S. Effect of Ti, Al, and V ions on the relative growth rate of fibroblasts (L929) and osteoblasts (MC3T3-E1) cells. *Biomed Mater Eng* 1996; 6:79–86.
- [11]. K. Wang The use of titanium for medical applications in the USA, *Materials Science and Engineering-A*, Volume 213, p. 134-137, 1996.
- [12]. Mishra A. K, Davidson J. A, Kovacs P, Poggie R. A. Ti-13Nb-13Zr: A new low modulus, high strength, corrosion resistant near-beta alloy for orthopaedic implants, *Beta Titanium Alloys in the 1990's*, TMS of AIME, p.61-72, 1993.
- [13]. Kobayashi E, Doi H, Yoneyama T, Hamanaka H, Gibson IR, Best SM, Shelton JC, Bonfield W. Influence of aging heat treatment on mechanical properties of

biomedical Ti-Zr based ternary alloys containing niobium. *Journal of materials science: materials in medicine*, v.9, p.625-630, 1998.

- [14]. ASM Handbook *Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys*, Volume 1. 10th Edition Metals Handbook
- [15]. Davidson J. A. Tuneberg, L.H. Nb-Ti-Zr-Mo alloys for medical and dental devices. DaviTech, Inc. United States .WIPO Patent Application WO/2000/068448.
- [16]. Davidson J. A, Mishra A. K., Kovasc P., Poggie R., A. New surface hardened, low-modulus, corrosion-resistant Ti-13Nb-13Zr alloy for total hip arthroplasty. *Bio-Medical Materials and Engineering*, v. 4, p.231-243, 1994.
- [17]. Schaller R., Fantozzi G., Gremaud G., Mechanical Spectroscopy Q^{-1} 2001: with Applications to Materials Science, Zurich Switzerland Trans. Tech. Publications LTD, v.366-368, 2001.
- [18]. Lanter M.S., Golovin I.S., Neuhäuser H., Sinning H.R., Internal friction in metallic materials: A handbook. Series in Materials Science. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2007.
- [19]. Nowick A. S., Berry B. S., Anelastic Relaxation in Crystalline Solids, Academic Press, New York, 1972.
- [20]. Puskar A., Internal Friction of Materials. Cambridge International Science Publishing. 2001.
- [21]. Fast J. D., Gases in metals. The Macmillan Press LTD, London 1976.
- [22]. Miranda P. E., Rodrigues, J. A. Gases em metais e ligas: fundamentos e aplicações na engenharia. Rio de Janeiro: Didática e Científica Ltda., 1994.
- [23]. De Batist, R. Internal Friction of structural defects in crystalline solids. NorthHolland Publ Comp, Amsterdam. 1972.
- [24]. Weller, M., Chatterjee, A., Haneczok, G., Arzt, E., Appel, F., Clemens, H. Internal friction and creep of titanium aluminides with different microstructure. *Zeitschrift fuer Metallkunde* 92 1019–1025. 2001.
- [25]. Seraphim D.P, Nowigk A.S, Magnitude of the zener relaxation effect-III anisotropy of the relaxation strength in Ag-Zn and Li-Mg solid solutions, *Acta Metallurgica*, Vol. 9, Issue 2, 85-97, 1961
- [26]. J Lulay, G Wert, Internal friction in alloys of Mg and Cd, *Acta Metallurgica*, Vol.4, Issue 6, 627-631, 1956.
- [27]. Blanter M. S., Pigusov Yu.V., Ashmarin G. M., Viboyshik M. A., Golovin S. A., and Golovin I. S., *The Internal Friction Method in Metallurgical Research*, Izd. Metallurgiya, Moscow 1991 (in Russian)

- [28]. Povolo, F., Bisogni, E.A. .Mechanical relaxation modes of paired point defects in hcp crystals. *Acta Metall.* V.14 p.711–718.1966.
- [29]. Asundi M.K., Rao C.N. Internal friction in hexagonal metals. *Bull. Mater. Sci.* Vol. 6. Nº5. p. 959-969. 1984.
- [30]. Bordoni P.G. *Ric. Sci.* 19. P. 851. 1949.
- [31]. Niblett, D.H., Wilks, J. The internal friction of cold worked copper at low temperatures. *Philos Mag* Vol.1 Issue 5. 415–418,1956.
- [32]. Hasiguti, R.R., Igata, N., Kamashota, G. Internal friction peaks in cold-worked metals. *Acta Metall* 10:442–447. 1962.
- [33]. Kê T.S., Micro-mechanism of grain boundary relaxation in metals, *Scr Metall Mat*, Vol.24, Issue 2, 347-352, 1990
- [34]. Barnes, A.H., Zener, C. Internal friction at high temperaturas. *Phys Rev Lett.* Vol.58, 87, 1940.
- [35]. Ashmarin, G.M. (1991) citado em: Blanter and Piguzov 1991, pp. 70–73 Blanter, M.S., Pigusov, Yu.V. (Eds.) (1991) *Internal Friction method in physical metallurgy researches* (in Russian). Metallurgiya, Moscow.
- [36]. Cohen, M., Olson, G.B., Clapp, P.C. In: *Proceedings of the international conference on martensitic transformations (ICOMAT-79)*. MIT, Cambridge, MA, pp. 1–5, 1979
- [37]. Morton, M. E. D.; Stainsby, D. F.; Lott, S. A. Measurement of internal friction by velocity observations of torsional oscillations. *J. Sci. Instrum.*,V. 40, n. 9, p. 441, 1963.
- [38]. Vernon, E. V. Apparatus for the determination of the dynamic elastic moduli at low strain. *Journal of Scientific Strumentation*, v. 35, p. 28–29, 1958.
- [39]. Pursey, H.; Pyatt, E. C. An improved method of measuring dynamic elastic constants, using eletrostatic drive and frequency-modulation detection. *Journal of Scientific Strumentation*, v. 31, p. 248–250, 1956.
- [40]. Harlow, R. G.; Hilton, T.; Rider, J. G. A frequency modulation technique for the measurement of internal friction. *Journal of Scientific Strumentation*, v. 39, p. 598–599,1962.
- [41]. Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A. *Principios de análisis instrumental*. Mc Graw Hill 5ª edición. 2001.
- [42]. Cullit, B. D. *Elements of X-ray diffraction*. Reading: Addison-Wesley Series in Metallurgy and Materials, 1967.
- [43]. Pinheiro, J. M. V.; Mascarenhas, Y. P. Dois programas computacionais úteis em difratometria de raios-x por amostras policristalinas. In: *Anais de 37a Reunião Anual da SBPC*. Belo Horizonte - MG:, 294–294, 1985.

- [44]. Hall, E.L. Analytical Electron Microscopy. In: Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment, v. 2A, part 1, VCH, New York. 1992.
- [45]. Joy, D. C. Scanning Electron Microscopy. In: Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment, v. 2A, part 1, VCH, New York, 1992.
- [46]. Poggie R.A., Kovacs P., Davidson J.A., Oxygen diffusion hardening of Ti-Nb-Zr alloys Mater. Manuf. Proc. Vol.11, 185–197, 1996.
- [47]. Geetha M., Singh A.K., Muraleedharan K., Gogia A.K., Asokamani R. Effect of thermomechanical processing on microstructure of a Ti-13Nb-13Zr alloy. Journal of Alloys and Compounds 329, 264–271, 2001.
- [48] Singh A.K., Ramachandra C., Tavafoghi M., Singh V., J. Structure of martensite in titanium alloy Ti-6Al-1.6Zr-3.3Mo-0.3Si. Mater. Sci. Lett.129 697–699, 1993.
- [49] Young M., Levine E., Margolin H., The aging behavior of orthorhombic martensite in Ti-6-2-4-6 Metall. Trans. 5. 1891–1898, 1974.
- [50]. Davidson, J. A.; Kovacs, P. Biocompatible low modulus titanium alloy for medical implants. US Patent. 5.169.597. Dec. 8, 1992
- [51] Smith & Nephew Richards Inc. James A. Davidson; Paul Kovacs. Biocompatible low modulus titanium alloy for medical implants. EP 0437079A1, 17.07.91. Bulletin 91/92.
- [52]. Guptat D. and Weinigt S. Interactions between interstitial and substitutional solutes in an hcp lattice. Acta metallurgica, Vol. 10, april 1962.
- [53]. Bunn P.M., Cummings D.G., Leavenworth H.W. Jr., Effect of zirconium on internal friction in columbium. J. Appl. Phys., Vol. 33, 3009-3013, 1962.
- [54]. Ahmad M.S., Szkopiak Z.C., Snoek relaxation peaks in solid solutions of niobium. J. Phys. Chem. Solids. Vol.31, Issue 8,1799–1804, 1970.
- [55]. Szkopiak Z.C., Smith J.T., Internal-friction of Nb-1 at. percent substitutional alloys. J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 8, 1273–1284, 1975.
- [56]. Florêncio O., Silva Jr P.S., Stefanini T.F., Botta W.J. Influence of oxygen on the damping properties of Nb-Zr alloys ,Key Eng. Mater. Vol.319 ,121–126., 2006.
- [57]. Niemeyer T. C. Efeito de elementos intersticiais nas propriedades físicas e biocompatibilidade da liga Ti-13Nb-13Zr. Tese de doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Estadual Paulista UNESP-Baurú. 2008.
- [58]. Schneider S., Silva H.M., Neto C.M., Study of the non-linear stress-strain behavior in Ti-Nb-Zr alloys. Mater. Res. Vol.8, Issue 4, 435–438, 2005.

- [59]. Robare, E. W.; Bugle, C. M.; Davidson, J. A.; Daigle, K.P. Development of processing methods for Ti-13Nb-13Zr. In: Weiss, I; Srinivasan, R.; Bania, P. J.; Eylon, D.; Semiatin, S. L. Eds. Advances in the technology of titanium alloy processing. The Minerals, Metals and Materials Society, p.283-291, 1997.
- [60]. Schneider, S. G.; Souza, M. R.; Silva, H. M.; Schneider, S.; Moura N. C. Influência do tratamento térmico nas propriedades mecânicas das ligas Ti-8Nb-13Zr e Ti-18Nb-13Zr – Parte II. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 16., 28 de novembro a 2 de dezembro 2004, Porto Alegre. Anais
- [61] Niinomi M., Recent metallic materials for biomedical applications. Metall Mater Trans A, Vol.33, 477–486, 2002.
- [62] Cáceres D., Munuera C., Ocal C., Jiménez J.A., Gutiérrez A., López M.F., Nanomechanical properties of surface-modified titanium alloys for biomedical applications. Acta Biomaterialia Vol. 4, Issue 5, 1545-1552, 2008.
- [63] Schneider, S. G. Obtenção e caracterização da liga Ti-13Nb-13Zr Para aplicação como biomaterial. Tese de doutorado Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia associada à Universidade de São Paulo. 2001.