

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

JAVIER ANDRES MUNOZ CHAVES

**ANÁLISE DE TRANSFORMAÇÕES DE FASES NAS LIGAS
Ti-35Nb-7Zr E Ti-xNb-3Fe POR ESPECTROSCOPIA MECÂNICA**

SÃO CARLOS

2013

**ANÁLISE DE TRANSFORMAÇÕES DE FASES NAS LIGAS
Ti-35Nb-7Zr E Ti-xNb-3Fe POR ESPECTROSCOPIA MECÂNICA**

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

JAVIER ANDRES MUNOZ CHAVES

**ANÁLISE DE TRANSFORMAÇÕES DE FASES NAS LIGAS
Ti-35Nb-7Zr E Ti-xNb-3Fe POR ESPECTROSCOPIA MECÂNICA**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

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

Co-orientador:
Prof. Dr. Paulo Sergio da Silva Jr.

SÃO CARLOS

2013

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

M967at

Muñoz Chaves, Javier Andres.

Análise de transformações de fases nas ligas Ti-35Nb-7Zr e Ti-xNb-3Fe por espectroscopia mecânica / Javier Andres Muñoz Chaves. -- São Carlos : UFSCar, 2013.
162 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

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

CDD: 530.41 (20^a)

Javier Andrés Muñoz Chaves

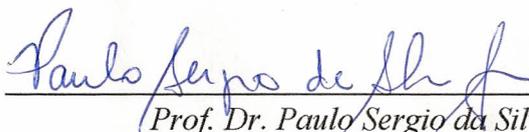
Tese de doutorado submetida à
Coordenação do Programa de Pós-
Graduação em Física, da
Universidade Federal de São
Carlos, como requisito parcial para
a obtenção do título de doutor em
ciências.

Aprovado em: 14 de Novembro de 2013

BANCA EXAMINADORA



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



Prof. Dr. Paulo Sergio da Silva Jr.
Universidade Federal de São Carlos - DF



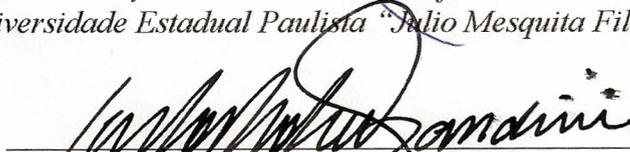
Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso
Universidade Federal de São Carlos - DEMa



Prof. Dra. Sandra Giacomini Schneider
Universidade de São Paulo - DEMAR



Prof. Dra. Ana Paula Rosifini Alves Claro
Universidade Estadual Paulista "Júlio Mesquita Filho" - DMT



Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini
Universidade Estadual Paulista "Júlio Mesquita Filho" - FC

*Dedico este trabalho aos meus pais, Dumer, Nubia
meu irmão John e minha esposa Cristina
pelo apoio incondicional em todos os momentos.*

*“Lo importante no es llegar, lo importante es el camino;
yo no busco la verdad, sólo sé que hay un destino.”*

Fito Páez

AGRADECIMENTOS

À minha esposa Cristina Muñoz pelo amor, carinho, companhia e apoio constante ao longo deste tempo.

Aos meus pais Dumer Muñoz e Blanca Nubia Chaves, ao meu irmão John e a toda minha família pelo apoio constante e incondicional apesar da distância.

À Profa. Dra. Odila Florêncio pela orientação, confiança, apoio e incentivo durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Paulo Sergio da Silva Jr. pela co-orientação e incentivo no decorrer deste trabalho.

À Profa. Dra. Sandra Giacomini Schneider por conceder parte das amostras para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso pela colaboração na obtenção e análise das amostras estudadas neste trabalho.

Ao meu colega Paulo Wilmar Barbosa Marques pela sua colaboração no laboratório durante a aquisição das medidas, discussões e conversas ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas do Grupo de Metalurgia Física e Espectroscopia Mecânica pela ajuda oferecida.

Aos docentes, técnicos e funcionários do DF-UFSCar pelo aprendizado e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

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

A agência de fomento CAPES pela concessão da bolsa durante o desenvolvimento do trabalho.

A todos os meus companheiros, amigos e colegas pelos momentos de descontração que tornaram mais agradável o tempo durante este longo caminho.

CHAVES, J. A. M. **Análise de transformações de fases nas ligas Ti-35Nb-7Zr e Ti-xNb-3Fe por espectroscopia mecânica.** 2013. 164p. Tese (Programa de Pós-Graduação em Física) UFSCar, São Carlos, SP, 2013

RESUMO

Nas últimas décadas, o estudo de ligas de titânio do tipo β tem despertado o interesse da comunidade científica na área de biomateriais por apresentarem propriedades superiores se comparadas com as atuais ligas biomédicas comerciais, uma vez que, estas últimas apresentam problemas de compatibilidade tanto mecânica como química. Neste sentido, a determinação e otimização das propriedades mecânicas, principalmente através do controle das fases presentes são de grande importância, em especial objetivando obter o módulo de elasticidade próximo ao do osso humano (10-30 GPa). Assim, neste trabalho foram determinados, o módulo de elasticidade dinâmico (E), sua variação relativa ($\frac{\Delta E}{E}$) e o atrito interno (Q^{-1}) em função da temperatura, por meio da técnica de espectroscopia mecânica. A informação proporcionada por estas grandezas, associada a técnicas de caracterização complementares e a parâmetros teóricos da literatura, forneceram informações relevantes sobre a estabilidade das fases em algumas ligas de Ti- β dos sistemas Ti-Nb-Zr e Ti-Nb-Fe. Desta forma, processos de relaxação anelástica complexos foram observados, sendo que, através de tratamentos cíclicos e de envelhecimento foi possível dissociá-los em suas componentes de transformações de fase. Nestes espectros foi evidenciada, na faixa de temperatura entre 300 K e 700 K, a sequência de transformações $\beta \rightarrow \beta + \omega \rightarrow \beta + \omega + \alpha \rightarrow \beta + \alpha$ e, uma vez que, estas transformações se desenvolvem, de maneira conjunta, estão presentes processos de relaxação que incluem interações dos elementos que contém as ligas com átomos intersticiais. Em baixa temperatura (130 K a 300 K) foi observado um processo de relaxação, que pode estar relacionado a transformações $\beta \rightarrow \omega$ (atérmica) e/ou interações H-O, no entanto, devido ao comportamento do módulo de elasticidade este processo pode estar associado em parte à transformação martensítica reversa $\beta \rightarrow \alpha''$, sendo possível identificar as temperaturas M_s e A_f . Por outro lado, foi caracterizado um baixo módulo de elasticidade, obtendo-se valores entre 67 e 54 GPa, que estão relacionados com a maior estabilidade da fase β . Estes valores são adequados quanto a compatibilidade mecânica se comparados com as ligas comerciais empregadas como biomateriais.

Palavras chave: Ligas de titânio, Transformações de fase, Módulo de elasticidade, Atrito interno, Relaxação anelástica.

CHAVES, J. A. M. **Analysis of phase transformations in Ti-35Nb-7Zr and Ti-xNb-3Fe alloys by mechanical spectroscopy.** 2013. 164p. Tese (Programa de Pós-Graduação em Física) UFSCar, São Carlos, SP, 2013

ABSTRACT

In recent decades the study of β -Titanium alloys are attracting the interest to the biomaterials science community in general, since have improved properties as compared with current commercial biomedical alloys which present problems of both mechanical and chemical compatibility. In this sense, the determination and optimization of the mechanical properties, in particular of the elastic modulus, through of control the phases present that are of great importance. In this study was determined the dynamic elastic modulus (E), their relative variation ($\frac{\Delta E}{E}$) and internal friction (Q^{-1}) as function of temperature by mechanical spectroscopy technique, being that the information provided by these parameters, associated with complementary characterization techniques and theoretical parameters of the literature provided relevant information on the phases stability in some alloys of the Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-systems. Thus, complex anelastic relaxation processes were observed which through cyclic heat treatment and aging was possible to dissociate into their component of phase transformations, which highlighted in the temperature range between 300 K and 700 K the sequence $\beta \rightarrow \beta + \omega \rightarrow \beta + \omega + \alpha \rightarrow \beta + \alpha$, and once these transformations are developed, in a joint manner are also present relaxation processes that include interactions of elements containing alloys with interstitial atoms. At low temperature (130 K-300 K), a process of relaxation was observed, which may be related to processes such as $\beta \rightarrow \omega$ (athermic) transformation and/or H-O interactions,. However by the behavior of the elastic modulus this process may be linked in part to the reverse martensitic transformation $\beta \rightarrow \alpha''$ being possible to identify M_s and A_f temperatures. In addition was characterized a low modulus of elasticity, yielding values between 67 and 54 GPa, which are related to the greater stability of the β phase, being these suitable values regarding the mechanical compatibility as compared with commercial alloys used as biomaterials.

Keywords: Titanium alloys, Phase transformations, Elastic modulus, Internal friction, Anelastic relaxation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Estrutura cristalina do titânio (a) Cella unitária da fase α e (b) Cella unitária da fase β ⁹	26
Figura 2.2. Relações de orientação idealizada entre as fases α e β do titânio ¹¹	27
Figura 2.3. Efeito dos diferentes elementos de liga sobre os diagramas de fase das ligas de titânio ⁹	29
Figura 2.4. Representação esquemática de F^M e F^A em função da temperatura ¹⁷	33
Figura 2.5. Influência da tensão aplicada sob a transformação martensítica ²⁰	35
Figura 2.6. Correspondência atômica das redes cúbica de corpo centrado, hexagonal e ortorrômbica das fases β com α' e α'' em ligas de titânio ^{21; 22}	37
Figura 2.7. Diagrama esquemático da fase β isomorfa para uma liga binária de titânio ¹⁴	39
Figura 2.8. Esquema do diagrama de fase de ligas binárias de titânio mostrando os contornos de fase metaestáveis e as curvas de energia livre das fases α , ω e β ¹⁴	42
Figura 2.9. (a) Arranjo estrutural da fase ω a partir da fase β e (b) Arranjo estrutural da fase ω mostrando os átomos nos planos A e B que dão origem a estrutura hexagonal e trigonal ³⁵	44
Figura 2.10. (a) Sequência de planos atômicos da $(222)_\beta$ na estrutura CCC. (b). Arranjo dos planos $(0001)_\omega$ na rede hexagonal da fase ω obtida pelo colapso dos planos intermediários da fase β CCC. (c) Diagrama esquemático da formação da fase ω hexagonal e trigonal a partir do colapso dos planos da fase β ^{14; 26}	45
Figura 2.11. (a) Representação esquemática da transformação $CCC \rightarrow \omega$ induzida pela aplicação de uma onda longitudinal na rede CCC ³⁷ . (b) Mecanismos de formação da redes ω -hexagonal e ω -trigonal ²⁵	46
Figura 2.12. Desenho do <i>cluster</i> utilizado nos cálculos para a determinação do parâmetro de ordem da ligação (\overline{B}_0) e o nível de energia do orbital d (\overline{M}_d) ⁵²	50
Figura 2.13. Esquema dos parâmetros usados na teoria de orbital molecular (a) ordem de ligação (B_0) (b) Nível de energia do orbital d M_d ^{51; 52}	51
Figura 2.14. Vetores de liga do Ti representados como função da ordem de ligação B_0 e nível de energia do orbital d M_d ⁶⁰	52

Figura 2.15. Diagrama B_o-M_d estendido mostrando a localização de diferentes ligas de titânio ⁵⁹	53
Figura 2.16. Diagrama de fase do sistema Ti-Nb ⁶¹	54
Figura 2.17. Efeito do tratamento de envelhecimento sobre as fases presentes no sistema Ti-Nb ⁶⁵	56
Figura 2.18. Comportamento do módulo elástico em função do conteúdo de Nb em ligas do sistema Ti-Nb ⁶³	57
Figura 2.19. Dependência do módulo de Young com o conteúdo de Nb em ligas binárias do sistema Ti-Nb ⁶⁸	58
Figura 2.20. Diagrama do conceito de espectroscopia mecânica ⁷⁹	61
Figura 2.21. Dependência temporal da deformação do sólido frente a uma tensão constante aplicada ⁷⁹	62
Figura 2.22. Comportamento do material quando é submetido a uma tensão mecânica alternada mostrando: (a) a defasagem entre a tensão e a deformação e, (b) a energia dissipada durante um ciclo de carga ⁸¹	64
Figura 2.23. Relação de fase entre tensão, deformação e o “ <i>modulus</i> ” complexo e a “ <i>compliance</i> ” complexa ⁷⁹	65
Figura 2.24. Comportamento do sólido anelástico (a) Modelo mecânico e (b) Evolução da <i>compliance</i> em função do tempo ^{78; 79}	67
Figura 2.25. Características de um pico de atrito interno para um único processo de relaxação mecânica.	69
Figura 3.1. Fluxograma mostrando o processamento e as técnicas experimentais para a caracterização da liga Ti-35Nb-7Zr.	73
Figura 3.2. Fluxograma mostrando o processamento e as técnicas experimentais para a caracterização das ligas Ti-xNb-3Fe (x=10,15,20,25)%p.	75
Figura 3.3. Esquema do equipamento Pêndulo de Torção invertido tipo Kê.	77
Figura 3.4. Diagrama de aquisição de dados no Pêndulo de Torção invertido tipo Kê.	78
Figura 3.5. Diagrama do equipamento Elastômetro de decaimento livre.	80
Figura 3.6. Difração de raios-X produzidos pelo cristal.	82
Figura 3.7. Diagrama esquemático de um microscópio eletrônico de varredura.	83

Figura 4.1. Difratoograma de raios-X da amostra TNZ utilizada no elastômetro de decaimento livre na condição como recebida.....	85
Figura 4.2. Difratoograma de raios-X da amostra TNZ utilizada no pêndulo de torção invertido tipo Kê na condição como recebida.	86
Figura 4.3. Diagrama de estabilidade B_o-M_d mostrando a localização da liga Ti-35Nb-7Zr, figura adaptada de ⁵⁹	87
Figura 4.4. Micrografias da superfície das amostras TNZ na condição como recebida obtidas por MEV (a) Elastômetro de decaimento livre, (b) Pêndulo de torção (c) e (d) Aumento de uma região de contorno de grão nos modos SEI e BEI respectivamente.....	88
Figura 4.5. Termogramas de DSC da liga TNZ na condição como recebida, (a) Região de baixa temperatura entre 300 K e 170 K e (b) Região de alta temperatura entre 300 K e 800 K.....	89
Figura 4.6. Espectro de relaxação anelástica como função da temperatura da amostra TNZ obtido no elastômetro de decaimento livre durante um ciclo térmico com frequência inicial de oscilação de ~840 Hz.	90
Figura 4.7. Espectros de relaxação anelástica da amostra TNZ correspondentes a sete ciclos térmicos (aquecimento/resfriamento) obtidos no elastômetro de decaimento livre.....	91
Figura 4.8. Espectros de relaxação anelástica da amostra TNZ-1 correspondentes aos oito ciclos térmicos (aquecimento/resfriamento) obtidos no pêndulo de torção invertido tipo Kê com frequência de oscilação de ~1,95 Hz.	93
Figura 4.9. Espectros de relaxação anelástica da amostra TNZ-2 correspondentes aos seis ciclos térmicos (aquecimento/resfriamento) obtidos no pêndulo de torção invertido tipo Kê com frequência de oscilação de ~6,35 Hz.	93
Figura 4.10. Espectro de relaxação anelástica da amostra TNZ-1 medido sobre aquecimento em diferentes frequências de oscilação.	95
Figura 4.11. Espectro de relaxação anelástica da amostra TNZ-2 medido sobre aquecimento em diferentes frequências de oscilação.	95
Figura 4.12. Espectros de relaxação anelástica apresentando a decomposição em picos elementares de Debye para cada uma das frequências medidas na amostra TNZ-1.....	97
Figura 4.13. Difratoograma de raios-X da amostra TNZ após medidas de relaxação anelástica obtidas no elastômetro de decaimento livre.....	98
Figura 4.14. Difratoogramas de raios-X das amostras TNZ-1 e TNZ-2 após medidas de relaxação anelástica obtidas no pêndulo de torção invertido.	99

Figura 4.15. Micrografias obtidas por MEV da superfície das amostras (a) TNZ-1 e (b) TNZ-2 testadas no pêndulo de torção invertido e (c) e (d) TNZ testada no elastômetro de decaimento livre nos modos SEI e BEI respectivamente.	100
Figura 4.16. MEV/EDS da amostra de TNZ na condição como recebida.	101
Figura 4.17. MEV/EDS da amostra de TNZ após os ciclos térmicos no elastômetro de decaimento livre, sendo analisados os grãos com e sem precipitação.	102
Figura 4.18. Espectros de relaxação anelástica obtidos no elastômetro de decaimento livre durante quatro (4) ciclos térmicos consecutivos entre 300 K e 140 K.	105
Figura 4.19. Difratoograma de raios-X da amostra TNZ após medidas de relaxação anelástica em baixa temperatura (300K-140 K) no elastômetro de decaimento livre.	106
Figura 4.20. Espectro de relaxação anelástica obtido no elastômetro de decaimento livre durante o primeiro ciclo térmico entre 140 K e 740 K.	108
Figura 4.21. Espectro de relaxação anelástica obtido no elastômetro de decaimento livre durante o segundo ciclo térmico entre 140 K e 740 K.	109
Figura 4.22. Espectro de relaxação anelástica obtido no elastômetro de decaimento livre durante o terceiro ciclo térmico entre 140 K e 740 K.	109
Figura 4.23. Variação relativa do módulo de elasticidade durante os três ciclos térmicos consecutivos, mostrando o deslocamento dos mínimos para valores pertos da temperatura ambiente.	110
Figura 4.24. Difratoograma de raios-X das amostras TNZ durante 3 ciclos térmicos consecutivos entre 140 K e 740 K.	112
Figura 4.25. Micrografias da superfície das amostras TNZ (a) na condição como recebida e (b) (c) após três ciclos térmicos consecutivos entre 140 K e 740 K. (d) modo BEI de análise composicional qualitativo.	113
Figura 4.26. MEV/EDS da amostra de TNZ após três ciclos térmicos entre 140 K e 750 K no elastômetro de decaimento livre mostrando as regiões precipitadas e sem precipitar.	114
Figura 4.27. Difratoograma de raios-X e micrografia MEV da amostra com tratamento térmico a 573 K/1h.	115
Figura 4.28. Difratoograma de raios-X e micrografia MEV da amostra com tratamento térmico a 673 K/1h.	116
Figura 4.29. Difratoograma de raios-X e micrografias MEV da amostra com tratamento térmico a 773 K/1h.	116

Figura 4.30. MEV/EDS da amostra de TNZ-773 K. Sendo analisados (a) a área central do grão da fase β e (b) o contorno de grão onde foi precipitada a fase α	117
Figura 4.31. Variação do módulo de elasticidade das amostras de TNZ submetidas a tratamento térmico em 573 K, 673 K e 773 K durante 1 hora com taxa de 1K/min.	118
Figura 4.32. Espectro de relaxação anelástica da amostra de TNZ com tratamento térmico a 573 K durante 1 hora.	119
Figura 4.33. Espectro de relaxação anelástica da amostra de TNZ com tratamento térmico a 673 K durante 1 hora.	119
Figura 4.34. Espectro de relaxação anelástica da amostra de TNZ com tratamento térmico a 773 K durante 1 hora.	120
Figura 4.35. Difratoograma de raios-X das amostras solidificadas rapidamente Ti-xNb-3Fe (x=10, 15, 20, 25 %p.) na condição como recebidas.....	123
Figura 4.36. Micrografias da superfície das amostras (a) Ti-10Nb-3Fe (b) Ti-15Nb-3Fe (c) Ti-20Nb-3Fe e (b) Ti-25Nb-3Fe na condição como recebidas.	124
Figura 4.37. Módulo de elasticidade e razão e/a como função do teor de Nb nas ligas do sistema Ti-xNb-3Fe (x=10, 15, 20, 25 %p).	125
Figura 4.38. Diagrama de estabilidade B_o-M_d mostrando a localização das ligas Ti-xNb-3Fe (x=10,15,20,25)%p.(●) e, as ligas Ti-xNb (x=10,15,20,25)%p. (●), figura adaptada de ⁵⁹	126
Figura 4.39. Espectro de relaxação anelástica da amostra Ti-10Nb-3Fe obtido no elastômetro de decaimento livre durante o primeiro ciclo térmico entre 140 K e 740 K.....	127
Figura 4.40. Espectro de relaxação anelástica da amostra Ti-10Nb-3Fe obtido no elastômetro de decaimento livre durante o segundo ciclo térmico entre 140 K e 740 K.	127
Figura 4.41. Espectro de relaxação anelástica da amostra Ti-10Nb-3Fe obtido no elastômetro de decaimento livre durante o terceiro ciclo térmico entre 140 K e 740 K.	128
Figura 4.42. Espectro de variação do módulo de elasticidade da amostra Ti-10Nb-3Fe obtido no elastômetro de decaimento livre durante três ciclos térmicos consecutivos entre 140 K e 740 K.	128
Figura 4.43. Difratoograma de raios-X da amostra Ti-10Nb-3Fe durante 3 ciclos térmicos consecutivos entre 140 K e 740 K	130
Figura 4.44. Espectro de relaxação anelástica da amostra Ti-15Nb-3Fe obtido no elastômetro de decaimento livre durante o primeiro ciclo térmico entre 140 K e 740 K.....	131

Figura 4.45. Espectro de relaxação anelástica da amostra Ti-15Nb-3Fe obtido no elastômetro de decaimento livre durante o segundo ciclo térmico entre 140 K e 740 K.	131
Figura 4.46. Espectro de relaxação anelástica da amostra Ti-15Nb-3Fe obtido no elastômetro de decaimento livre durante o segundo ciclo térmico entre 140 K e 740 K.	132
Figura 4.47. Espectro de variação do módulo de elasticidade da amostra Ti-15Nb-3Fe obtido no elastômetro de decaimento livre durante três ciclos térmicos consecutivos entre 140 K e 740 K.	132
Figura 4.48. Difratoograma de raios-X da amostra Ti-15Nb-3Fe durante 3 ciclos térmicos consecutivos entre 140 K e 740 K.	133
Figura 4.49. Espectro de relaxação anelástica da amostra Ti-20Nb-3Fe obtido no elastômetro de decaimento livre durante o primeiro ciclo térmico entre 140 K e 740 K.	134
Figura 4.50. Espectro de relaxação anelástica da amostra Ti-20Nb-3Fe obtido no elastômetro de decaimento livre durante o segundo ciclo térmico entre 140 K e 740 K.	134
Figura 4.51. Espectro de relaxação anelástica da amostra Ti-20Nb-3Fe obtido no elastômetro de decaimento livre durante o terceiro ciclo térmico entre 140 K e 740 K.	135
Figura 4.52. Espectro de variação do módulo de elasticidade da amostra Ti-20Nb-3Fe obtido no elastômetro de decaimento livre durante três ciclos térmicos consecutivos entre 140 K e 740 K.	135
Figura 4.53. Difratoogramas de raios-X da amostra Ti-20Nb-3Fe durante 3 ciclos térmicos consecutivos entre 140 K e 740 K.	136
Figura 4.54. Espectro de relaxação anelástica da amostra Ti-25Nb-3Fe obtido no elastômetro de decaimento livre durante o primeiro ciclo térmico entre 140 K e 740 K.	137
Figura 4.55. Espectro de relaxação anelástica da amostra Ti-25Nb-3Fe obtido no elastômetro de decaimento livre durante o segundo ciclo térmico entre 140 K e 740 K.	138
Figura 4.56. Espectro de relaxação anelástica da amostra Ti-25Nb-3Fe obtido no elastômetro de decaimento livre durante o terceiro ciclo térmico entre 140 K e 740 K.	138
Figura 4.57. Espectro de variação do módulo de elasticidade da amostra Ti-25Nb-3Fe obtido no elastômetro de decaimento livre durante três ciclos térmicos consecutivos entre 140 K e 740 K.	139
Figura 4.58. Difratoogramas de raios-X da amostra Ti-25Nb-3Fe durante 3 ciclos térmicos consecutivos entre 140 K e 740 K.	140
Figura 4.59. Dependência da intensidade do pico de relaxação com o teor de Nb nas ligas do sistema Ti-xNb-3Fe (x= 10, 15, 20, 25).	141

Figura 4.60. Variação esquemática do módulo de elasticidade em função da razão elétron-átomo para sistemas de ligas binárias (—)Ti-MT (MT: Metal de transição) adaptada de ¹⁰, (■) Ti-xNb (x=10,15,20,25,30,35) adaptado de ¹²², mostrando os valores para as ligas estudadas (●) Ti-xNb-3Fe (x=10,15,20,15) e (●) Ti-35Nb-7Zr..... 144

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Algumas propriedades físicas e químicas dos elementos Ti, Nb, Zr e Fe.....	27
Tabela 2.	Composição (% at.) mínima de elemento de liga para a formação da fase α'	38
Tabela 3.	Valores composicionais da fase ω em ligas resfriadas rapidamente e após envelhecimento.....	41
Tabela 4.	Propriedades mecânicas das ligas metálicas comerciais para aplicação biomédica.....	48
Tabela 5.	Lista dos valores de (Bo) e (Md) para elementos de liga no β -titânio.....	51
Tabela 6.	Varição máxima do módulo G nas amostras testadas no pêndulo de torção invertido.....	94
Tabela 7	Parâmetros dos processos de relaxação obtidos para cada um dos picos elementares de Debye.....	97
Tabela 8.	Variações nos parâmetros de rede, módulo de elasticidade e microdureza após ciclos térmicos no elastômetro de decaimento livre.....	100
Tabela 9.	Valores característicos de temperatura e variação do módulo dos mínimos observados nos espectros de relaxação anelástica da figura 3.18.....	106
Tabela 10.	Valores do módulo de elasticidade, microdureza e as fases presentes nas ligas Ti-xNb-3Fe (x= 10, 15, 20, 25)%p. durante cada ciclo térmico.....	141

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ti-β	Ligas de titânio do tipo beta
$\Delta E/E$	Varição relativa do módulo de elasticidade
Q^{-1}	Atrito interno
d	Orbital d
c/a	Razão entre o parâmetro rede c e o parâmetro de rede a
HC	Estrutura hexagonal compacta
CCC	Estrutura cúbica de corpo centrado
CFC	Estrutura cúbica de fase centrada
α	Fase alfa do titânio com estrutura hexagonal compacta
β	Fase beta do titânio com estrutura cúbica de corpo centrado
e/a	Razão elétron átomo
Ti-cp	Titânio comercialmente puro
α'	Fase martensita α' de estrutura hexagonal compacta
α''	Fase martensita α'' de estrutura ortorrômbica
ω	Fase ômega
ω_{ate}	Fase ômega atérmica
ω_{iso}	Fase ômega isotérmica ou envelhecida
F	Energia livre de Helmholtz
F^A	Energia livre de Helmholtz da fase austenita
F^M	Energia livre de Helmholtz da fase martensita
M_s	Temperatura inicial da transformação martensítica
T_0	Temperatura de equilíbrio
A_s	Temperatura inicial da transformação austenita
M_f	Temperatura final da transformação martensítica
A_f	Temperatura final da transformação austenita
ω_s	Temperatura inicial da transformação de fase ômega
Ti-TM	Ligas binárias Titânio-Metal de transição
%at	Porcentagem atômica
%p	Porcentagem em peso
(B_o)	Parâmetro de ordem da ligação
(M_d)	Nível de energia do orbital d
$\overline{B_o}$	Valor médio composicional do parâmetro ordem da ligação
$\overline{M_d}$	Valor médio composicional do nível de energia do orbital d
N	Frequência angular
σ	Tensão
ε	Deformação
φ	Ângulo de fase entre tensão e deformação
M	Módulo elástico de rigidez ou <i>stiffness</i>
J	Módulo elástico de flexibilidade ou <i>compliance</i>
J_U	<i>Compliance</i> não relaxada
J_r	<i>Compliance</i> relaxada
$M^*(\nu)$	Módulo elástico de rigidez complexo ou “ <i>modulus</i> ” complexo
$J^*(\nu)$	Módulo elástico de flexibilidade complexo ou “ <i>compliance</i> ” complexa
M_1	<i>Modulus</i> armazenado
J_1	<i>Compliance</i> armazenado
M_2	<i>Modulus</i> de perda

J_2	<i>Compliance</i> de perda
W	Energia armazenada por ciclo de oscilação
ΔW	Energia dissipada por ciclo de oscilação
γ	Decremento logarítmico
δJ	<i>Compliance</i> de relaxação
τ	Tempo de relaxação
η	Viscosidade
Δ	Intensidade da relaxação
H	Energia de ativação do processo de relaxação
k_B	Constante de Boltzmann
τ_0	Frequência de salto dos defeitos presentes
h	Espessura
l	Comprimento
ρ	Densidade
E	Módulo de elasticidade dinâmico
G	Módulo de cisalhamento
f_1	Frequência de oscilação do modo fundamental
DSC	Calorimetria diferencial
DRX	Difração de raios-X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
SEI	Imagem por elétrons secundários (Secondary electron imaging)
BEI	Imagem por elétrons retroespalhados (Back scattered electron imaging)
EDS	Espectrometria por dispersão de energia de raios-X (Energy-dispersive X-ray spectroscopy)
HV	Microdureza Vickers

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	22
1.1. Objetivos	23
1.2. Estrutura da tese	23
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	25
2.1. Titânio	25
2.1.1. Efeito dos elementos de liga.....	28
2.1.2. Classificação das ligas de titânio.....	30
2.2. Fases fora do equilíbrio nas ligas de titânio	31
2.2.1. Fases martensíticas (α' e α'')	32
2.2.2. Fase ômega (ω).....	40
2.3. Ligas a base de titânio para aplicação biomédica	47
2.3.1. Modelos teóricos para o desenvolvimento de ligas de titânio com baixo módulo de elasticidade.....	49
2.3.2. Ligas do sistema Ti-Nb	54
2.4. Espectroscopia mecânica	60
2.4.1. Comportamento elástico de um sólido	61
2.4.2. Comportamento anelástico de um sólido	62
2.4.3. Atrito interno	63
2.4.4. Funções resposta para o sólido elástico padrão.....	66
2.4.5. Espectroscopia mecânica em ligas de titânio	69
3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	73
3.1. Obtenção das amostras	73
3.1.1. Liga Ti-35Nb-7Zr.....	73
3.1.2. Sistema Ti-xNb-3Fe (x=10,15,20,25)%p.....	74
3.1.3. Preparação das amostras.....	75
3.2. Espectroscopia mecânica	76
3.2.1. Pêndulo de Torção.....	76
3.2.2. Elastômetro de decaimento livre	79
3.3. Técnicas de caracterização complementares	80
3.3.1. Calorimetria Diferencial.....	81
3.3.2. Difração de raios-X	81
3.3.3. Microscopia eletrônica de varredura	83
3.3.4. Microdureza Vickers	84

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
4.1. Liga Ti-35Nb-7Zr	85
4.1.1. Caracterização estrutural e análise térmica	85
4.1.2. Caracterização anelástica	90
4.2. Ligas do sistema Ti-xNb-3Fe (x=10,15,20,25) %p.....	123
4.2.1. Identificação de fases e caracterização microestrutural	123
4.2.2. Caracterização do módulo de elasticidade	125
4.2.3. Caracterização anelástica das ligas Ti-xNb-3Fe (x=10, 15, 20, 25) %p.	126
4.3. Relação das fases com as propriedades mecânicas e a razão elétron/átomo nas ligas.....	144
CONCLUSÕES	146
RECOMENDAÇÕES E TRABALHOS FUTUROS	149
APÊNDICE	150
A. Relaxação Snoek	150
REFERÊNCIAS	152

1. INTRODUÇÃO

Na área biomédica ocorrem muitas tentativas de utilização de diferentes tipos de materiais capazes de restaurar ou substituir estruturas ósseas danificadas, sendo que, os biomateriais metálicos constituem cerca de 70-80% de todos os materiais para implantes e, portanto representam uma classe muito importante na área de pesquisa dos materiais biomédicos¹.

O titânio e suas ligas se destacam para esse tipo de aplicação devido a sua biocompatibilidade, alta resistência à corrosão e elevada razão resistência/densidade e, portanto, apresentam propriedades superiores quando comparados com os aços inoxidáveis e ligas de cobalto-cromo (Co-Cr). No entanto, a liga Ti-6Al-4V, amplamente empregada possui elementos potencialmente tóxicos como o vanádio e alumínio, além do elevado módulo de elasticidade (110 GPa) em relação ao do osso humano (10-30 GPa)²⁻⁴.

Neste sentido, é de notar que uma diferença muito grande no módulo de elasticidade pode levar a uma transferência não homogênea de tensão entre o osso e o implante, fenômeno conhecido como “*stress shielding*”, o qual pode produzir absorção do osso e, como consequência a perda do implante ou o desenvolvimento de uma nova fratura⁵.

Desta forma, as ligas de titânio do tipo β livres de elementos tóxicos e que apresentem baixo módulo de elasticidade estão sendo estudadas⁶. Neste tipo de ligas se leva em conta o controle da microestrutura, o módulo de elasticidade, a adição de elementos de liga e os tratamentos termomecânicos que possam garantir propriedades específicas.

Portanto, é necessário um método apropriado para a determinação do módulo de elasticidade que possibilite dados mais precisos, neste sentido, a técnica de espectroscopia mecânica envolvendo métodos ultrassônicos ou ressonantes são cada vez mais aceitos, por não apresentarem interação com agentes externos, quando comparada com os tradicionais ensaios de tração. Através desta técnica, é possível o estudo de processos dinâmicos nestas ligas por meio da obtenção simultânea da variação relativa do módulo de elasticidade ($\frac{\Delta E}{E}$) e do atrito interno (Q^{-1}) em função da temperatura em um amplo espectro de frequências. Esta análise é possível, uma vez que, o atrito interno é uma propriedade física muito sensível a processos que envolvem absorção de energia mecânica pelo rearranjo estrutural,

transformações de fase, interações matriz-solutos (intersticial e/ou substitucional), difusão dentre outros mecanismos.

As medidas dinâmicas oferecem uma valiosa informação que pode ser empregada para planejar tratamentos térmicos otimizados neste tipo de ligas e que possam garantir as fases e microestruturas desejadas, objetivando a aplicação como biomaterial. Além do estudo de novas propriedades tais como efeito memória de forma ou superelasticidade, também encontradas nas ligas Ti- β , que podem levar a novas e interessantes aplicações.

1.1. Objetivos

Baseado no interesse científico e tecnológico existente na pesquisa de ligas de titânio para aplicação biomédica, o objetivo geral deste trabalho é o de:

Caracterizar o módulo de elasticidade à temperatura ambiente, e analisar os espectros de relaxação anelástica ($\Delta E/E$ e Q^{-1} vs. T), obtidos através da técnica de espectroscopia mecânica, de algumas ligas de Ti, dos sistemas Ti-Nb-Zr e Ti-Nb-Fe, com o propósito de estabelecer uma relação com os processos dinâmicos, além de contribuir para a compreensão da estabilidade e transformações de fases nestas ligas.

1.2. Estrutura da tese

A fim de conhecer e compreender a estabilidade das fases presentes no titânio e suas ligas, no capítulo 2 desta tese, serão descritas as fases estáveis e possíveis fases metaestáveis que podem estar presentes nestes sistemas. Neste capítulo, são comparadas as propriedades mecânicas de algumas ligas metálicas comercialmente usadas como biomateriais, mostrando que estudos mais aprofundados devem ser realizados, a fim de se obter uma liga com biocompatibilidade próxima do ideal. Os métodos teóricos que são usados para o desenvolvimento de ligas de titânio com propriedades melhoradas são descritos brevemente. Neste capítulo também, será feita uma descrição do sistema Ti-Nb, que surge como um dos sistemas base para o desenho de ligas com potencial aplicação biomédica. Finalmente, será feita a fundamentação teórica relacionada à técnica de espectroscopia mecânica, bem como sua aplicação a ligas de titânio.

A obtenção das amostras, seu processamento, bem como a descrição das técnicas de caracterização e os equipamentos usados são apresentados no capítulo 3.

A apresentação dos resultados e sua respectiva discussão através da relação das informações obtidas pela técnica de espectroscopia mecânica, das técnicas de caracterização complementares e os resultados da literatura são dadas no capítulo 4, sendo que, os resultados mais relevantes serão resumidos na seção de conclusões.

Por fim, são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros nos sistemas de ligas estudados, a partir das informações obtidas neste trabalho, sempre objetivando uma melhor compreensão dos processos envolvidos e propriedades mais adequadas destas ligas para utilização como biomaterial.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. Titânio

O titânio (Ti) é um elemento químico altamente distribuído no universo, tanto que, tem sido encontrado em poeira interestelar, meteoritos e sobre a superfície da terra. O titânio foi descoberto em 1791 pelo mineralogista William Justin Gregor, a partir do mineral conhecido como ilmenita (FeTiO_3) e, anos depois, foi novamente encontrado pelo químico Heinrich Klaproth, desta vez no mineral rutilo (TiO_2), e foi denominado de titânio em 1795. Seu nome, titânio, é derivado do grego Titã, da mitologia grega, filho mitológico do céu (Uranus) e da terra (Gaia), gigantes considerados personificações das forças da natureza. A concentração de titânio na terra é de ao redor de 0.6% aproximadamente, sendo assim considerado como o quarto metal estrutural mais abundante depois do alumínio (Al), magnésio (Mg) e ferro (Fe)⁷.

O titânio é um metal de transição, pertencente ao Grupo IV da tabela periódica dos elementos, possui uma camada *d* incompleta de elétrons em sua estrutura eletrônica $[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$, o que o habilita para formar soluções sólidas com muitos elementos substitucionais, com um fator de tamanho de $\pm 20\%$ ⁸. Em sua forma fundamental, o titânio apresenta uma densidade relativamente baixa ($4,51 \text{ g/cm}^3$) a qual está entre o ferro ($7,87 \text{ g/cm}^3$) e o alumínio ($2,70 \text{ g/cm}^3$), isto junto a sua alta resistência mecânica e boa resistência à corrosão, faz com que seja de grande interesse na indústria aeroespacial e esteja sendo o foco de atenção na área biomédica, uma vez que, é conhecida sua alta biocompatibilidade⁷.

Em seu estado puro à temperatura ambiente e pressão atmosférica, o titânio apresenta a fase α com uma estrutura hexagonal compacta (HC), a qual é levemente comprimida uma vez que a razão axial ($c/a=1,59$) é menor que o valor ideal 1,63. Em 1155 K uma transformação de fase alotrópica induzida por temperatura leva à fase α a se transformar na fase β que apresenta uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). Esta temperatura de transformação β é conhecida como β -transus⁹. Tem sido evidenciado que, estruturas menos empacotadas como a CCC, apresentam maior entropia vibracional por terem ligações atômicas menos intensas e maior liberdade de movimentação de seus átomos quando comparadas com estruturas empacotadas como a HC. Como consequência disto, a energia livre da rede CCC decresce mais rápido do que a rede HC com o aumento da temperatura,

assim, o sistema acabará estabilizando na fase que apresente a menor energia livre sendo, neste caso, a fase β de estrutura CCC¹⁰.

Na figura 2.1, são apresentadas as estruturas cristalinas das fases α e β do titânio. Indicando também as direções de empacotamento compacto a_1 , a_2 , a_3 , com índices $\langle 1120 \rangle$ bem como, os planos de maior empacotamento, sendo estes o plano basal (0002), um dos planos prismáticos da família {1010} e um dos planos piramidais da família {1011} na fase α de estrutura HC. Na fase β é indicado também um dos planos de maior empacotamento da família {110} e uma das direções de empacotamento compacto com índice $\langle 111 \rangle$ ⁹.

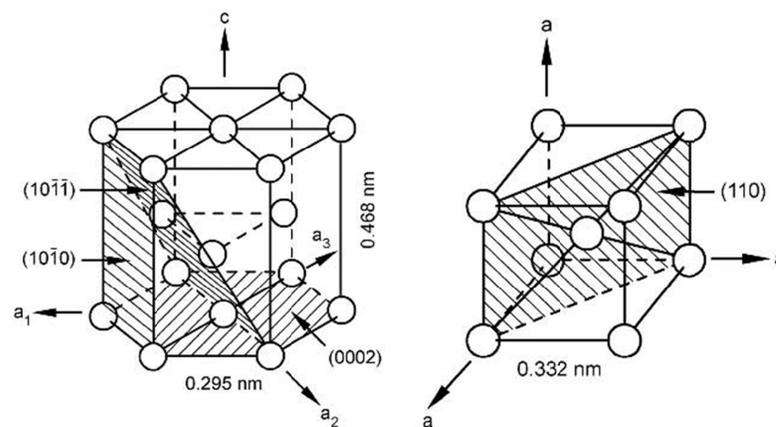


Figura 2.1. Estrutura cristalina do titânio (a) Cella unitária da fase α e (b) Cella unitária da fase β ⁹.

Na figura 2.2 são apresentadas as relações de orientação idealizada entre as fases α e β , mas como os espaçamentos das redes não correspondem perfeitamente, durante o aquecimento a transformação $\alpha \rightarrow \beta$ requer uma deformação da rede de $\sim 10\%$ de expansão ao longo da direção $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\alpha}$ para tornar-se uma direção $[100]_{\beta}$, bem como uma contração de $\sim 10\%$ ao longo de $[01\bar{1}0]_{\alpha}$ para se tornar $[01\bar{1}]_{\beta}$, além de uma contração de 1% em $[0001]_{\alpha}$ para chegar a ser $[01\bar{1}]_{\beta}$.¹¹

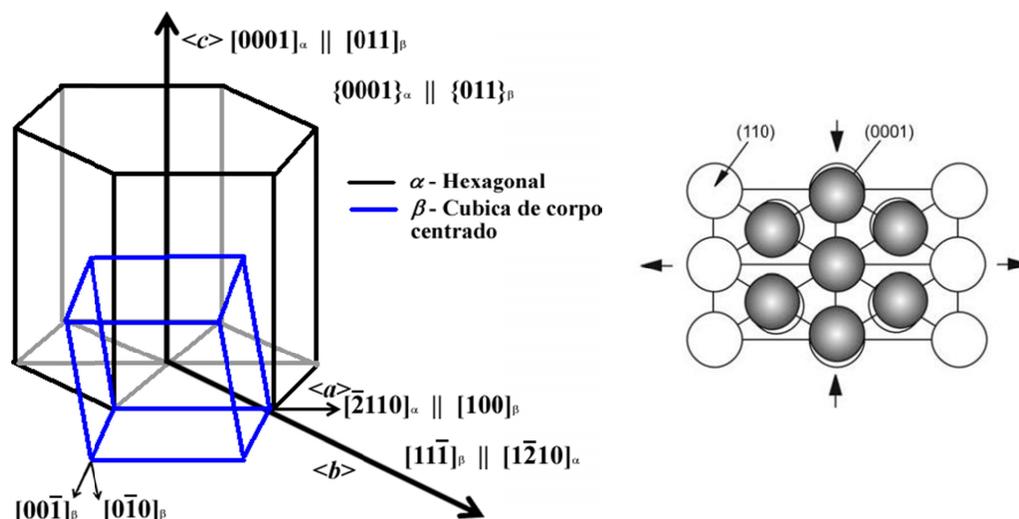


Figura 2.2. Relações de orientação idealizada entre as fases α e β do titânio ¹¹.

Na tabela 1 são apresentadas algumas propriedades físicas e químicas do titânio, sendo estas comparadas com as dos elementos Nb, Zr e Fe os quais são os elementos que compõem as ligas a serem estudadas.

Tabela 1- Algumas propriedades físicas e químicas dos elementos Ti, Nb, Zr e Fe^{12;13}.

Elemento	Titânio (Ti)	Nióbio (Nb)	Zircônio (Zr)	Ferro (Fe)
Numero atômico	22	41	40	26
Massa atômica [uma]	47,867	92,906	91,224	55,845
Raio atômico [nm]	0,147	0,146	0,160	0,126
Valencia				
Eletronegatividade de Pauling	1,54	1,6	1,33	1,83
Ponto de fusão [°C]	1670	2477	1854	1538
Estrutura Cristalina	T<882°C α (HC) T>882°C β (CCC)	CCC	T<863°C α (HC) T>863°C β (CCC)	T<912°C α (CCC) T>912°C γ (CFC) T>1394°C δ (CCC)
Módulo de elasticidade [GPa]	110	105	88	211
Densidade a 20 °C [g/cm ³]	4,51	8,58	6,51	7,87

Conforme mencionado, o titânio exibe no estado sólido mais de uma estrutura cristalina, dependendo da temperatura de observação. Com o objetivo de melhorar suas propriedades visando uma aplicação específica, é usual utilizar a adição de elementos de liga ao titânio, o que leva à concepção das ligas de titânio. Como o titânio é um metal de transição, com uma camada *d* incompleta, ele pode formar solução sólida com diversos elementos e

dessa forma, a temperatura de coexistência das fases α e β pode ser modificada a partir da adição de elementos intersticiais e/ou substitucionais. Dessa maneira, uma enorme diversidade, de microestruturas e propriedades, pode ser obtida nas ligas de titânio como resultado principalmente da transformação alotrópica que esse elemento exibe, assim é obtida a classificação das ligas de titânio.

2.1.1. Efeito dos elementos de liga

É conhecido que, em sólidos cristalinos, os átomos estão em constante movimento de um ponto a outro na rede cristalina por difusão em uma temperatura diferente de zero e, também oscilam em torno de sua posição de equilíbrio. Em sistemas multicomponentes, como são as ligas, um sitio da rede é ocupado por átomos de diferentes elementos em diferentes tempos.

Assim, elementos dos grupos III-B a VIII-B da tabela periódica que pertencem aos metais em transição têm em comum que seus orbitais d estão parcialmente ocupados, sendo estes blindados somente pelos elétrons s da camada mais externa.

As estruturas cristalinas nos metais de transição seguem a sequência HC→CCC→HC→CFC como o número de grupo se incrementa de III-B a VIII-B na tabela periódica. A forte ligação dos elétrons d reflete nas altas densidades, energias coesivas e o módulo volumétrico dos metais de transição, com algumas exceções¹⁴.

Deste modo, os elementos de transição podem ser usados como elementos de liga, uma vez que, o número de elétrons na camada d pode ser alterado. Teoricamente é conhecido que elementos com a banda d parcialmente cheia exibem tendências a ordenamento, entretanto, aqueles com a camada d vazia ou completamente cheia tendem a formar *clusters* em estado desordenado e separação de fases em baixa temperatura¹⁴.

Neste sentido, a adição de elementos de liga afeta diretamente a temperatura de transformação alotrópica da fase α para a fase β ^{9; 14}. Assim, existem elementos que quando dissolvidos no titânio produzem um aumento nesta temperatura os quais são conhecidos como α -estabilizadores. Geralmente estes, são elementos que não pertencem ao grupo de metais de transição como o alumínio (Al) ou são elementos intersticiais como o oxigênio (O), carbono (C) e nitrogênio (N). Já os elementos de liga que causam um decréscimo da temperatura de transição são conhecidos como β -estabilizadores, e geralmente são metais de transição ou metais nobres com a camada d sem preencher ou parcialmente preenchida. No grupo dos

β -estabilizadores existem elementos que promovem o decréscimo de tal temperatura através de uma transformação eutetóide, neste caso é definido como β -estabilizador eutetóide, caso contrário será denominado de β -estabilizador isomorfo. Se nenhuma mudança significativa na temperatura de transformação alotrópica é observada, o elemento de liga é descrito como um elemento neutro, dentre estes se encontram, o zircônio (Zr) e o estanho (Sn). Na figura 2.3, se descreve esquematicamente os diagramas de fase formados pelos diversos elementos de liga.

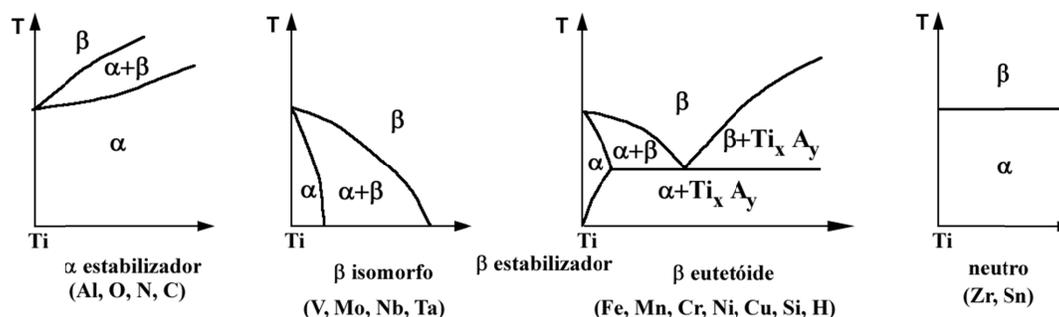


Figura 2.3. Efeito dos diferentes elementos de liga sobre os diagramas de fase das ligas de titânio⁹.

Quanto à estabilidade das fases, nas ligas de titânio, Collings¹⁰ apresentou uma descrição qualitativa do efeito estabilizante dos solutos α -estabilizadores e β -estabilizadores baseado em considerações de blindagem eletrônica. Segundo o autor, quando um metal X (soluto) é dissolvido no Ti (solvente), muitos dos elétrons pertencentes a este átomo X ocupam estados na parte baixa da banda e somente alguns poucos aparecem no nível de Fermi. Assim, os elétrons da camada d do solvente tendem a evitar os átomos do soluto levando a uma diluição do Ti na subrede. Como consequência é possível a pré-existência de uma ligação direcional Ti-Ti que ajuda a preservar a estrutura HC característica do titânio. Quanto mais átomos de soluto X são adicionados, o campo de Ti como α -estabilizador é finalmente terminado geralmente pela presença de uma fase intermetálica a qual é baseada ou estreitamente relacionada à estrutura HC.

No caso da estabilização da fase β , lembrando que a estrutura cristalina dos metais de transição muda de HC para CCC como a razão elétron-átomo (e/a) se incrementa de 1 a 6, Collings¹⁰ indicou que, é possível discernir a estabilização da fase CCC também no contexto do modelo de blindagem eletrônica. Neste modelo é estipulado que uma alta concentração de elétrons de condução aumenta a blindagem dos íons do núcleo favorecendo uma estrutura cristalina simétrica como é a estrutura cubica. Assim, um incremento na densidade eletrônica, com a adição de metais de transição dos grupos V-B a VIII-B, tenderá a simetrizar a blindagem e por tanto favorecerá a estabilidade da estrutura CCC ou fase β . Neste contexto,

alguns autores^{10; 15} têm apontado que a estabilização da fase β por metais de transição é mais efetiva quanto mais longe estejam estes elementos do titânio na tabela periódica e, para a retenção desta fase durante resfriamento rápido a partir do campo β a natureza e concentração do β -estabilizador deve ser tal que o valor de e/a seja em torno de 4,2.

Por outro lado, quando o titânio é ligado com metais de transição que apresentem um número de grupo maior na tabela periódica, a estabilidade da fase β é refletida em um contínuo abaixamento da temperatura de transição ($\beta/\alpha+\beta$), assim a tendência é que como o número do grupo do soluto aumenta, existe uma mudança nos diagramas de fase de isomorfo para eutetóide¹⁴.

2.1.2. Classificação das ligas de titânio

A transformação alotrópica do titânio é a base da classificação das ligas comerciais, sendo que, esta classificação é efetuada a partir das fases presentes nas ligas, à pressão e temperatura ambiente. Nas ligas, as regiões de uma única fase α ou β não estão em contato como ocorre no titânio puro, ao invés, estas são separadas por uma região de duas fases ($\alpha+\beta$) a qual incrementa sua largura com o incremento da concentração de solutos. Assim, as ligas de titânio são geralmente multicomponentes, contendo estabilizadores α , β ou elementos neutros, e que apresentam diversas microestruturas e propriedades classificadas como ligas α , ligas $\alpha+\beta$ e ligas β . Sendo que, dentro da segunda categoria existem as subclasses *quasi- α* e *quasi- β* , ligas com composições que se encontram perto dos contornos de fase $\alpha/\alpha+\beta$ e $\alpha+\beta/\beta$, respectivamente, uma breve descrição das propriedades apresentadas por estas ligas será dada a seguir^{9; 16}:

- a) Ligas α e *quasi- α* : Grupo constituído pelo titânio comercialmente puro (Ti-cp) e ligas com a presença de elementos α -estabilizadores ou neutros. As ligas α apresentam apenas a fase α na temperatura ambiente, já as ligas *quasi- α* apresentam uma pequena fração de fase β . Estas classes de ligas se caracterizam por não sofrer alterações no comportamento mecânico através de tratamentos térmicos. Podem ser utilizadas tanto em altas quanto em baixas temperaturas, devido a grande resistência à fluência e ausência de transição dúctil-frágil. Em geral, apresentam boa resistência mecânica, tenacidade à fratura, alto módulo de elasticidade e baixa ductilidade. Suas aplicações envolvem principalmente a indústria química, militar e aeronáutica, em razão de sua elevada resistência à corrosão.

- b) Ligas $\alpha+\beta$: Estas ligas apresentam teores balanceados de elementos α e β estabilizadores, de modo que a região de duas fases é estendida para a temperatura ambiente. As ligas $\alpha+\beta$ podem conter de 10% a 50% de fase β retida à temperatura ambiente. Em geral, estas ligas se caracterizam por ter uma ampla variação das propriedades mecânicas, uma vez que, através de tratamentos térmicos e termomecânicos é possível variar as concentrações volumétricas das fases α e β , alterando sua microestrutura. Neste grupo se destaca a liga Ti-6Al-4V que é a mais empregada e representa mais de 50% do mercado das ligas de titânio.
- c) Ligas β : Dentro deste grupo se encontram as ligas *quasi*- β que possuem elevadas quantidades de elementos β -estabilizadores com pequenas concentrações de α -estabilizadores, assim não é possível reter toda fase β através do resfriamento ao ar. Já as ligas β -metaestáveis, são constituídas por uma quantidade de elementos suficientes para aumentar o campo $\alpha+\beta$, o que resulta em uma microestrutura predominantemente β para taxas de resfriamento rápidas. As ligas β -estáveis possuem a temperatura de início da transformação alotrópica abaixo da temperatura ambiente, assim mesmo com resfriamento lento, é possível reter o 100% da fase β na microestrutura. Processos de tratamentos térmicos podem alterar significativamente a microestrutura e as propriedades destas ligas. Por apresentarem uma estrutura CCC, as ligas β realizam uma transição dúctil para frágil em baixas temperaturas, restringindo suas aplicações em temperaturas criogênicas. Além disso, possuem baixa resistência à fluência, que impede sua utilização em temperaturas elevadas. As ligas do tipo β têm encontrado atualmente aplicações principalmente como próteses e implantes ortopédicos, em virtude de seu menor módulo comparado as ligas α , além de sua excelente resistência à corrosão e biocompatibilidade.

2.2. Fases fora do equilíbrio nas ligas de titânio

Como mencionado anteriormente o titânio e suas ligas apresentam as fases de equilíbrio α e β sendo que os campos de fase são delineados nos diagramas de equilíbrio como mostrado na seção anterior (figura 2.3). No entanto, fases metaestáveis ou fora do equilíbrio, são de grande importância em muitos sistemas de ligas, incluído as ligas de titânio.

As fases de equilíbrio geralmente são formadas quando um tempo suficientemente longo é necessário para que uma transformação de fase atinja as condições de estado

estacionário definidas pelo diagrama de fase. Assim, as fases de equilíbrio são apresentadas sobre determinadas condições de pressão e temperatura, tal que, seja garantida a menor energia livre de Gibbs (G) do sistema^{10; 14}.

Em contraste, as fases de não equilíbrio, denominadas também de fases metaestáveis, são representadas por um mínimo local da energia livre de Gibbs (G), ou podem ser descritas como estados de equilíbrio instáveis “congelados” devido a certas restrições cinéticas, as quais pode ser submetido o material, durante seu processamento¹⁴.

As fases que apresentam uma maior energia livre de Gibbs (G) se transformam para a fase estável, de menor energia, só quando se tem o tempo e a energia suficiente para que esta transformação ocorra. Neste sentido, as fases de não equilíbrio podem ser formadas durante tratamentos térmicos com resfriamento rápido, deformação ou envelhecimento, que favorecem condições termodinâmicas instáveis. Em geral, as fases de não equilíbrio que são formadas em ligas de titânio do tipo β são as martensitas (α' e α'') e, as fases ω atérmica (ω_{ate}) e isotérmica (ω_{iso}). A seguir serão descritas as condições para a formação destas fases nas ligas de titânio.

2.2.1. Fases martensíticas (α' e α'')

A palavra martensita, em homenagem ao metalurgista Adolf Martens, foi adotada em primeira instância para definir a estrutura acicular geralmente encontrada após o rápido resfriamento do aço carbono.

Do ponto de vista termodinâmico, uma característica da transformação martensítica é que a fase produto herda a composição da fase inicial (matriz). Assim, em ligas multicomponentes a força condutora é dada pela queda na energia química livre (F) do sistema, enquanto a fase inicial (A : *Austenita*) se transforma no produto (M : *Martensita*), retendo a composição química inicial. Neste sentido o sistema se comporta como se a transformação ocorresse num sistema de um único componente^{17; 18}.

A variação $\Delta F^{M \rightarrow A} = F^A - F^M$ vai ser positiva quando a martensita é mais estável que a austenita e negativa no caso contrário. Esta diferença de energias $\Delta F^{M \rightarrow A}$ na temperatura M_s caracteriza a força química condutora crítica para o início da transformação martensítica. A figura 2.4 apresenta as energias livres F^M e F^A das fases martensita e austenita

como função da temperatura. T_0 , representa explicitamente a temperatura onde $\Delta F^{M \rightarrow A} = 0$, é dizer, onde as duas fases austenita e martensita estão em equilíbrio termodinâmico¹⁷.

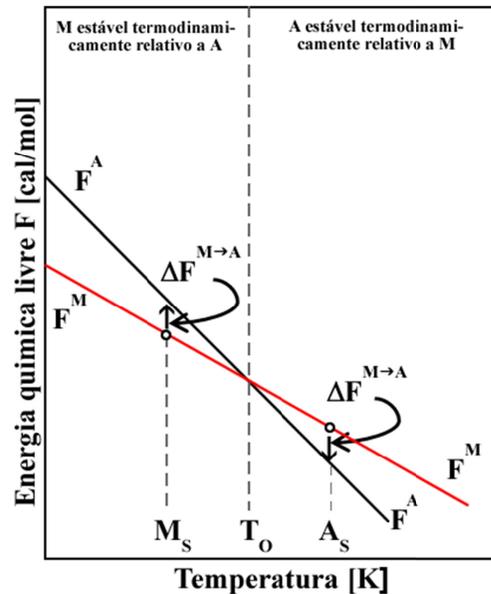


Figura 2.4. Representação esquemática de F^M e F^A em função da temperatura¹⁷

Durante o resfriamento a partir da austenita a temperatura M_s , conhecida como temperatura de início da transformação martensítica, fica abaixo da temperatura de equilíbrio T_0 , já que não necessariamente a transformação inicia quando a martensita é mais estável que a austenita, portanto, um superesfriamento ($T_0 - M_s$) é necessário. Analogamente durante a transformação reversa, para o início da transformação austenita na temperatura A_s é necessário também um superaquecimento, como mostrado na figura 2.4. A natureza do superesfriamento surge da necessidade de superar alguns fatores não químicos ou forças restritivas, as quais se opõem á força química condutora $\Delta F^{M \rightarrow A}$, quando esta chega a ser positiva abaixo de T_0 . Em termos gerais a variação de energia durante uma transformação martensítica é dada por^{17; 18}:

$$\Delta W_{Total} = \Delta F_{Química} + \Delta F_{Não química} \quad (1)$$

onde ΔW_{Total} é a energia total do sistema, $\Delta F_{Química}$ a contribuição da energia química, relacionada com a força química condutora para a transformação martensítica ocorrer, sendo parte desta, a variação da energia livre das fases envolvidas durante a transformação ($\Delta F^{M \rightarrow A}$) e, a tensão aplicada no caso de uma transformação martensítica induzida por tensão.

$\Delta F_{\text{Não química}}$ refere-se à contribuição das forças que se opõem a transformação martensítica, dentre as quais se encontram¹⁴:

- a) Energia interfacial entre as fases martensita e austenita;
- b) Energia elástica armazenada no arranjo martensita-austenita para acomodar a mudança de forma e volume que acompanha a transição;
- c) Energia dissipada em deformação plástica tanto da martensita como da fase austenita;
- d) Força condutora requerida para a rápida propagação da interfase martensita;

Assim, considerando as forças condutoras e as forças restritivas, o balanço de energias que dá início a transformação martensítica pode ser expresso como^{14; 19}:

$$v\Delta f + A_1\sigma\epsilon \geq A_s\gamma + vA_2E'\epsilon^2 + E_p \quad (2)$$

onde v e A_s representam o volume e a área interfacial de uma placa de martensita, Δf a variação da energia livre por unidade de volume da martensita, σ e ϵ são os tensores da tensão aplicada e a deformação associada com a transformação, γ é a energia interfacial por unidade de área da placa da martensita, E' o módulo de elasticidade da fase austenita, E_p termo associado com a energia dissipada em fluxo plástico e na concepção da velocidade da interface da martensita e, A_1 e A_2 são fatores geométrico adimensionais.

Nesta relação, a energia interfacial γ , vai depender estritamente da coerência entre a interface martensita-austenita, uma vez que, a transferência de átomos na interface ocorre através de movimentos atômicos altamente coordenados. As mudanças, na forma e no volume específico, associado com a formação da placa de martensita resultam numa deformação tanto na placa quanto na matriz, sendo que a distribuição desta deformação entre as duas fases depende de seu módulo de elasticidade. Assim, esta deformação desenvolvida é acomodada pela deformação elástica do conjunto o pela combinação de fluxo plástico e deformação elástica¹⁹.

Desta maneira, a força condutora para a transformação martensítica deve superar as forças restritivas para levar ao crescimento do produto da transformação e, a diferença entre as forças, condutoras e restritivas, é utilizada para movimentar as discordâncias interfaciais e portanto a frente da transformação martensita.

Por outro lado, o equilíbrio termoelástico de uma placa de martensita é atingido quando é assumido um determinado tamanho sobre certas condições de temperatura e tensão

aplicada, ou seja, as forças condutoras (componentes químicas e mecânicas) balanceiam exatamente as forças restritivas de energias de superfície e de deformação elástica. Assim, as exigências para atingir o equilíbrio termoelástico são, que o limite de tensão elástico na fase austenita e no produto devem ser altos e, que a deformação associada com a transformação deve ser pequena. Como a energia de deformação se acumula com o crescimento da placa de martensita, o equilíbrio termoelástico é estabelecido quando a placa atinge certo valor crítico. Nesta situação, a interface vai reter completamente a coerência e é propício para se movimentar numa direção, levando ao crescimento ou contração da placa dependendo da magnitude da força condutora¹⁴.

O efeito da tensão aplicada sobre a transformação martensítica pode ser descrita com ajuda da figura 2.5.

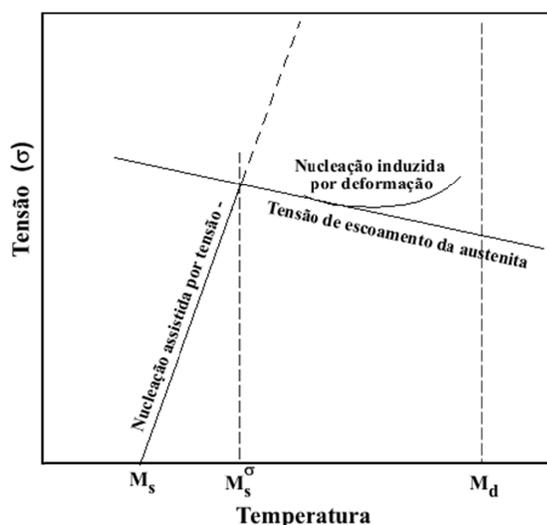


Figura 2.5. Influência da tensão aplicada sob a transformação martensítica²⁰.

Nesta figura é observado que a martensita pode ser nucleada em temperaturas maiores do que M_s se uma força condutora adicional (tensão externa) é fornecida. A tensão requerida para a formação da martensita aumenta linearmente com a temperatura de M_s para $M_s(\sigma)$, assim, uma vez que, a tensão aplicada complementa a força química condutora esta última decresce linearmente com o aumento da temperatura, levando assim, a nucleação da martensita assistida por tensão²⁰.

Para temperaturas maiores que $M_s(\sigma)$, a força condutora elástica não é adequada para a nucleação da martensita, isto, somado a redução da força química condutora faz com

que seja necessário aumentar a deformação plástica para produzir uma quantidade de transformação detectável, assim, a tensão aumenta acima da tensão de escoamento da fase austenita. Desta forma, o fluxo plástico leva a um aumento de discordâncias, sendo que, centros de deformação localizados são criados e, a nucleação da martensita é favorecida energeticamente nestes lugares onde existe um acúmulo de deformação^{14; 20}.

Nas ligas de titânio, as fases martensíticas podem ser formadas durante o rápido resfriamento a partir do campo de fase β , tal que se garante que, a transformação $\beta \rightarrow \alpha$ seja evitada. Assim, a mesma mudança estrutural ocorre através de um processo martensítico, com a obtenção do superresfriamento requerido na temperatura M_s que é ao redor de 50 K menor que a temperatura de equilíbrio T_0 das fases β - α .

Desta forma abaixo da M_s inicia uma transformação espontânea por meio de um processo de cisalhamento da estrutura, na qual a estrutura cristalina final vai depender do conteúdo e natureza dos elementos de liga. Sendo que, sobre resfriamento rápido a partir do campo β , ligas binárias do tipo Ti-X, X sendo um elemento α -estabilizador, é obtida uma fase martensita de estrutura hexagonal denotada como α' ¹⁴.

No caso de X representar um elemento β -estabilizador, baixos teores de elementos betagênicos levam a formação da α' e, para teores maiores é formada uma estrutura ortorrômbica denotada como α'' . Esta última pode ser considerada como uma fase hexagonal distorcida, sendo que a distorção ortorrômbica é dada pelo alto nível de saturação dos elementos de liga¹⁴.

O arranjo atômico que leva da fase β para a formação das martensitas α' e α'' e apresentado na figura 2.6.

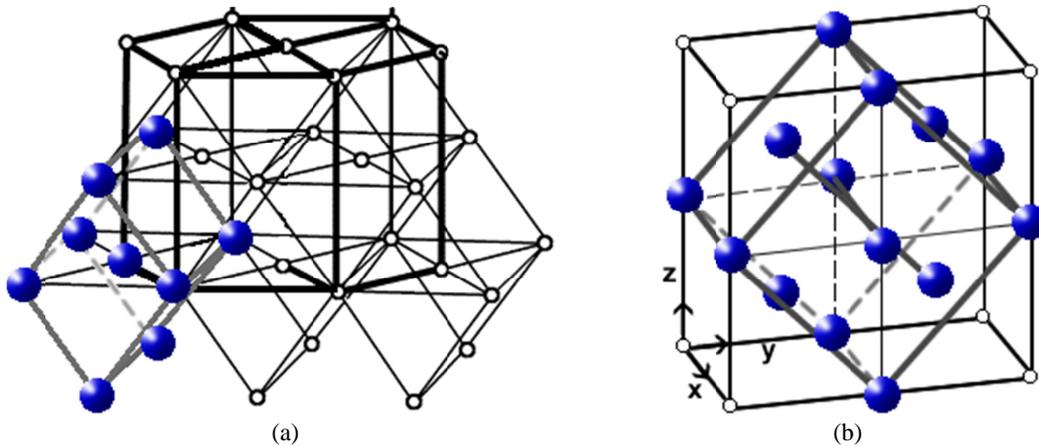


Figura 2.6. Correspondência atômica das redes cúbica de corpo centrado, hexagonal e ortorrômbica das fases β com α' e α'' em ligas de titânio^{21; 22}.

A relação de orientação entre as fases β e α' foi encontrada para ser a mesma das fases β e α :

$$[0001]_{\alpha'} \parallel [011]_{\beta} \text{ e } \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha'} \parallel \langle 111 \rangle_{\beta}$$

No caso das fases β e α'' , Kim e colaboradores²¹, estabeleceram estas relações como sendo:

$$[100]_{\alpha''} \parallel [100]_{\beta}; [010]_{\alpha''} \parallel [011]_{\beta}, [001]_{\alpha''} \parallel [0\bar{1}1]_{\beta}$$

Nas ligas de titânio, a temperatura de início da transformação martensítica M_s apresenta uma dependência da composição e do tipo de elemento de liga. Em ligas α -estabilizadas M_s aumenta com o conteúdo de soluto e pode estar um pouco abaixo do contorno $\alpha+\beta/\alpha$ e, em ligas β -estabilizadas, M_s decresce com o aumento da concentração do elemento de liga e se encontra no campo $\alpha+\beta$ ¹⁰.

Em ligas diluídas, é possível observar que M_s é relativamente alta e, o resfriamento em água pode não ser suficientemente rápido para suprimir completamente o movimento atômico termicamente ativado, o que leva a segregação de átomos de soluto antes da transformação e, portanto retenção da fase β ¹⁰.

Incrementado o conteúdo de soluto, M_s decresce e, esta contribuição da difusão pode ser evitada resultando numa completa transformação para a fase martensita. Em vista disto, Collings¹⁰, mostrou que existe uma dependência de M_s com a taxa de resfriamento, que está relacionada com a cinética de difusão dos elementos de liga na fase β . Assim, elementos de transição como Co ou Ni apresentam uma difusão muito mais rápida que elementos como V,

Nb, Mo, como por exemplo, a razão de coeficientes de difusão de Co e Mo é de 200:1 em ligas Ti- β a 1273 K.

Por outro lado, Dobromyslov²³ estabeleceu que existe uma relação entre a M_s de ligas binárias de titânio e a posição do elemento de liga na tabela periódica. Onde o aumento no número de grupo leva a um decréscimo da M_s , no entanto, quando a estrutura do elemento de liga é CFC a M_s aumenta quando o número de grupo destes elementos também aumenta.

Num estudo mais recente, o mesmo autor²⁴ estabeleceu que a posição do elemento de liga na tabela periódica define a presença ou ausência da martensita α'' na liga após o resfriamento rápido e, determinou a concentração mínima do elemento de liga para a formação desta. Neste sentido, a concentração limite diminui com o aumento do número de grupo, sendo que, para elementos do grupo V esta concentração aumenta conforme o período é maior. As observações feitas por Dobromyslov para a martensita α'' são apresentados na tabela 2.

Tabela 2. Composição (% p.) mínima de elemento de liga para a formação da fase α'' .

Número de grupo na tabela periódica							
IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA			IB
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
	9,52 (8,42)						
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
	19,34 (10,50)	7,71 - 11,34 (3,93)		4,13			
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
	40,01 (26,48)	16,81 (7,95)	10,74 (<10,07)	7,50	7,57		

() Valores obtidos por Boyer e Collings²⁵

Na figura 2.7, um diagrama esquemático da fase β isomorfa, mostra a faixa de composições onde as fases martensíticas atérmicas α' e α'' , bem como a fase ω que será descrita na seguinte seção, se formam em um sistema de ligas binárias a base de Ti.

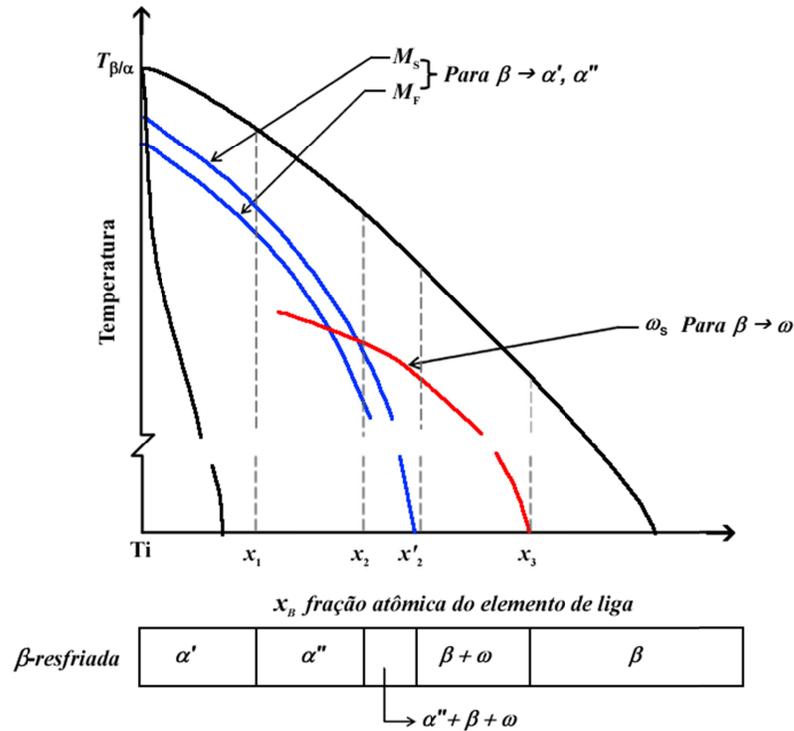


Figura 2.7. Diagrama esquemático da fase β isomorfa para uma liga binária de titânio¹⁴.

O resfriamento a partir do campo β de uma composição $x_1 > x > 0$ produzirá a martensita α' (HC), para $x_2 > x > x_1$ favorece a formação de α'' (ortorrômbica), sendo assim, x_1 define o nível de saturação onde a distorção ortorrômbica inicia. A composição x_2 onde intercepta M_s e ω_s indica que, para $x < x_2$ a transformação martensítica procura se completar sobre resfriamento antes de atingir a temperatura ω_s , levando a uma transformação completamente martensítica. A diferença entre M_s e M_f em muitas ligas a base de Ti e Zr está na faixa de 25 K, razão pela qual uma transformação martensítica incompleta frequentemente não é observada¹⁴.

O resfriamento de uma composição entre $x'_2 > x > x_2$ levará a uma estrutura de placas de martensita com alguma fase β não transformada na qual a fase ω é finamente distribuída. Uma composição $x_3 > x > x'_2$ apresentará a matriz β com distribuição de fase ω atérmica (ω_{ate})¹⁴.

E quanto à morfologia das fases martensíticas^{14;25}, quando as condições são particularmente favoráveis, a transformação austenita-martensita ocorre completamente em grande escala e com uma alta coerência estrutural, resultando assim, na martensita massiva,

que consiste de grandes regiões de 50 a 100 μm com finas placas de arranjos paralelos com espessura entre 0,5 e 1 μm .

Quando a quantidade de soluto é aumentada, o tamanho destas regiões aumenta enquanto o das placas decresce e sua coerência é perdida, o que resulta num arranjo parcialmente desordenado das placas conhecida como martensita acicular. Já para altas concentrações de soluto, a transformação martensítica pode ser incompleta e parte da fase β , a qual é usualmente presa entre as placas da martensita acicular, pode ser retida.

2.2.2. Fase ômega (ω)

A fase ω , que é uma fase de equilíbrio para metais do grupo IV sobre altas pressões, também é formada em ligas de Ti, Zr e Hf e em outras ligas com estrutura CCC a pressão atmosférica como fase metaestável¹⁴. Tem sido observado que a fase ω pode ocorrer em sistemas nos quais a fase β foi retida num estado metaestável através do resfriamento rápido¹⁰.

Como mencionado anteriormente, se o conteúdo de soluto é suficientemente alto a temperatura de transição martensítica aparece abaixo da temperatura ambiente e, a fase β pode ser completamente retida a temperatura ambiente. Assim, a fase ω pode aparecer geralmente em duas condições: sobre resfriamento rápido a partir do campo de fase β , fase ω atérmica (ω_{ate}), ou como um produto termicamente ativado a partir da decomposição da fase β , ω isotérmica ou envelhecida (ω_{iso}). A faixa de composição na qual esta pode ser encontrada é característica do sistema de liga que esteja sendo tratado^{14; 26}.

Sobre uma faixa limitada de conteúdo de soluto perto ao limite para a retenção da fase β sobre resfriamento rápido a fase ω_{ate} é formada. Esta transformação é considerada para ser displaciva, não difusional, de primeira ordem, reversível com uma histerese depreciável e, não pode ser suprimida^{14; 26; 27}, mesmo com altas taxas de resfriamento, como mostrado por Bagariatskiy²⁸ quem usou taxas de resfriamento da ordem de $1,1 \times 10^4$ $^{\circ}\text{C}/\text{s}$.

Para altos conteúdos de soluto a fase ômega é formada por envelhecimento em temperaturas moderadas ao redor de 673 K (≤ 400 $^{\circ}\text{C}$) e é denominada ω_{iso} , já que, precisa de ativação térmica para seu crescimento. A faixa de temperatura exata de envelhecimento varia de um sistema para outro e, durante este processo um estado de equilíbrio metaestável ($\beta + \omega$) pode ser atingido²⁵.

A fração de volume da fase ω isotérmica formada na matriz β é função do tempo de reação, esta dependência surge a partir da difusão controlada do soluto sendo este dividido em regiões de fase β , ricas e pobres em soluto, sendo que, as regiões pobres são eventualmente transformadas para a fase ω . Depois de prolongados tempos de envelhecimento, entre 723 K e 773 K, é esperada a precipitação da fase α , causando a formação da fase de equilíbrio $(\alpha+\beta)$ ^{14; 25-27}.

Além disto, a formação da fase ω é acompanhada por uma mudança do parâmetro de rede da fase β , indicando um enriquecimento do elemento de liga na fase β ou rejeição de soluto, através de um processo difusional da fase ω para a fase β . Assim, mesmo em ligas com alto conteúdo do elemento de liga, a composição da fase ω finalmente se encontra no intervalo da fase atérmica²⁵.

Na tabela 3 são apresentadas as faixas de composição na qual a fase ω aparece sobre resfriamento rápido, mas, é de notar que estes valores podem variar dependendo da taxa de resfriamento bem como do nível de impurezas nas ligas e os valores de composição de saturação da fase ω após envelhecimento²⁵.

Tabela 3. Valores composicionais da fase ω em ligas resfriadas rapidamente e após envelhecimento²⁵.

Liga	Faixa de concentração de soluto (% p.) para formar a fase ω sobre resf. rápido		Composição de saturação da fase ω (% p.) após envelhecimento a 400 °C
	Mínimo	Máximo	
Ti - V	14,8	22,0	14,5 \pm 0,3
Ti - Nb	20,9	32,7	16 \pm 2
Ti - Cr		11,8	7,0 \pm 0,2
Ti - Mo	11,3	18,2	8,3 \pm 0,4
Ti - Fe	4,6	11,47	4,9 \pm 0,2
Ti - Mn			5,8 \pm 0,2

No esquema do diagrama de fase binário da figura 2.8 é apresentada a faixa de metaestabilidade da fase ω .

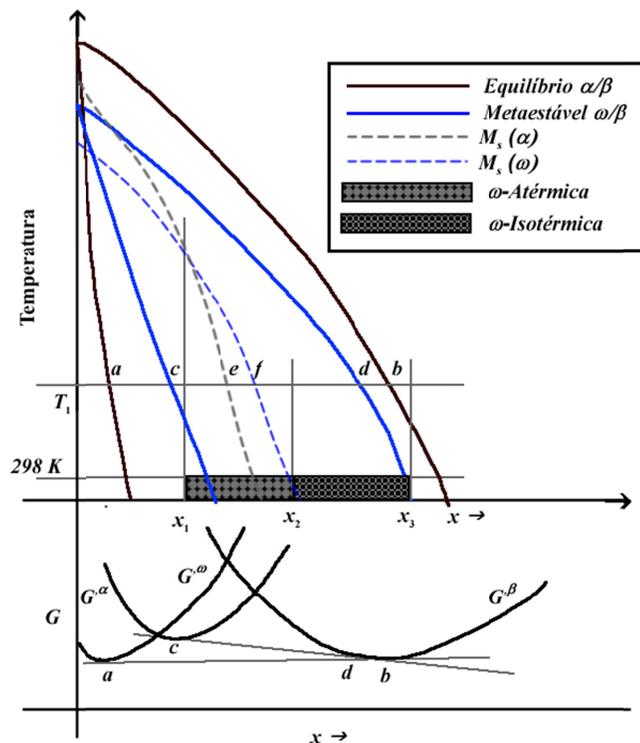


Figura 2.8. Esquema do diagrama de fase de ligas binárias de titânio mostrando os contornos de fase metaestáveis e as curvas de energia livre das fases α , ω e β ¹⁴.

Nesta figura $M_s(\alpha')$ e $M_s(\omega)$ correspondem as temperaturas de transformação $\beta \rightarrow \alpha'$ e $\beta \rightarrow \omega$ respectivamente. A composição x_1 onde $M_s(\alpha')$ e $M_s(\omega)$ se interceptam define o limite da composição na qual a transformação martensítica $\beta \rightarrow \alpha'$ ocorre sobre resfriamento rápido a partir do campo β .

Para uma liga tendo composição $x_2 > x > x_1$, em resfriamento rápido a partir do campo β , exibirá a formação da fase ω atérmica a qual herda a composição da matriz β . Com o envelhecimento esta fase metaestável sofre uma mudança composicional, sendo que partículas de ω com menor quantidade de elemento β estabilizador se formam substituindo as partículas ω atérmicas. A composição x_2 corresponde à composição limite para a formação da fase ω atérmica, uma composição entre $x_3 > x > x_2$ formará a fase ω em tratamento isotérmico e, além da composição x_3 a fase β é retida sobre resfriamento rápido¹⁴.

As curvas de energia livre de Gibbs em função da composição das fases α , ω e β , mostram a estabilidade destas fases. As tangentes comuns representam o equilíbrio, estável ou metaestável, entre as fases α e β e, as fases ω e β . As letras a e b mostram as composições de equilíbrio das fases α e β e, c e d as composições de equilíbrio metaestável ω e β . Finalmente e e f correspondem as temperaturas de transformação $M_s(\alpha')$ e $M_s(\omega)$ ¹⁴ respectivamente.

Comparando a razão e/a de ligas binárias Ti-TM (TM = metal de transição) segundo estudos feitos por Hickman²⁹ e Luke e colaboradores³⁰ concluíram a partir de, $(e/a)_{martensita} = 4,15 \pm 0,03$ e $(e/a)_{\omega} = 4,13 \pm 0,03$ que, a fase ω atômica ocorre no limiar da transformação martensítica. Por outro lado, Moffat e Larbaleister³¹, estudaram a competição entre as transformações $\beta \rightarrow \alpha''$ e $\beta \rightarrow \omega$ em ligas Ti-Nb, encontrando que a martensita α'' se forma em ligas contendo até 25 %at. de Nb com taxa de resfriamento de 300 K/s e, para resfriamentos menores entre 0,3 - 3 K/s, se teve evidências de precipitação da fase ω em ligas com até 50 %at de Nb. Somente a partir de 60 %at de Nb a fase β foi completamente retida. Assim, o limite de concentração (25 %at de Nb) define o limite onde M_s (α'') e M_s (ω) se interceptam e, o limite de maior concentração (60 %at de Nb) corresponde ao ponto onde o contorno de fase $\beta + \omega$ se aproxima à temperatura ambiente.

Do ponto de vista cristalográfico, existiu uma séria controvérsia sobre a estrutura cristalina da fase ω , sendo determinado nos últimos anos que a estrutura desta fase pode ser hexagonal como identificada por Silcock³² ou trigonal como mostrado por Bagaryatskiy³³, isto baseado num modelo de partículas estáticas. A discrepância entre as fases hexagonal e trigonal tem sido atribuída ao aumento na concentração do soluto β estabilizador, resultando que a simetria sêxtupla da estrutura HC seja alterada para uma simetria de ordem tripla, característica da rede trigonal.

A ω hexagonal, conhecida como ω ideal, pode ser descrita considerando uma sequencia (ABAB...) de planos (0001). A cela unitária com razão $c/a \approx 0,612$ consta de três átomos, um situado no plano A na posição (000) e, dois no plano B em posições $(2/3, 1/3, 1/2)$ e $(1/3, 2/3, 1/2)$, sendo então a relação de orientação das fases ω e β dadas por³⁴:

$$[0001]_{\omega} \parallel [111]_{\beta} \text{ e } \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\omega} \parallel \langle 011 \rangle_{\beta}$$

No caso da ω trigonal, característica de ligas mais concentradas, é similar à hexagonal, exceto que os dois átomos do plano B se encontram deslocados ligeiramente fora do plano (0001) alternadamente acima e abaixo na direção do eixo c. Assim, as posições dos átomos seriam: no plano A em (000) e no plano B em $(2/3, 1/3, 1/2+z)$ e $(1/3, 2/3, 1/2-z)$ sendo que $0 < z < 1/6$. Desta forma, a hexagonal (ideal) é formada quando $z=0$, a trigonal para $z > 0$ e é formada a estrutura CCC quando $z=1/6$ ²⁶.

O arranjo atômico das fases hexagonal e trigonal é apresentado na figura 2.9. Onde os parâmetros de rede da estrutura ω podem ser descritos em termos do parâmetro de rede a_β da fase CCC como sendo $a_\omega = \sqrt{2} a_\beta$ e $c_\omega = \sqrt{3}/2 a_\beta$.

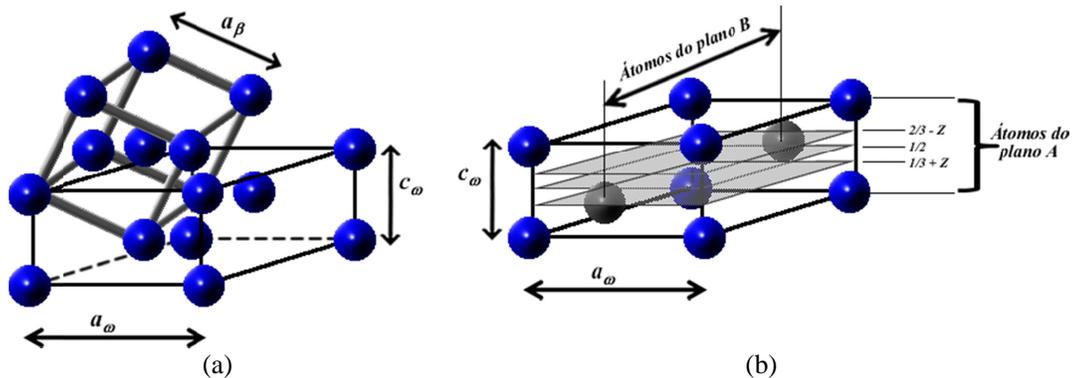


Figura 2.9. (a) Arranjo estrutural da fase ω a partir da fase β e (b) Arranjo estrutural da fase ω mostrando os átomos nos planos A e B que dão origem a estrutura hexagonal e trigonal³⁵.

Nas figuras 2.10, é apresentado o mecanismo que envolve a formação da fase ômega, o qual é caracterizado pelo colapso de um par de planos $(222)_\beta$ da estrutura CCC marcados como $(0,1,2,3\dots)$ figura 2.10a. Observa-se que quando colapsados os planos 1 e 2, para uma posição intermedia 1.5, deixando o seguinte plano 3 sem alteração, a fase ω hexagonal é formada, figura 2.10b. No caso que o colapso seja parcial a fase formada será a ω trigonal como se mostra na figura 2.10c¹⁴.

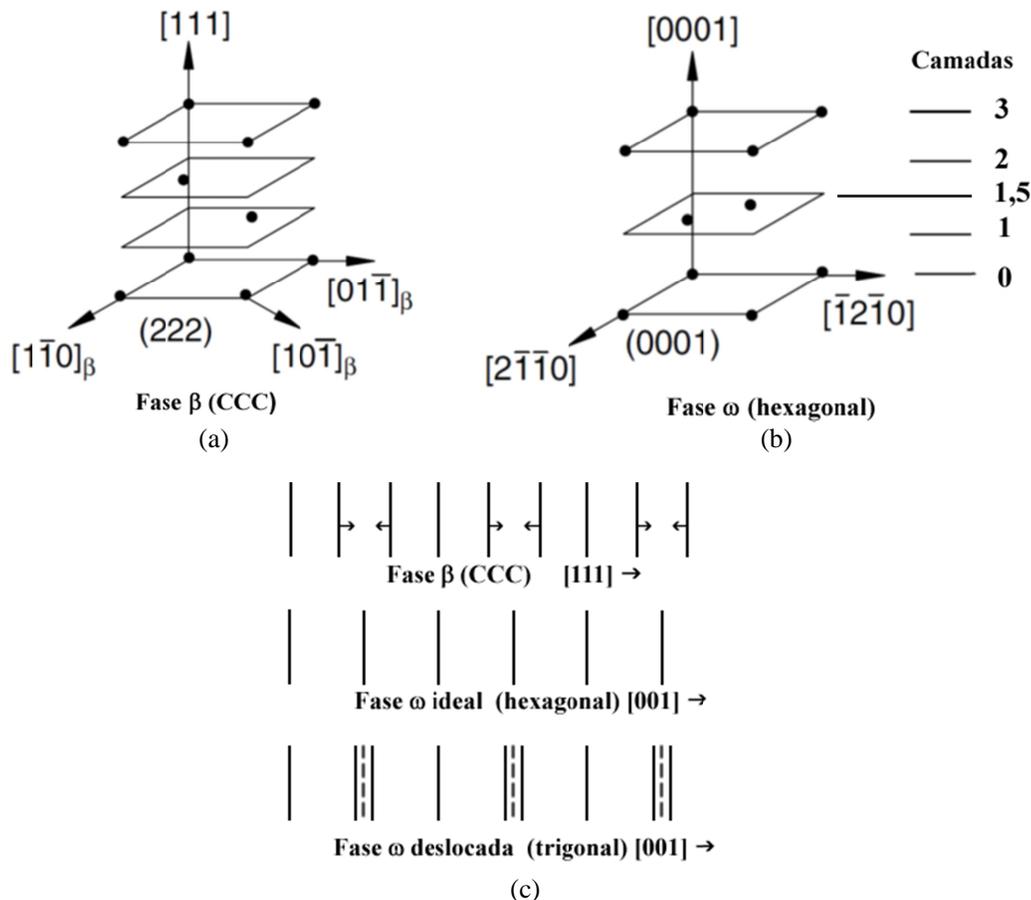


Figura 2.10. (a) Sequência de planos atômicos da $(222)_\beta$ na estrutura CCC. (b). Arranjo dos planos $(0001)_\omega$ na rede hexagonal da fase ω obtida pelo colapso dos planos intermediários da fase β CCC. (c) Diagrama esquemático da formação da fase ω hexagonal e trigonal a partir do colapso dos planos da fase β ^{14; 26}.

No entanto, o modelo de partículas estáticas descrito até agora não fornece uma explicação para o comportamento reversível de precipitação da fase ω quando submetida a ciclos térmicos entre a temperatura ambiente e 100 K, como observado por De Fontaine³⁶, o qual exige mais do que uma interpretação cristalográfica estática.

Assim, o efeito da composição bem como da temperatura sobre a formação da fase ω pode ser descrito pelo modelo do fônon desenvolvido por De Fontaine^{36; 37}. Neste modelo a rede CCC é vista como um empilhamento perpendicular de planos $(111)_\beta$ na direção $[111]_\beta$, sobre os quais é imposto um fônon de amplitude máxima $2/3[111]_\beta$ se propagando na direção $\langle 111 \rangle_\beta$, como mostrado na figura 2.11a.

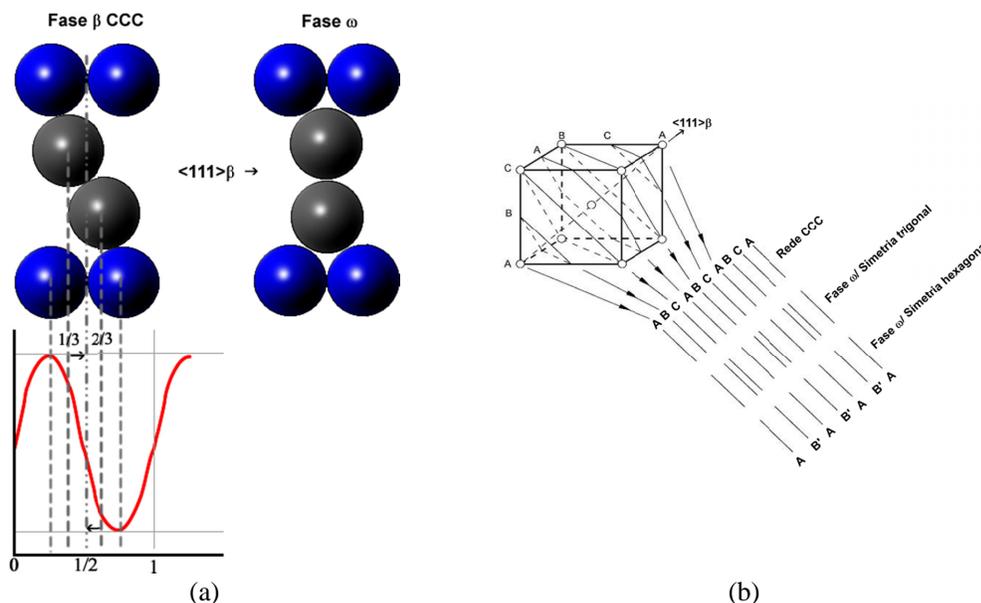


Figura 2.11. (a) Representação esquemática da transformação $CCC \rightarrow \omega$ induzida pela aplicação de uma onda longitudinal na rede CCC ³⁷. (b) Mecanismos de formação da redes ω -hexagonal e ω -trigonal²⁵.

Segundo isto, para ter a transformação $\beta \rightarrow \omega$, os planos interceptando a onda na amplitude zero (0) ou um (1) permanecem sem se movimentar e, os planos interceptando a onda em $1/3$ e $2/3$ se dirigem a posição intermediária $1/2$. O resultado deste deslocamento faz com que a sequência de planos $(111)_\beta$ mude de $ABCABC\dots$ para $AB'AB'$ onde o plano A não se movimenta e o plano B' tem um arranjo trigonal com os átomos vizinhos mais próximos³⁷. A figura 2.11b mostra a sequência de empilhamento para uma formação ω incompleta (simetria trigonal) e completa (simetria hexagonal)²⁵.

Este modelo além de explicar a transformação atérmica da fase ω , o mecanismo envolvido também possibilita o estudo de estados intermediários entre a fase β original e a fase ω ideal completamente transformada. Assim, alguns efeitos da fase ω difusa, observados por microscopia eletrônica de transmissão (MET), causada pela instabilidade do cristal devido a variações de composição e temperatura, bem como a reversibilidade podem ser explicados através da interação do fônon descrito.

E quanto ao tamanho das partículas da fase ω , este pode variar de <6 nm para as ligas resfriadas até 300 nm na condição envelhecida pouco antes da formação da fase α . Por outro lado, na morfologia da fase ω , tem sido observada uma dependência sobre o desarranjo (*misfit*) entre os precipitados da fase ω e a matriz β , levando assim a formas cúbicas ou elipsóides.

Neste sentido, Williams e Blackburn³⁸ mostraram que a fase ω com morfologia cúbica se forma em ligas com alto desarranjo como o caso das ligas Ti-V, Ti-Cr, Ti-Mn e Ti-Fe do grupo Ti-(3d)MT (titânio ligado a metais de transição com o nível 3d semipreenchido). Já a morfologia elipsoidal foi observada em ligas com baixo desarranjo como as ligas Ti-Nb e Ti-Mo pertencentes ao grupo Ti-(4d)MT (titânio ligado a metais de transição com o nível 4d semipreenchido). O valor citado como desarranjo crítico é 0.5%, abaixo do qual a morfologia será elipsoidal e valores maiores de desarranjo levaram a uma morfologia cúbica. A temperatura de estabilidade da fase ω está diretamente relacionada com o desarranjo da rede, tanto que, a fase ω em ligas com baixo desarranjo é esperada para ser estável em altas temperaturas e, a fase ω em sistemas com alto desarranjo são esperadas para se decompor para a fase α em temperaturas relativamente baixas.

Do ponto de vista das propriedades mecânicas nas ligas do tipo β , estas são drasticamente afetadas pela formação da fase ω observando-se, aumento na tensão de escoamento acompanhado com redução da ductilidade do material e, aumento do módulo de elasticidade. Isto possivelmente é devido à alta tensão requerida para o cisalhamento das partículas da fase ω na vizinhança das bandas de escorregamento o qual é necessário para a passagem das discordâncias³⁹.

2.3. Ligas a base de titânio para aplicação biomédica

Como exigência da engenharia, a seleção do material para uma aplicação específica é governada pelo ajuste das propriedades do material com suas solicitações num determinado ambiente de trabalho. Neste contexto, o titânio e suas ligas surgiram como candidatos de grande interesse na área biomédica por sua boa resistência à corrosão, baixa densidade e excelente compatibilidade química e mecânica^{2; 3; 40; 41}.

Dando destaque ao módulo de elasticidade do titânio e suas ligas, observa-se na tabela 4 que, o módulo de elasticidade das ligas comerciais à base de titânio são menores que o aço inoxidável 316L e a liga Co-28Cr-6Mo, e portanto, se aproxima mais ao do osso cortical que está entre 10 e 30 GPa^{2; 4; 40}. Desta forma, pode ser evitada uma transferência não homogênea de tensão entre o osso e o implante, fenômeno conhecido como *stress shielding*, que pode induzir a reabsorção do osso e levar a uma eventual fratura e perda do implante⁵.

Tabela 4. Propriedades mecânicas das ligas metálicas comerciais para aplicação biomédica.

LIGA	TIPO DE LIGA	NORMA ASTM	MÓDULO DE ELASTICIDADE (GPa)	LIMITE DE RESISTÊNCIA A TRAÇÃO (MPa)
Aço inoxidável 316L (Fe-18Cr-14Ni-2.5Mo)	Austenítica	ASTM F138	200	465-950
Co-28Cr-6Mo	Austenítica	ASTM-F75	200-230	600-1795
Ti cp (grau 4)	α	ASTM-67	110	550
Ti-6Al-4V ELI	$\alpha+\beta$	ASTM-F136	110	960-970
Ti-6Al-7Nb	$\alpha+\beta$	ASTM-F1295	114	900-1050
Ti-13Nb-13Zr	<i>quasi</i> - β	ASTM-F1713	79-84	973-1037
Ti-15Mo	β -metaestável	ASTM-F2066	78	874
TMZF (Ti-12Mo-6Zr-2Fe)	β -metaestável	ASTM-F1813	74-85	1060-1100
Osso	Compósito		10-30	

Particularmente a liga Ti-6Al-4V, que foi inicialmente produzida para aplicações aeroespaciais e que faz parte do grupo das ligas do tipo $\alpha+\beta$ ⁴², é a mais comumente usada em ortopedia, mas ainda apresenta um elevado módulo de elasticidade (110 GPa)^{31; 34} e, alguns estudos tem revelado que o V pode chegar a ser tóxico no corpo e, o Al pode estar relacionado com desordens neurológicas^{43;44}.

Assim, a pesquisa por ligas de titânio com baixo módulo de elasticidade e livre de elementos tóxicos ainda está ativa. Tanto que, outras ligas do tipo $\alpha+\beta$ livres de V foram desenvolvidas, destacando-se a Ti-6Al-7Nb⁴⁵, mas estas ligas, além de apresentar ainda o Al, não tem uma compatibilidade mecânica adequada devido seu elevado módulo de elasticidade.

Estes fatos levaram ao estudo de novos tipos de ligas de titânio, as ligas do tipo β . Recentes pesquisas indicam que esta classe de ligas deverá tornar-se o material metálico padrão de próteses ortopédicas^{6; 46}. Já que, a partir das propriedades mecânicas obtidas, baixo módulo de elasticidade, alta tensão de escoamento, melhor tenacidade a fratura e alto limite de resistência a tração, como no caso das ligas comerciais Ti-12Mo-6Zr-3Fe, Ti-15Mo e as ligas baseadas no sistema Ti-Nb, é possível obter uma maior compatibilidade mecânica em ligas livres de elementos tóxicos se comparadas com as ligas do tipo $\alpha+\beta$ e o titânio comercialmente puro (Ti cp)⁴⁶.

2.3.1. Modelos teóricos para o desenvolvimento de ligas de titânio com baixo módulo de elasticidade

Apesar das primeiras composições das ligas serem formuladas através de tentativa e erro, os resultados experimentais apontam a que os teores de elementos de liga devem ser os necessários para garantir uma alta resistência mecânica, associada a um baixo módulo de elasticidade, estabilizando a fase β através da composição ou por tratamentos térmicos. Um dos indicadores da estabilização da fase β é a porcentagem de molibdênio (Mo) equivalente dado pela relação⁴⁷:

$$[\text{Mo}]_{eq} = [\text{Mo}] + \frac{[\text{Ta}]}{5} + \frac{[\text{Nb}]}{3,6} + \frac{[\text{W}]}{2,5} + \frac{[\text{V}]}{1,5} + 1,25[\text{Cr}] + 1,25[\text{Ni}] + 1,7[\text{Mn}] + 1,7[\text{Co}] + 2,5[\text{Fe}] \quad (3)$$

onde $[X]$ é a concentração do elemento X em porcentagem em peso da liga. Aqui pode ser observada a eficácia dos elementos de transição para a estabilização da fase β , a qual se incrementa progressivamente na ordem Ta, Nb, W, V, Mo, Cr, Ni, Mn, Co e Fe, sendo este último o mais forte estabilizador β .

Outros estudos baseados no parâmetro eletrônico razão elétron-átomo $(e/a)^{10}$, cálculos de primeiros princípios da teoria eletrônica^{48; 49} e, a teoria do orbital molecular^{50;51}, têm sido usados como uma guia para o desenvolvimento de ligas de titânio para aplicações biomédicas que apresentem alta resistência e baixo módulo de elasticidade.

Dentre estes modelos, se destaca o desenho de ligas baseado no cálculo de orbitais moleculares de estruturas eletrônicas através do método de *cluster* variacional discreto (DV- $X\alpha$) proposto por Morinaga e colaboradores^{52; 53} e, que tem sido aplicado ao desenvolvimento de uma variedade de ligas, como por exemplo: superligas a base de Ni e aços ferríticos de alto Cr⁵⁴, ligas de Al⁵⁵, Fe⁵⁶, Nb⁵⁷, Mo⁵⁷ e Ti⁵⁸.

Este modelo foi construído em base da aproximação de Hartree-Fock-Slater que envolve o cálculo de orbitais moleculares e interações entre sistemas com muitos elétrons, onde a correlação e intercâmbio entre elétrons é incluída através de um potencial de correlação-intercâmbio local expressado como⁵¹:

$$V_{xc} = -3\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \rho(r) \right]^{-1/3} \quad (4)$$

onde $\rho(r)$ é a densidade de elétrons na posição r . Dependendo da estrutura do cristal uma apropriada molécula hipotética, denominada de *cluster*, que representa ao metal é usada no cálculo. Um modelo de *cluster* CCC como o apresentado pelo Ti é mostrado na figura 2.12.

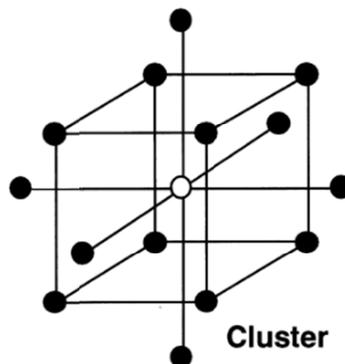


Figura 2.12. Desenho do *cluster* utilizado nos cálculos para a determinação do parâmetro de ordem da ligação (B_o) e o nível de energia do orbital d (M_d)⁵².

Neste *cluster* o átomo do elemento de liga é localizado no sítio central e, rodeado pelos primeiros e segundos átomos vizinhos mais próximos do elemento da matriz (Ti). Assim, dois parâmetros são obtidos a partir do cálculo do *cluster* e utilizados no desenho de ligas, estes são: o parâmetro de ordem da ligação (B_o) e o nível de energia do orbital d (M_d)^{51; 52}.

A ordem de ligação (B_o) está relacionada com a população do orbital, que é definida como o número de elétrons que ocupam um dado orbital atômico. Assim, a sobreposição de elétrons (nuvem de elétrons) entre dois átomos é descrita pela ordem de ligação (B_o), sendo este então, uma medida da intensidade da ligação covalente a qual aumenta com o incremento de (B_o)^{51; 52}.

O nível de energia do orbital d (M_d) está relacionado com a estrutura de níveis de energia do metal de transição ligado a uma matriz metálica no *cluster* CCC no caso do titânio. Uma vez que, os níveis t_{2g} e e_g são considerados os níveis característicos dos elementos de liga dada a simetria octaédrica do *cluster*, (M_d) é obtido da média ponderada destes níveis^{51; 52}.

Assim, (M_d) está relacionado com a energia de transferência de carga e eletronegatividade, sendo que, com o acréscimo de (M_d) a eletronegatividade tende a decrescer segundo os valores obtidos do modelo. E é conhecido que, (M_d) aumenta com o incremento do raio atômico do elemento de liga devido à fraca interação entre elétrons e

núcleos quando estes estão mais distantes. Na figura 2.13 é apresentada uma descrição gráfica dos parâmetros (B_o) e (M_d).

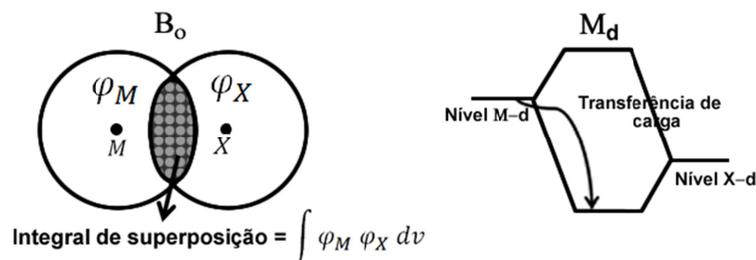


Figura 2.13. Esquema dos parâmetros usados na teoria de orbital molecular (a) ordem de ligação (B_o) (b) Nível de energia do orbital d (M_d)^{51; 52}.

De forma geral, estes parâmetros dão uma idéia de quão forte é a interação do elemento da matriz e seus elementos de ligas. Na tabela 5 são apresentados os valores de (B_o) e (M_d) determinados por este método para elementos de liga onde o titânio é o elemento base da matriz.

Tabela 5. Lista dos valores de (B_o) e (M_d) para diferentes elementos de liga no Ti-β⁵⁹.

3d	Bo	Md	4d	Bo	Md	5d	Bo	Md	Outro	Bo	Md
Ti	2,790	2,447	Zr	3,086	2,934	Hf	3,110	2,975	Al	2,426	2,200
V	2,805	1,872	Nb	3,099	2,424	Ta	3,144	2,531	Si	2,561	2,200
Cr	2,779	1,478	Mo	3,063	1,961	W	3,125	2,072	Sn	2,283	2,100
Mn	2,723	1,194	Tc	3,026	1,294	Re	3,061	1,490			
Fe	2,651	0,969	Ru	2,704	0,859	Os	2,980	1,018			
Co	2,529	0,807	Rh	2,736	0,561	Ir	3,168	0,677			
Ni	2,412	0,724	Pd	2,208	0,347	Pt	2,252	0,146			
Cu	2,114	0,567	Ag	2,094	0,196	Au	1,953	0,258			

Para uma liga, são usados os valores médios de (B_o) e (M_d), os quais são obtidos através da média composicional como mostrado nas seguintes relações⁵⁹:

$$\overline{B_o} = \sum_i x_i (B_o)_i \quad \overline{M_d} = \sum_i x_i (M_d)_i \quad (5)$$

x_i é a porcentagem atômica de cada elemento i na liga e $(B_o)_i$ e $(M_d)_i$ são os correspondentes valores para o elemento i listados na tabela 5, sendo que a somatória é estendida a todos os elementos da liga.

Na figura 2.14 é apresentado o diagrama $\overline{B_o} - \overline{M_d}$, onde o perfil do elemento de liga é representado por um vetor. O conceito de vetor de liga é importante para o desenho de ligas. Assim, o vetor sai da posição do Ti puro e finaliza em 10 % mol do elemento para uma liga binária. Neste gráfico a direção e magnitude do vetor variam dependendo do elemento de liga.

Pode ser observado que os vetores dos elementos β -isomorfos (Nb, Ta) bem como β -eutetóides (Cr, Fe) são direcionados para acima e do lado esquerdo do gráfico. Para os α -estabilizadores (Al) são direcionados para abaixo e, para os elementos considerados neutros (Zr, Hf) a direção é completamente diferente, sendo esta acima e na direita do diagrama, assim é possível diferenciar as regiões das fases α , β e $\alpha+\beta$, sendo que a região de estabilidade da fase β se encontra em altos valores de \overline{B}_o e baixos de \overline{M}_d .

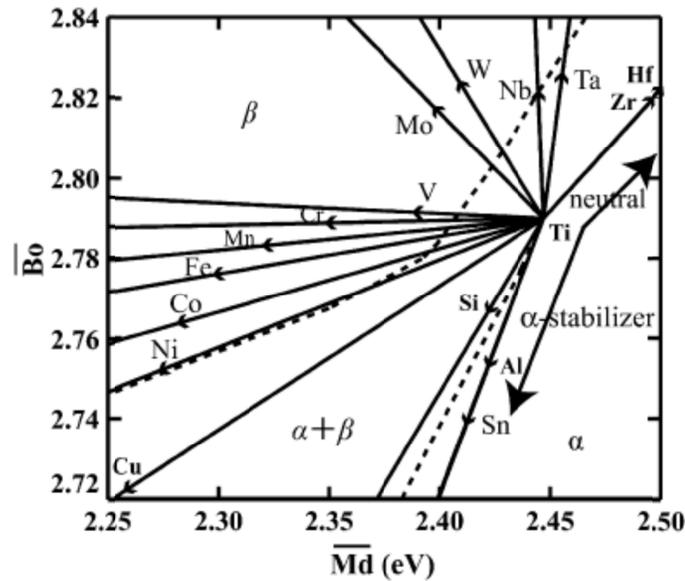


Figura 2.14. Vetores de liga do Ti representados como função da ordem de ligação \overline{B}_o e nível de energia do orbital d \overline{M}_d .⁶⁰

Assim, um primeiro desenho do mapa de estabilidade $\overline{B}_o - \overline{M}_d$ para ligas de titânio foi proposto por Morinaga e colaboradores⁵⁹, mas apresentava só valores de \overline{B}_o menores do 2,84. Mais recentemente, Abdel-Hady e colaboradores⁵⁹ apresentaram uma versão estendida do mapa. Na figura 2.15 é apresentado o diagrama $\overline{B}_o - \overline{M}_d$ estendido.

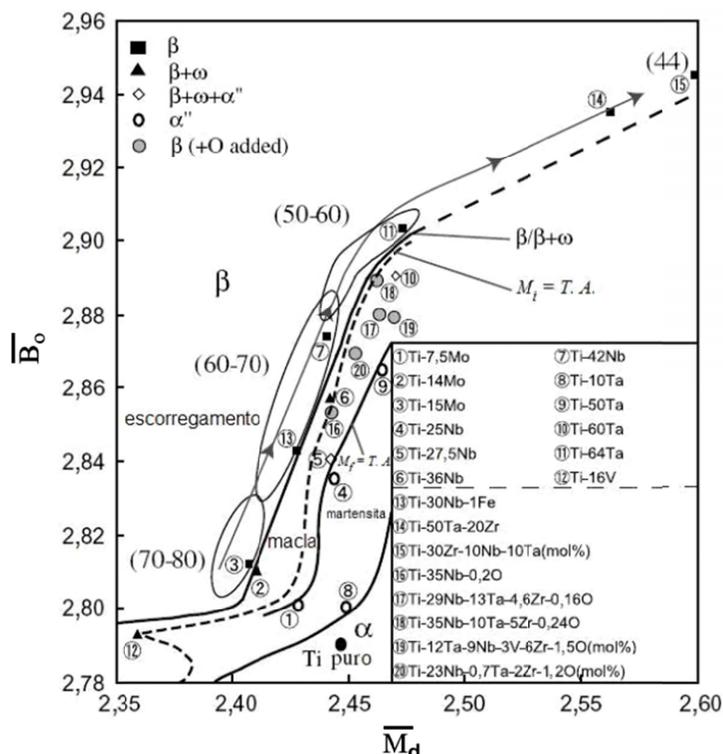


Figura 2.15. Diagrama $\overline{B}_o - \overline{M}_d$ estendido mostrando a localização de diferentes ligas de titânio⁵⁹.

De forma geral, o mapa de estabilidade mostra as regiões onde as fases α , β e o campo de duas fases $\alpha+\beta$ estão presentes. Além disto, é claro que a estabilidade da fase β é maior quando \overline{B}_o adquire altos valores e \overline{M}_d exibe um valor reduzido, como mencionado anteriormente. No diagrama são previstas também as regiões onde as estruturas martensíticas são formadas, indicando os contornos de início M_s e final M_f da transformação martensítica a temperatura ambiente.

Outro contorno de interesse para o desenvolvimento de ligas de titânio do tipo β é o contorno $\beta/\beta+\omega$, uma vez que como mencionado, a precipitação da fase ω afeta drasticamente as propriedades mecânicas. Também é possível observar uma subdivisão na região da fase β que caracteriza os mecanismos de deformação por escorregamento ou maclagem.

Na figura 2.15, a linha seguida de setas indica a direção de decréscimo do módulo de elasticidade, o qual é obtido para altos valores de \overline{B}_o e \overline{M}_d ⁵⁹. Assim, a partir do diagrama é possível observar que as ligas binárias contendo Nb e Ta são as que apresentam tendência a diminuir o módulo de elasticidade pelo aumento de suas porcentagens nas ligas, o qual é devido ao fato destes elementos apresentarem os maiores valores de B_o , sendo 3,099 para o Nb e 3,144 para o Ta.

A seguir serão descritas algumas características importantes das ligas do sistema Ti-Nb, uma vez que os sistemas estudados durante esta pesquisa apresentam como liga base o sistema Ti-Nb.

2.3.2. Ligas do sistema Ti-Nb

Ligas do sistema Ti-Nb têm sido extensivamente estudadas uma vez que, as fases de equilíbrio e não-equilíbrio dependem da composição, processamento e tratamentos térmicos. Neste sentido, existe uma grande expectativa para serem aplicadas na área biomédica devido a sua biocompatibilidade, baixo módulo de elasticidade, além de apresentar propriedades interessantes como efeito memória de forma e comportamento super-elástico, sendo estes últimos decorrentes da transformação martensítica termo-elástica entre a fase β (CCC) e a martensita α'' (ortorrômbica).

É conhecido que o elemento Nb, pertence a grupo IV dos metais de transição na tabela periódica é considerado um eficiente elemento estabilizador da fase β quando ligado ao titânio, além disto, por ter o raio atômico próximo ao do titânio tem sido avaliado que os átomos de Nb ocupam exclusivamente os sítios do Ti resultando num endurecimento por solução sólida. Na figura 2.16 é apresentado o diagrama de fase do sistema Ti-Nb.

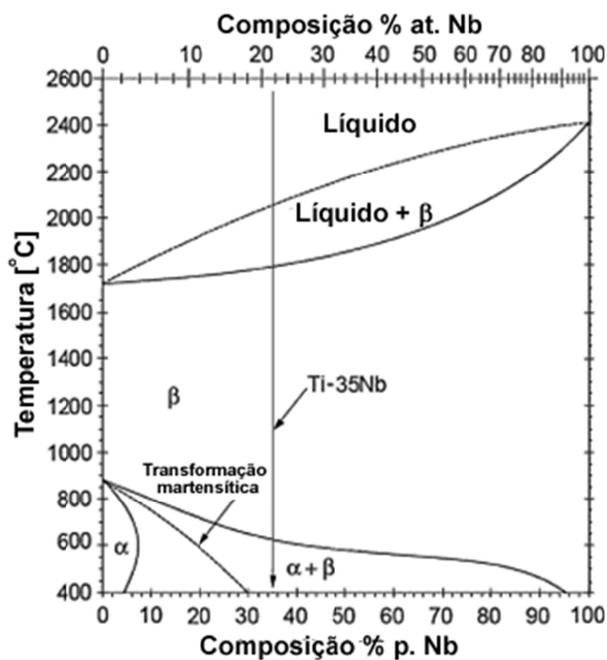


Figura 2.16. Diagrama de fase do sistema Ti-Nb⁶¹.

Neste diagrama pode se observar a fase estável (β -Ti,Nb) em solução sólida, sendo que o Nb é completamente solúvel por volta de 882 °C e, a fase α -Ti em solução sólida em baixas temperaturas, onde a solubilidade do Nb é restrita. No entanto, durante o processamento de ligas Ti-Nb quando aplicados resfriamentos rápidos no sistema podem ser geradas fases metaestáveis como α' , α'' e ω . Neste diagrama é mostrado o contorno correspondente ao início da transformação martensítica M_s .

Assim, é conhecido que em ligas Ti-Nb contendo teores menores do que 15 %p de Nb a estrutura é composta da fase metaestável martensítica α' (HC). Para teores de maiores do que 15 %p até aproximadamente 25 %p a rede da martensita α' sofre uma distorção se transformando na rede ortorrômbica da martensita α'' . Com teores a partir de 27,5 %p a fase β metaestável começa a ser retida e, já para teores maiores a 30 %p de Nb a fase β equiaxial é quase completamente retida. Pequenas quantidades de fase ω são detectadas em ligas contendo entre 27,5 e 30%p de Nb⁶². Resultados similares do conteúdo de Nb tem sido observados por Hon e colaboradores⁶³.

Por outro lado, altas taxas de resfriamento levam a formação de α'' e, para altas concentrações de Nb, a temperatura de início da transformação martensítica, M_s , pode ser diminuída a valores abaixo da temperatura ambiente³¹, mas, pode ser incrementada também com o aumento de elementos intersticiais na liga. Como mencionado anteriormente, a M_s apresenta uma relação com a taxa de resfriamento, tanto que, quanto mais altas as taxas maior é a redução da M_s , mas, existe uma taxa limite onde não é possível encontrar evidências da transformação martensítica⁶⁴.

Para taxas de resfriamento lentas (~ 3 K/s) é favorecida a precipitação da fase ω levando a um colapso mais completo dos planos $\{111\}_\beta$ e, portanto maiores precipitados ω ³¹. Sobre condições de envelhecimento Moffat e Larbalestier⁶⁵ mostram que existe uma competição entre as fases α e ω para precipitar a partir da matriz β metaestável. Para ligas ricas em titânio, o fator que determina qual fase precipitará são as condições de processamento prévias ao envelhecimento. As temperaturas e composições nas quais a fase ω isotérmica tem sido observada são apresentadas na figura 2.17⁶⁵.

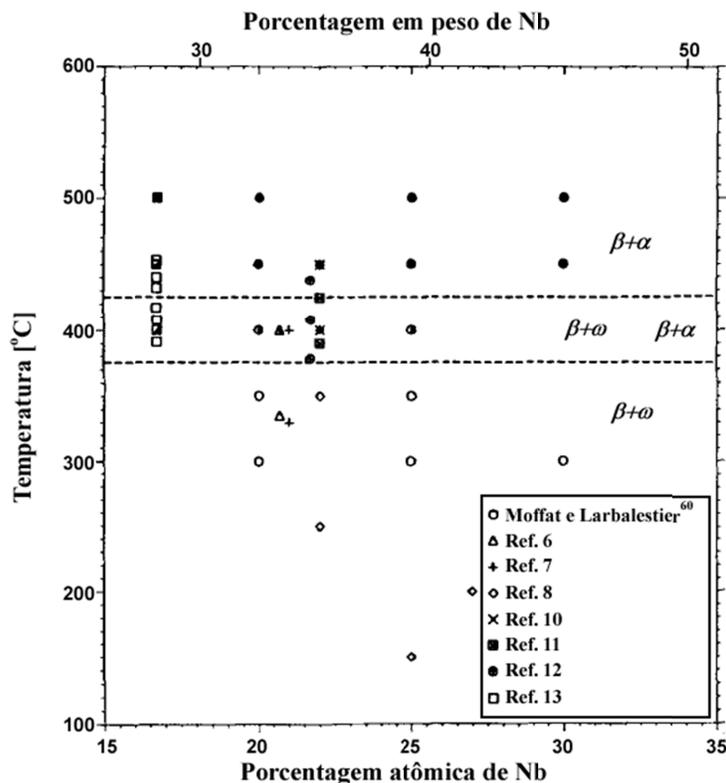


Figura 2.17. Efeito do tratamento de envelhecimento sobre as fases presentes no sistema Ti-Nb⁶⁵.

A partir desta figura pode ser observado que ligas do sistema Ti-Nb envelhecidas até 698 K apresentam precipitação da fase ω . Ligas envelhecidas acima de 698 K tem presença das fases $\beta+\alpha$. O envelhecimento entre 630 K e 698 K leva inicialmente a formação de uma estrutura de fases $\beta+\omega$ mas, com tempos mais prolongados de envelhecimento pode se transformar para $\beta+\alpha$. Isto acontece uma vez que é conhecido que em sistema Ti-Nb as partículas da fase ω rejeitam o soluto durante o processo de nucleação e crescimento e atuam como substrato na nucleação da fase α ^{25; 66}. Assim, uma vez que a microestrutura apresenta precipitados da fase ω a energia de ativação requerida para a nucleação decresce facilitando então a aparição da fase α .

Neste mesmo sentido Ohmori e colaboradores⁶⁷ mostram numa liga do sistema Ti-V-Fe-Al que uma vez a fase ω é completamente precipitada, a fase α homogeneamente dispersa é produzida durante o tratamento isotérmico em 673 K, sendo que esta fase é nucleada nas interfaces ω/β e cresce consumindo as partículas da fase ω .

Em relação ao módulo de elasticidade, Hong e colaboradores⁶³ relacionaram as fases presentes, o conteúdo de Nb e, o módulo de elasticidade em ligas Ti-Nb resfriadas no forno como se mostra na figura 2.18.

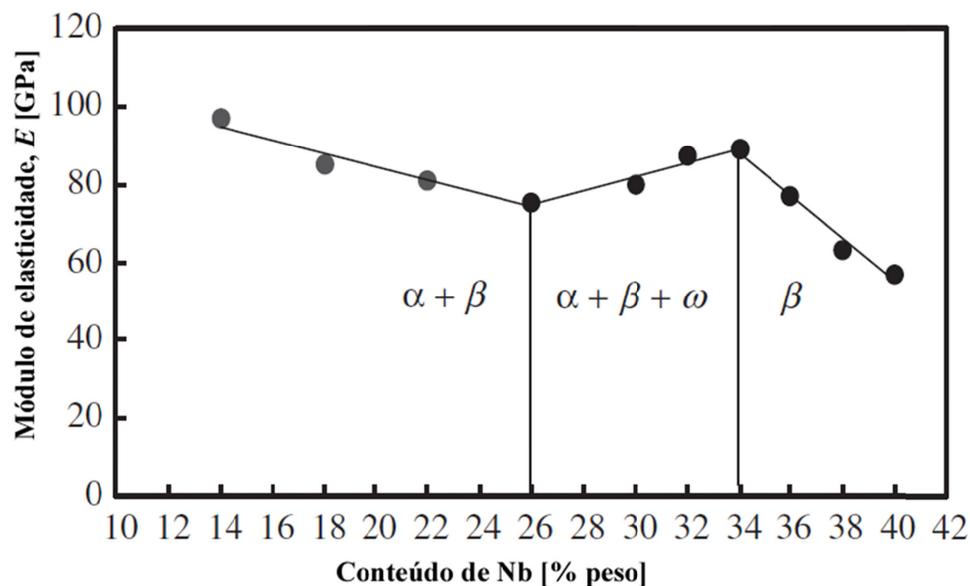


Figura 2.18. Comportamento do módulo elástico em função do conteúdo de Nb em ligas do sistema Ti-Nb⁶³.

Na figura 2.18, é possível observar o decréscimo do módulo de elasticidade em quanto a porcentagem de Nb aumenta entre 14-26 %p o que é atribuível ao decréscimo da fase α e por sua vez incremento da proporção da fase β . O aumento no módulo de elasticidade na faixa entre 26-34 %p de Nb é relacionado à presença da fase ω a qual é conhecida por contribuir com o endurecimento e perda da ductilidade das ligas de titânio. Uma vez que a fase ω é suprimida em porcentagens maiores a 34%p de Nb o módulo de elasticidade diminui como a estrutura chega ser completamente β .

Uma tendência similar na curva do módulo de elasticidade como função do conteúdo de Nb no sistema Ti-Nb para ligas envelhecidas e resfriadas foi observada por Ozaki⁶⁸ e colaboradores. Na figura 2.19 são apresentados estes dados comparados com os obtidos por Fedotov e Belousov⁶⁹.

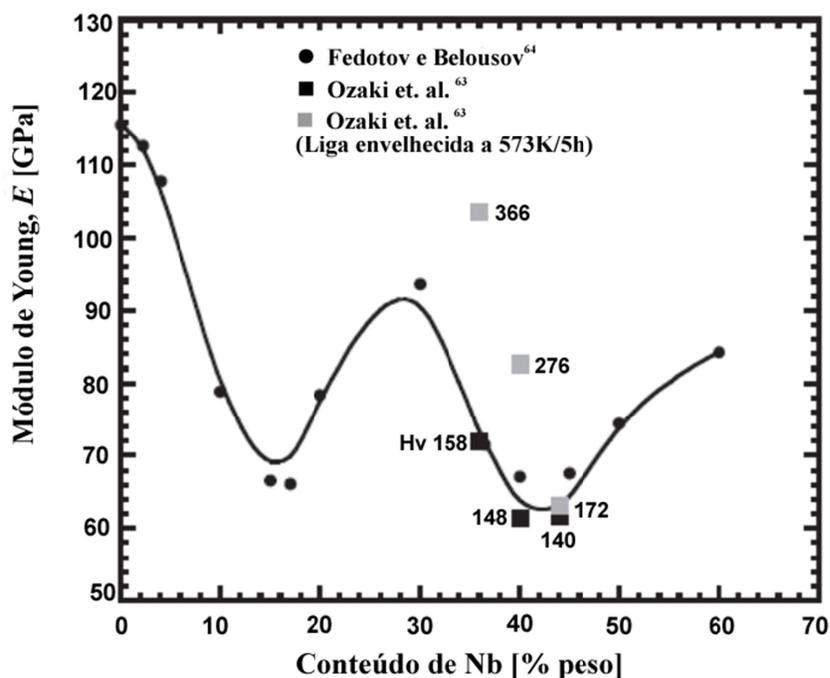


Figura 2.19. Dependência do módulo de Young com o conteúdo de Nb em ligas binárias do sistema Ti-Nb⁶⁸.

O decréscimo no módulo em torno de 15%p de Nb se deve ao surgimento das fases α' e β em detrimento da fase α . O subsequente acréscimo ao redor de 30%p de Nb resulta da formação da fase metaestável ω . E finalmente o decréscimo para teores maiores é dado pela dissolução da fase ω ⁶⁸.

É de notar, segundo as figuras 2.18 e 2.19, que o menor módulo das ligas de titânio β é encontrado nas composições nas quais, com o aumento do teor de Nb, a fase ω é quase completamente suprimida sobre resfriamento rápido. Assim, a idéia de um terceiro elemento de liga adicionado ao sistema Ti-Nb para suprimir a formação da fase ω surge como uma opção para obter ligas com baixo módulo de elasticidade.

A seguir será feita uma breve descrição da adição dos elementos de liga Zr e Fe. A ênfase nestes elementos se deve ao fato do presente estudo estar relacionado com o estudo da estabilidade das fases em ligas dos sistemas Ti-Nb-Zr e Ti-Nb-Fe.

Neste sentido, a adição de Zr para o estudo de seu efeito sobre a estabilidade de fases e propriedades mecânicas do sistema Ti-Nb tem sido o foco de várias pesquisas^{60; 70-72}.

Abdel-Hady e colaboradores⁶⁰ no estudo sobre a estabilidade das fases pela adição de Zr no sistema Ti-Nb mostraram que, o zircônio pode atuar como estabilizador da fase β sendo

que este efeito vai depender da distribuição e afinidade do Zr com os elementos presentes entre as fases do titânio. Assim, para uma liga ($\alpha+\beta$) o Zr é considerado como elemento neutral, já que, não existe uma distribuição preferencial dos átomos de Zr entre as fases α e β , mesmo após longos tempos de aquecimento.

No caso do sistema Ti-Nb-Zr, a fase β é enriquecida com o β estabilizador Nb, bem como de Zr, indicando então que átomos de Nb e Zr migram das regiões α para regiões β , assim o Zr e Nb são redistribuídos mais na fase β do que na fase α , atuando como estabilizadores da fase β do titânio. Assim neste estudo foi concluído que o Zr pode atuar como elemento estabilizador da fase β , suprimindo a formação da fase ω , bem como das martensitas α' e α'' e, portanto contribuindo desta forma para um decréscimo do módulo de elasticidade.

Por outro lado, a adição de Zr no sistema Ti-Nb tem mostrado também melhoras no efeito memória de forma e superelasticidade, uma vez que, é aumentada a deformação que é recuperada durante a transformação martensítica induzida por tensão através de uma precipitação controlada da fase ω ^{72; 73}.

E quanto ao Fe, como observado no diagrama da figura 2.14, a partir da relação da porcentagem de Mo equivalente, é considerado um forte elemento estabilizador da fase β e, alguns estudos tem mostrado uma significativa influência sobre as propriedades mecânicas das ligas de titânio⁷⁴⁻⁷⁷.

Lee e colaboradores⁷⁴ mostraram que a adição de Fe no sistema Ti-Nb faz com que a temperatura M_s fique abaixo da temperatura ambiente assim que a transformação martensítica é suprimida. E a adição de 3%p. Fe na liga Ti-25Nb foi suficiente para reter a fase β sem presença da fase ω , reduzir o módulo de elasticidade de 77 GPa da liga Ti-25Nb para 70 GPa na liga Ti-25Nb-3Fe. Uma alta razão resistência a flexão/módulo de elasticidade de 24,6 também foi encontrada nesta liga, quando comparada com a razão para o Ti cp. (9,3), Ti-25Nb (21,4) e com o da liga Ti-6Al-4V (17,4), o qual indica a efetividade do Fe para obter baixo módulo de elasticidade e alta resistência mecânica como requerido nos materiais para aplicação como biomateriais.

Como foi mostrado nas secções anteriores existe uma forte relação fases/estrutura/propriedades nas ligas à base de titânio. Neste sentido o estudo do comportamento mecânico, especialmente o módulo de elasticidade em função das fases deve

ser realizado de forma cuidadosa tal que se garantam dados mais precisos e com informação relevante.

Assim, a técnica de espectroscopia mecânica surge como uma ferramenta poderosa para a caracterização destes materiais. Uma vez que, através da obtenção simultânea da variação da frequência e atrito interno em função da temperatura, num amplo espectro de frequências, podem ser estudados processos dinâmicos que envolvem absorção de energia mecânica pelo rearranjo estrutural, como transformações de fase, interações matriz-soluto (intersticial e/ou substitucional), difusão, movimento de discordâncias entre outros^{78; 79}. Além disto, dados mais precisos na determinação do módulo de elasticidade podem ser obtidos, pela técnica apresentar uma diminuição de interação com agentes externos se comparados com os tradicionais testes de tração.

Na seguinte seção, será apresentada a base teórica da técnica de espectroscopia mecânica a qual se utilizará para a caracterização das ligas de titânio.

2.4. Espectroscopia mecânica

Em termos gerais, espectroscopia é a ciência na qual se estuda e analisa a energia absorvida por um objeto físico submetido a um campo de interação ou perturbação.

Assim, a espectroscopia mecânica pode ser definida como uma técnica espectroscópica de absorção na qual uma tensão mecânica oscilante, de frequência ν , interage com o sólido e é medida a fração de energia que é absorvida pelo sólido⁷⁹. Esta energia absorvida, ou atrito interno, é considerada uma resposta mecânica macroscópica, induzida pelo campo de interação externo aplicado, originado a nível microscópico a partir do movimento de fônons, elétrons, átomos, moléculas e demais entidades microscópicas⁸⁰.

Pode ser visto que o atrito interno difere 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 mecânica dependente do tempo.

Já a relaxação anelástica, é considerada como a busca no tempo de um novo estado de equilíbrio das entidades microscópicas como resposta a uma mudança numa variável externa do sistema, neste caso uma variável mecânica (tensão ou deformação)⁷⁸.

Assim, o atrito interno pode ser obtido em função da frequência em testes a temperatura constante ou em função da temperatura em testes a frequência constante, sendo representado na forma de um espectro de perda mecânica ou espectro de relaxação anelástica. Na figura 2.20 se encontra uma descrição gráfica da definição de espectroscopia mecânica.

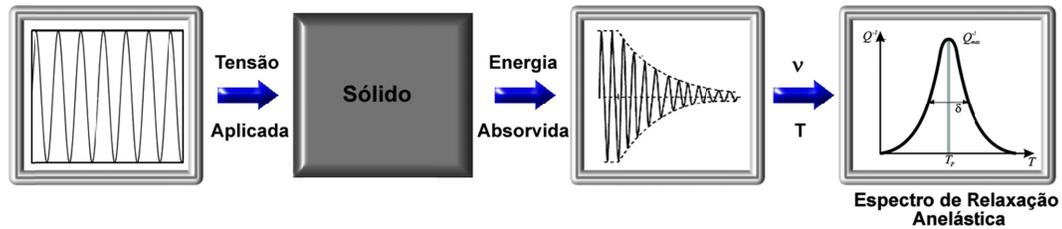


Figura 2.20. Diagrama do conceito de espectroscopia mecânica⁷⁹.

Nas subseções a seguir, serão apresentadas algumas descrições mais detalhadas dos fundamentos teóricos da espectroscopia mecânica.

2.4.1. Comportamento elástico de um sólido

Em geral um sólido, sobre a ação de uma tensão aplicada (σ) e pequenas deformações (ε) apresenta um comportamento elástico linear, o qual é descrito pela lei de Hooke. Sendo que para uma tensão geral aplicada em alguma direção num material anisotrópico esta pode ser escrita como:

$$\sigma_{ij} = M_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad (6)$$

$$\varepsilon_{ij} = J_{ijkl}\sigma_{kl} \quad (7)$$

onde σ_{ij} e ε_{ij} são os tensores de segunda ordem da tensão e deformação respectivamente e M_{ijkl} é o módulo elástico de rigidez ou “*stiffness*” e J_{ijkl} o módulo elástico de flexibilidade ou “*compliance*”.

A relação linear entre a tensão e a deformação é válida só para sólidos elásticos lineares, geralmente para pequenas deformações (~ 0.001). No caso onde a tensão é orientada numa direção específica, algumas componentes do tensor deformação chegam a ser nulas e a lei de Hooke pode ser simplificada. Assim, no caso de uma tensão uniaxial se terá que $\sigma = M\varepsilon$ onde M representará o módulo de elasticidade ou módulo de Young⁷⁹.

As equações (6) e (7), tem implícitas três condições que definem o comportamento elástico ideal de um sólido⁷⁸, 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, 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 apreciáveis a nível macroscópico.

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. Graficamente este fenômeno pode ser descrito, com ajuda da figura 2.21, onde uma tensão (σ_0) é aplicada no tempo $t = 0$ e mantida constante, sendo que, a deformação (ε) é registrada como função do tempo⁷⁸.

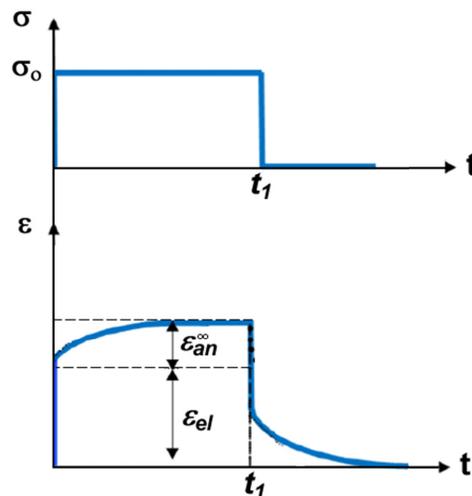


Figura 2.21. Dependência temporal da deformação do sólido frente a uma tensão constante aplicada⁷⁹.

Aqui é possível observar um aumento instantâneo da deformação desde zero até ε_{el} o qual é associado com a lei de Hooke assim:

$$\varepsilon_{el} = J_U \sigma_0 \quad (8)$$

onde J_U é a *compliance* não relaxada. A deformação anelástica ε_{an} se incrementa com o tempo desde zero até um valor $\varepsilon_{an}^{\infty}$, assim quando o equilíbrio é atingido se tem que:

$$\varepsilon = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{an}^{\infty} = J_r \sigma \quad (9)$$

onde J_r é a *compliance* relaxada. Pode ser observado que, na deformação elástica o equilíbrio é atingido instantaneamente depois de aplicada à tensão. Enquanto a deformação anelástica aumenta de zero até um valor de equilíbrio após certo tempo, denominado de tempo de relaxação τ sendo esta dependência temporal devida a processos de relaxação de variáveis internas.

Do ponto de vista termodinâmico, se entende por relaxação ao auto-ajuste no tempo de um sistema em busca de um novo estado de equilíbrio em resposta à mudança de alguma variável externa, já que, neste caso a variável externa é de origem mecânica o fenômeno é conhecido como relaxação mecânica ou relaxação anelástica⁷⁸.

Portanto, a anelasticidade é uma manifestação externa do acoplamento entre tensão e deformação por meio de variáveis internas do sistema.

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, $\varepsilon_{an}^{\infty}$, é complicada pelo fato de que a deformação é baixa e, o tempo de relaxação é curto, costuma-se usar tensões alternadas.

Assim, sobre o efeito de uma tensão alternada o material responderá através de uma deformação alternada, que se apresenta defasada da tensão por um ângulo φ . Esta diferença de fase observada entre tensão-deformação pode ser explicada pela transformação de energia vibracional em energia térmica de processos internos (movimento de entidades

microscópicas). De aqui que, o atrito interno seja considerado uma manifestação macroscópica do comportamento anelástico exibido por sólidos reais^{78; 79}.

Na figura 2.22a se observa o comportamento de um sólido quando é submetido à uma tensão mecânica alternada, apresentando a diferença de fase entre a tensão e a deformação.

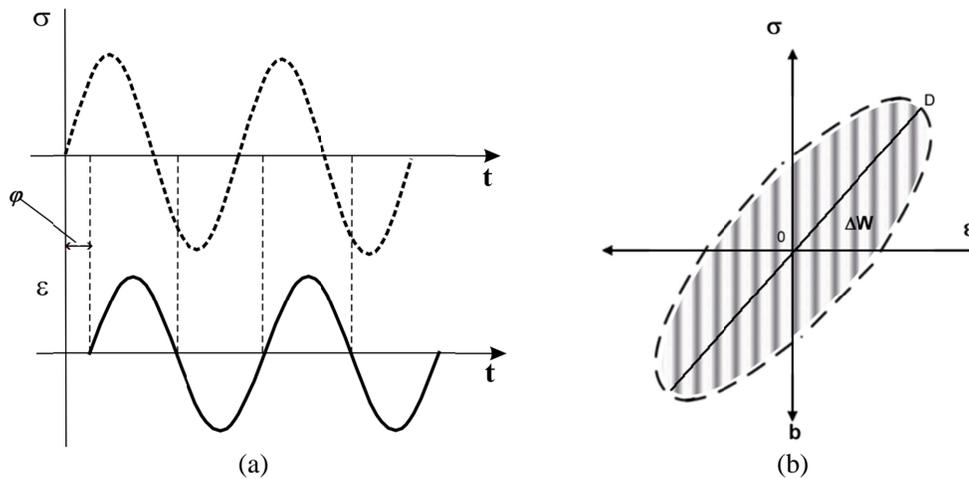


Figura 2.22. Comportamento do material quando é submetido a uma tensão mecânica alternada mostrando: (a) a defasagem entre a tensão e a deformação e, (b) a energia dissipada durante um ciclo de carga⁸¹.

Durante este processo de carga e descarga da tensão que sofre o material é observado um *loop* de histerese como o do gráfico (σ vs. ϵ) da figura 2.22b. Aqui a área do *loop* corresponde a energia dissipada (ΔW) pelo material durante um ciclo de carga, e a tangente do ângulo formado por seu eixo, linha (OD), e o eixo ϵ representa o módulo elástico dinâmico de rigidez⁸¹.

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

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{i\nu t} \quad (10)$$

$$\epsilon(t) = (\epsilon_1 - i\epsilon_2) e^{i\nu t} \quad (11)$$

onde σ_0 é a amplitude de tensão, ν 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 estas equações na equação da lei de Hooke para um sólido ideal, pode se escrever o módulo elástico de rigidez complexo ou “*modulus*” complexo $M^*(\nu)$ e, o módulo elástico de flexibilidade complexo ou “*compliance*” complexa $J^*(\nu)$, como:

$$M^*(\nu) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon(t)} = M_1(\nu) + iM_2(\nu) \quad (12)$$

$$J^*(\nu) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma(t)} = J_1(\nu) - iJ_2(\nu) \quad (13)$$

as componentes M_1 e J_1 representam o “*modulus*” armazenado e a “*compliance*” armazenada, e M_2 e J_2 são conhecidas como “*modulus*” de perda e a “*compliance*” de perda, respectivamente. Estas quantidades estão relacionadas com a energia armazenada e dissipada por ciclo de vibração^{78; 79}.

Na figura 2.23, é feita uma representação vetorial no plano complexo de σ e ε , onde se observa que:

$$\tan \varphi = \frac{J_2}{J_1} = \frac{M_2}{M_1} \quad (14)$$

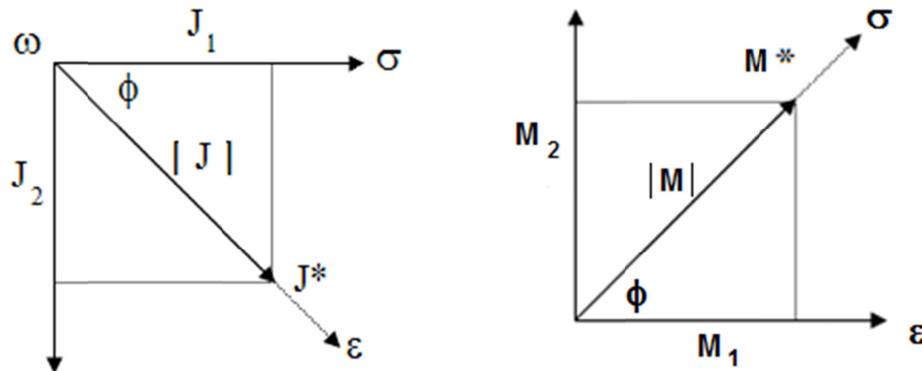


Figura 2.23. Relação de fase entre tensão, deformação e o “*modulus*” complexo e a “*compliance*” complexa⁷⁹.

Assim, a energia armazenada (W) e dissipada (ΔW) em função de suas respectivas “*compliances*” armazenada e de perda, podem ser representadas como⁷⁸:

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

$$W = \int_{\omega t=0}^{\omega t=\pi/2} \sigma d\varepsilon = \frac{1}{2} J_1 \sigma_0^2 \quad (16)$$

A partir destas definições obtém-se a fração da energia dissipada por ciclo como a razão entre estas energias⁷⁸:

$$\frac{\Delta W}{W} = 2\pi \frac{J_2}{J_1} = 2\pi \tan \varphi \quad (17)$$

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

$$\tan \varphi = Q^{-1} \quad (18)$$

No caso de oscilações livres, a dissipação de energia dada pela equação (15), 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 que⁸²:

$$\frac{\Delta W}{W} \approx \ln \left(1 + \frac{\Delta W}{W} \right) = \ln \left(\frac{W_t}{W_{t+T}} \right) \quad (19)$$

onde W_t e W_{t+T} são as energias de oscilação livre em dois momentos separados por um ciclo T . Das equações (15) e (16), tem-se que a energia de oscilação é proporcional ao quadrado da amplitude da tensão aplicada σ_0 , assim:

$$\frac{\Delta W}{W} = \ln \left(\frac{W_t}{W_{t+T}} \right) = 2 \ln \left(\frac{\sigma_t}{\sigma_{t+T}} \right) \quad (20)$$

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:

$$\gamma = \frac{1}{2} \frac{\Delta W}{W} = \pi Q^{-1} \quad (21)$$

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

2.4.4. Funções resposta para o sólido elástico padrão

Um método alternativo para descrever o comportamento de um sólido anelástico é realizado através de um modelo mecânico com elementos que caracterizem completamente o sistema.

Neste sentido o modelo mecânico que melhor descreve o comportamento anelástico de um sólido é uma combinação dos modelos de Voigt (mola e amortecedor em paralelo) e Maxwell (mola e amortecedor em serie).

Nas figuras 2.24 e apresentado o modelo mecânico e, o comportamento do sólido anelástico através da evolução da *compliance* em função do tempo^{78; 79}. Nestas figuras J_r e J_u representam a *compliance* relaxada e não relaxada respectivamente e δJ descreve a *compliance* de relaxação.

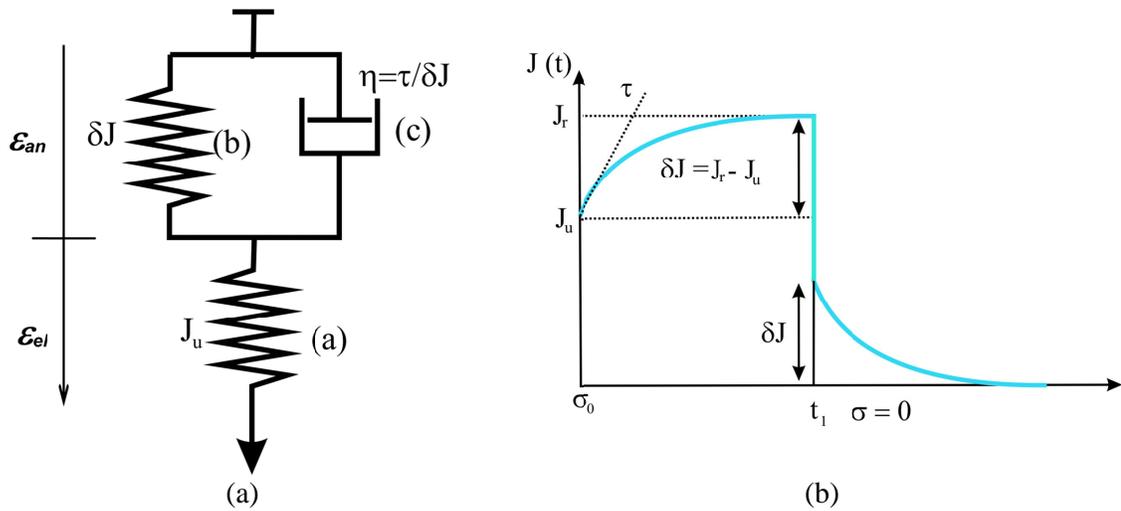


Figura 2.24. Comportamento do sólido anelástico (a) Modelo mecânico e (b) Evolução da *compliance* em função do tempo^{78; 79}.

No modelo mecânico, a mola como o valor constante de *compliance* $\delta J = J_r - J_u$ em paralelo com o amortecedor de viscosidade $\eta = \frac{\tau}{\delta J}$, são essenciais para a recuperação da deformação anelástica. É conhecido que neste tipo de modelos a combinação de dois elementos, 1 e 2, pode ser descrita como $\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2$ e $\sigma = \sigma_1 = \sigma_2$ para elementos em serie ou, $\epsilon = \epsilon_1 = \epsilon_2$ e $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$ para elementos em paralelo, assim para o modelo da figura 2.24a se tem que:

$$\sigma = \sigma_c + \sigma_b = \eta \dot{\epsilon}_{an} + \frac{\epsilon_{an}}{\delta J} \quad (22)$$

$$\sigma = \sigma_a = \frac{\epsilon_{el}}{J_u} \quad (23)$$

Igualando as equações acima e, substituindo η e δJ e sabendo que $\epsilon_{an} = \epsilon - \epsilon_{el}$, pode se obter que:

$$(J_r - J_u)\sigma = \tau(\dot{\epsilon} - \dot{\epsilon}_{el}) + (\epsilon - \epsilon_{el}) \quad (24)$$

Finalmente pode se obter a equação para um sólido anelástico como sendo:

$$J_r \sigma + \tau J_u \dot{\sigma} = \varepsilon + \tau \dot{\varepsilon} \quad (25)$$

A partir das definições da tensão e deformação alternada, equações (10) e (11) e, a equação para um sólido anelástico (25), podem ser obtidas as seguintes relações para as *compliances* relaxada e não relaxada em função das *compliances* complexas armazenada J_1 e de perda J_2 :

$$J_r = J_1 + \omega \tau J_2 \quad (26)$$

$$\omega \tau J_u = J_2 + \omega \tau J_1 \quad (27)$$

assim, resolvendo para J_1 e J_2 , tem-se:

$$J_1 = J_u + \frac{\delta J}{1 + (v\tau)^2} \quad (28)$$

$$J_2 = \delta J \left[\frac{v\tau}{1 + (v\tau)^2} \right] \quad (29)$$

aqui ω e τ representam a frequência de oscilação e o tempo de relaxação respectivamente.

As equações (28) e (29) são conhecidas como as equações de Debye e, foram desenvolvidas primeiro em 1929 pelo físico holandês Peter Debye para explicar fenômenos de relaxação dielétrica⁷⁹. A partir destas equações e da equação (17) pode se obter uma relação para o atrito interno (Q^{-1}), em função da frequência de oscilação (ν) e para o tempo de relaxação (τ):

$$Q^{-1} = \Delta \left[\frac{v\tau}{1 + (v\tau)^2} \right] \quad (30)$$

sendo $\Delta = \frac{\delta J}{J_u}$ a intensidade da relaxação. Desta relação pode se observar que o máximo valor para Q^{-1} é obtido para a condição de ressonância do sistema, ou seja, quando $v\tau$ é igual a 1⁷⁹.

Já que os processos de relaxação anelástica estão relacionados com o tempo necessário para obter o equilíbrio do sistema, pelo movimento local das entidades microscópicas os quais são considerados mecanismos termicamente ativados, estes processos seguem uma relação tipo Arrhenius⁷⁹:

$$\tau = \tau_0 e^{\left(\frac{H}{k_B T}\right)} \quad (25)$$

onde τ é o tempo de relaxação, H a energia de ativação do processo, k_B a constante de Boltzmann e, τ_0 a frequência de salto dos defeitos presentes.

Assim, finalmente pode se obter uma relação para o atrito interno em função da temperatura:

$$Q^{-1} = Q_{max}^{-1} \operatorname{sech} \left[\frac{E}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_p} \right) \right] \quad (25)$$

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

Na figura 2.25 se apresenta 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, altura do pico Q_{max}^{-1} que é proporcional à concentração de solutos presentes em solução sólida e, a largura do pico δ que é inversamente proporcional à energia de ativação do processo de relaxação⁷⁹.

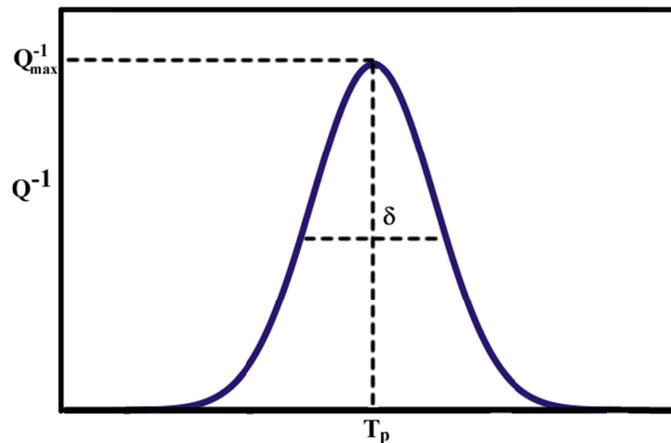


Figura 2.25. Características de um pico de atrito interno para um único processo de relaxação mecânica.

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 discordâncias, relaxação no contorno de grão, e transformações de fase, dentre outros.

2.4.5. Espectroscopia mecânica em ligas de titânio

Estudos sobre a caracterização de processos de relaxação anelástica através de medidas de atrito interno, frequência de oscilação e módulo de elasticidade em função da

temperatura no titânio e suas ligas vem sendo estudado experimental e teoricamente há algumas décadas, mostrando resultados controversos.

Medidas em baixas temperaturas (20 K até 300 K) em ligas binárias dos sistemas Ti-V, Ti-Mo, Ti-Ni, tem mostrado a presença de um pico de relaxação termicamente ativado na faixa de temperatura entre 140 K – 180 K sendo associado a transformação reversível $\beta \leftrightarrow \omega$ (atérmica) mas, o processo de relaxação foi bastante polemizado.

Inicialmente Nelson e colaboradores⁸³, a partir de seu trabalho com ligas Zr-Nb, propuseram um modelo baseado numa região de transição, ao invés de uma interface definida entre as partículas da fase ω e a matriz da fase β . Nesta região se tem celas unitárias de cada uma das fases envolvidas e, o número de celas de cada tipo pode ser reversivelmente alterada pela aplicação de uma tensão externa alternada, dando assim origem ao pico de relaxação.

Mas tarde, Doherty e Gibbons⁸⁴ observaram este pico em ligas com alto conteúdo de soluto, por tanto livres da fase ω , refutando o modelo proposto por Nelson. Assim, estes autores⁸⁴ associaram este processo a um processo relaxação inteiramente da fase β ocorrendo por a reorientação de um complexo de átomos aprisionados por vacâncias extrínsecas, sendo que este mesmo complexo age como núcleos para a formação da fase ω em ligas CCC que sofrem a transformação $\beta \rightarrow \omega$.

Sommer e colaboradores⁸⁵, baseados no modelo do fônon proposto por De Fontaine³⁶ para formação da fase ω , sugeriu que o deslocamento dos átomos por causa do fônon aplicado é o responsável do pico de relaxação, este novo modelo foi criado uma vez que, as energias envolvidas no modelo de Doherty e Gibbons dificilmente poderiam ser encontradas nos complexos atômicos propostos. Outras características do pico de relaxação encontrado no trabalho de Sommer foram, a dependência da intensidade do pico de relaxação com a concentração de soluto, sendo que a máxima intensidade do pico foi encontrada ao redor do limite superior composicional para a formação da fase ω atérmica e para composições além deste limite a intensidade do pico decresce consideravelmente.

Por outro lado, a intensidade do pico é afetada pelo envelhecimento do material a temperaturas ao redor da faixa de precipitação da fase ω isotérmica. Neste sentido Vigier e colaboradores⁸⁶, num estudo da liga β -III (Ti-11.5Mo-6Zr- 4.5Sn) na faixa de temperaturas entre 70 K e 550 K observaram um pico em baixa temperatura similar ao observado nos trabalhos prévios já mencionados relacionados com a formação da fase ω atérmica a partir da

fase β estabilizada. Além de outro pico em temperaturas ao redor de 513 K para uma frequência de 0.8 Hz o qual se desloca pra temperaturas maiores com o aumento da frequência, sendo parcialmente observado numa frequência de 612 Hz. Este pico foi associado a mecanismos de difusão que envolve migração atômica sendo que existe variação nas concentrações previo a transformação difusional $\beta \rightarrow \omega$ isotérmica. A precipitação da fase ω isotérmica foi dita para ocorrer a partir do marcado incremento do módulo de elasticidade⁸⁶.

Resultados de medidas em alta temperatura, na faixa entre 300 K e 973 K são encontrados em diferentes sistemas de ligas de titânio, destacando-se as ligas baseadas no sistema Ti-Nb-X (X=Al, Sn, Cr, Mn, Ta, O)⁸⁷⁻⁹³, bem como as ligas Ti-35Nb-7Zr-5Ta⁹⁴ em medidas entre 100K e 700 K e, a conhecida Ti-6Al-4V⁹⁵.

Em geral, as medidas de atrito interno nas ligas baseadas em Ti-Nb foram feitas pensando no desenvolvimento de materiais altamente amortecedores, para aplicações em estruturas mecânicas, diminuição de ruído e, projetando construções anti-terremoto^{89; 91}, usando átomos de oxigênio em solução solida intersticial.

Neste sentido, os espectros de relaxação observados por Yin e colaboradores⁹¹ na liga Ti-Nb-O, bem como no trabalho de Lu e colaboradores⁸⁹ nas ligas Ti-Nb-X-O (X=Al, Sn, Cr, Mn), foi observado um processo de relaxação termicamente ativado centrado ao redor de 500 K, mas que se estende desde 350 K ate 650 K, sendo que altura do pico apresenta uma dependência com a concentração de oxigênio e o elemento de liga. Além disto, o pico foi acompanhado por uma anomalia na frequência de oscilação que está relacionada com o módulo de elasticidade.

Este processo de relaxação gerado por defeitos pontuais em sólidos cristalinos sobre aplicação de uma tensão externa é conhecido como reorientação induzida por tensão e foi primeiro observado por Snoek em seus estudos em α -Fe contendo C e N como solutos intersticiais de aqui que seja conhecido como processo de relaxação tipo Snoek⁷⁸ (ver Apêndice A).

Assim, foi claro que o pico encontrado pelos autores é do tipo Snoek como resultado da reorientação de átomos de oxigênio induzida por tensão nas ligas estudadas. Mas, uma vez que pico apresentado foi muito largo para ser associado a um simples processo de relaxação de pares Ti-O, foi sugerido que as altas concentrações de soluto substitucional podem levar a

parâmetros de relaxação distribuídos, por tanto, a presença de interações de pares matriz-intersticial ou substitucional-intersticial como observado nas ligas Nb-Ti^{96;97}.

No trabalho de Almeida e colaboradores⁹⁴ na liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta, observaram um largo pico de relaxação assimétrico o qual foi resolvido em seis picos elementares de Debye correspondentes a reordenamento induzido por tensão de átomos de oxigênio em sítios octaedrais ao redor dos quatro elementos que compõem a liga (Ti-O, Nb-O, Zr-O, Ta-O), além de pares de oxigênios ao redor dos elementos em maior proporção (Ti-O-O e Nb-O-O).

O alargamento do pico Snoek é observado em ligas com alta concentração de intersticiais, bem como em ligas CCC com mais de um átomo de soluto substitucional. Assim, na literatura⁹⁸ tem sido proposto um tratamento mecânico estatístico para prever a fração de átomos intersticiais nas possíveis celas octaedrais formadas na liga ternária Ti-Nb-O. Sendo que, aquelas configurações onde a difusão reversível de átomos intersticiais é possível são consideradas para contribuir para o pico de relaxação, mas, evidência experimental da existência das celas específicas bem como a distribuição dos átomos intersticiais em cada cela é necessária para uma interpretação do processo de relaxação⁹⁹.

Além disto, outro fator a ser levado em conta em ligas à base de titânio são as temperaturas de transformação de fase as quais, como foi visto em seções anteriores, são sensíveis ao tipo de elemento estabilizador usado na liga, assim que, possíveis sobreposição de processos de relaxação podem ser observados uma vez que tanto o atrito interno como o módulo de elasticidade são sensíveis a mudanças estruturais e transformações de fase.

Neste sentido, como observado pelas equipes de Mantani⁹² e Zhou⁹³ em ligas de Ti-Nb, Matlakhova⁸⁷ em ligas Ti-Nb-Al, e Swarnakar⁹⁵ na liga Ti-6Al-4V, o acompanhamento do espectro de relaxação anelástico com técnicas experimentais complementares como difração de raios-X e microscopia podem ser efetivas para explicar os complexos processo de relaxação neste tipo de ligas que sofrem transições de fase acompanhadas de difusão atômica.

3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1. Obtenção das amostras

3.1.1. Liga Ti-35Nb-7Zr

As amostras da liga Ti-35Nb-7Zr (%p.) foram fornecidas pelo Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) da Escola de Engenharia de Lorena-Universidade de São Paulo (EEL-USP), através da Profa. Dra. Sandra Giacomini Schneider. Estas amostras foram obtidas a partir da fusão dos materiais comercialmente puros de Ti, Nb, Zr em forno a arco voltaico com atmosfera de argônio em cadinho de cobre refrigerado a água. A seguir, foi feito um tratamento térmico de homogeneização a 1170 K. Posteriormente, a amostra foi submetida a um tratamento de laminação a frio com 80% de deformação, seguido de um novo tratamento térmico de recristalização a 1273 K por 2 horas. Esta amostra foi denominada neste trabalho, como TNZ na condição como recebida.

Na figura 3.1 é apresentado o fluxograma mostrando tanto o processamento da liga, bem como, as técnicas experimentais usadas para caracterizar o material.

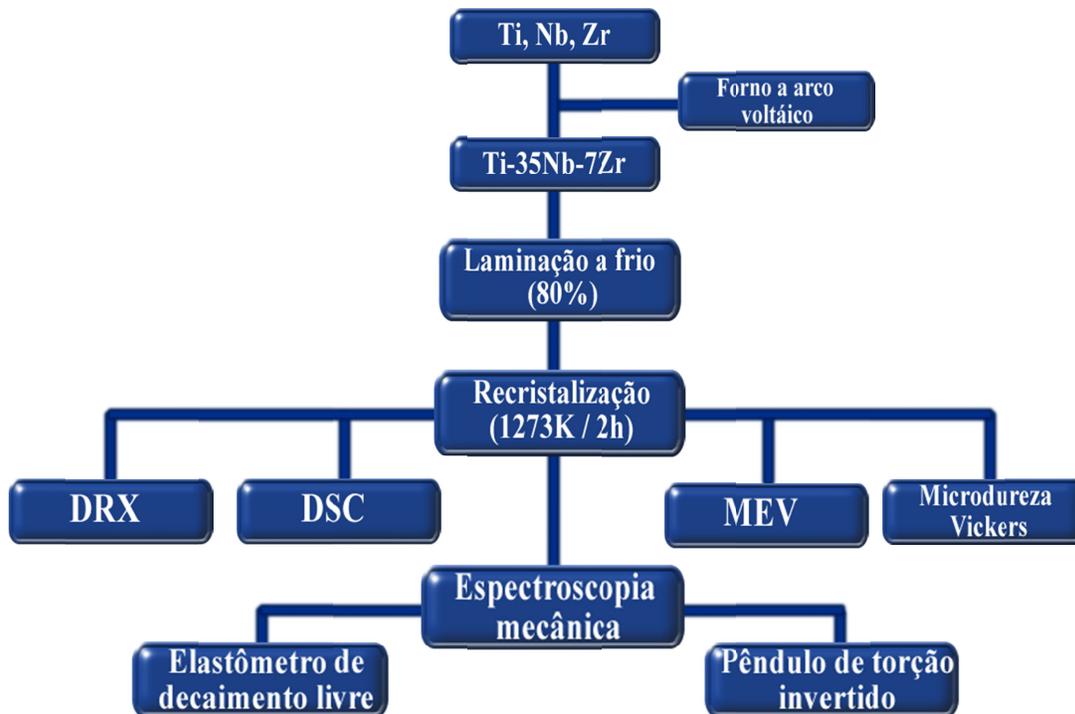


Figura 3.1. Fluxograma mostrando o processamento e as técnicas experimentais para a caracterização da liga Ti-35Nb-7Zr.

3.1.2. Sistema Ti-xNb-3Fe (x=10,15,20,25)%p.

As composições adotadas foram baseadas nos estudos de Lee e colaboradores⁷⁴ para o sistema Ti-25Nb-xFe. Assim, o objetivo do estudo deste sistema foi avaliar o efeito do teor de Nb e a condição de processamento por solidificação rápida sobre as fases e propriedades deste sistema.

As ligas foram obtidas por fusão dos elementos Ti (esponja: 99,5%), Nb (99,8%) e Fe (99,97%) em forno a arco voltaico Arc Melter, Hechingen D72329, pertencente ao Laboratório de Solidificação do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos, sob supervisão do Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso.

O forno é constituído por uma câmara cilíndrica de aço inoxidável, cuja atmosfera é controlada por meio de um sistema de vácuo e injeção de argônio ultra-puro. Durante a fusão foram utilizados *getters* de titânio, os quais por serem reativos com o oxigênio, podem ajudar a garantir uma atmosfera inerte com o intuito de melhorar as condições de fundição. Este forno é equipado com eletrodo não consumível de tungstênio e cadinho de cobre refrigerado a água entre os quais se forma o arco que possibilita a fusão dos lingotes.

As amostras (10 g) solidificadas rapidamente foram produzidas em um forno “*Discovery Plasma*” (EDG) pela técnica de sucção, com uma diferença de pressão entre o cadinho de cobre (câmara de fusão) e a câmara de injeção (inferior) que contém o molde de cobre com ranhuras para a sucção a vácuo (ver figura 3.2). Neste procedimento utilizou-se uma coquilha de cobre que contém cavidade em forma de chapa escalonada, cujo molde possui medidas de 20x50 mm² com espessuras de 2, 1 e 0,5 mm. As taxas de resfriamento neste forno são estimadas da ordem de 10¹ a 10³ K/s.

Na figura 3.2 é apresentado o fluxograma de processamento e as técnicas de caracterização usadas nas ligas deste sistema.

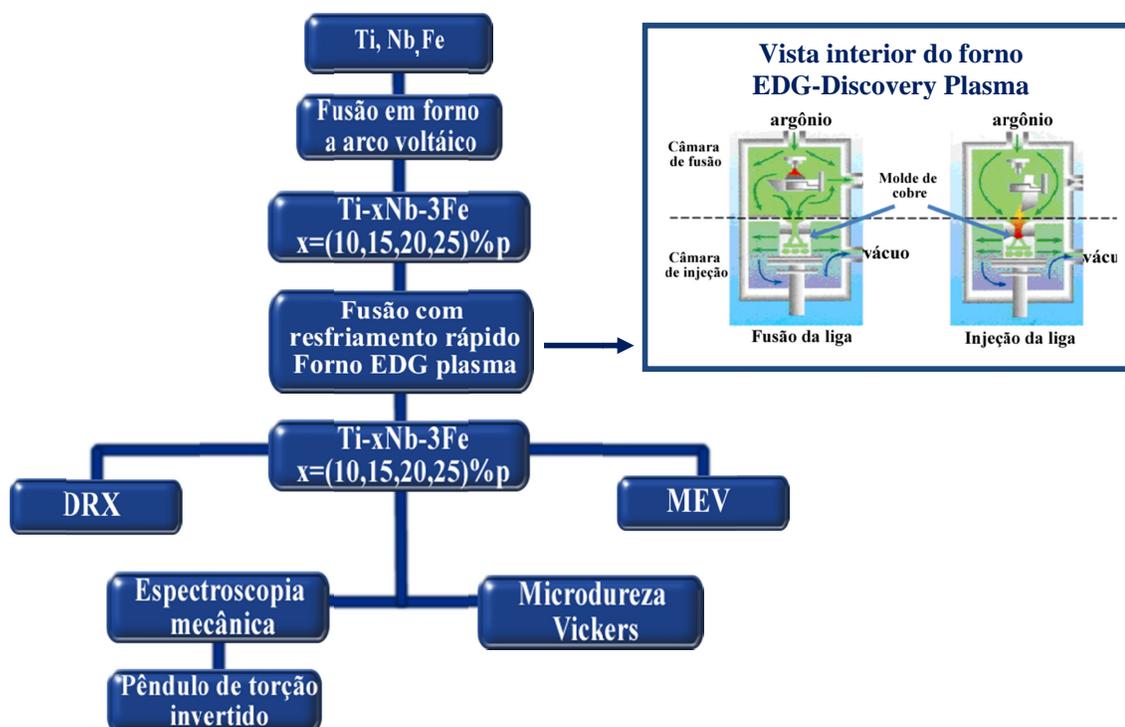


Figura 3.2. Fluxograma mostrando o processamento e as técnicas experimentais para a caracterização das ligas Ti-xNb-3Fe ($x=10,15,20,25$)%p.

3.1.3. Preparação das amostras

Com o auxílio de uma cortadeira de precisão (Buehler Isomet 2000 Precision) foram preparadas amostras com dimensões de aproximadamente $(20 \times 5 \times 0,5)$ mm³ e $(40 \times 1 \times 1)$ mm³, para serem caracterizadas através da técnica de espectroscopia mecânica no elastômetro de decaimento livre e no pêndulo de torção invertido tipo-Kê, respectivamente. Durante o corte foi levado em conta o uso do lubrificante, bem como, o controle da velocidade do disco cortador para evitar a formação de uma superfície indesejada nas amostras.

A partir das amostras solidificadas rapidamente do sistema Ti-xNb-3Fe ($x=10,15,20,25$) %p. não foi possível obter amostras para os ensaios no pêndulo de torção invertido, uma vez que, não se obteve o preenchimento completo do molde de cobre, portanto, as amostras não possuíam dimensões adequadas para serem utilizadas neste equipamento.

Para as amostras Ti-35Nb-Zr, as bordas laterais destas, foram lixadas para tirar as imperfeições do corte. A seguir, foi feito um ataque químico, com proporções 5:4:1 de água destilada, ácido nítrico e ácido fluorídrico, com o objetivo de fazer a decapagem das amostras eliminando possíveis impurezas e camadas de óxido formadas.

Nas amostras solidificadas rapidamente do sistema Ti-xNb-3Fe (x=10,15,20,25) %p. durante a sucção não foi possível o preenchimento total do molde escalonado, de modo que, a mínima espessura (0,5 mm) não foi obtida, assim, foi necessário fazer mais um corte e lixar as superfícies destas amostras até serem obtidas as dimensões adequadas para seu uso no elastômetro de decaimento livre. Estas amostras também foram submetidas a decapagem química.

3.2. Espectroscopia mecânica

Como foi mencionado na secção 2.4.4, 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 da deformação através de variáveis internas, como difusão ou movimentos microestruturais, na busca de um novo estado de equilíbrio, que dependem do tempo de relaxação.

Assim, os espectros de relaxação anelástica podem ser obtidos por duas vias: variando-se a frequência e mantendo fixa a temperatura do sistema ou mantendo-se fixa a frequência e variando a temperatura. Esta ultima opção é a mais simples de ser realizada experimentalmente. No Laboratório de Metalurgia Física e Espectroscopia Mecânica do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos conta com dois equipamentos os quais trabalham seguindo este critério e que fazem parte dos métodos utilizados para a caracterização das ligas Ti-35Nb-7Zr e Ti-xNb-3Fe (x=10,15,20,25)%p. Estes equipamentos são o Pêndulo de Torção invertido tipo Kê e o Elastômetro de Decaimento Livre.

3.2.1. Pêndulo de Torção

As medidas de relaxação anelástica realizadas neste trabalho utilizando o pêndulo de torção invertido tipo Kê foram feitas na faixa de frequências de oscilação entre 1 e 10 Hz, e intervalo de temperatura entre 300 K e 700 K com taxa de aquecimento e resfriamento de 1 K/min e a pressão melhor de 10^{-5} Torr. Na figura 3.3 é apresentado o esquema do equipamento.

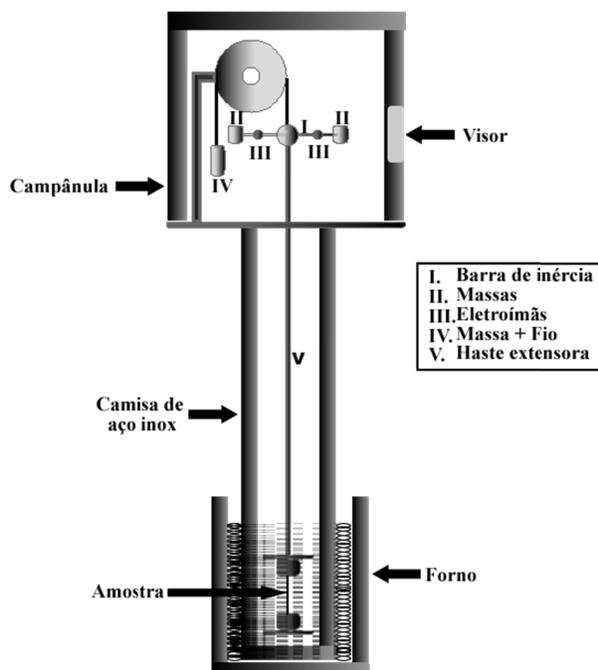


Figura 3.3. Esquema do equipamento Pêndulo de Torção invertido tipo Kê.

O pêndulo de torção invertido tipo Kê consiste de uma barra de inércia (I) que tem duas massas (II) ajustáveis posicionadas simetricamente em seus extremos, com a finalidade de variar a frequência de oscilação do sistema. Nesta barra se encontram dois eletroímãs (III) posicionados simetricamente em cada um de seus extremos, assim pela aplicação de uma corrente nestes, é gerada a torção inicial da amostra. Já que o pêndulo é invertido, se tem uma massa (IV) presa a um fio, o qual tem a função de contrabalançar a massa móvel do sistema para evitar fazer tensão na amostra. A torção aplicada no braço de inércia é transmitida à amostra por meio de uma haste extensora (V) do qual está presa à amostra e no outro extremo ela é fixada na base. O sistema todo é hermeticamente fechado com uma camisa de aço inoxidável e uma campânula com visor. Na parte inferior do sistema tem-se um forno exterior, que reveste parcialmente a camisa de aço inoxidável do pêndulo.

Com a finalidade de tornar mínima a contaminação da amostra, as medidas são feitas em vácuo, utilizando uma bomba difusora, que atinge uma pressão ao redor de 10^{-5} Torr, sendo que o pré-vácuo é feito através de uma bomba mecânica acoplada.

Como as medidas são feitas em função da temperatura, tem-se um termopar de cobre-constantan conectado na amostra e um sistema de referência com outro termopar numa garrafa térmica com água e gelo para, assim, 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 em um amperímetro. A taxa de aquecimento e de resfriamento nestas medidas é de ~ 1 K/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 (21).

Na figura 3.4 é apresentado um diagrama do sistema de aquisição de dados do pêndulo de torção.

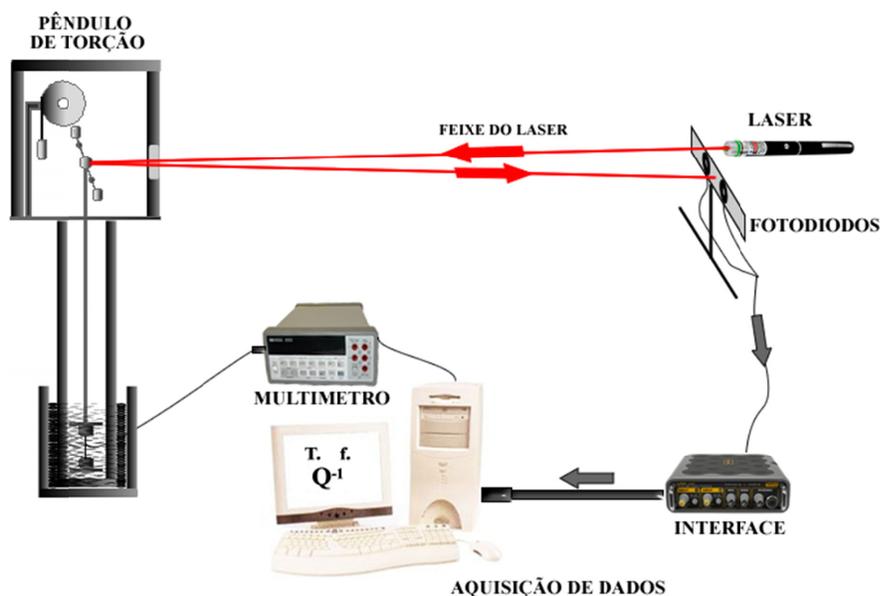


Figura 3.4. Diagrama de aquisição de dados no Pêndulo de Torção invertido tipo Kê.

Neste, pode se observar um espelho localizado no centro da barra de inércia do pêndulo, o qual 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.

Assim, como o movimento do pêndulo é do tipo harmônico amortecido, determina-se o tempo de trânsito do feixe do laser entre os dois fotodiodos e, portanto sua velocidade média que é aproximadamente igual á velocidade máxima e que está relacionada com a amplitude de oscilação através da frequência.

Desta forma, 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 (Q^{-1}). Este método é conhecido como o método das velocidades¹⁰⁰. Este

processamento é feito através de uma interface onde chegam os sinais elétricos dos fotodiodos e, por meio de um *software* de aquisição em um computador se realiza a interpretação das medidas e se determina o atrito interno (Q^{-1}) e a frequência de oscilação da amostra.

3.2.2. 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 (Vibrant Technology AE-102) operando em frequências de oscilação entre 20 Hz e 20 kHz e pressão da ordem de 10^{-5} Torr. Os ensaios neste equipamento consistiram em séries de medidas cíclicas, na qual a amostra foi resfriada através da imersão externa, em nitrogênio líquido, da câmara que contém a amostra, a partir da temperatura ambiente até aproximadamente 140 K; e aquecida a partir da temperatura ambiente até 770 K, com taxa de aquecimento e resfriamento de 1 K/min.

As medidas de atrito interno e frequência de oscilação são feitas usando a vibração flexural do primeiro modo de vibração na configuração “*clamp-free*”, isto é, a amostra é presa de um lado e livre do outro. Como mencionado anteriormente a amostra é em forma de placas com dimensões de 5x0,5x20 mm aproximadamente.

A medida de atrito interno e frequência de oscilação são obtidas do mesmo modo que no pêndulo de torção, pelo decaimento das oscilações livres, mas neste equipamento usa-se a técnica de frequência modulada e variação de capacitância a qual foi inicialmente desenvolvida por Vernon¹⁰¹, Pursey¹⁰² e Harlow¹⁰³. Na figura 3.5 é apresentado um diagrama esquemático da operação do elastômetro de decaimento livre.

Assim, uma das faces da amostra forma um capacitor de placas paralelas com um eletrodo o qual faz parte de um circuito de alta frequência e, tem a função de excitar a amostra eletrostaticamente e detectar a variação da capacitância. Esta capacitância é detectada através do sinal modulado em frequência, feita pela frequência de oscilação da amostra sobre o sinal de alta frequência e uma frequência gerada por um oscilador local, as quais passam por um misturador onde se obtém uma frequência intermediária que não é, mais que a diferença entre estes dois sinais. Finalmente, após o sinal ser filtrado e amplificado pode-se obter a frequência de oscilação da amostra, a amplitude de oscilação, o amortecimento e o atrito interno, em função da temperatura, tendo para isso um controle PID através de uma fonte de corrente DC Sorensen DC DCS150-7E.

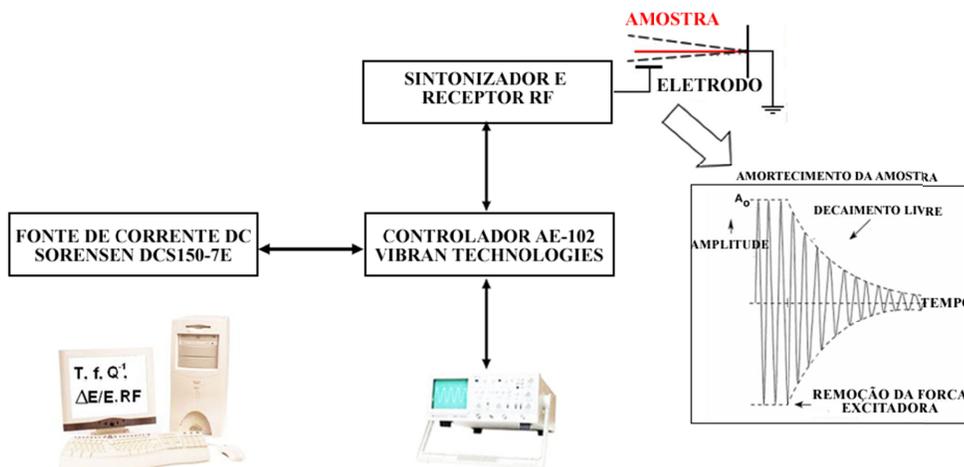


Figura 3.5. Diagrama do equipamento Elastômetro de decaimento livre.

A obtenção do módulo de elasticidade dinâmico neste equipamento é dado pela relação⁷⁸:

$$f_1 = 0,1615 \frac{h}{l^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (26)$$

onde h é a espessura, l o comprimento e ρ a densidade da amostra. Esta relação é válida para a frequência de oscilação do modo fundamental da amostra na configuração “*clamped free*” como o utilizado no elastômetro de decaimento livre. Assim, uma vez que se trata de uma medida indireta, o desvio associado ao módulo de elasticidade foi calculado considerando a propagação de incertezas das grandezas envolvidas na equação 26.

3.3. Técnicas de caracterização complementares

Além da caracterização anelástica, foram utilizadas outras técnicas como: Calorimetria diferencial (DSC) para determinar as possíveis transformações de fase, Difração de raios-X (DRX) com o objetivo de determinar a estrutura cristalina das fases presentes nas amostras, bem como seus parâmetros de rede; Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para estudar a microestrutura e fases presentes e, Microdureza Vickers (HV) a fim de avaliar o efeito do processamento e tratamentos térmicos sobre a resistência das amostras e, correlacionar este valor com os do módulo de elasticidade.

3.3.1. Calorimetria Diferencial

Esta técnica de análise térmica registra mudanças de entalpia, de calor exotérmico e endotérmico causadas por alterações químicas, estruturais ou por transformações de fase em uma substância em função da temperatura. Sendo que esta variação de entalpia é obtida através da diferença no fornecimento de energia calorífica entre a amostra em estudo e um material de referência, enquanto este conjunto é submetido a um aquecimento ou resfriamento devidamente controlado.

O equipamento usado foi um DSC 404 Netzsch, com taxa de aquecimento e resfriamento de 20 K/min. O uso desta técnica permitiu a obtenção de dados térmicos importantes, como as temperaturas de transição de fase nas ligas estudadas.

3.3.2. Difração de raios-X

Os raios-X são uma radiação eletromagnética de comprimento de onda curta, produzida pela brusca desaceleração de elétrons de elevada energia ou por transições eletrônicas de elétrons que se encontram nos orbitais internos dos átomos. O intervalo de comprimento de onda dos raios-X está entre 10^{-5} Å e 100 Å, mas na espectroscopia de raios-X se limita 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 incide 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. Esta porção não dispersa interage novamente com o cristal e tem-se de forma análoga uma fração dispersa e outra não, como pode ser visto na figura 3.6. O efeito acumulativo desta dispersão produzida pelos centros regularmente espaçados do cristal é a difração do feixe¹⁰⁴.

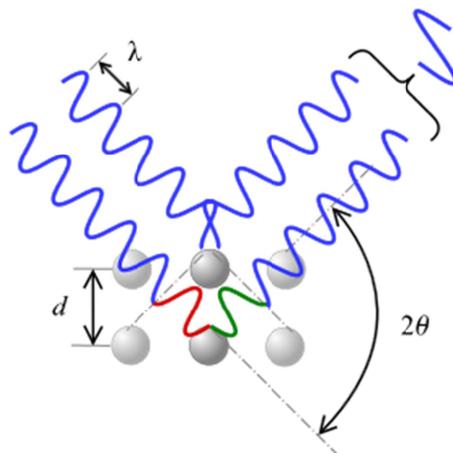


Figura 3.6. Difração de raios-X produzidos pelo cristal¹⁰⁴.

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 cumprir a seguinte relação:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (26)$$

que é conhecida como a Lei de Bragg, sendo que os outros ângulos terão interferência destrutiva. A lei de Bragg permite, que uma vez conhecido o comprimento de onda λ da radiação incidente e medindo o ângulo θ , calcular a distância interplanar d , para assim determinar as dimensões da cela unitária do cristal¹⁰⁵.

Neste trabalho foi utilizado o difratômetro de marca Siemens D5005, pertencente ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa- 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 90° com passo de 2°/min. Para a determinação das fases constituintes, bem como a indexação dos planos de difração, foram utilizadas fichas padrões do JCPDS (Joint Committee for Power Diffraction Standard) das fases α , β e ω do titânio, além de comparação com espectros da literatura. Também foram obtidos os parâmetros de rede das fases, por meio do método de mínimos quadrados, através de um *software* específico para esta tarefa¹⁰⁶, utilizando os ângulos de Bragg e os planos de reflexão indexados nos difratogramas.

3.3.3. Microscopia eletrônica de varredura

O princípio do funcionamento do microscópio eletrônico de varredura (MEV) é mostrado na figura 3.7, 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 catódicos¹⁰⁷.

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.

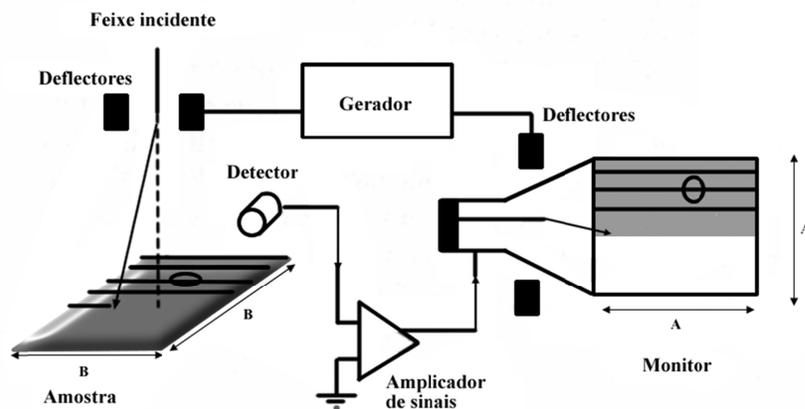


Figura 3.7. Diagrama esquemático de um microscópio eletrônico de varredura¹⁰⁷.

A caracterização microestrutural foi realizada no microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL, modelo JSM 5800 LV, pertencente ao Departamento de Física da UFSCar, em amostras preparadas metalograficamente por lixamento, polimento e atacadas quimicamente com reagente Kroll (6 ml de HNO_3 , 3 ml de HF e 91 ml de H_2O). Sendo obtidas imagens provenientes de elétrons secundários (modo SEI) para a observação da característica microestrutural da superfície e, os elétrons retro-espalhados (modo BEI) para avaliar qualitativamente a característica composicional através das imagens nas amostras como recebidas e após os ciclos térmicos sofridos durante as medidas de relaxação anelástica.

A análise composicional das amostras foi realizada no microscópio Philips XL-30 FEG, equipado com microanálise por dispersão de raios-X, com detector Oxford Link Tentafet X-ray, pertencente ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa-UFSCar, o qual capta a radiação dos raios-X gerados pela amostra, e através desta informação, é capaz de identificar e quantificar os elementos presentes na amostra.

3.3.4. Microdureza Vickers

A dureza refere-se à resistência do material a sofrer deformação plástica na sua superfície quando aplicada uma carga. No caso da microdureza Vickers usa-se um indentador piramidal com base quadrada e ângulo de 136° entre as faces opostas, sendo que por meio da força aplicada é deixada uma impressão do indentador na superfície da amostra, assim, a dureza Vickers é obtida a partir da medida das dimensões dessa impressão, usando a relação:

$$HV = \frac{1,8544 F}{D^2} \quad (27)$$

onde, D é a média dos comprimentos das diagonais da impressão realizada pelo indentador e F a carga aplicada sobre a amostra.

Os testes de microdureza foram realizados no Laboratório de Propriedades Mecânicas do DEMa-UFSCar, em um microdurômetro Stiefelmayer modelo KL2 com carga de 200 gf durante 15 s, sendo que o valor de microdureza Vickers foi obtido pela média aritmética de 6 identações na superfície de cada amostra.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados da caracterização dos sistemas em estudo, assim, serão apresentados em primeira instância os referentes à liga Ti-35Nb-7Zr e, a seguir, os do sistema Ti-xNb-3Fe (x=10,15,20,25)%p.

4.1. Liga Ti-35Nb-7Zr

4.1.1. Caracterização estrutural e análise térmica

Nas figuras 4.1 e 4.2 são apresentados os difratogramas de raios-X de uma série de amostras da liga Ti-35Nb-7Zr (TNZ) em sua condição como recebida, sendo que, estas amostras foram as utilizadas nos ensaios tanto no elastômetro de decaimento livre como no pêndulo de torção e formam parte do mesmo lote de amostras produzidas do qual foram cortadas.

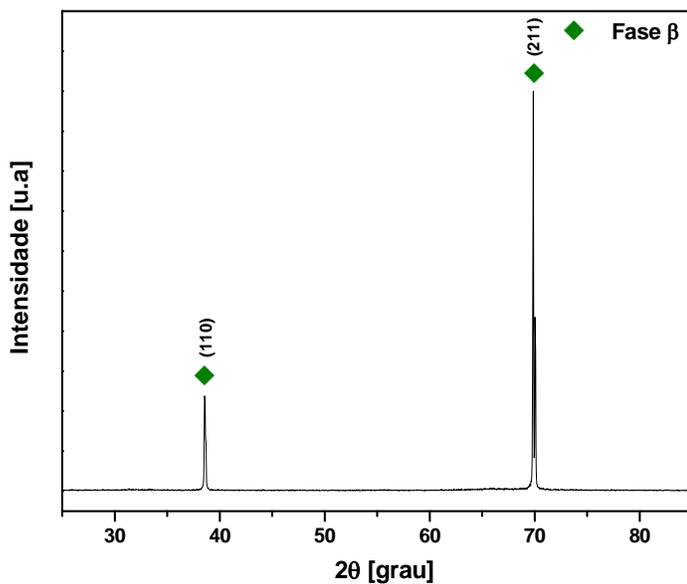


Figura 4.1. Difratograma de raios-X da amostra TNZ utilizada no elastômetro de decaimento livre na condição como recebida.

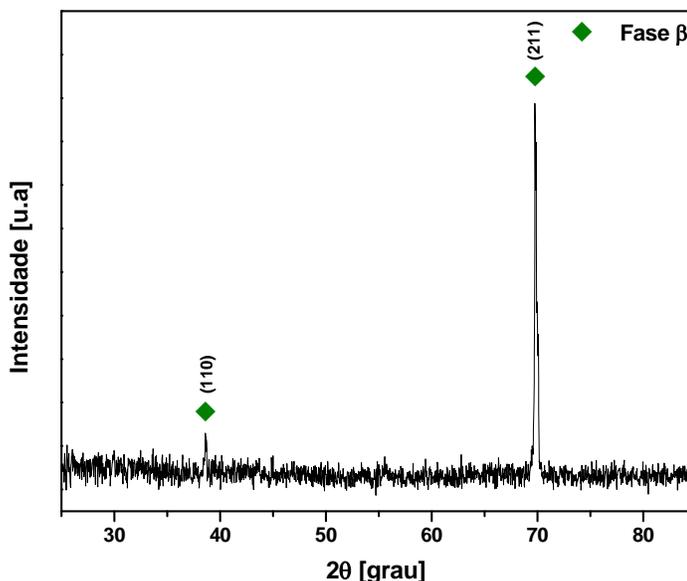


Figura 4.2. Difratoograma de raios-X da amostra TNZ utilizada no pêndulo de torção invertido tipo Kê na condição como recebida.

Nos difratogramas, pode ser observado que a fase β de estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) foi predominante. Estes resultados eram esperados, uma vez que, de acordo com a literatura para teores de Nb maiores a 30%p a fase β é quase completamente retida^{62; 63}, além disto, a adição de Zr no sistema Ti-Nb atua como elemento inibidor da fase ω ⁶⁰ e, baseado na razão (e/a), cujo valor é de 4.23 para esta liga, era esperado também uma estabilidade completa da fase β , uma vez que, a concentração do β -estabilizador deve ser de tal modo que o valor de e/a esteja em torno de 4,2^{10; 15}.

No entanto, a localização da liga Ti-35Nb-7Zr no diagrama de estabilidade $\overline{B}_o - \overline{M}_d$ teoricamente se encontra na região abaixo do contorno $\beta/\beta+\omega$ e, entre as linhas que delimitam as temperaturas de início e do final da transformação martensítica M_s e M_f em temperatura ambiente, como mostrado na figura 4.3. Quando comparada com a liga Ti-35Nb se observa que a liga estudada, Ti-35Nb-7Zr, apresenta maiores valores de \overline{B}_o e \overline{M}_d e como consequência um módulo de elasticidade menor é esperado. De acordo com a literatura⁶⁸, o módulo de elasticidade da liga Ti-35Nb resfriada em água é de 61,5 GPa e o valor obtido para liga estudada, Ti-35Nb-7Zr laminada e recristalizada a 1273 K por 2 horas foi de (54±4) GPa, sendo evidente então, um efeito positivo da adição de Zr e o processamento da liga com o intuito de diminuir o módulo de elasticidade.

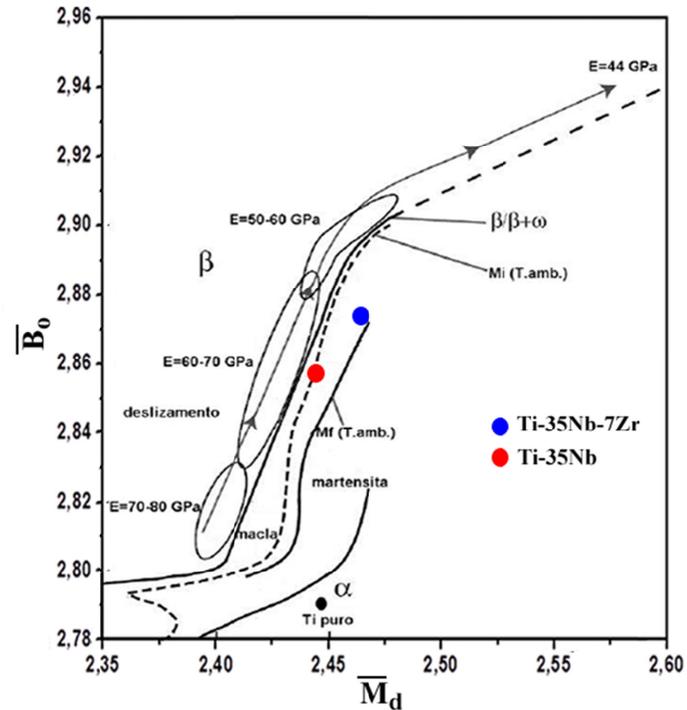


Figura 4.3. Diagrama de estabilidade $\overline{B}_0-\overline{M}_d$ mostrando a localização da liga Ti-35Nb-7Zr, figura adaptada de ⁵⁹.

Na figura 4.4 são apresentadas as microestruturas apresentadas pelas amostras, nas quais foram realizadas as medidas de raios-X.

A partir das micrografias da superfície das figuras 4.4 (a) e (b) das amostras TNZ na condição como recebida, é possível observar uma microestrutura formada por grãos equiaxiais da fase β . Sendo que na região entre os grãos das figuras (c) e (d) nenhuma variação composicional qualitativa foi apreciável por meio da micrografia obtida no modo de elétrons retro-espalhados (BEI).

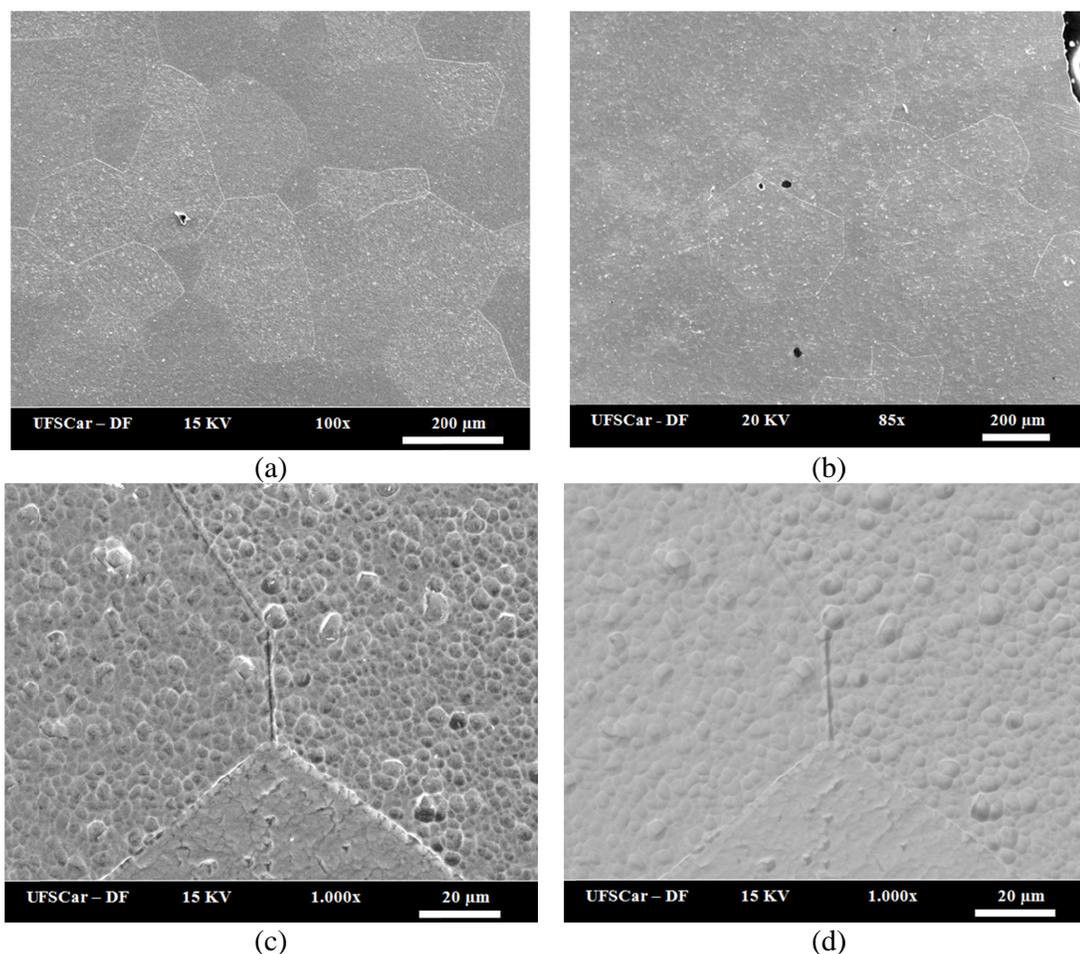
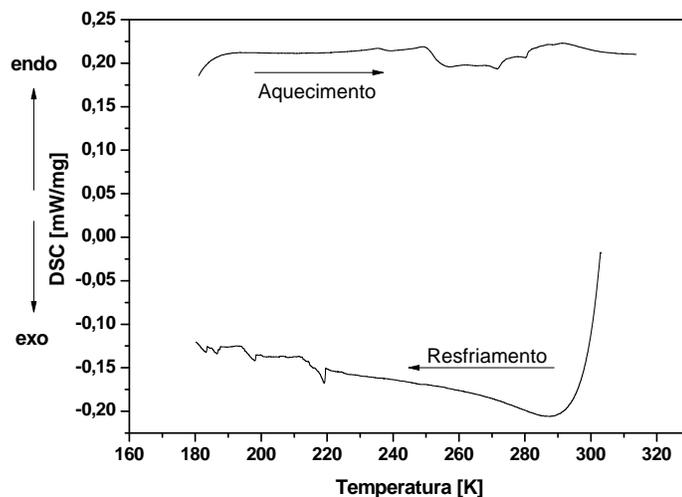


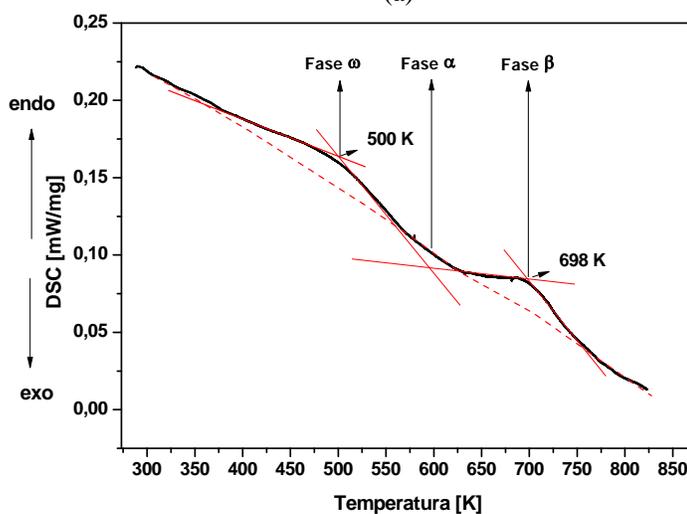
Figura 4.4. Micrografias da superfície das amostras TNZ na condição como recebida obtidas por MEV (a) Elastômetro de decaimento livre, (b) Pêndulo de torção (c) e (d) Aumento de uma região de contorno de grão nos modos SEI e BEI respectivamente.

Para estudar o comportamento frente a tratamentos térmicos, bem como identificar possíveis transformações de fase, foi realizado um estudo através de calorimetria diferencial (DSC) na liga TNZ, o termograma obtido é apresentado na figura 4.5.

Na figura 4.5a é possível observar algumas variações nas curvas de resfriamento e aquecimento, mas não é possível discernir alguma transformação de fase, mesmo que na literatura^{70; 73} tenham sido reportadas possíveis transformações de fase β para a martensita α' em ligas do sistema Ti-Nb-Zr contendo altos teores de elemento β -estabilizador. Já na figura 4.5b é observado um primeiro processo endotérmico ao redor 500 K que se estende numa ampla faixa de temperatura, seguido por um aparente vale exotérmico ao redor de 593 K e, para temperaturas mais altas há um segundo processo endotérmico em torno de 698 K.



(a)



(b)

Figura 4.5. Termogramas de DSC da liga TNZ na condição como recebida, (a) Região de baixa temperatura entre 300 K e 170 K e (b) Região de alta temperatura entre 300 K e 800 K.

Durante estudos no sistema binário Ti-Nb^{108; 109}, foi afirmado que enquanto a precipitação da fase β e ω ocorrem através de processos endotérmicos, a precipitação da fase α é ligada a um processo exotérmico. Assim, no trabalho de Mantani e Tajima¹⁰⁸, foi considerado para a liga Ti-35Nb que o pico ao redor de 765 K está relacionado com a temperatura β transus e os picos a temperaturas mais baixas são correlacionados com mudanças nas fases metaestáveis, como a decomposição da fase martensita, precipitação da fase ω ou precipitação da fase α .

Neste estudo, o primeiro pico endotérmico foi associado à precipitação da fase ω isotérmica seguida pela precipitação da fase α e, finalmente se atingindo a temperatura da transformação alotrópica β/α .

4.1.2. Caracterização anelástica

4.1.2.1. Medidas na faixa de temperaturas entre 300 K e 700 K

Através dos ensaios de caracterização anelástica foi determinado o módulo de elasticidade a temperatura ambiente, a partir da vibração flexural do primeiro modo de oscilação da amostra no elastômetro de decaimento livre segundo a equação (26), obtendo-se um valor de (54 ± 4) GPa.

Na figura 4.6 é apresentado o espectro de relaxação anelástica, atrito interno (Q^{-1}) e a variação relativa do módulo de elasticidade $\left(\frac{E_T - E_{T_{amb}}}{E_{T_{amb}}} = \frac{\Delta E}{E}\right)$, como função da temperatura, obtido através do elastômetro de decaimento livre durante um ciclo térmico (aquecimento-resfriamento) entre 300 K e 725 K.

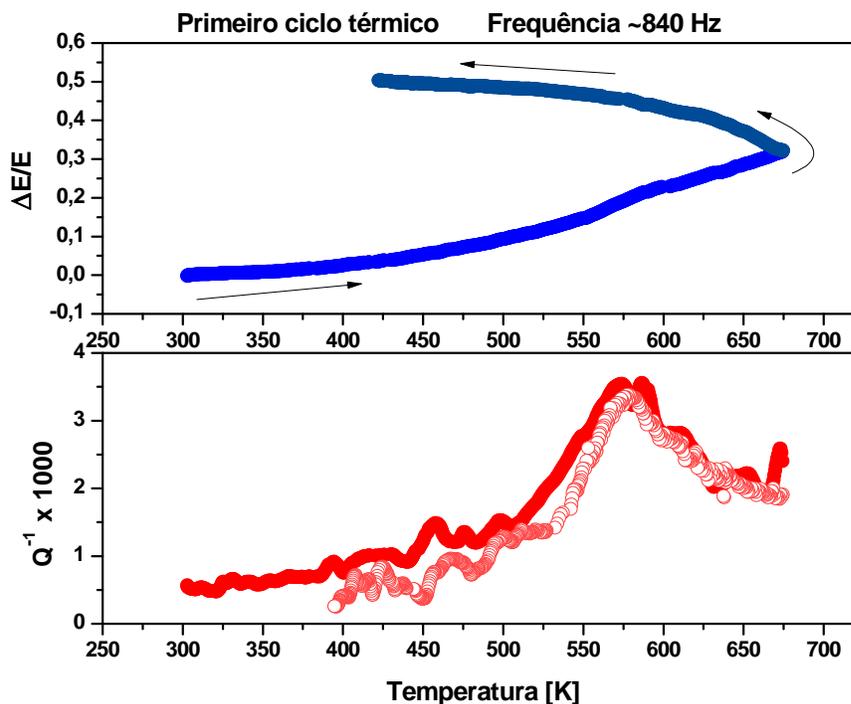


Figura 4.6. Espectro de relaxação anelástica como função da temperatura da amostra TNZ obtido no elastômetro de decaimento livre durante um ciclo térmico com frequência inicial de oscilação de ~ 840 Hz.

A partir da figura 4.6, é possível observar um processo de relaxação que atinge seu máximo ($3,5 \times 10^{-3}$) centrado em 575 K, o qual se estende de ~ 450 K até ~ 675 K. Este processo é acompanhado por um acréscimo constante no módulo de elasticidade, atingindo uma variação de $\sim 30\%$ em 675 K.

Posteriormente com o resfriamento, a curva de Q^{-1} é praticamente reproduzida, mas, a variação do módulo de elasticidade continua aumentando, atingindo um valor de 50% em 425 K. Vale notar que um resfriamento controlado de 1 K/min, só pode ser obtido no equipamento até 450 K, assim, as curvas de resfriamento são plotadas só até esta temperatura.

Devido a grande variação relativa do módulo de elasticidade se optou em fazer uma série de ciclos térmicos até sua estabilização. Na figura 4.7, são apresentados os espectros de relaxação obtidos a partir de sete ciclos térmicos consecutivos, os quais foram necessários para atingir uma apreciável estabilidade tanto no módulo de elasticidade quanto nos valores de atrito interno (Q^{-1}). Para uma melhor visualização do comportamento dos espectros anelásticos, são apresentadas apenas as curvas de atrito interno (Q^{-1}) e $(\frac{\Delta E}{E})$ dos ciclos 1, 2, 4, e 7.

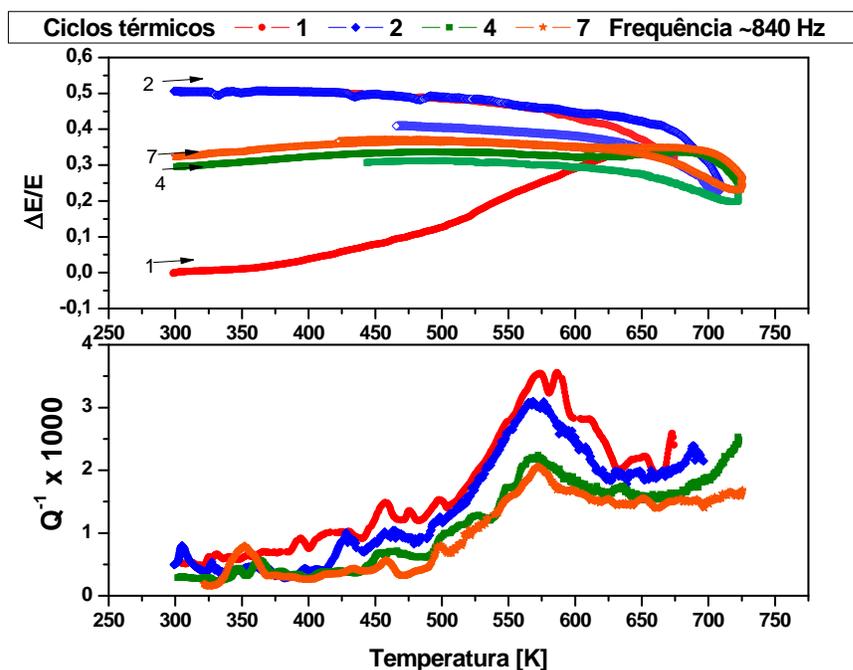


Figura 4.7. Espectros de relaxação anelástica da amostra TNZ correspondentes a sete ciclos térmicos (aquecimento/resfriamento) obtidos no elastômetro de decaimento livre.

Durante a série de ciclos térmicos da figura 4.7, é possível observar um contínuo decréscimo do pico de relaxação apresentado por volta de 575 K, sendo que a estabilização de sua intensidade em $2,0 \times 10^{-3}$ só é observada a partir do sexto ciclo térmico.

Em relação ao módulo de elasticidade, é possível observar que este apresenta uma variação um pouco mais complexa se comparado com a variação da curva de atrito interno. Sendo que, o incremento da primeira para a segunda medida foi de 50%, nos seguintes ciclos

ocorreu um decréscimo de 30%, como observado no início do quarto ciclo térmico. Para os subsequentes ciclos, um leve aumento é observado, chegando a ser quase estabilizado no sétimo ciclo térmico, com uma variação final de ~32% com relação ao valor inicial.

Dado o comportamento do módulo de elasticidade, o qual apresenta um aumento notável durante o primeiro ciclo térmico, e quando comparadas as temperaturas de extensão do pico de relaxação (~450 K até ~675 K) com as temperaturas onde se apresentam as transformações de fase (precipitação da fase ω e a β -transus), segundo o termograma de DSC da figura 4.5b, então poderia ser afirmado que, o processo de relaxação está relacionado com estas transformações de fase.

No entanto, alguns autores^{89, 91, 94} observaram um pico de relaxação em ligas do sistema Ti-Nb bem como na liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta em temperaturas próximas às do pico observado neste trabalho. Os autores atribuíram este pico a processos de reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio ao redor dos elementos que compõem a liga, ou seja, interações $M-i$ (átomos da matriz-intersticial) e $s-i$ (átomos de soluto substitucional-intersticial). Assim, foram realizadas medidas em baixa frequência, entre 1 Hz e 10 Hz, através do pêndulo de torção invertido tipo Kê.

Nas figuras 4.8 e 4.9 são apresentados os espectros de relaxação anelástica, atrito interno (Q^{-1}) e variação relativa da frequência de oscilação ao quadrado $\left[\frac{f_T - f_{T_{amb}}}{f_{T_{amb}}}\right]^2 = \left[\frac{\Delta f}{f}\right]^2$ como função da temperatura, obtido através do pêndulo de torção invertido tipo Kê durante uma serie de ciclos térmicos (aquecimento-resfriamento) entre 300 K e 700 K em duas amostras de TNZ-1 e TNZ-2 com frequências de oscilação inicial de 1,95Hz e 6,35 Hz, respectivamente. A representação $\left[\frac{\Delta f}{f}\right]^2$ foi feita com base na variação relativa do módulo de cisalhamento (G), uma vez que de forma similar ao módulo de elasticidade (E), existe uma proporcionalidade entre a frequência de oscilação (f) e o módulo de cisalhamento (G) dada por ($f^2 \propto G$).

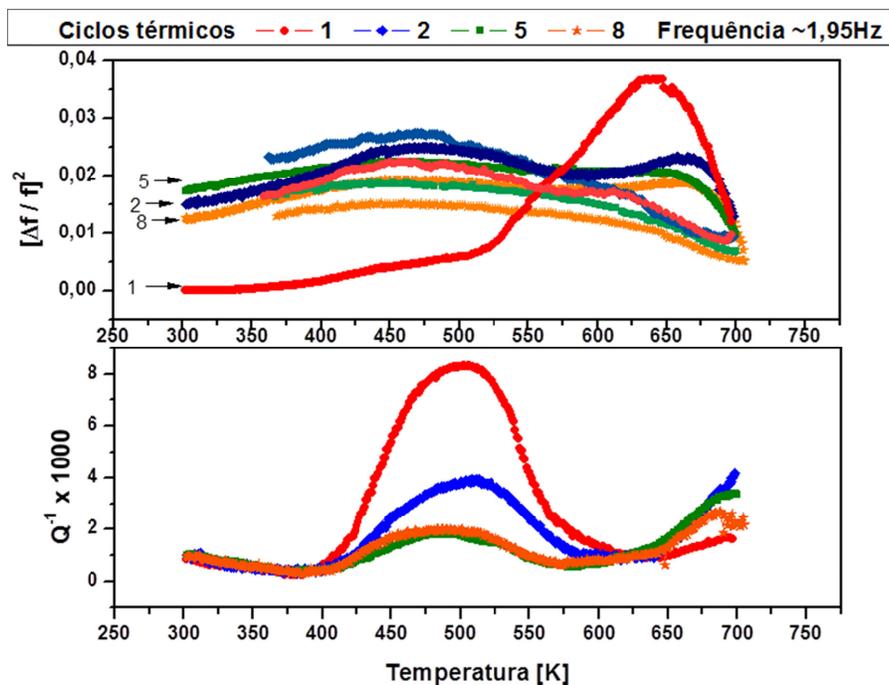


Figura 4.8. Espectros de relaxação anelástica da amostra TNZ-1 correspondentes aos oito ciclos térmicos (aquecimento/resfriamento) obtidos no pêndulo de torção invertido tipo Kê com frequência de oscilação de $\sim 1,95$ Hz.

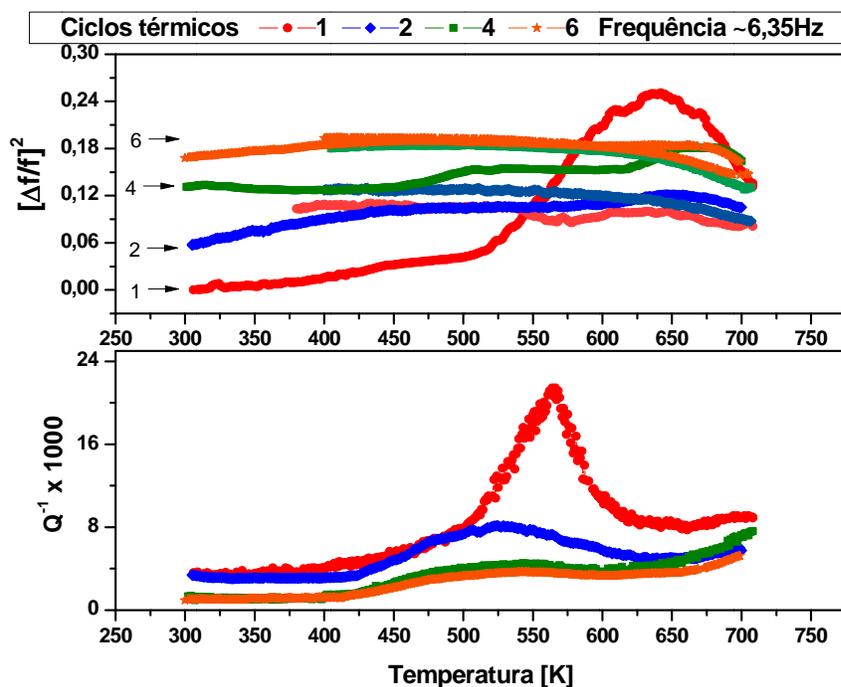


Figura 4.9. Espectros de relaxação anelástica da amostra TNZ-2 correspondentes aos seis ciclos térmicos (aquecimento/resfriamento) obtidos no pêndulo de torção invertido tipo Kê com frequência de oscilação de $\sim 6,35$ Hz.

Durante o primeiro ciclo térmico, nas três medidas realizadas (uma no elastômetro de decaimento livre e duas no pêndulo de torção), é observado um aumento notável nos módulos

(E e G). Na tabela 6, são apresentados os valores da temperatura de máxima variação dos módulos de cisalhamento durante o primeiro ciclo térmico nas medidas realizadas no pêndulo de torção invertido.

Tabela 6. Variação máxima do módulo de cisalhamento, G , nas amostras testadas no pêndulo de torção invertido.

Amostra (Frequência)	Temperatura [K]	Variação máxima do módulo G
TNZ-1 (1,95 Hz)	642	3,7%
TNZ-2 (6,35 Hz)	640	25,5%

Nestas duas medidas, as temperaturas onde ocorre a máxima variação do módulo de cisalhamento encontram-se próximas e independem da frequência de oscilação no modo torsional. Este comportamento pode estar relacionado com o máximo endurecimento provocado pela precipitação e/ou crescimento da fase ω isotérmica na liga Ti-35Nb-7Zr. Pode ser notado que o início do endurecimento se encontra por volta de 500 K, temperatura na qual o termograma de DSC da figura 4.5b apresentou o primeiro processo endotérmico, o que sugere que pode se tratar do mesmo mecanismo.

Em relação a maior variação do módulo de cisalhamento (25,5%) para a amostra TNZ-2 com frequência de oscilação 6,35 Hz, ainda não é muito claro sua origem, mas pode ser observado que este efeito produz tanto um deslocamento na temperatura máxima do pico de relaxação quanto uma diminuição na largura deste, se comparadas às medidas feitas em 1,95 Hz e 6,35 Hz. Tal fato, na medida realizada em 6,35 Hz, pode ser um indicativo que a contribuição da precipitação da fase ω é a principal componente ao pico de relaxação durante o primeiro ciclo térmico, já que, a partir dos subsequentes ciclos, a intensidade do pico diminui e seu máximo se desloca para temperaturas mais baixas, por volta de 530 K.

Se comparados os picos de relaxação do segundo ciclo térmico nas amostras TNZ-1 e TNZ-2 medidas em 1,95 Hz e 6,35 Hz respectivamente, pode ser observado que, a temperatura onde ocorre a intensidade máxima destes, se encontra deslocada, sendo estas temperaturas de 513 K para TNZ-1 e 530 K para TNZ-2.

Assim, é possível tratar este mecanismo como um processo termicamente ativado, que apresenta variações tanto na intensidade quanto na largura do pico a cada ciclo térmico

realizado. Uma vez que a intensidade do pico de relaxação tenha se estabilizado, foi feita uma variação na frequência de oscilação, tanto na amostra TNZ-1 como na amostra TNZ-2. Nas figuras 4.10 e 4.11 são apresentados estes espectros após ser extraído o *background*, sendo este estimado por interpolação através de uma função exponencial crescente.

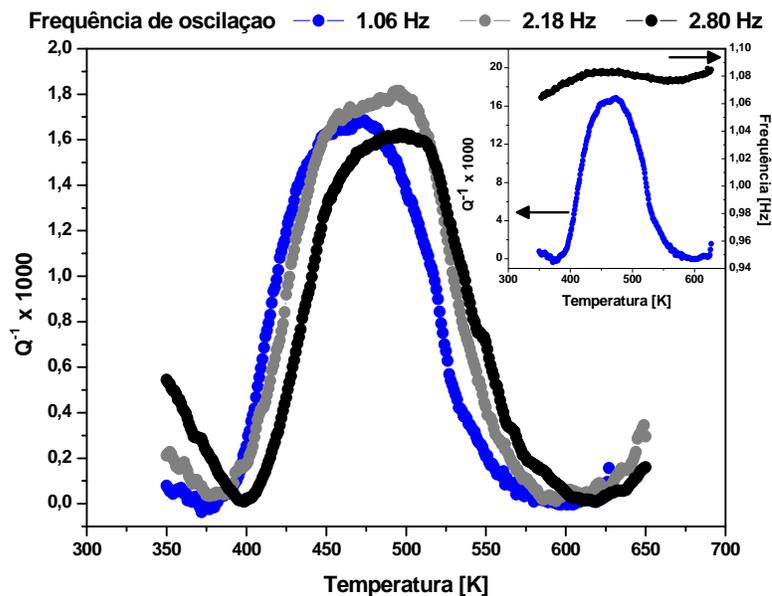


Figura 4.10. Espectro de relaxação anelástica da amostra TNZ-1 medido sobre aquecimento em diferentes frequências de oscilação.

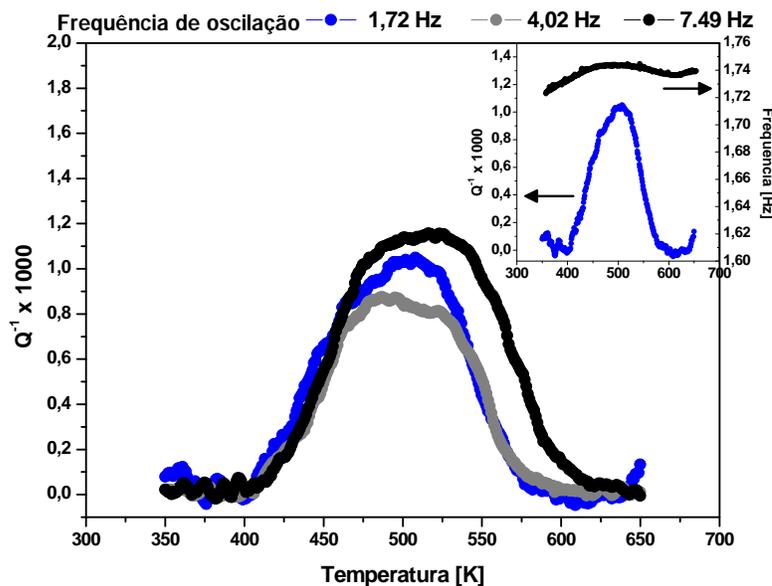


Figura 4.11. Espectro de relaxação anelástica da amostra TNZ-2 medido sobre aquecimento em diferentes frequências de oscilação.

A partir da figura 4.10 pode ser observado que o processo de relaxação apresenta um comportamento termicamente ativado, uma vez que o pico de relaxação se desloca levemente

para temperaturas maiores com o incremento da frequência de oscilação. Além disto, é apreciável nas figuras inseridas, uma anomalia na frequência de oscilação ao redor da intensidade máxima do pico de relaxação, sendo que, este comportamento é característico de um tipo de relaxação do tipo Snoek, segundo a teoria do sólido anelástico padrão⁷⁸.

Vale a pena notar que, na amostra TNZ-2 da figura 4.11, a dependência do pico com a variação da frequência não é muito clara, uma vez que, sua intensidade não foi completamente estabilizada, e isto pode indicar que componentes de transformação de fase ainda estão presentes no processo. No entanto, também foi observada a anomalia na frequência em torno da intensidade máxima do pico, o que sugere a presença de componentes de relaxação do tipo Snoek. Desta forma, este pico apresenta a contribuição dos dois processos descritos.

Como a fase β da liga Ti-35Nb-7Zr apresenta uma estrutura CCC, a migração de átomos intersticiais nas posições octaédricas pode dar origem a um processo de relaxação anelástica, tal como, reorientação induzida por tensão de átomos intersticiais nas posições octaédricas da rede CCC. Devido ao pico de relaxação não ser simétrico, este evidencia a presença de mais de um processo de relaxação, uma vez que, como reportado na literatura¹¹⁰, a alta concentração de soluto substitucional pode perturbar os potenciais periódicos dos sítios intersticiais originando um parâmetro de relaxação distribuído.

Nos espectros de relaxação anelástica da figura 4.10 (amostra TNZ-1) foi realizada uma tentativa de ajuste matemático para a decomposição do pico de relaxação em picos elementares de Debye. O resultado deste procedimento é apresentado na figura 4.12 e, os parâmetros característicos da relaxação anelástica como, frequência de oscilação (f), temperatura do pico (T_p), a energia de ativação (H) determinada pela largura à meia altura do pico de relaxação e o processo de relaxação associado, estão resumidos na tabela 7.

Os picos de relaxação foram associados à reorientação induzida por tensão dos átomos intersticiais de oxigênio com os átomos da matriz (Ti) e o átomo substitucional (Nb) na estrutura CCC da fase β ^{97; 111}, já que, o substitucional Zr atua aprisionando os átomos de oxigênio, como reportado na literatura^{112; 113}.

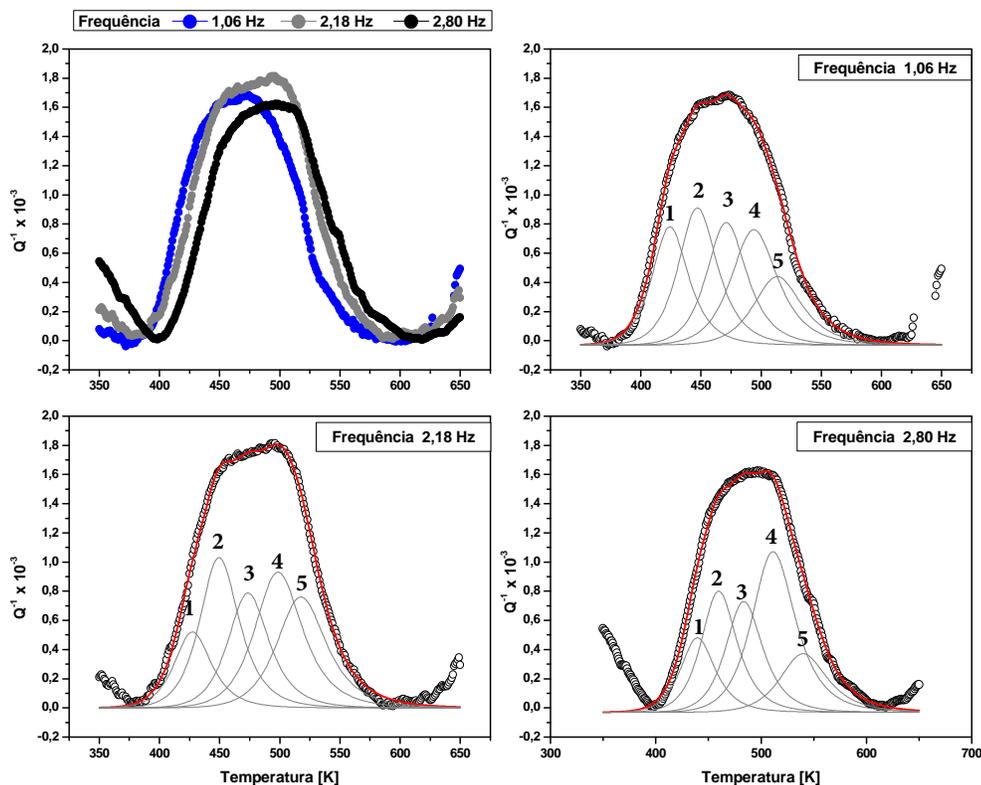


Figura 4.12. Espectros de relaxação anelástica apresentando a decomposição em picos elementares de Debye para cada uma das frequências medidas na amostra TNZ-1.

Tabela 7. Parâmetros dos processos de relaxação obtidos para cada um dos picos elementares de Debye.

Pico de Debye	T_p [K]			H [eV]	Processo de relaxação
	~1Hz	~2Hz	~3Hz		
1	424	427	440	1.15	Nb – O
2	447	450	460	1.20	Nb – O – O
3	471	474	484	1.28	Nb – O – O – O
4	494	499	512	1.22	Ti – O
5	514	518	540	1.27	Ti – O – O

Observando a variação do módulo de elasticidade da amostra TNZ testada no elastômetro de decaimento livre (figura 4.7) através de cada ciclo térmico, é apreciável que durante o primeiro ciclo se obtenha o maior endurecimento do material, comportamento que foi associado à precipitação da fase ω . Nos subsequentes ciclos térmicos, o módulo de

elasticidade tende a se estabilizar em valores intermediários, entre o máximo endurecimento e o valor inicial. Neste sentido, é conhecido que em ligas do sistema Ti-Nb o envelhecimento entre 630 K e 698 K leva inicialmente a formação de uma estrutura de fases $\beta+\omega$ e, com tempos mais prolongados de envelhecimento pode se transformar para $\beta+\alpha$ ⁶⁵, sendo que a fase α apresenta um valor de módulo menor se comparado com a fase ω e maior se comparado com a fase β .

Assim, nos espectros de relaxação este comportamento está associado com a tendência à estabilização do módulo de elasticidade e, o decremento do pico de relaxação pode ser também vinculado à estabilização da fase β , uma vez que, a cada ciclo térmico existe uma sequência de transformações de fase $\beta \rightarrow \beta+\omega \rightarrow \beta+\omega+\alpha$. Da literatura⁶⁷, é conhecido que após a fase ω ser precipitada, a fase α é produzida, sendo esta última nucleada nas interfaces ω/β e cujo crescimento se dá em detrimento das partículas da fase ω , com isso, parte da fase β é transformada levando a um decréscimo na intensidade do pico.

Este processo foi verificado através de uma nova medida de raios-X após as medidas de relaxação anelástica no elastômetro de decaimento livre. Na figura 4.13, pode ser observado que a sequência de transformações $\beta \rightarrow \beta+\omega \rightarrow \beta+\omega+\alpha$ está se desenvolvendo nesta amostra, já que são observados picos de difração característicos das fases α , β e ω .

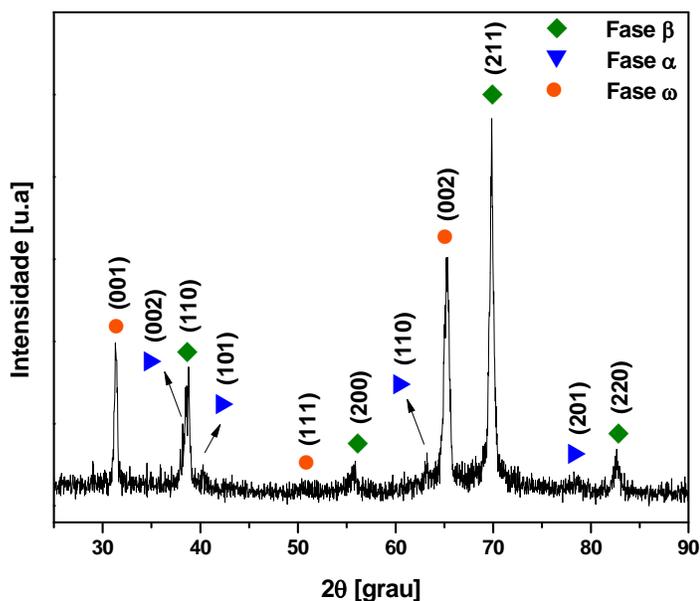


Figura 4.13. Difratoograma de raios-X da amostra TNZ após medidas de relaxação anelástica obtidas no elastômetro de decaimento livre.

No pêndulo de torção invertido, o comportamento do módulo ainda tende a aumentar a cada ciclo térmico, o que quer dizer que ainda prevalece a transformação de fase $\beta \rightarrow \omega$, isto pode ser observado nos difratogramas de raios-X da figura 4.14.

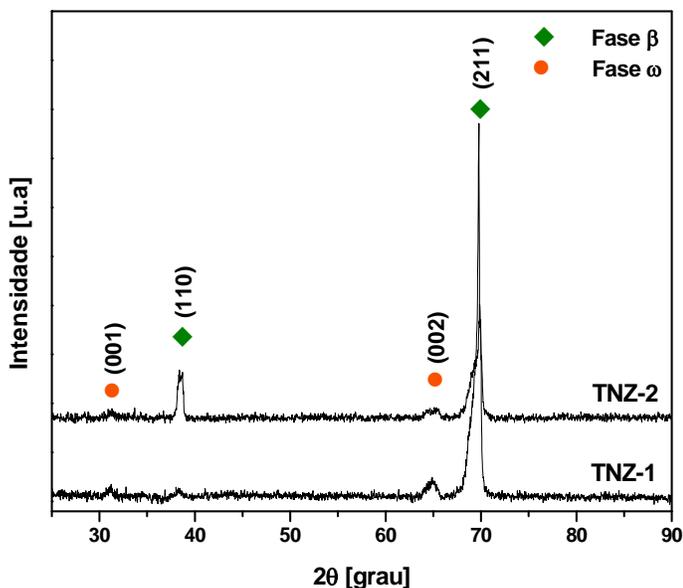


Figura 4.14. Difratogramas de raios-X das amostras TNZ-1 e TNZ-2 após medidas de relaxação anelástica obtidas no pêndulo de torção invertido.

Na figura 4.14, é possível observar que nas amostras testadas no pêndulo de torção o tratamento cíclico não foi o suficiente para uma precipitação evidente da fase α . O alargamento do pico de difração da fase β em 70° correspondente ao plano (211) e o surgimento do pico em 38° sugerem que a fase α pode estar presente, já que esta fase apresenta picos de difração perto destes ângulos, assim, a sequência de transformações de fase $\beta \rightarrow \beta + \omega \rightarrow \beta + \omega + \alpha$ ainda prevalece.

As variações nos parâmetros de rede são detectadas pela precipitação destas fases, bem como, mudanças no módulo de elasticidade e na microdureza quando se faz a comparação dos valores da amostra como recebida com a amostra após os ciclos térmicos, na tabela 8 são resumidos estes resultados para a amostra TNZ testada no elastômetro. Foi escolhida esta amostra por ser possível determinar o valor do módulo de elasticidade a temperatura ambiente, além de que, os picos de difração de raios-X estão melhor definidos, o que facilita a determinação dos parâmetros de rede através dos planos indexados.

Tabela 8. Variações nos parâmetros de rede, módulo de elasticidade e microdureza após os ciclos térmicos no elastômetro de decaimento livre.

Parâmetros de rede [Å]	TNZ (como recebida)	TNZ (após ciclos térmicos)	
	a	a	c
Fase β	$3,2978 \pm 0,0005$	$3,301 \pm 0,002$	
Fase α		$2,927 \pm 0,007$	$4,674 \pm 0,004$
Fase ω		$4,668 \pm 0,002$	$2,859 \pm 0,001$
Módulo de Elasticidade [GPa]	54 ± 4	74 ± 5	
Microdureza [Hv]	188 ± 2	249 ± 4	
Densidade [g/cm^3]	$5,550 \pm 0,002$	$5,683 \pm 0,002$	

Na figura 4.15 são apresentadas as micrografias obtidas por MEV nas amostras testadas tanto no elastômetro como no pêndulo de torção invertido.

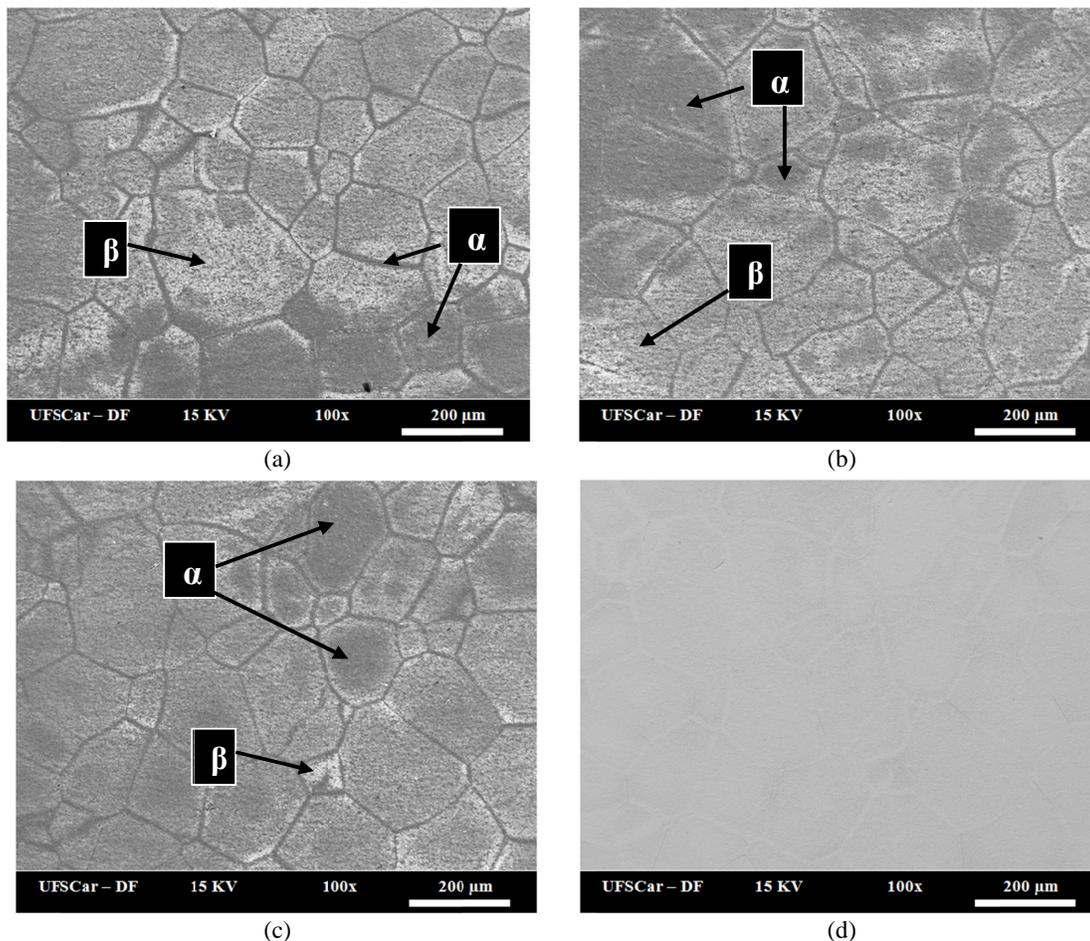


Figura 4.15. Micrografias obtidas por MEV da superfície das amostras (a) TNZ-1 e (b) TNZ-2 testadas no pêndulo de torção invertido e (c) e (d) TNZ testada no elastômetro de decaimento livre nos modos SEI e BEI respectivamente.

Nas micrografias pode ser observada uma microestrutura formada por uma matriz da fase β com uma possível precipitação da fase α nos contornos de grão e no interior destes, similar ao observado por Mantani e colaboradores ⁹² após envelhecimento a 723 K em ligas do sistema Ti-Nb. Este fato está de acordo com os difratogramas de raios-X onde se apresentam as fases α , β e ω . A micrografia no modo BEI (figura 4.15d) não revelou nenhuma mudança composicional qualitativa entre a matriz β e a fase precipitada nos contornos e no interior do grão.

Para determinar quantitativamente esta possível mudança composicional, micrografias de MEV com análises de energia dispersiva de raios-X (EDS) foi realizado numa amostra na condição como recebida e na amostra após os ciclos térmicos no elastômetro de decaimento livre. Estes resultados são mostrados nas figuras 4.16 e 4.17, respectivamente.

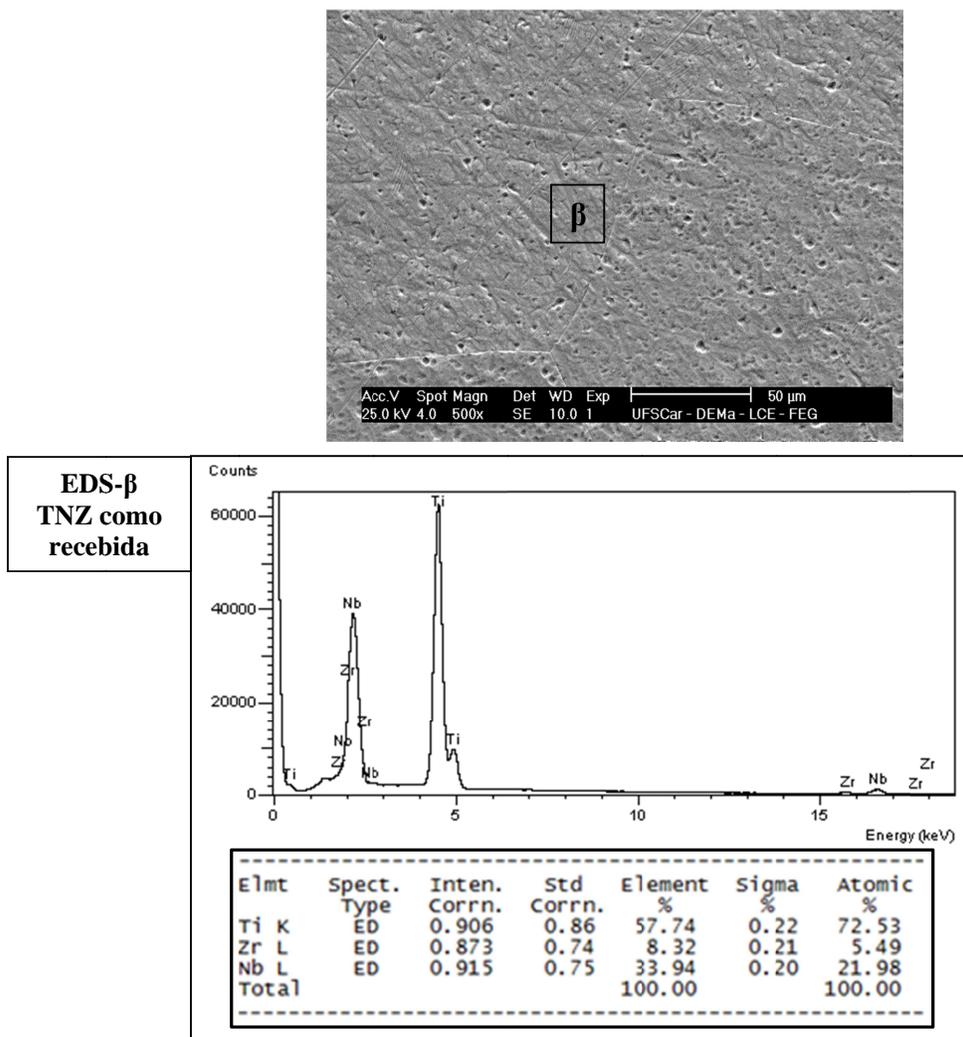
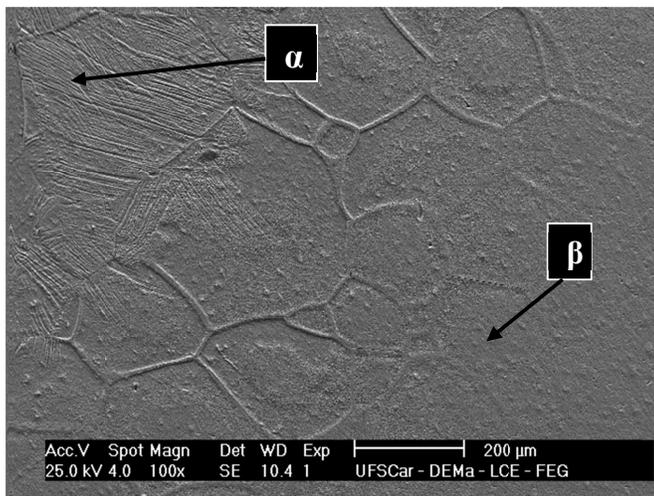
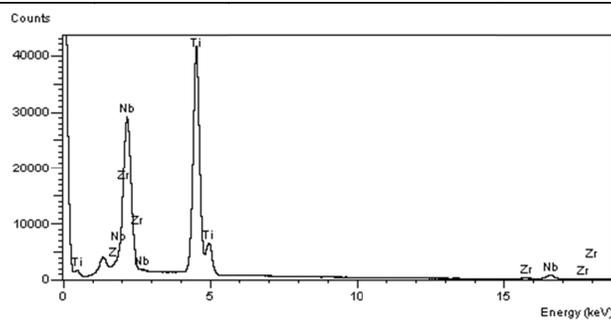


Figura 4.16. MEV/EDS da amostra de TNZ na condição como recebida.

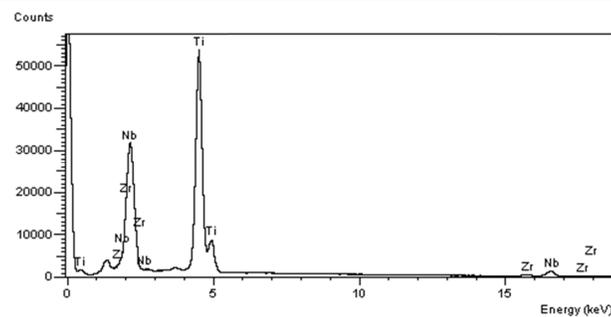


EDS- β
Região sem
precipitação



Elmt	Spect. Type	Inten. Corr.	Std Corr.	Element %	Sigma %	Atomic %
Ti K	ED	0.902	0.86	55.67	0.25	70.82
Zr L	ED	0.876	0.74	8.56	0.26	5.72
Nb L	ED	0.917	0.75	35.77	0.23	23.46
Total				100.00		100.00

EDS- α
Região com
precipitação



Elmt	Spect. Type	Inten. Corr.	Std Corr.	Element %	Sigma %	Atomic %
Ti K	ED	0.909	0.86	59.30	0.23	73.79
Zr L	ED	0.871	0.74	7.69	0.22	5.02
Nb L	ED	0.912	0.75	33.02	0.21	21.18
Total				100.00		100.00

Figura 4.17. MEV/EDS da amostra de TNZ após os ciclos térmicos no elastômetro de decaimento livre, sendo analisados os grãos com e sem precipitação.

A partir destas análises composicionais é possível observar que a amostra como recebida, figura 4.16, apresenta a composição próxima da esperada Ti-35Nb-7Zr. Já na amostra após os ciclos térmicos, figura 4.17, a região com precipitação da fase α apresenta um aumento do teor de Ti enquanto os teores de Nb e Zr diminuíram quando comparado com a análise na região livre de precipitação. Este resultado é esperado, uma vez que, é conhecido que a fase β é rica em elementos β estabilizadores (Nb) e a fase α é rica em Ti. Além disto, durante o envelhecimento da fase β as partículas da fase ω rejeitam o soluto durante o processo de nucleação e crescimento e atuam como substrato na nucleação da fase α ^{25; 66}. Desta forma, quando a microestrutura apresenta precipitados da fase ω , a energia de ativação requerida para a nucleação decresce facilitando então o surgimento da fase α .

Estes fatos sugerem que o pico de relaxação observado nas medidas tanto no elastômetro de decaimento livre, quanto no pêndulo de torção se comportam de uma forma mais complexa e, não pode ser tratado como simples interações de processos de reorientação de átomos induzidos por tensão. Neste sentido, este pico de relaxação em primeira instância está relacionado com a estabilização da fase β e, uma vez, atingida a temperatura por volta de 500 K inicia-se uma evidente precipitação da fase ω , o que leva a um aumento no módulo de elasticidade. Nos subsequentes ciclos térmicos existe então uma sequência de transformações $\beta \rightarrow \beta + \omega + \alpha \rightarrow \beta + \alpha$, sendo que, durante o crescimento das fases ω e α , a proporção da fase β diminui, a qual é observada pelo decaimento do pico. Neste processo, a fase α cresce em detrimento da fase ω levando o módulo de elasticidade a se estabilizar em um valor intermediário de (74 ± 5) GPa, sendo o valor inicial de (54 ± 4) GPa e o valor máximo de endurecimento correspondente a (82 ± 6) GPa.

Como a fase β é rica em Nb, durante as transformações de fase do sistema existe uma redistribuição dos átomos da matriz e soluto, como indicado pela análise composicional (EDS), o que leva a uma alteração das interações destes elementos com os elementos intersticiais em solução sólida, possivelmente o oxigênio. Assim, como o teor de Nb é diminuído na fase β , é esperada uma diminuição das interações de Nb com o O, contribuindo também para a diminuição do pico de relaxação. Desta forma, o pico tem componentes relacionadas com as transformações de fase $\beta \rightarrow \omega$, $\omega \rightarrow \alpha$, $\beta \rightarrow \alpha$ as quais envolvem também interações *M-i* (matriz-intersticial) e *s-i* (soluto substitucional-intersticial), o que dificulta a análise através de picos elementares de Debye, como os apresentados na figura 4.12, e que frequentemente também são relatados na literatura para ligas de titânio β .

4.1.2.2. Medidas na faixa de temperaturas entre 300 K e 130 K

É conhecido que altos teores de elementos β -estabilizadores fazem com que a fase β seja estabilizada a temperatura ambiente deslocando a temperatura de transformação martensítica para temperaturas abaixo da temperatura ambiente. Neste sentido, estudos sobre a transformação de fase martensítica usando a técnica de espectroscopia mecânica são mais voltados para as ligas tradicionais Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, Ti-Ni, Ti-Ni-Cu¹¹⁴⁻¹¹⁷, nas quais, os comportamentos bem definidos permitem a identificação das temperaturas características M_s, M_f, A_s, A_f . No entanto, existe pouca informação na literatura sobre esta transformação em ligas de titânio do tipo β através desta técnica.

Nos poucos trabalhos sobre este tipo de ligas, Ti-Ta-Nb⁹⁰ e Ti-Nb-Al¹¹⁸, foi afirmado que nos espectros de relaxação anelástica, a partir das curvas de módulo de elasticidade podem ser determinadas as temperaturas M_s, M_f, A_s, A_f , já que este parâmetro é sensível só à transformação martensítica induzida por tensão e não a outros processos. Por outro lado, o atrito interno ou amortecimento é sensível a vários fenômenos que contribuem para a dissipação de energia, assim, a determinação destas temperaturas características através desta grandeza pode levar a possíveis incertezas.

Em recente estudo sobre o comportamento do módulo de elasticidade e o amortecimento ($\tan \delta$) na liga β -Ti-25Ta-25Nb (%at.)⁹⁰ usando um analisador dinâmico mecânico (DMA), foi mostrado um pico de relaxação dependente da tensão aplicada, onde se sugere que para baixas tensões aplicadas (~50 MPa) a pequena fração de fase martensita induzida por tensão levam a pequenas variações, tanto no módulo como em $\tan \delta$, não permitindo a identificação das temperaturas características da transformação martensítica. Para altas tensões (>250 MPa) a transformação de fase martensítica pode ser detectada a partir do módulo de elasticidade enquanto que, a $\tan \delta$ sofre um alargamento que provoca o desaparecimento do pico. Esta perda do pico está relacionada à presença de discordâncias que podem impedir o movimento das interfaces martensita/austenita, levando a uma perda da capacidade de amortecimento⁹⁰.

Neste sentido, quando o pico de relaxação surge para tensões entre 100 MPa e 200 MPa, é sugerido que sua origem se dá a partir de três mecanismos: (1) Movimento reversível do contorno austenita/martensita; (2) Reorientação reversível dado pelo auto ajuste da microestrutura; (3) Atrito na interface das duas redes⁹⁰.

Baseado nos fatos mencionados acima e, em pesquisas feitas em ligas do sistema Ti-Nb-Zr^{21; 70; 119}, onde foi mostrado o comportamento de transformação de fase induzido por tensão com uma temperatura de início da transformação de fase martensítica M_s entre 250 K e 270 K, foram feitas medidas no elastômetro de decaimento livre com ciclos térmicos na faixa de temperaturas entre 300 K e 140 K. Os espectros de relaxação obtidos durante quatro (4) ciclos térmicos consecutivos são apresentados na figura 4.18. O módulo de elasticidade à temperatura ambiente para esta amostra foi de (59 ± 6) GPa.

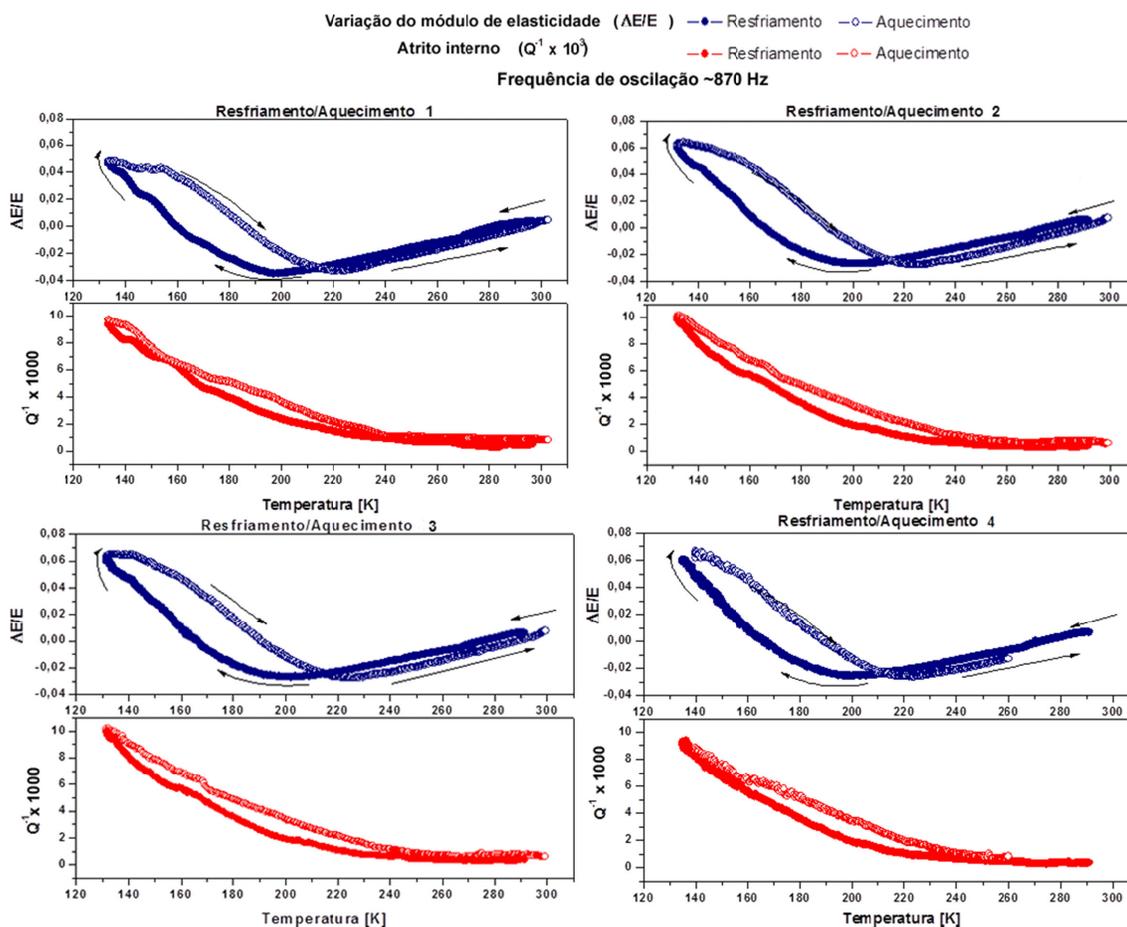


Figura 4.18. Espectros de relaxação anelástica obtidos no elastômetro de decaimento livre durante quatro (4) ciclos térmicos consecutivos entre 300 K e 140 K.

Nos espectros da figura 4.18 é possível observar uma estrutura de relaxação dependente da temperatura, no qual o módulo de elasticidade apresenta um valor mínimo, durante o resfriamento e no subsequente aquecimento, enquanto, o atrito interno (Q^{-1}) aumenta de forma contínua para valores mais baixos de temperatura atingindo um máximo de 10×10^{-3} na menor temperatura medida pelo equipamento 140 K. E é possível notar que tanto

os valores de atrito interno (Q^{-1}), bem como, a variação do módulo de elasticidade ($\frac{\Delta E}{E}$) apresentam um comportamento histerético e reversível durante os 4 ciclos térmicos em que a amostra foi submetida. Na tabela 9 são apresentadas as temperaturas onde ocorrem os mínimos valores do módulo de elasticidade.

Tabela 9. Valores de temperatura e variação do módulo de elasticidade, observados nos pontos mínimos dos espectros de relaxação anelástica da figura 4.18.

Ciclo térmico	Resfriamento		Aquecimento		ΔT [K]
	Temperatura [K]	$\Delta E/E$	Temperatura [K]	$\Delta E/E$	
1	197,05	-0,0352	223,19	-0,0333	26,14
2	200,74	-0,0268	224,67	-0,0275	23,93
3	201,95	-0,0271	224,18	-0,0277	22,23
4	199,63	-0,0257	222,18	-0,0263	22,55

Esta reversibilidade pode ser observada pela comparação direta dos difratogramas de raios-X da amostra como recebida (Figuras 4.2 e 4.3) com o difratograma da amostra após os 4 ciclos térmicos em baixas temperaturas, mostrado na figura 4.19. Esta comparação é válida já que as amostras foram cortadas a partir do mesmo lote do material produzido.

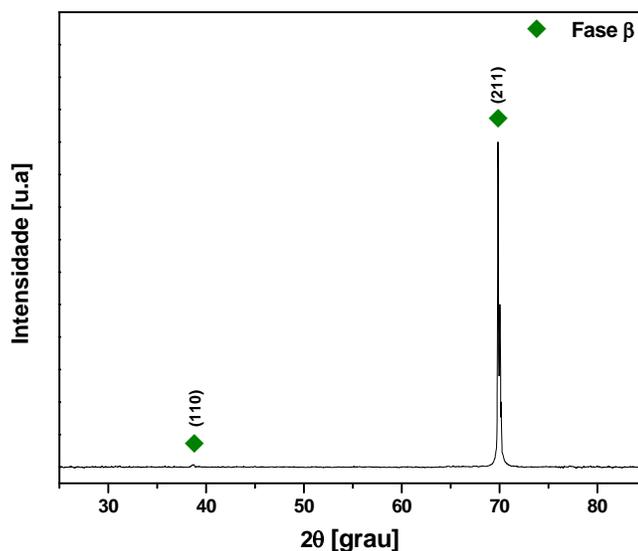


Figura 4.19. Difratograma de raios-X da amostra TNZ após medidas de relaxação anelástica em baixa temperatura (300K-140 K) no elastômetro de decaimento livre.

Sun e colaboradores⁷³, em estudos na liga Ti-20Nb-6Zr (%at.) através de medidas de DSC identificaram as temperaturas de início da transformação martensítica (M_s) e final da transformação austenita (A_f) como sendo 245,9 K e 267,3 K o que leva a um $\Delta T = 21,4$ K.

Curiosamente para a liga em estudo, Ti-35Nb-7Zr (%p.), o ΔT entre os mínimos do módulo de elasticidade está em torno de 23 K, o que sugere que estes mínimos correspondem as temperaturas M_s e A_f , sendo que a grande diferença entre estas temperaturas na liga Ti-20Nb-6Zr (%at.) equivalente a Ti-31Nb-9Zr (%p) estudada por Sun⁷³ e a liga deste estudo Ti-35Nb-7Zr (%p.) podem ser devidas à variação composicional, equipamento de medida, bem como as taxas de resfriamento/aquecimento usadas, 20 K/min no DSC e 1 K/min no elastômetro de decaimento livre.

Em referência ao comportamento do atrito interno (Q^{-1}), na faixa de temperatura estudada não foi verificado nenhum pico de relaxação, sendo observado só um perfil de acréscimo constante. Assim, devido a reversibilidade do processo, este acréscimo pode estar relacionado com o movimento reversível dos contornos das fases austenita/martensita que a induz uma dissipação de energia mecânica quando a microestrutura inicial é composta somente da fase austenita como tem sido reportado na literatura¹¹⁷. Outros efeitos que podem também contribuir para esta dissipação de energia são: (1) A formação da fase ω atômica a partir da fase β estabilizada, como mostrado por Vigier e colaboradores⁸⁶ no estudo da liga β -III (Ti-11.5Mo-6Zr- 4.5Sn) na faixa de temperaturas entre 70 K- 550 K, onde observaram um pico em baixa temperatura que surge a partir 223 K e atinge seu máximo em torno de 93 K, sendo que este já tinha sido observado em trabalhos prévios em ligas Ti-V e Ti-Mo⁸⁵; (2) Orientação induzida por tensão de átomos de hidrogênio (H) em torno de átomos de oxigênio intersticial aprisionados na rede da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta, como reportado por Almeida e colaboradores¹²⁰.

A fim de estudar o efeito da precipitação das fases ω e α que ocorrem em alta temperatura sobre o comportamento de relaxação em baixa temperatura, foram realizadas novos ciclos térmicos na faixa de 140 K e 750 K no elastômetro de decaimento livre, estes resultados são apresentados na próxima seção.

4.1.2.3. Medidas na faixa de temperaturas entre 140 K e 750 K

Nas figuras 4.20 a 4.23 são apresentados os espectros de relaxação anelástica obtidos no elastômetro de decaimento livre, com frequência de oscilação inicial de ~ 780 Hz, durante 3 ciclos térmicos de aquecimento e resfriamento consecutivos. Estes testes foram realizados através de um resfriamento a partir da temperatura ambiente até 140 K, seguido de aquecimento até temperatura ambiente. Na sequência foi feito um aquecimento da temperatura ambiente até 750 K com subsequente resfriamento até temperatura ambiente, com medidas feitas a uma taxa de 1 K/min, a fim de dar o tempo necessário para que ocorressem transformações de fase no sistema.

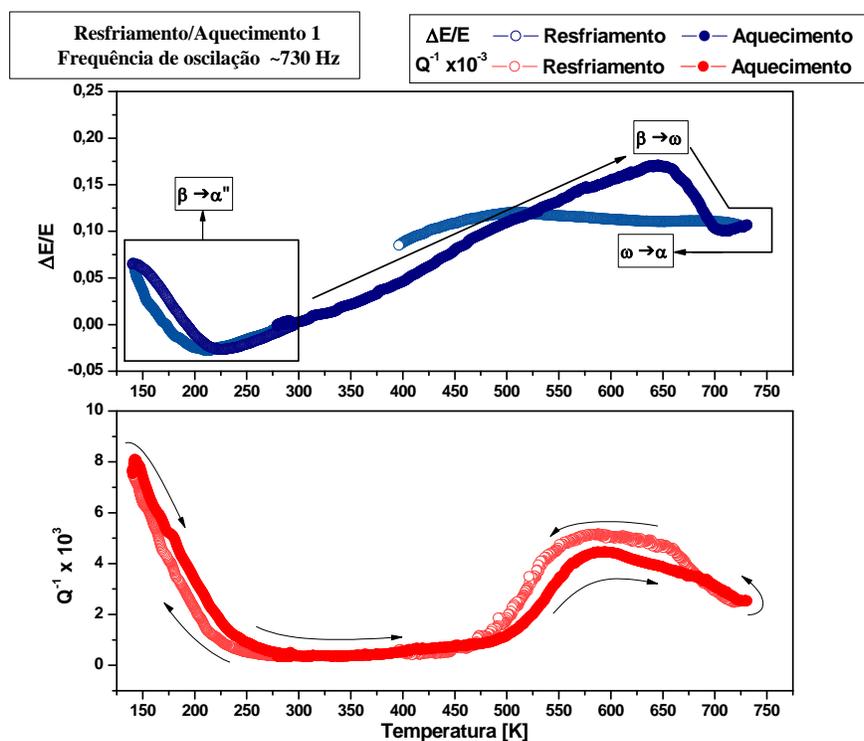


Figura 4.20. Espectro de relaxação anelástica obtido no elastômetro de decaimento livre durante o primeiro ciclo térmico entre 140 K e 740 K.

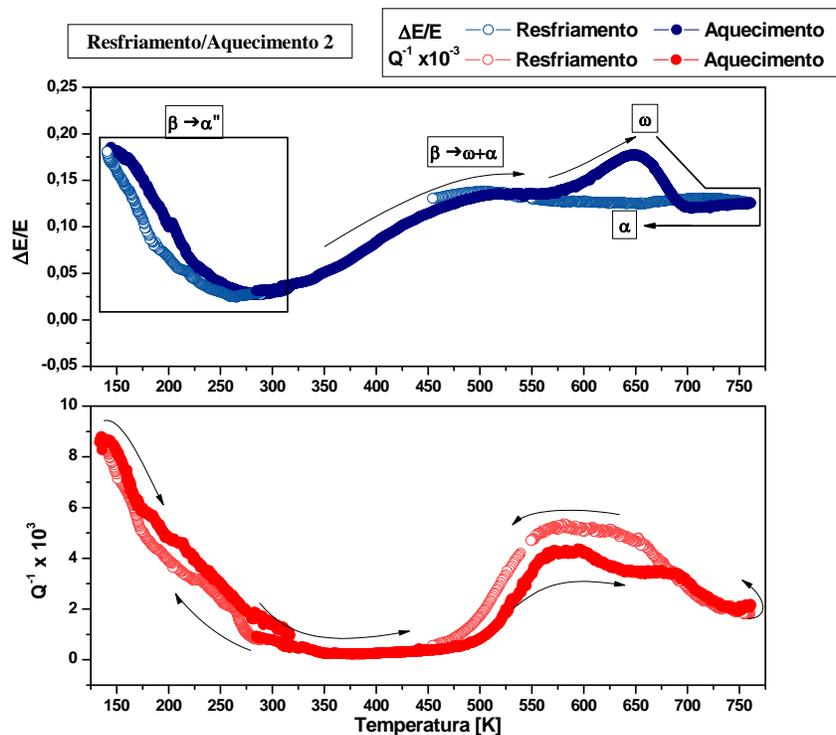


Figura 4.21. Espectro de relaxação anelástica obtido no elastômetro de decaimento livre durante o segundo ciclo térmico entre 140 K e 740 K.

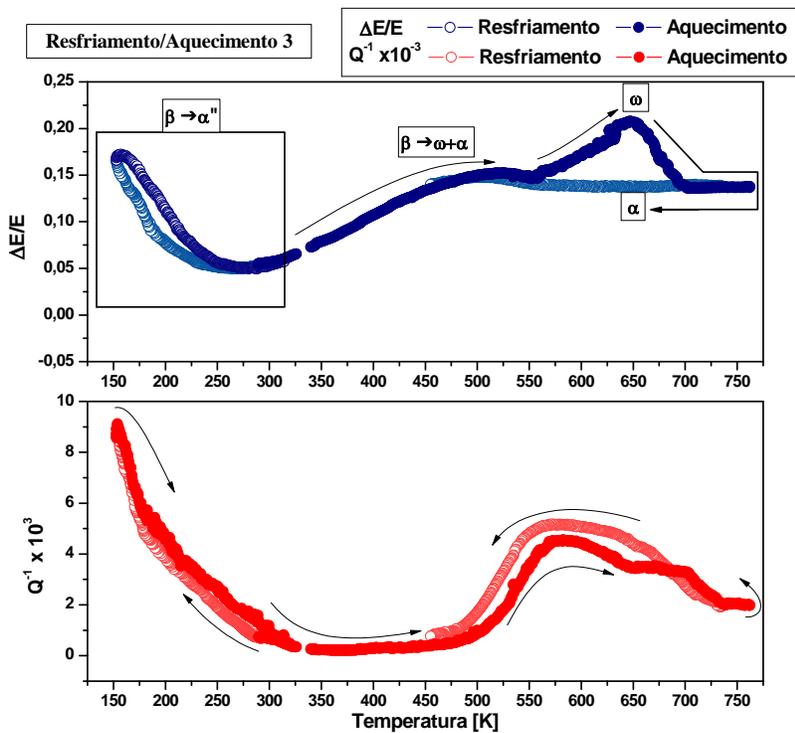


Figura 4.22. Espectro de relaxação anelástica obtido no elastômetro de decaimento livre durante o terceiro ciclo térmico entre 140 K e 740 K.

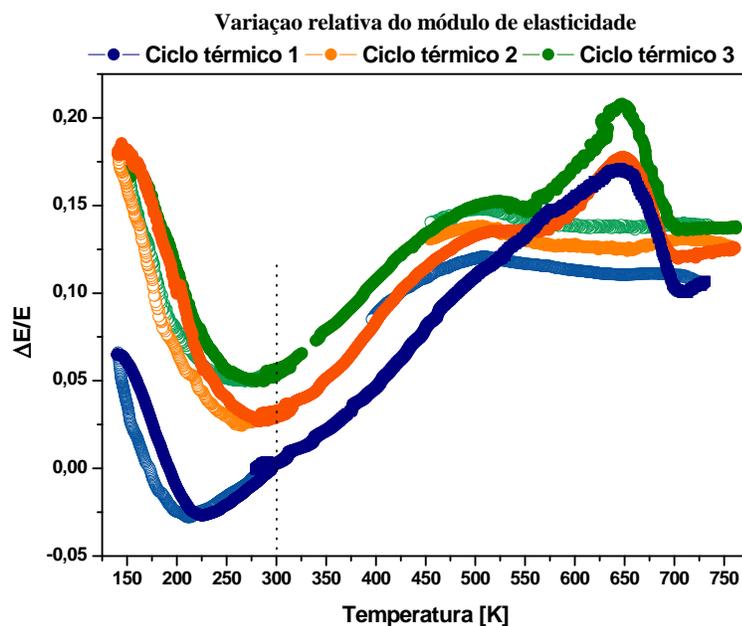


Figura 4.23. Variação relativa do módulo de elasticidade durante os três ciclos térmicos consecutivos, mostrando o deslocamento dos mínimos para valores pertos da temperatura ambiente.

Como esperado, segundo os resultados da seção 4.1.2.2, durante o primeiro ciclo em baixa temperatura, foi observado um mínimo na variação do módulo de elasticidade (~ 200 K) enquanto que os valores de atrito interno aumentaram a partir de 250 K, até atingir seu máximo $\sim 8 \times 10^{-3}$ na menor temperatura de 140 K. No subsequente aquecimento até a temperatura ambiente ocorre uma reversibilidade deste processo, sendo que o mínimo da variação do módulo é deslocado para ~ 225 K. Continuando com o aquecimento até 700 K, é possível observar um contínuo aumento do módulo de elasticidade atingindo sua máxima variação de 17%, (68 ± 6) GPa, em 650 K, temperatura similar à observada nos espectros da seção 4.1.2.1, figuras 4.7 a 4.9, embora a variação do módulo elasticidade tenha sido menor. Para temperaturas maiores um decréscimo do módulo é observado mantendo-se por volta de 10%, (65 ± 6) GPa, inclusive durante o subsequente resfriamento, onde a partir de 500 K sofre uma nova diminuição.

Em relação à curva de atrito interno na faixa de 300 K até 740 K neste primeiro ciclo é observado um largo pico de relaxação, que já foi descrito na seção 4.1.2.1, o qual acompanha o comportamento do módulo de elasticidade. Na máxima variação do módulo de elasticidade um aparente ombro aparece do lado direito do pico de atrito interno fazendo este mais largo que o já mostrado na seção 4.1.2.1, da figura 4.7. Além disto, uma característica importante é que durante o subsequente resfriamento, ao contrario do comportamento da

figura 4.7, onde foi apreciável o decremento da intensidade do pico, este apresenta um comportamento inesperado já que retorna se sobrepondo ao pico de aquecimento.

Durante o segundo e terceiro ciclos térmicos, observa-se que os valores mínimos do módulo em baixa temperatura que caracterizam as temperaturas M_s e A_f da transformação martensítica reversa $\beta \leftrightarrow \alpha$ sofrem um deslocamento para altas temperaturas (figura 4.23), indicando que a precipitação das fases α e ω pelo precedente ciclo térmico altera estas temperaturas características. É conhecido que a adição de soluto leva a estabilização da fase β à temperatura ambiente, através de um decréscimo da temperatura de transformação martensítica para temperaturas abaixo da temperatura ambiente. Como mostrado na seção 4.1.2.1 a precipitação das fases α e ω leva a uma redistribuição dos elementos na liga TNZ, sendo que a fase α é rica em Ti enquanto que fase β é rica em Nb. Neste sentido, esta redistribuição de Nb faz com que a proporção da fase β diminua, portanto, é possível que as temperaturas características da transformação martensítica e austenítica se desloquem para temperaturas maiores.

A cada ciclo térmico uma maior proporção de fase α é transformada a partir da fase β e, portanto um maior deslocamento das temperaturas M_s e A_f é esperado, se aproximando cada vez mais da temperatura ambiente. Neste sentido, o deslocamento destas temperaturas, também desloca o início do incremento do atrito interno em baixa temperatura, mas este mantém seu valor máximo ($\sim 8 \times 10^{-3}$) na menor temperatura 140 K. Isto pode indicar que o atrito interno não está relacionado completamente com a proporção da fase α transformada, e que possui componentes associadas a outros processos de relaxação, como os já mencionados, transformação $\beta \rightarrow \omega$ atérmica ou interações de hidrogênio.

Para altas temperaturas no segundo ciclo térmico, figura 4.21, o módulo de elasticidade apresenta dois estágios formados por um incremento constante até 550 K com um curto patamar em $\frac{\Delta E}{E}$ igual a 13% seguido por uma abrupta variação de $\frac{\Delta E}{E}$ atingindo um máximo de 17% em 650 K. Estas variações são acompanhadas por dois aparentes processos de relaxação no atrito interno, sendo mais evidentes do que no primeiro ciclo térmico. O terceiro ciclo térmico, figura 4.22, apresentou um comportamento similar sendo evidentes os dois estágios na curva do módulo de elasticidade e os dois picos na curva de atrito interno.

Uma explicação para estes comportamentos pode ser dada com base nas transformações de fase apresentadas a partir da fase β metaestável. Durante o primeiro ciclo

térmico é evidente a transformação de fase $\beta \rightarrow \omega$ pelo contínuo endurecimento do material, seguido pela transformação $\omega \rightarrow \alpha$, uma vez que, a fase ω serve como sítios de nucleação da fase α , isto é evidenciado através do decréscimo no módulo de elasticidade. Esta fase α continua se desenvolvendo durante o subsequente resfriamento. No segundo e terceiro ciclo térmico, durante o primeiro estágio, pode se dizer que existe uma competição entre as fases ω e α , mas durante o segundo estágio, a variação abrupta do módulo é dada pela rápida cinética de transformação da fase ω , sendo esta a componente dominante. Para temperaturas maiores, com o decréscimo do módulo, a precipitação da fase α é dominante.

Uma evidência destas transformações de fase podem ser observados a partir dos difratogramas de raios-X, figura 4.24, das amostras representativas de TNZ que sofreram os mesmos ciclos térmicos pelos quais foi submetida a amostra testada no elastômetro de decaimento livre, bem como pelas micrografias MEV da amostra como recebida e após os ciclos térmicos, figura 4.25.

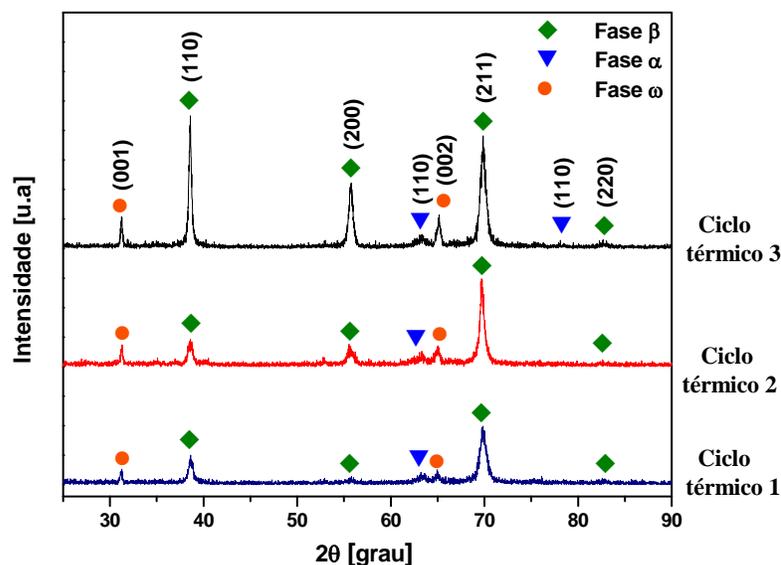


Figura 4.24. Difratograma de raios-X das amostras TNZ durante 3 ciclos térmicos consecutivos entre 140 K e 740 K.

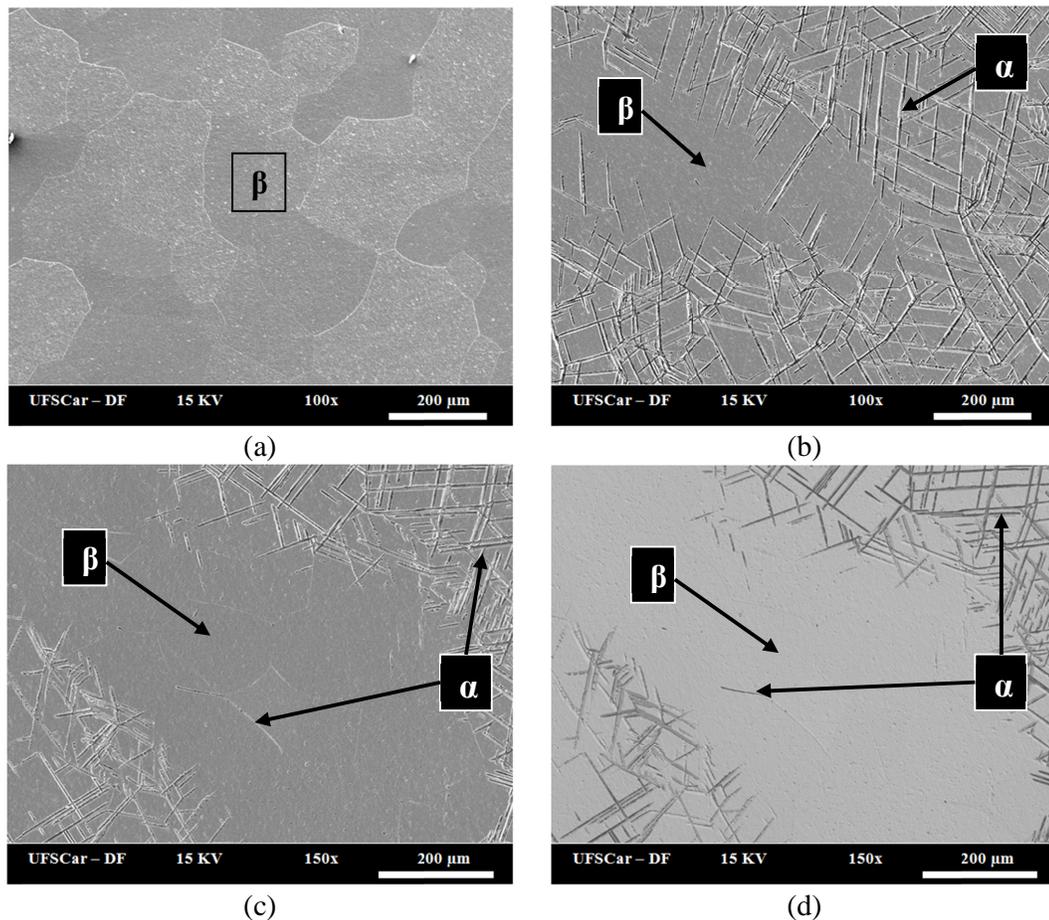


Figura 4.25. Micrografias da superfície das amostras TNZ (a) na condição como recebida e (b) (c) após três ciclos térmicos consecutivos entre 140 K e 740 K. (d) modo BEI de análise composicional qualitativo.

A partir das figuras 4.24 e 4.25, podem ser observadas as mudanças ocorridas durante os ciclos térmicos que levaram a precipitação das fases ω e α como mostrado nos difratogramas de raios-X, sendo que a fase α apresenta uma microestrutura acicular que surge nos contornos de grão e crescem em seu interior.

A análise qualitativa dada pela micrografia obtida por MEV no modo BEI não mostra claramente uma variação composicional, já que, o contraste apresentado se deve mais a um efeito de profundidade na microestrutura acicular, assim, foi realizada então uma análise quantitativa através de EDS (figura 4.26).

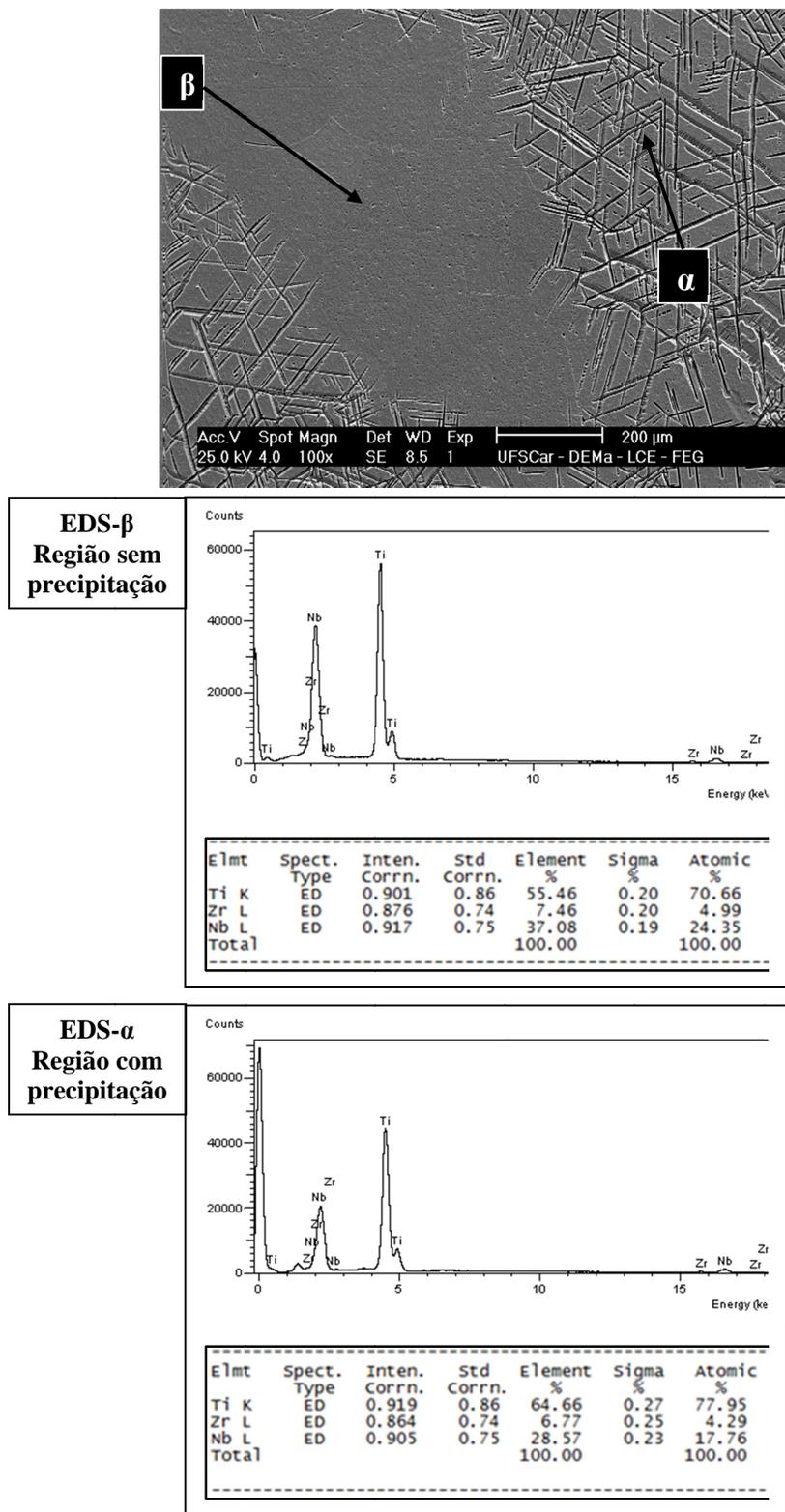


Figura 4.26. MEV/EDS da amostra de TNZ após três ciclos térmicos entre 140 K e 750 K no elastômetro de decaimento livre mostrando as regiões precipitadas e sem precipitar.

Da análise por EDS da figura 4.26, pode ser observado que a fase β conserva a composição inicial da liga Ti-35Nb-7Zr, enquanto que, a fase α é uma fase rica em Ti. Esta análise confirma o fato de que existe uma variação nas porcentagens de soluto que afetam as temperaturas de transformação martensítica M_s e A_f , deslocando-as para temperaturas próximas da temperatura ambiente.

Devido aos espectros de relaxação anelástica das figuras 4.20 a 4.22, na curva de atrito interno apresentarem um largo pico de relaxação, foram realizados tratamentos térmicos em temperaturas de 573 K, 673 K e 773 K durante uma hora a uma taxa de aquecimento e resfriamento de 1 K/min. Estas temperaturas caracterizam a intensidade máxima do pico de relaxação, o ombro sobre alta temperatura e o fim do pico de relaxação.

Os difratogramas de raios-X, bem como, as micrografias obtidas das amostras com tratamento térmico são apresentados nas figuras 4.27 a 4.29.

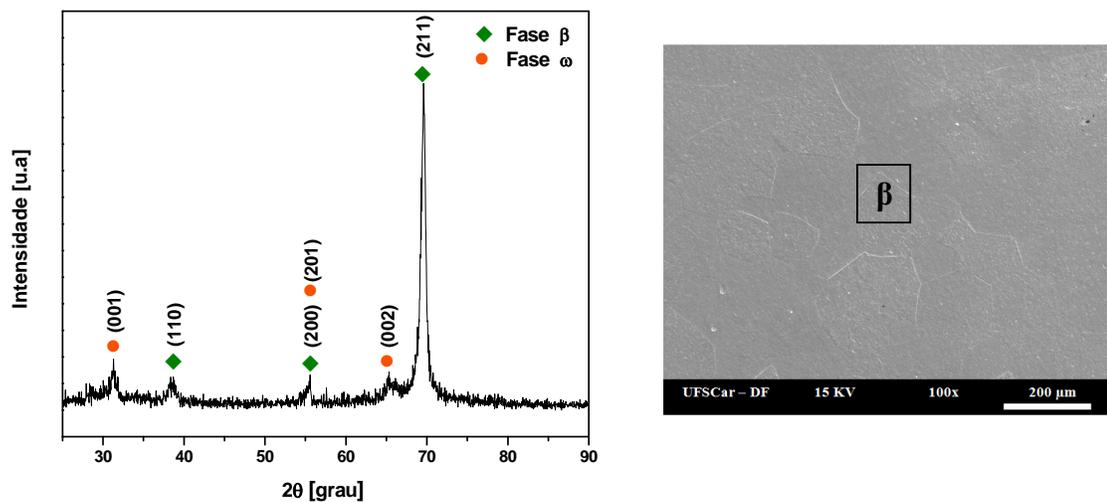


Figura 4.27. Difratograma de raios-X e micrografia MEV da amostra com tratamento térmico a 573 K/1h.

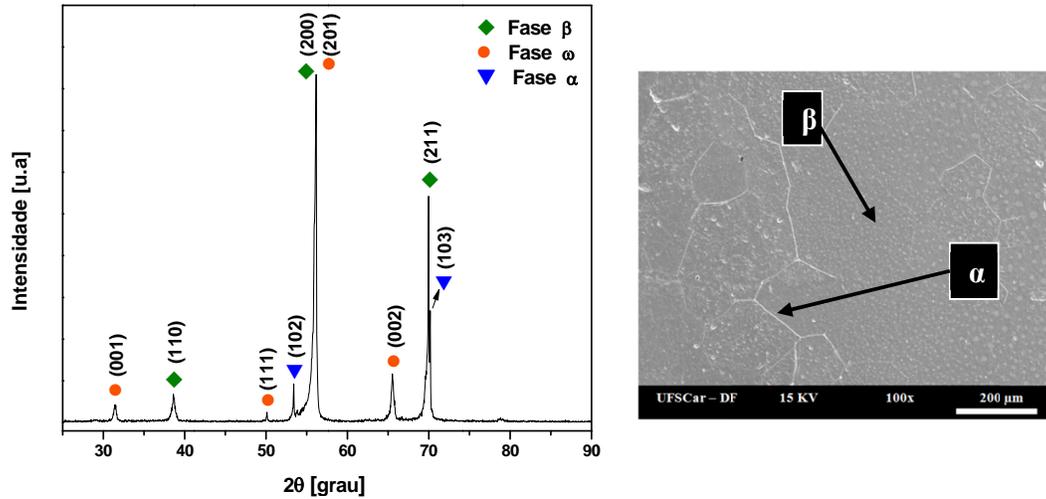


Figura 4.28. Difratoograma de raios-X e micrografia MEV da amostra com tratamento térmico a 673 K/1h.

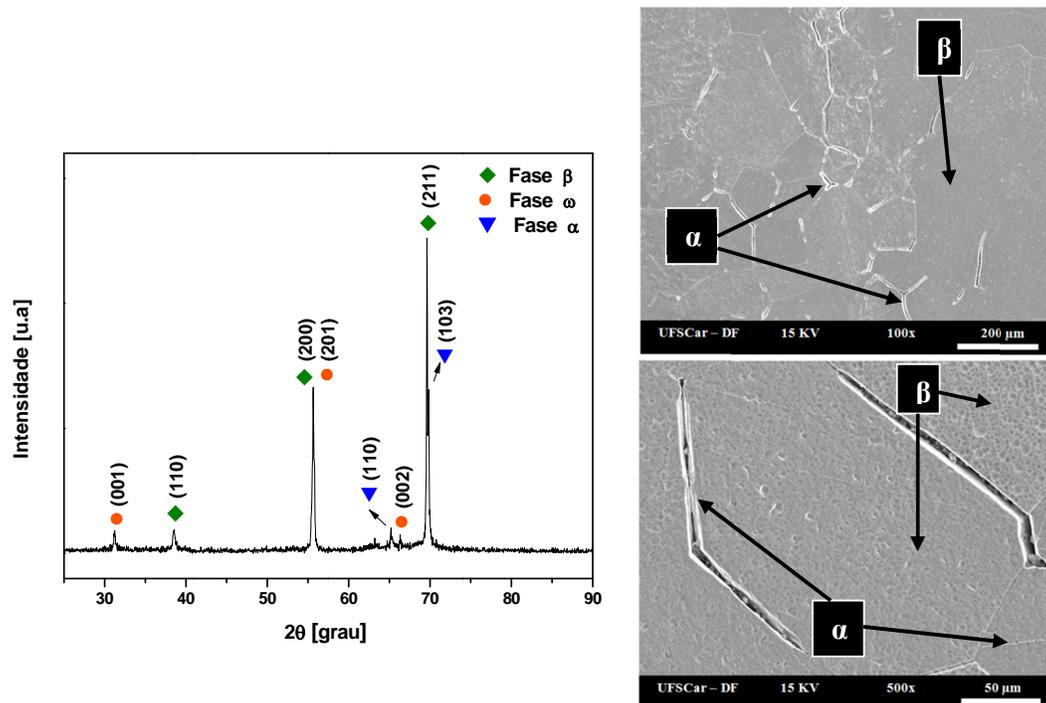
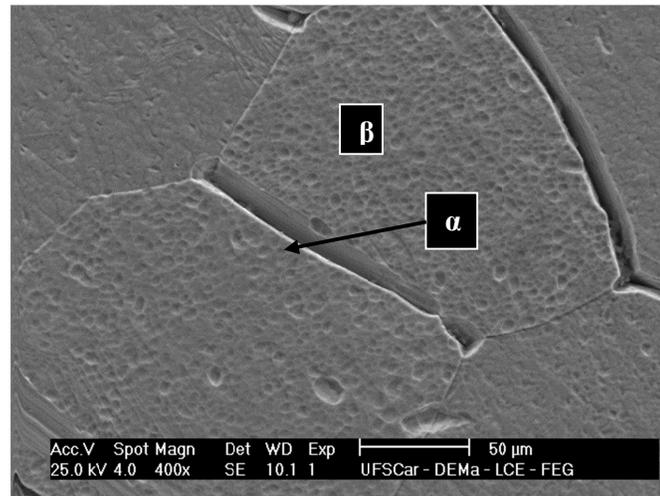


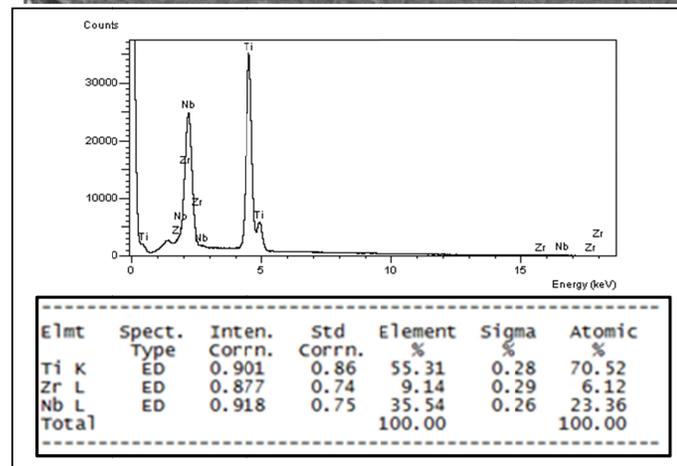
Figura 4.29. Difratoograma de raios-X e micrografias MEV da amostra com tratamento térmico a 773 K/1h.

A partir das figuras 4.27 a 4.29 pode ser observado que os tratamentos térmicos nestas temperaturas induzem a precipitação das fases ω e α nas amostras. Para a amostra TNZ-573 K (figura 4.27) é possível observar a precipitação da fase ω através do difratograma de raios-X, mas na micrografia, dado o tamanho nanométrico, esta fase não é identificável sendo só observados os grãos equiaxiais da fase β . Na amostra TNZ-673 K (figura 4.28), o difratograma de raios-X mostra picos de difração da fase α , e a presença da fase ω pela

indexação dos planos (001) em $\sim 31^\circ$, (111) em $\sim 51^\circ$, (002) em $\sim 66^\circ$, bem como pelo alargamento e aumento da intensidade do pico da fase β em $\sim 55^\circ$ (200) que pode estar superpondo o plano (201) da fase ω que aparece em $\sim 56^\circ$. Na micrografia correspondente a esta amostra, um delineamento maior dos grãos da fase β pode ser observado.



EDS- β
Interior do
grão



EDS- α
Contorno
de grão

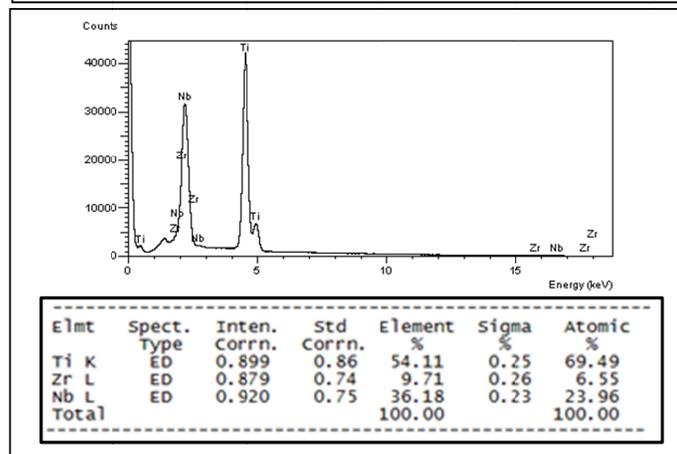


Figura 4.30. MEV/EDS da amostra de TNZ-773 K. Sendo analisados (a) a área central do grão da fase β e (b) o contorno de grão onde foi precipitada a fase α .

Na amostra TNZ-773 K (figura 4.28), podem ser observados planos de difração das fases β , ω e α , sendo que na micrografia, como era esperado, observa-se a precipitação da fase α nos contornos de grão da fase β , e na micrografia de aumento de um grão β se observa o crescimento da fase α para o interior dos grãos. A análise composicional por EDS da precipitação da fase α na amostra TNZ-773 K não mostrou uma variação significativa entre os teores de Ti e Nb, como pode ser observado através da figura 4.30.

A figura 4.31 mostra a variação do módulo de elasticidade e a microdureza Vickers em função da temperatura de tratamento térmico, onde é observado que a precipitação das fases α e ω levam ao endurecimento do material, sendo que o tratamento em 673 K favorece mais a precipitação da fase ω levando a um notável incremento do módulo de elasticidade e da dureza. Com o tratamento em 773 K, o crescimento da fase α ocorre em detrimento da fase ω causando uma queda no módulo de elasticidade e nos valores de dureza, como já tinha sido mostrado nas medidas de relaxação anelástica.

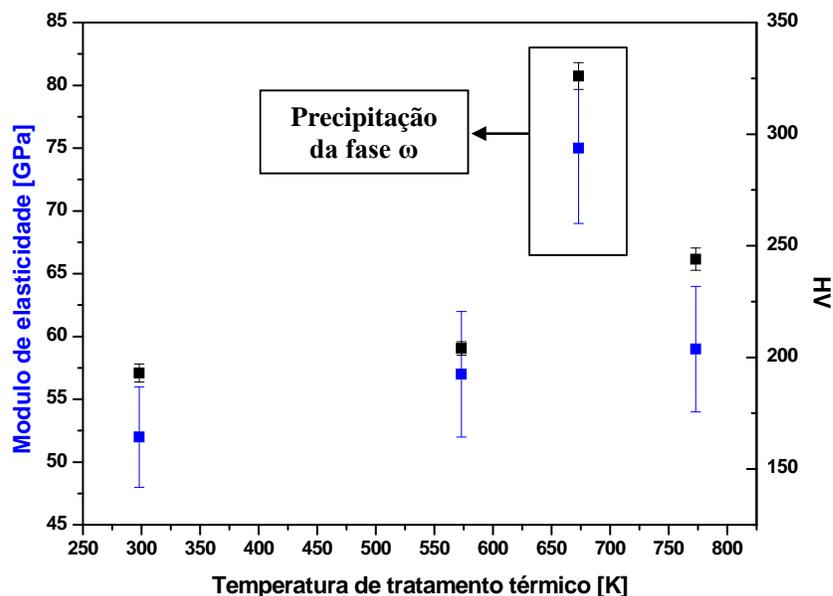


Figura 4.31. Variação do módulo de elasticidade das amostras de TNZ submetidas a tratamento térmico em 573 K, 673 K e 773 K durante 1 hora com taxa de 1K/min.

As amostras com tratamento térmico, TNZ-573 K, TNZ-673 K e TNZ-773 K foram medidas num ciclo térmico entre 130 K até 740 K no elastômetro de decaimento livre, para observar efeito do tratamento térmico sobre o módulo de elasticidade bem como no atrito interno. Os espectros de relaxação são apresentados nas figuras 4.32 a 4.34.

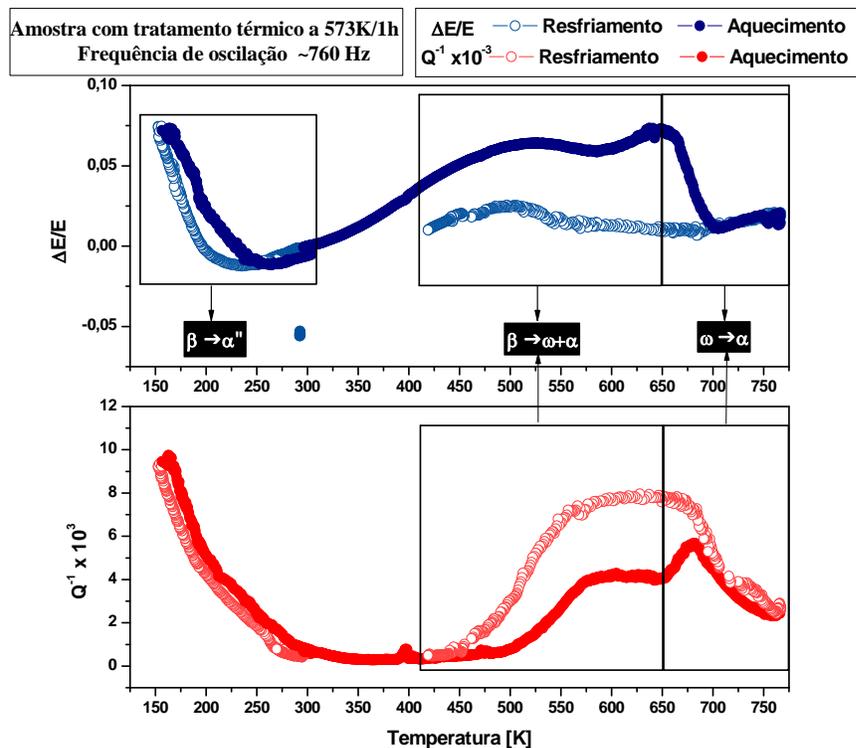


Figura 4.32. Espectro de relaxação anelástica da amostra de TNZ com tratamento térmico a 573 K durante 1 hora.

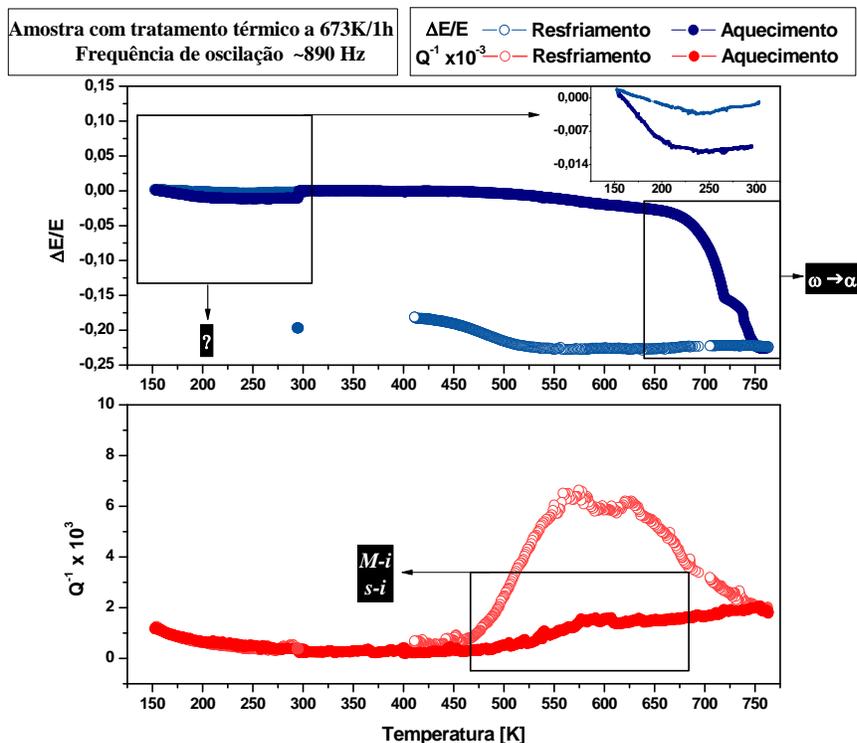


Figura 4.33. Espectro de relaxação anelástica da amostra de TNZ com tratamento térmico a 673 K durante 1 hora.

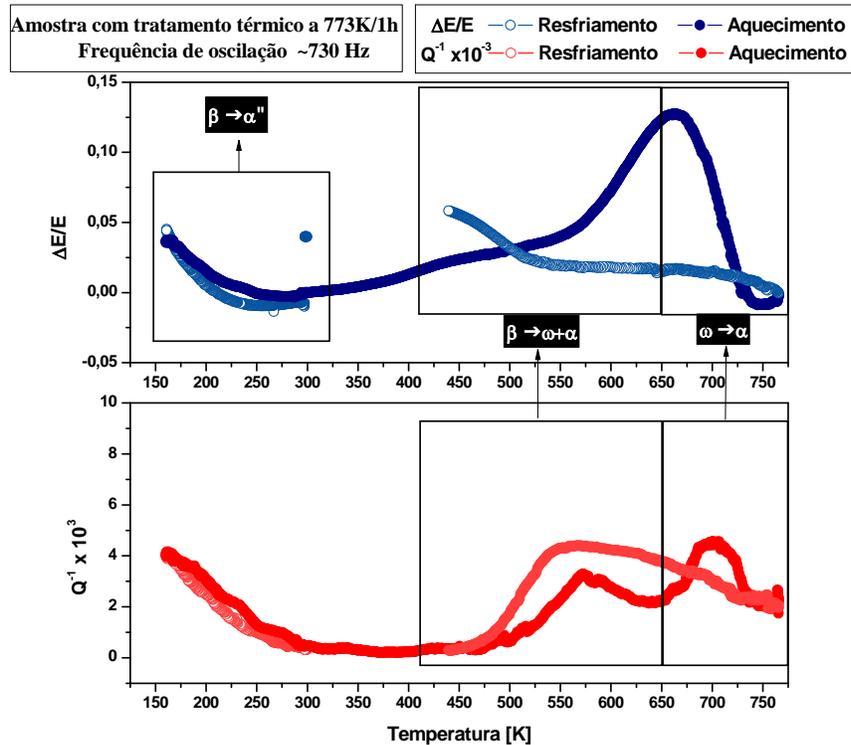


Figura 4.34. Espectro de relaxação anelástica da amostra de TNZ com tratamento térmico a 773 K durante 1 hora.

A partir da figura 4.32, para o espectro da amostra TNZ-573K, pode ser observado em baixas temperaturas um deslocamento de $M_s \approx 235$ K e $A_f \approx 265$ K para valores perto da temperatura ambiente, se comparados com os valores inicialmente observados $M_s \approx 200$ K e $A_f \approx 224$ K. Este fato reitera o efeito da precipitação das fases ω e α sobre as temperaturas características da transformação austenita/martensita. Para alta temperatura na curva de $\frac{\Delta E}{E}$ são apreciáveis os dois estágios já mencionados, a competição da precipitação das fases ω e α e a iminente precipitação da fase ω dada por sua rápida cinética de transformação.

Na curva de atrito interno (Q^{-1}) são observados os dois picos de relaxação que acompanham os dois estágios de $\frac{\Delta E}{E}$, sendo mais evidente o pico de mais alta temperatura. Este comportamento pode ser vinculado à precipitação e crescimento da fase α , uma vez que, como pode ser observado através do difratograma de raios-X desta amostra, figura 4.27, já se tem no estado inicial a fase ω que serve como centro de nucleação da fase α . Durante o subsequente resfriamento é observado uma queda no módulo de elasticidade, o que indica que a precipitação da fase α ocorre em detrimento da fase ω .

Para a amostra com tratamento térmico em 673 K, figura 4.33, é evidente o crescimento da porcentagem de fase ω a partir do aumento abrupto do módulo de elasticidade e dureza Vickers mostrado na figura 4.31, bem como, no difratograma de raios-X da figura 4.28b. Esta fase afeta fortemente o comportamento em baixa temperatura, não sendo possível identificar as temperaturas características da transformação martensítica e apresentando um baixo nível de amortecimento da ordem de $\sim 1 \times 10^{-3}$. Em alta temperatura é observado um comportamento constante de $\frac{\Delta E}{E}$ até 500 K aproximadamente, onde um leve decréscimo deste é observado, sendo mais evidente a partir de ~ 650 K no qual se obtém uma redução do módulo de elasticidade de $\sim 23\%$. Na curva de atrito interno (Q^{-1}), um possível pico de baixa intensidade é observado em torno de 570 K. Esta queda na intensidade do pico pode ser associado à alta porcentagem de fase ω , sendo que durante o aquecimento entre 300 K e 770 K não ocorre mais precipitação desta fase, mantendo-se o módulo de elasticidade constante. Para temperaturas maiores que 500 K ocorre a transformação de fase $\omega \rightarrow \alpha$, sendo esta desenvolvida mais fortemente acima de 650 K e, se mantendo durante o subsequente resfriamento. Assim, o pico de relaxação não apresenta componentes de transformação de fase e, poderia estar representando as interações matriz-intersticial e soluto substitucional-intersticial, conforme sugeridas anteriormente.

Para a amostra TNZ-773K, figura 4.34, novamente são observadas as temperaturas da transformação martensita/austenita $M_s \approx 266$ K e $A_f \approx 287$ K. Em alta temperatura o comportamento das curvas $\frac{\Delta E}{E}$ e Q^{-1} evidenciam as transformações já mencionadas, a precipitação da fase ω , bem como, a precipitação e o crescimento da fase α nos contornos de grão e em seu interior, como observado através das micrografias da figura 4.29.

A estabilidade das fases foi alterada pelos tratamentos térmicos de envelhecimento e, durante o ciclo térmico da obtenção dos espectros de relaxação, as amostras tenderam a buscar novamente seu estado de equilíbrio, evidenciado pela variação no módulo de elasticidade o qual após o ciclo térmico foi de (55 ± 4) GPa, (61 ± 5) GPa e (61 ± 5) GPa para as amostras TNZ-573K, TNZ-673K e TNZ-773K respectivamente.

Em resumo, através da caracterização por espectroscopia mecânica da liga Ti-35Nb-7Zr, foi possível determinar seu módulo de elasticidade à temperatura ambiente sendo este de (54 ± 4) GPa. Foram identificadas as possíveis temperaturas de início da transformação martensítica e final da transformação austenita $M_s \approx 200$ K e $A_f \approx 225$ K.

A estabilidade das fases ϵ , sua evolução foi estudada através de tratamentos térmicos cíclicos e de envelhecimento. Foram associados picos de relaxação junto com anomalias no módulo de elasticidade, num primeiro estágio à precipitação da fase ω e, num segundo estágio à precipitação e crescimento da fase α a partir da fase ω . No entanto, estes picos de relaxação também incluem processos de mobilidade atômica relacionados à reorientação induzida de átomos intersticiais ou pares destes ao redor dos átomos da matriz metálica ou átomos substitucionais.

Assim, foi evidenciado que o pico de relaxação que aparece por volta de 500 K para baixas frequências de oscilação (Hz) e 570 K para frequências da ordem de kHz, apresenta uma complexidade para seu entendimento. Mas que através de diferentes ciclos e tratamentos térmicos realizados foi possível desvendar as diferentes componentes que contribuem para este processo de relaxação.

4.2. Ligas do sistema Ti-xNb-3Fe (x=10,15,20,25) %p.

4.2.1. Identificação de fases e caracterização microestrutural

A figura 4.35 mostra os padrões de difração das amostras solidificadas rapidamente Ti-xNb-3Fe (x=10, 15, 20, 25 %p.) na condição como recebidas.

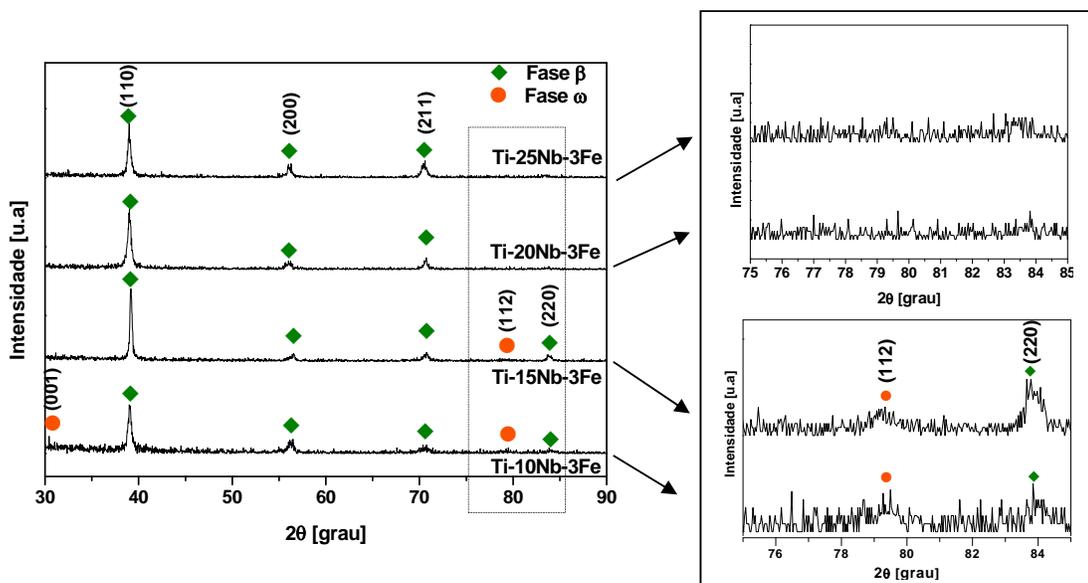


Figura 4.35. Difratoograma de raios-X das amostras solidificadas rapidamente Ti-xNb-3Fe (x=10, 15, 20, 25 %p.) na condição como recebidas.

Nos difratogramas da figura 4.35, podem ser observados picos característicos da fase β (cúbica de corpo centrado), a qual foi estabilizada à temperatura ambiente, além de picos de difração correspondentes à fase ω atérmica para as ligas Ti-10Nb-3Fe e Ti-15Nb-3Fe (ver imagem aumentada a direita).

Pode ser notado que o aumento na porcentagem de Nb de 10 até 25 %p. favorece a estabilidade da fase β a temperatura ambiente, sendo este efeito também incrementado pela presença do Fe, o qual é um elemento β estabilizador eutetóide considerado forte estabilizador da fase β do titânio. Desta forma, é obtida uma maior estabilização da fase β com 20% de Nb, ao invés de 35% de Nb como geralmente é encontrado na literatura para o sistema binário Ti-Nb^{74; 77}. No entanto, a não presença de picos de difração da fase ω nas amostras contendo 20% e 25% de Nb não significa que ela não esteja presente nestas ligas, conforme foi mencionado anteriormente, mesmo com elevadas taxas de resfriamento, esta fase pode surgir não sendo detectada pelos raios-X devido a seu tamanho nanométrico.

A microestrutura das ligas Ti-xNb-3Fe ($x=10, 15, 20, 25$) são apresentadas na figura 4.36.

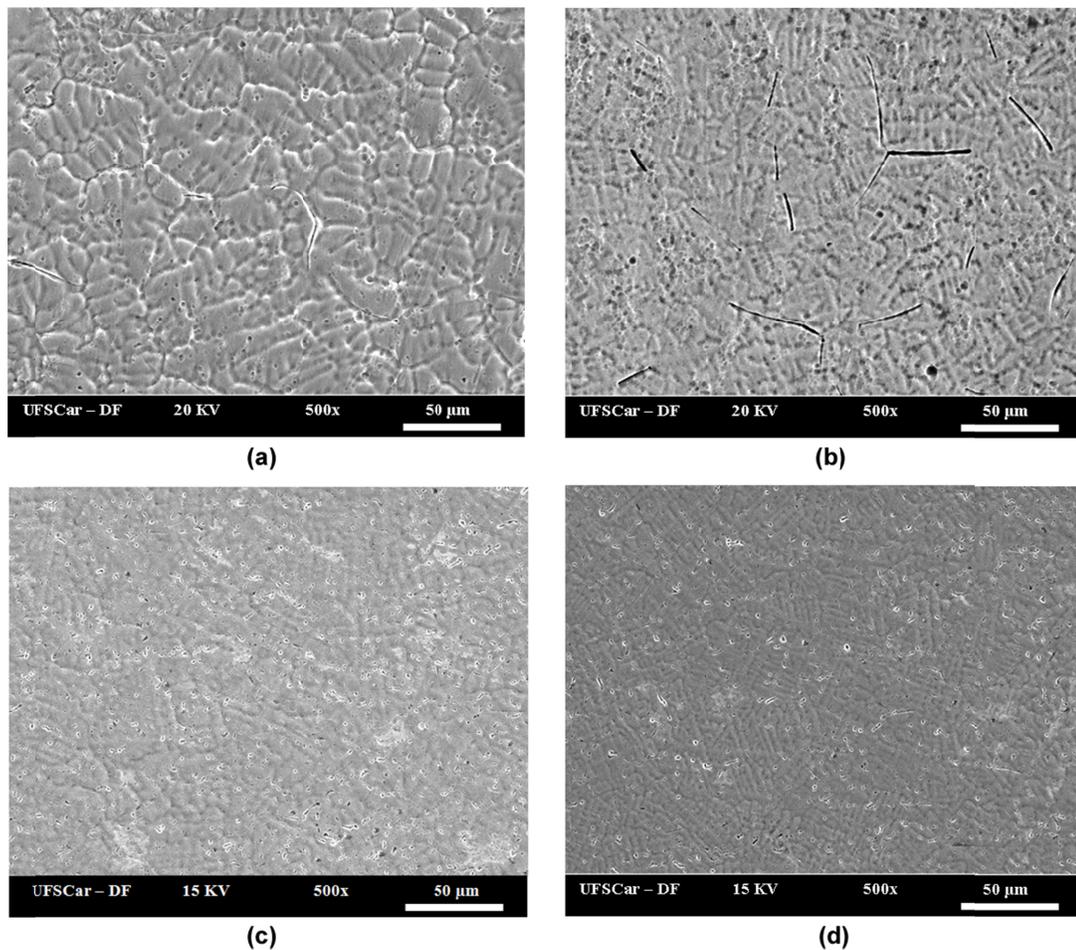


Figura 4.36. Micrografias da superfície das amostras (a) Ti-10Nb-3Fe (b) Ti-15Nb-3Fe (c) Ti-20Nb-3Fe e (d) Ti-25Nb-3Fe na condição como recebidas.

De forma geral, pode ser observada uma microestrutura que exhibe uma morfologia dendrítica com orientação aleatória, sendo que um maior refinamento da microestrutura é apresentado para as maiores porcentagens de Nb nas ligas. Este fato pode ser ligado ao efeito do β -estabilizador eutetóide Fe, que faz aumentar a taxa de resfriamento rápido obtida durante o processamento da liga.

4.2.2. Caracterização do módulo de elasticidade

A figura 4.37, mostra o módulo de elasticidade à temperatura ambiente obtido no elastômetro de decaimento livre e o parâmetro eletrônico e/a (concentração de elétrons) em função da porcentagem de Nb nas ligas do sistema Ti-Nb-Fe.

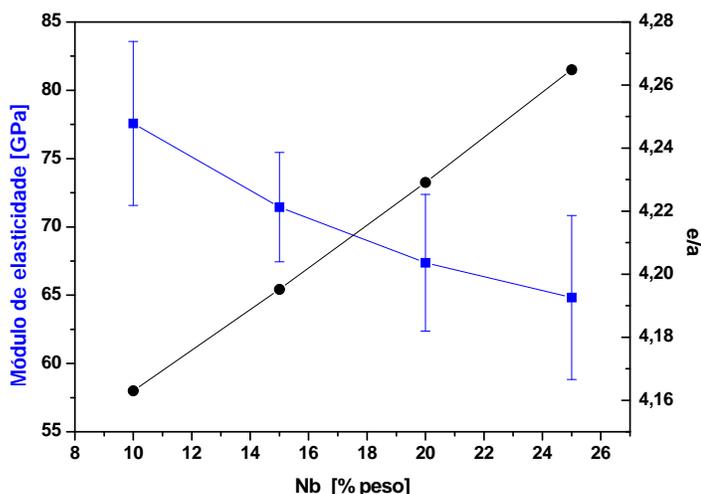


Figura 4.37. Módulo de elasticidade e razão e/a como função do teor de Nb nas ligas do sistema Ti-xNb-3Fe ($x=10, 15, 20, 25$ %p).

Na figura 4.37, pode ser observado que o teor de Nb está relacionado com o decréscimo do módulo de elasticidade. Tal fato pode ser também relacionado com a estabilização da fase β através dos valores da razão e/a obtidos para as ligas estudadas. Como reportado na literatura por Ikehata¹²¹, para $e/a < 4,20$ a estrutura CCC é instável e com o decréscimo da concentração de elétrons de valência, a estabilidade da estrutura HC aumenta, então, fases metaestáveis como a fase ω podem ser formadas aumentando o módulo de elasticidade. Assim, para o sistema de ligas estudadas uma maior estabilização da fase β foi obtida a partir de 20% de Nb correspondente a $e/a = 4,23$, sendo que para porcentagens menores de Nb a fase ω foi detectada nos difratogramas de raios-X da figura 4.35. Estes resultados estão em conformidade com sugerido por Collings²⁵, quem indicou que em ligas binárias Ti-MT (MT=metal de transição) a fase ω é formada quando o conteúdo do elemento de liga leva a uma concentração de elétrons e/a entre 4,12 e 4,21.

Se plotadas as composições no diagrama de estabilidade $\overline{B}_0 - \overline{M}_d$, figura 4.38, é possível observar que as ligas do sistema Ti-Nb-Fe se encontram na região de estabilidade da fase β , sendo que as ligas com baixa porcentagem de Nb se localizam perto do contorno de fase $\beta/\beta+\omega$, o que está de acordo com os difratogramas de raios-X destas ligas. Desta forma, fica claro o efeito β -estabilizador do ferro, uma vez que, se comparadas com as ligas Ti-Nb

que não contém ferro, estas se encontram deslocadas para a região da fase martensítica. Por outro lado, pela adição de Nb os valores de \overline{B}_0 na liga se incrementam levando assim a uma diminuição do módulo de elasticidade, uma vez que, a estabilidade da fase β é dada para altos valores de \overline{B}_0 e baixos valores de \overline{M}_d , mas o módulo decresce enquanto \overline{B}_0 e \overline{M}_d apresentam valores altos como observado pela linha seguida de setas na figura 4.38.

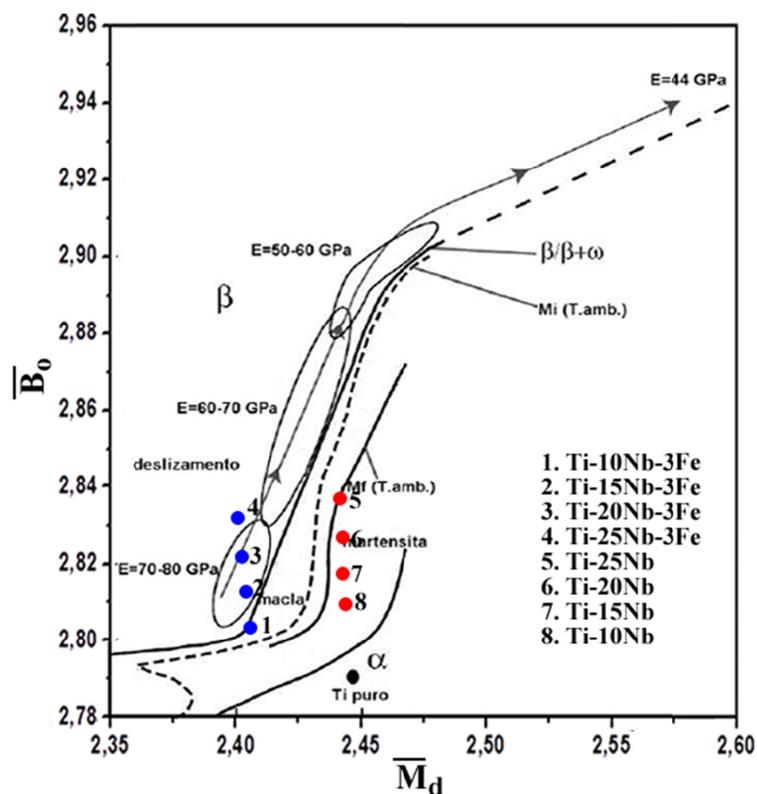


Figura 4.38. Diagrama de estabilidade \overline{B}_0 - \overline{M}_d mostrando a localização das ligas Ti-xNb-3Fe (x=10,15,20,25)%p. (●) e, as ligas Ti-xNb (x=10,15,20,25)%p. (●), figura adaptada de ⁵⁹.

4.2.3. Caracterização anelástica das ligas Ti-xNb-3Fe (x=10, 15, 20, 25) %p.

4.2.3.1. Caracterização anelástica da liga Ti-10Nb-3Fe

As figura 4.39 a 4.42 mostram os espectros de relaxação anelástica, variação relativa do módulo ($\frac{\Delta E}{E}$) e atrito interno (Q^{-1}) como função da temperatura da amostra Ti-10Nb-3Fe durante três ciclos térmicos consecutivos entre 140 K e 770 K.

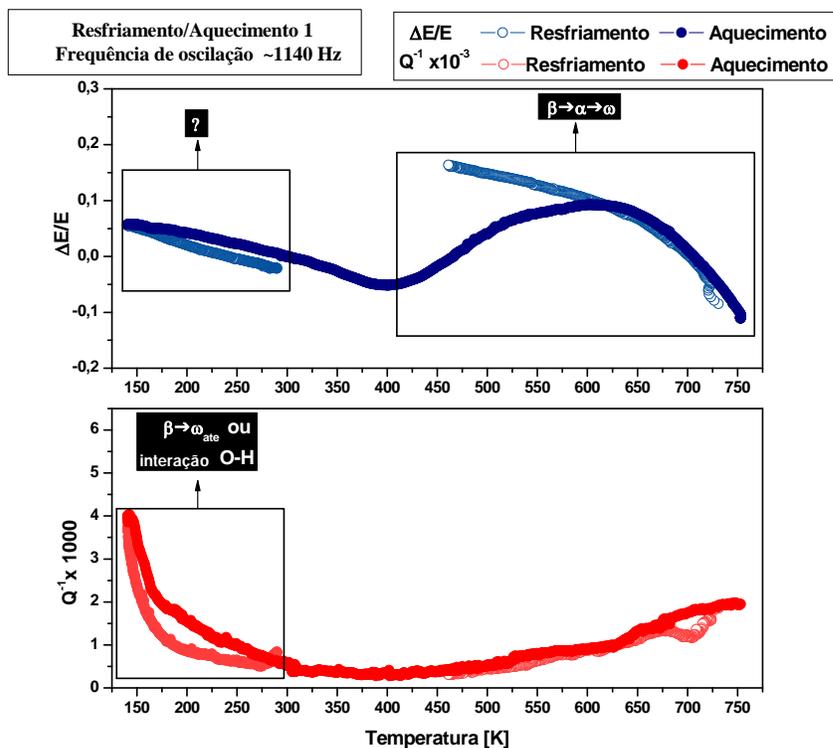


Figura 4.39. Espectro de relaxação anelástica da amostra Ti-10Nb-3Fe obtido no elastômetro de decaimento livre durante o primeiro ciclo térmico entre 140 K e 740 K.

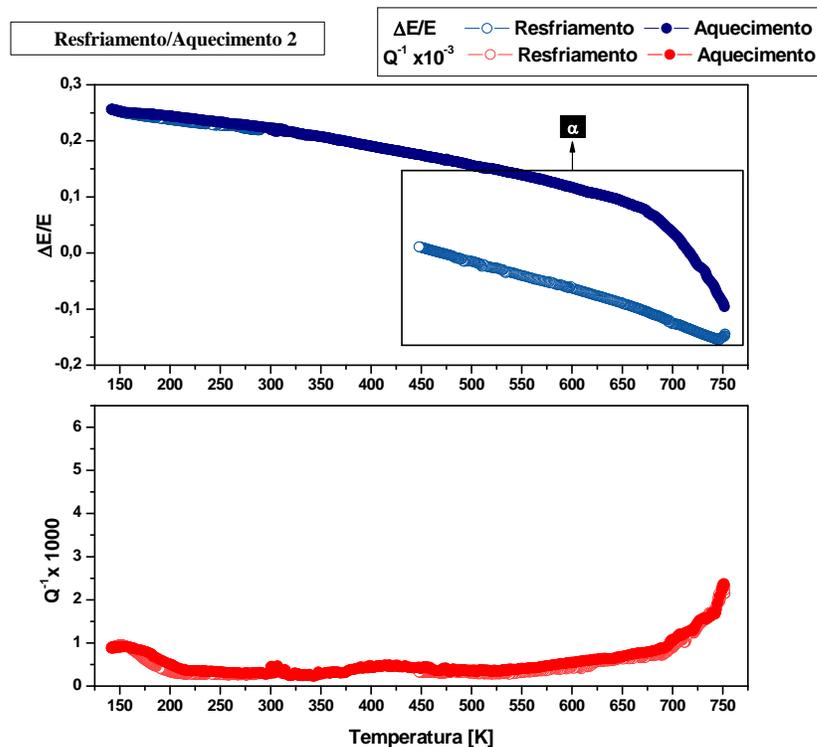


Figura 4.40. Espectro de relaxação anelástica da amostra Ti-10Nb-3Fe obtido no elastômetro de decaimento livre durante o segundo ciclo térmico entre 140 K e 740 K.

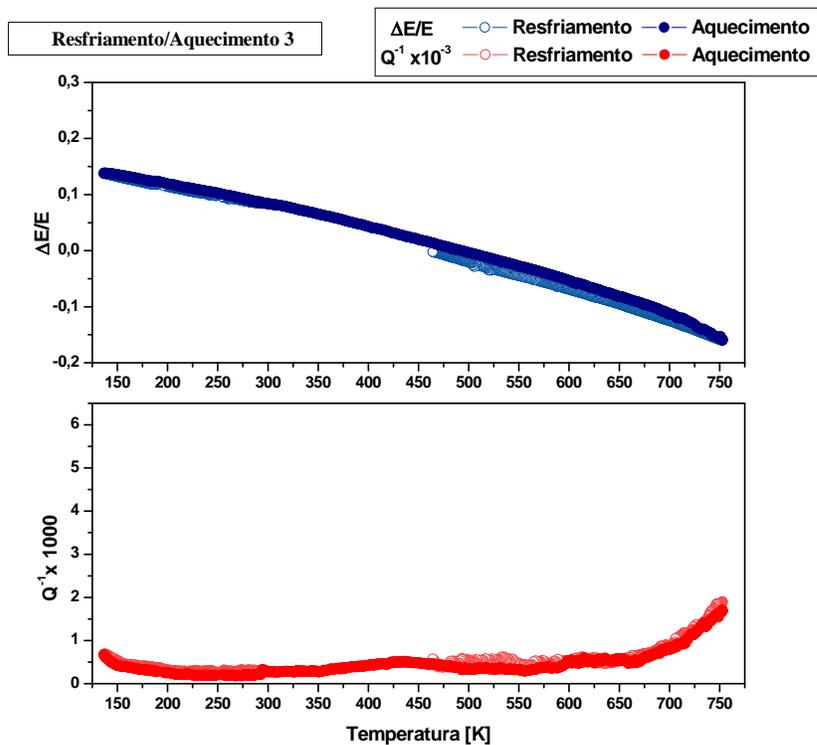


Figura 4.41. Espectro de relaxação anelástica da amostra Ti-10Nb-3Fe obtido no elastômetro de decaimento livre durante o terceiro ciclo térmico entre 140 K e 740 K.

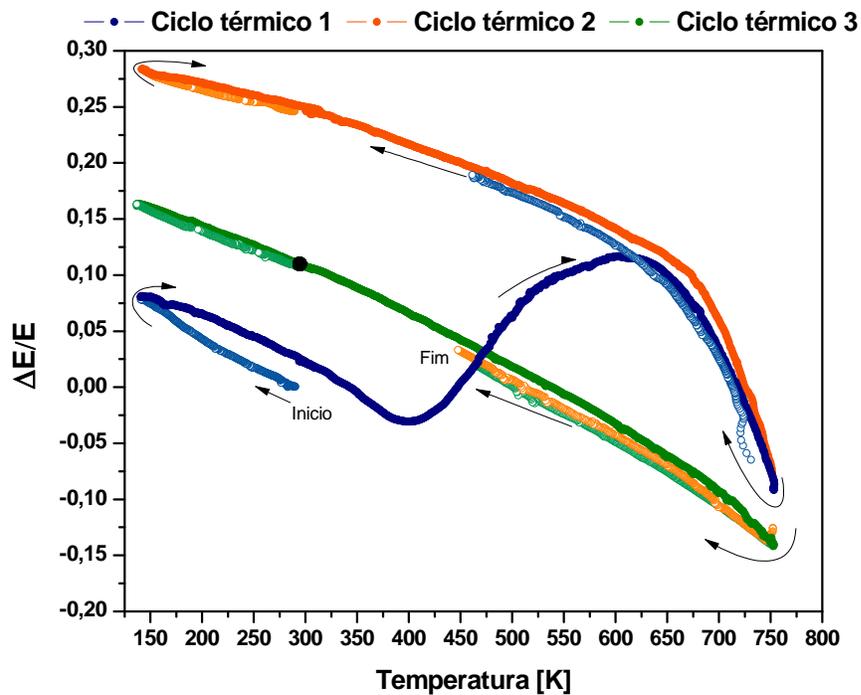


Figura 4.42. Espectro de variação do módulo de elasticidade da amostra Ti-10Nb-3Fe obtido no elastômetro de decaimento livre durante três ciclos térmicos consecutivos entre 140 K e 740 K.

Nestes espectros é possível observar uma estrutura de relaxação dependente da temperatura a qual está relacionada a transformações de fase, similar ao observado para a liga Ti-35Nb-7Zr, uma vez, que o tratamento térmico sobre as fases metaestáveis vai gerar mudanças no sistema na procura de um estado de equilíbrio energeticamente mais favorável.

Na figura 4.39, no primeiro ciclo térmico na região de baixa temperatura (300 K a 140K) é possível observar uma estrutura de relaxação que apresenta uma absorção de energia elástica, como mostrado na curva de atrito interno que atinge valores ao redor de 4×10^{-3} sendo este processo reversível no subsequente aquecimento até a temperatura ambiente. Um comportamento similar foi observado na curva do módulo de elasticidade, onde a variação não excedeu 1%. Este comportamento ainda não é muito claro nesta liga e, como notado na liga Ti-35Nb-7Zr, pode estar relacionado com a transformação reversa da martensita ou a processos de relaxação do hidrogênio, bem como a transformação $\beta \rightarrow \omega$ atérmica.

Durante o aquecimento é observado como a curva de $\frac{\Delta E}{E}$ apresenta um valor mínimo em torno de 400 K, que pode representar alguma das temperaturas características da transformação martensítica, dado que com a baixa porcentagem de Nb, é possível que estas temperaturas se encontrem acima da temperatura ambiente, como mostrado por Matlakhova e colaboradores⁸⁷ no sistema Ti-32Nb-2Al com estrutura $\alpha'' + \beta$. No entanto, esta transformação não tem sido confirmada neste sistema. Na faixa de temperatura entre 400 K e 700 K, $\frac{\Delta E}{E}$ atinge sua máxima variação 10% em 615 K, que pode estar correlacionado com a precipitação da fase ω , como ocorreu na liga Ti-35Nb-7Zr, onde a fase ω provoca o aumento no módulo de elasticidade. Para temperaturas maiores $\frac{\Delta E}{E}$ decresce, enquanto que, a curva de atrito interno sofre um leve incremento, indicando o possível crescimento da fase α .

No subsequente resfriamento o endurecimento da liga é evidente com a variação do módulo de elasticidade atingindo 20% (95 ± 8 GPa), como pode ser observado através do início do segundo ciclo térmico a temperatura ambiente. O surgimento destas fases durante o primeiro ciclo térmico pode ser observado nos difratogramas de raios-X da figura 4.43.

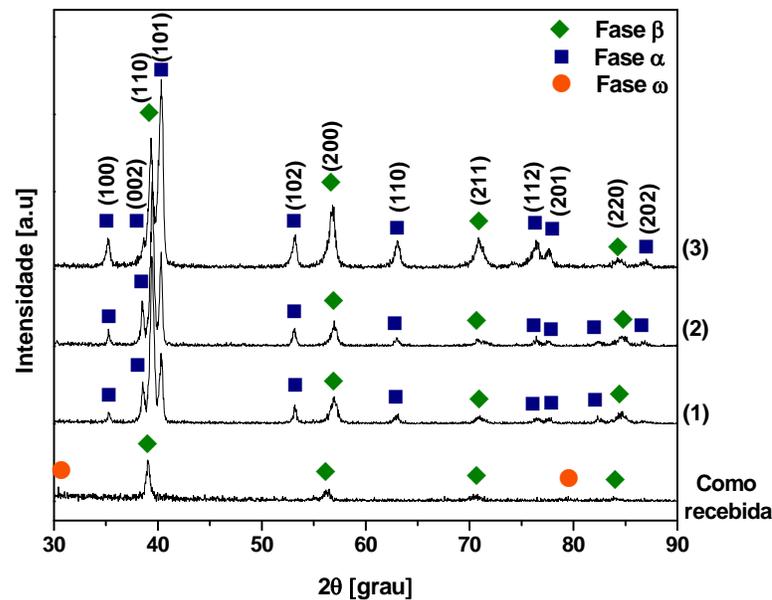


Figura 4.43. Difratoograma de raios-X da amostra Ti-10Nb-3Fe durante 3 ciclos térmicos consecutivos entre 140 K e 740 K

Para os seguintes ciclos térmicos, figuras 4.40 e 4.41, é observado que a presença das fases ω e α afeta o comportamento reversível de baixa temperatura, com o decréscimo do atrito interno de 1×10^{-3} para $0,5 \times 10^{-3}$ durante o segundo e terceiro ciclo térmico respectivamente.

Uma melhor visualização da variação do módulo de elasticidade é dada pela figura 4.42, onde na região de alta temperatura, durante o segundo ciclo térmico, ocorre um decréscimo de forma linear do módulo de elasticidade até 675 K. Para temperaturas mais altas uma rápida queda é observada. No terceiro ciclo térmico a curva acompanha o precedente resfriamento apresentado durante o segundo ciclo térmico. Assim, finalmente $\frac{\Delta E}{E}$, depois do terceiro ciclo térmico se atinge uma variação de 12% correspondente a um módulo de elasticidade de (84 ± 7) GPa.

O valor intermediário do módulo de elasticidade sugere então que os ciclos térmicos levaram em primeira instância a transformação $\beta \rightarrow \omega$, sendo que a fase α aparece a partir da fase ω ou pela decomposição da fase β metaestável. Assim, o endurecimento é dado pela competição entre as fases α e ω , sendo que a fase α cresce em detrimento da fase ω , como tem sido sugerido para a liga Ti-35Nb-7Zr. Uma vez esgotadas as partículas da fase ω a liga torna-se $\beta + \alpha$, mas é possível que a fase ω esteja presente ainda e não tenha sido detectada pela análise de raios-X.

4.2.3.2. Caracterização anelástica da liga Ti-15Nb-3Fe

Os espectros de relaxação anelástica, bem como a evolução das fases estudada por difração de raios-X são apresentados nas figuras 4.44 a 4.48.

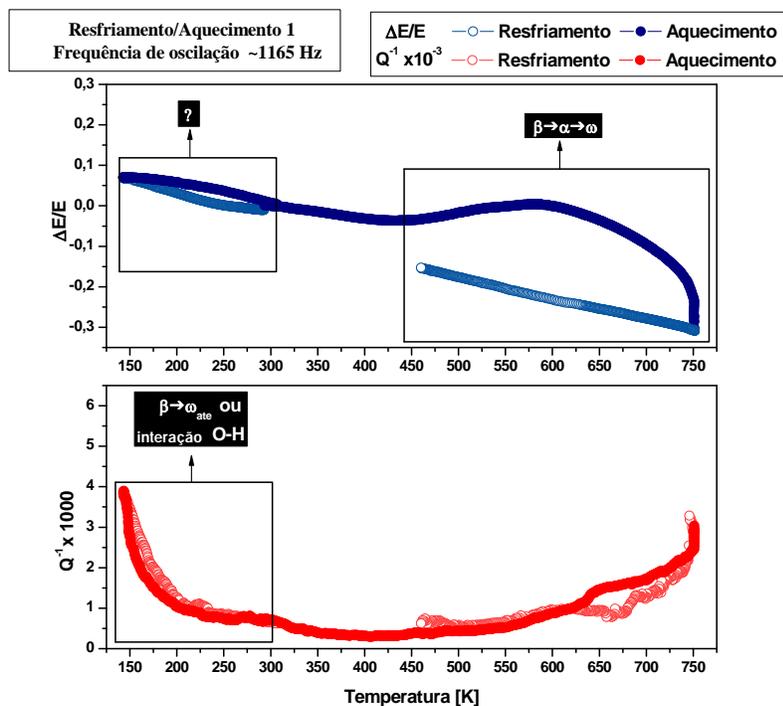


Figura 4.44. Espectro de relaxação anelástica da amostra Ti-15Nb-3Fe obtido no elastômetro de decaimento livre durante o primeiro ciclo térmico entre 140 K e 740 K.

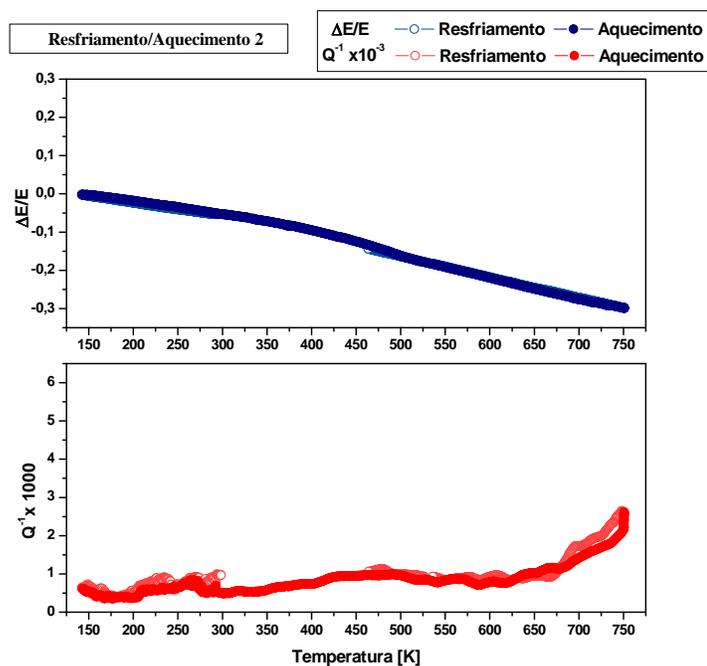


Figura 4.45. Espectro de relaxação anelástica da amostra Ti-15Nb-3Fe obtido no elastômetro de decaimento livre durante o segundo ciclo térmico entre 140 K e 740 K.

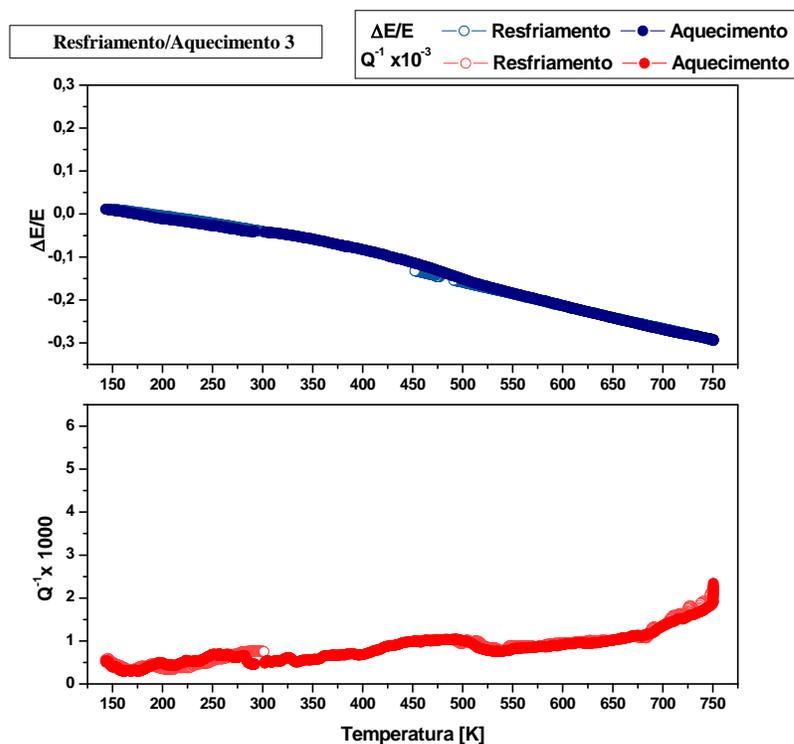


Figura 4.46. Espectro de relaxação anelástica da amostra Ti-15Nb-3Fe obtido no elastômetro de decaimento livre durante o segundo ciclo térmico entre 140 K e 740 K.

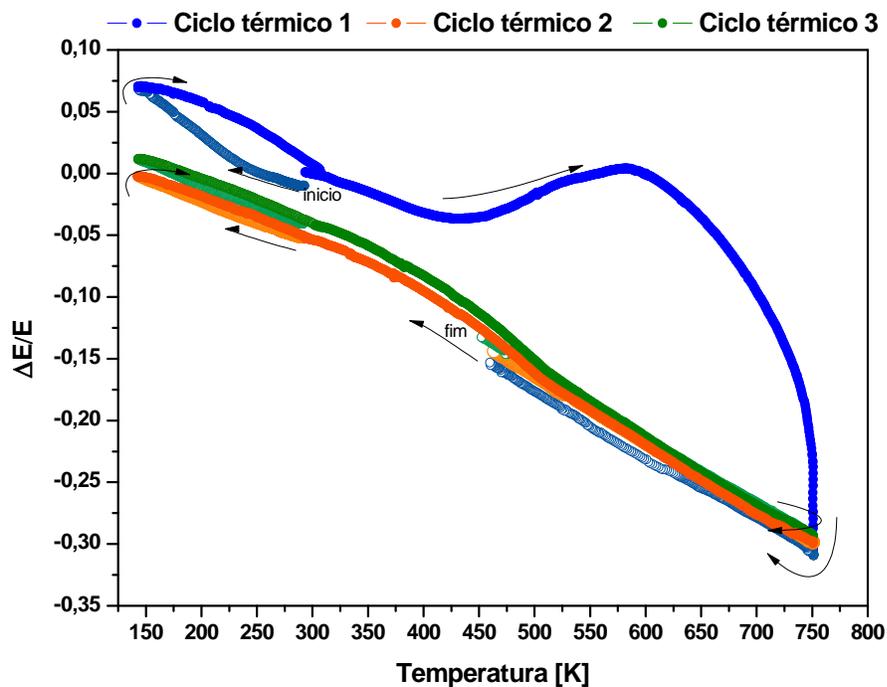


Figura 4.47. Espectro de variação do módulo de elasticidade da amostra Ti-15Nb-3Fe obtido no elastômetro de decaimento livre durante três ciclos térmicos consecutivos entre 140 K e 740 K.

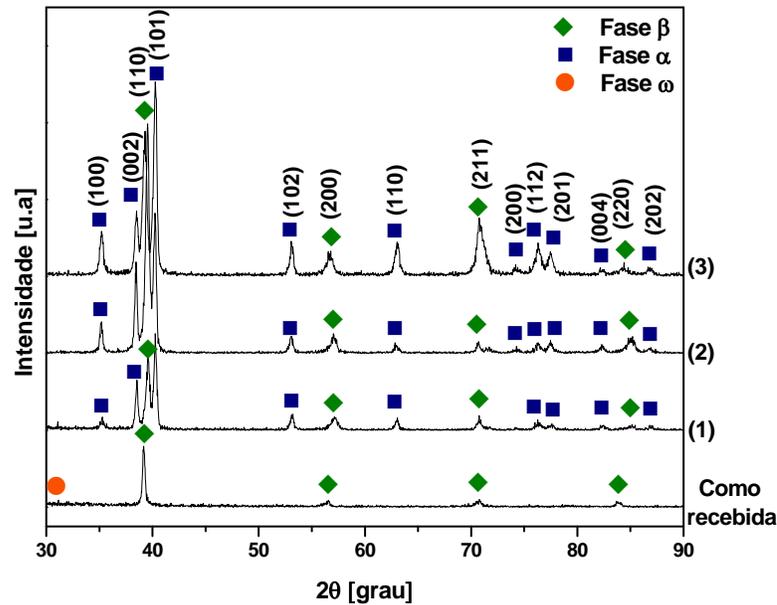


Figura 4.48. Difratoograma de raios-X da amostra Ti-15Nb-3Fe durante 3 ciclos térmicos consecutivos entre 140 K e 740 K.

A liga Ti-15Nb-3Fe apresenta um comportamento similar ao da liga Ti-10Nb-3Fe, onde há um comportamento reversível na região de baixa temperatura, sendo este afetado pelo surgimento das fases ω e α em cada novo ciclo térmico.

Durante o aquecimento no primeiro ciclo, figura 4.44, um aparente endurecimento de 5% é observado a partir de ~ 425 K até 580 K, sendo que para temperaturas mais altas um decréscimo no módulo é observado. Este comportamento é sugerido ser devido a estruturas das fases $\beta+\omega$ inicial e, ao não apresentar um endurecimento evidente é possível que não se apresente crescimento da proporção da fase ω , e sim sua transformação para a fase α durante este aquecimento, se obtendo uma estrutura $\beta+\alpha$ ao final deste primeiro ciclo térmico, esta sugestão é confirmada pelo difratograma de raios-X da figura 4.48.

Neste sentido, uma vez que a quantidade de Nb é maior nesta liga do que na Ti-10Nb-3Fe, a fase β tende a ser mais estável, isto ligado também ao forte efeito β estabilizador do Fe que pode atuar como elemento de liga supressor da fase ω , mesmo em baixa porcentagem de 3%, evitando assim o crescimento da fase ω e, deixando o módulo de elasticidade quase inalterado com um valor de (67 ± 4) GPa, no segundo e no terceiro ciclos térmicos (figuras 4.45 e 4.46). Esta estabilidade do módulo de elasticidade, a partir do segundo ciclo térmico, pode ser melhor observada na figura 4.47, onde são sobrepostos os espectros de variação do módulo de elasticidade.

4.2.3.3. Caracterização anelástica da liga Ti-20Nb-3Fe.

Os espectros de relaxação anelástica da amostra Ti-20Nb-3Fe são apresentados nas figuras 4.49 a 4.52.

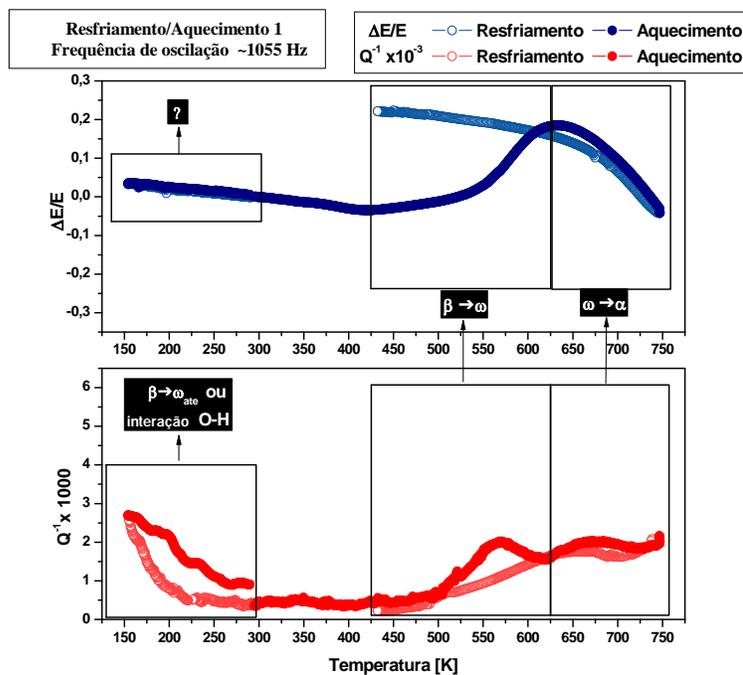


Figura 4.49. Espectro de relaxação anelástica da amostra Ti-20Nb-3Fe obtido no elastômetro de decaimento livre durante o primeiro ciclo térmico entre 140 K e 740 K.

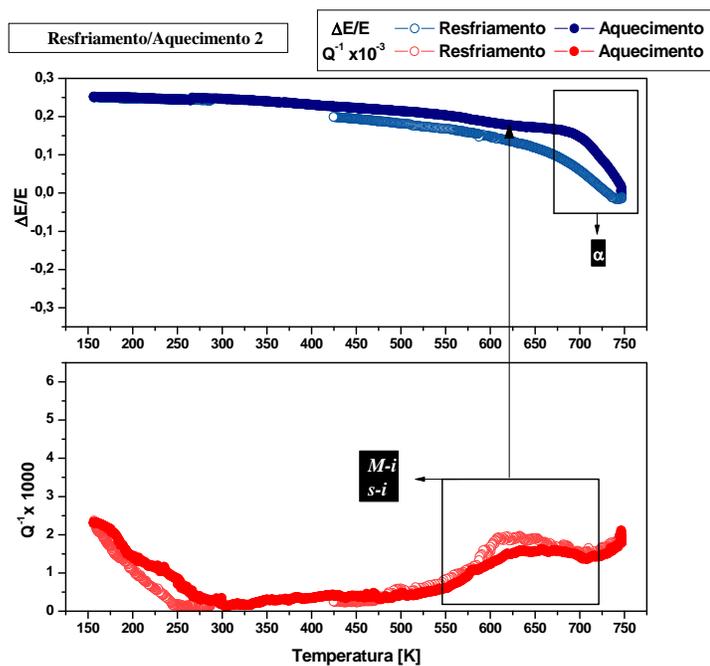


Figura 4.50. Espectro de relaxação anelástica da amostra Ti-20Nb-3Fe obtido no elastômetro de decaimento livre durante o segundo ciclo térmico entre 140 K e 740 K.

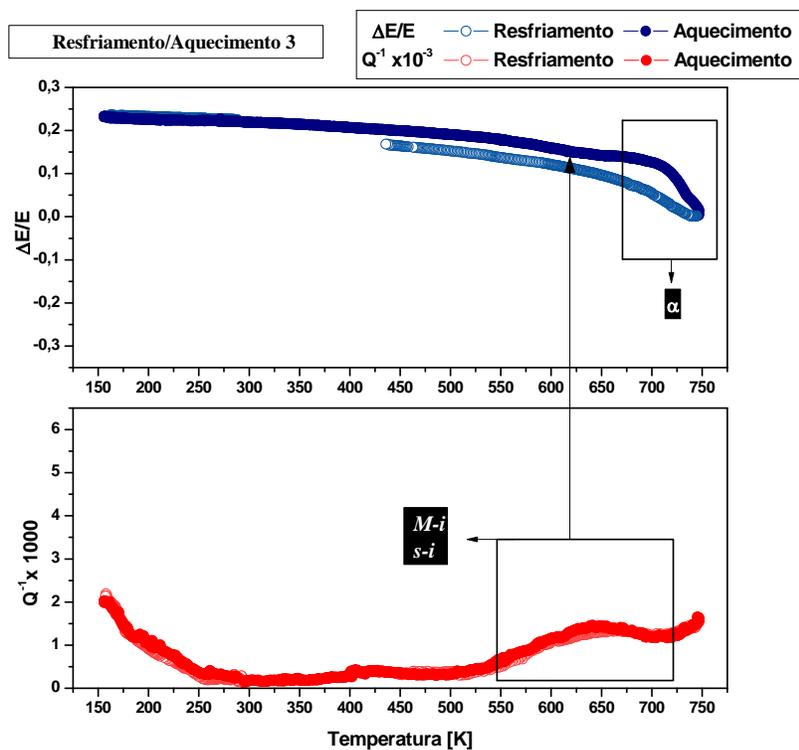


Figura 4.51. Espectro de relaxação anelástica da amostra Ti-20Nb-3Fe obtido no elastômetro de decaimento livre durante o terceiro ciclo térmico entre 140 K e 740 K.

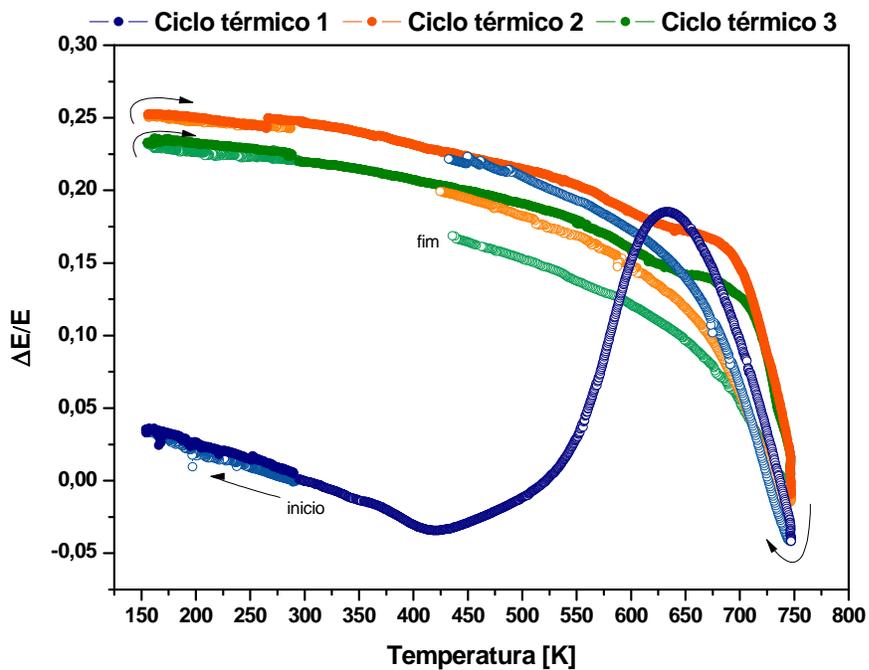


Figura 4.52. Espectro de variação do módulo de elasticidade da amostra Ti-20Nb-3Fe obtido no elastômetro de decaimento livre durante três ciclos térmicos consecutivos entre 140 K e 740 K.

Para a liga Ti-20Nb-3Fe, nos espectros de relaxação anelástica da figura 4.49, a estrutura de relaxação em baixa temperatura é menos intensa se comparada com as duas ligas anteriores, Ti-10Nb-3Fe e Ti-15Nb-3Fe, além de ser pouco afetada pelos ciclos térmicos.

Na região de alta temperatura é observado um leve endurecimento entre 425 K e 550 K. Para temperaturas maiores é observado um rápido incremento do módulo de elasticidade sendo que $\frac{\Delta E}{E} \approx 18\%$ em 630 K, temperatura a partir da qual se inicia o decréscimo do módulo. Estes dois estágios, são acompanhados por dois aparentes picos de relaxação de baixa intensidade, por volta de 2×10^{-3} , na curva de atrito interno, sendo o primeiro centrado ao redor de 570 K e o segundo em 680 K. Estes dois estágios observados no módulo de elasticidade, podem ser associados ao efeito combinado dos elementos Nb e Fe que estabilizam a fase β , retardando assim o crescimento da fase ω , mas se desenvolvendo rapidamente a partir de 550 K até 630 K, seguida pela nucleação e crescimento da fase α . Nos subseqüentes ciclos térmicos, figuras 4.50 a 4.52, pode ser observado que o módulo de elasticidade apresenta uma fraca variação, sendo evidente ainda uma anomalia em temperaturas por volta de 680 K sendo este comportamento associado ao crescimento da fase α , que leva a uma estrutura final $\beta + \alpha$ como mostrado no difratograma de raios-X da figura 4.53. O módulo de elasticidade final, dado o valor de $\frac{\Delta E}{E} \approx 20\%$, foi de (82 ± 6) GPa.

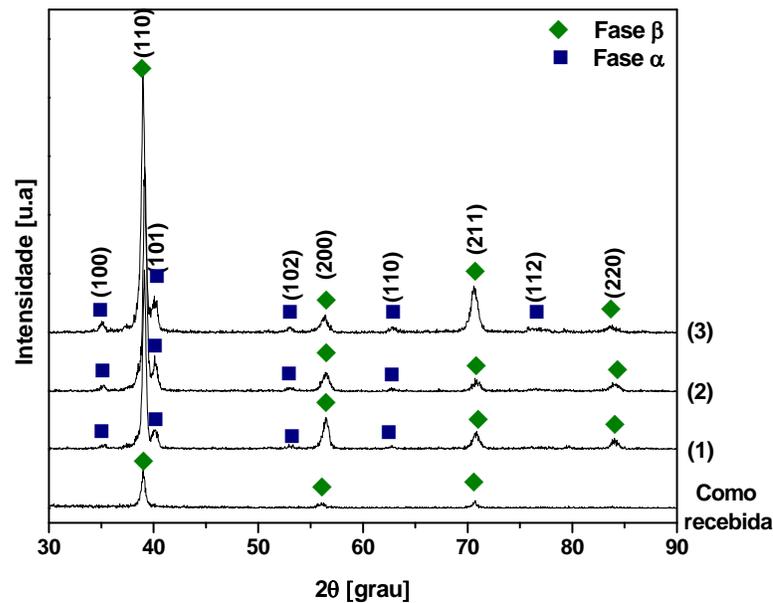


Figura 4.53. Difratogramas de raios-X da amostra Ti-20Nb-3Fe durante 3 ciclos térmicos consecutivos entre 140 K e 740 K

Por outro lado na curva de atrito interno durante o segundo e terceiro ciclos térmicos, figuras 4.50 e 4.51 respectivamente, os dois picos de relaxação previamente observados, parecem se acoplar num pico só centrado por volta de 635 K sendo que a intensidade decresce levemente de $1,6 \times 10^{-3}$ para $1,4 \times 10^{-3}$ respectivamente. Se observado cuidadosamente uma fraca inflexão aparece ao redor da intensidade máxima do pico, o que pode caracterizar um processo de relaxação do tipo Snoek. A natureza deste comportamento será descrito numa seção posterior (4.2.3.5).

4.2.3.4. Caracterização anelástica da liga Ti-25Nb-3Fe

O comportamento da variação do módulo de elasticidade, bem como do atrito interno na liga Ti-25Nb-3Fe submetida a três ciclos térmicos são apresentados nas figuras 4.54 a 4.57.

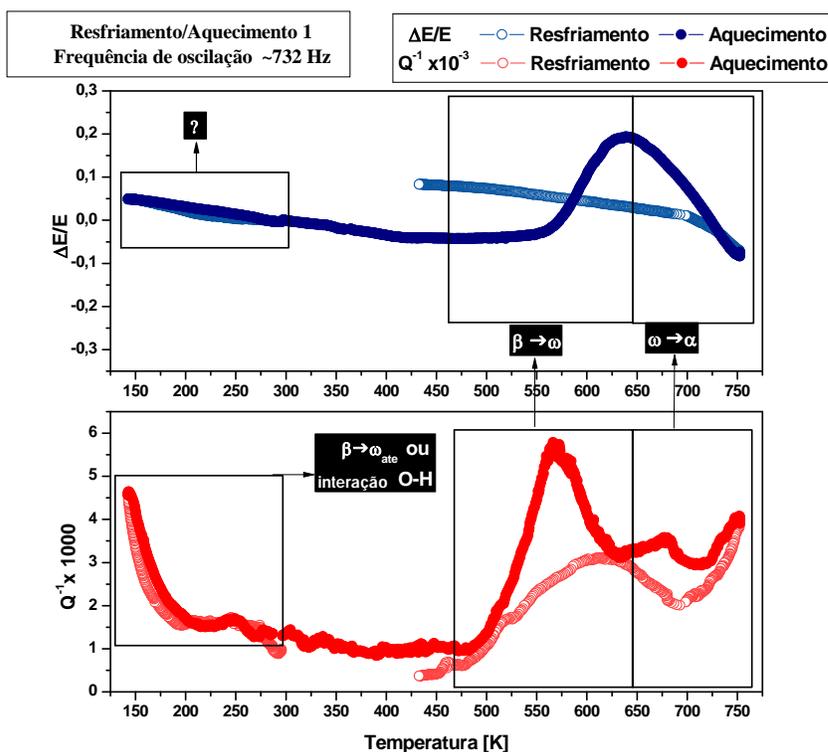


Figura 4.54. Espectro de relaxação anelástica da amostra Ti-25Nb-3Fe obtido no elastômetro de decaimento livre durante o primeiro ciclo térmico entre 140 K e 740 K.

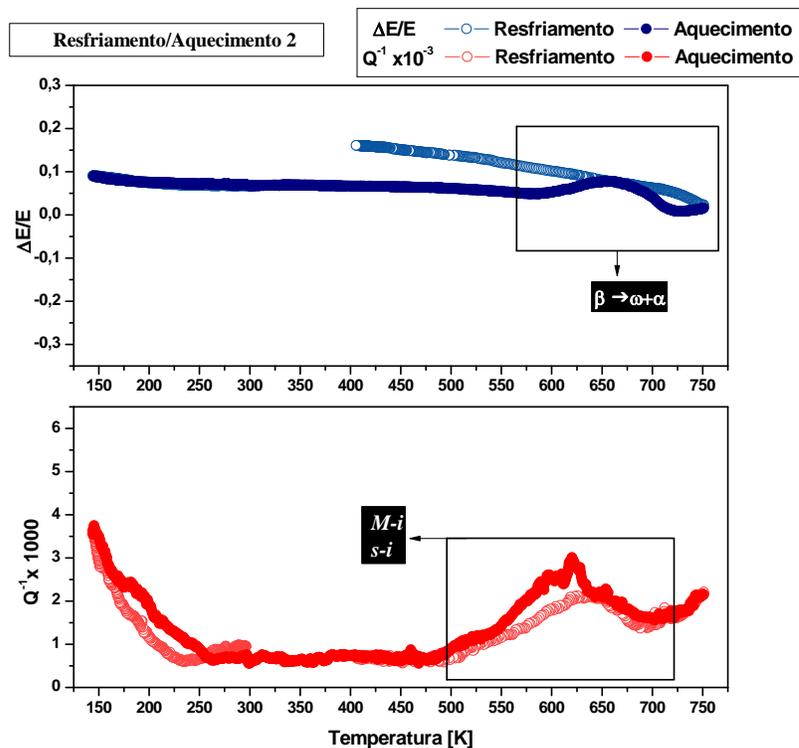


Figura 4.55. Espectro de relaxação anelástica da amostra Ti-25Nb-3Fe obtido no elastômetro de decaimento livre durante o segundo ciclo térmico entre 140 K e 740 K.

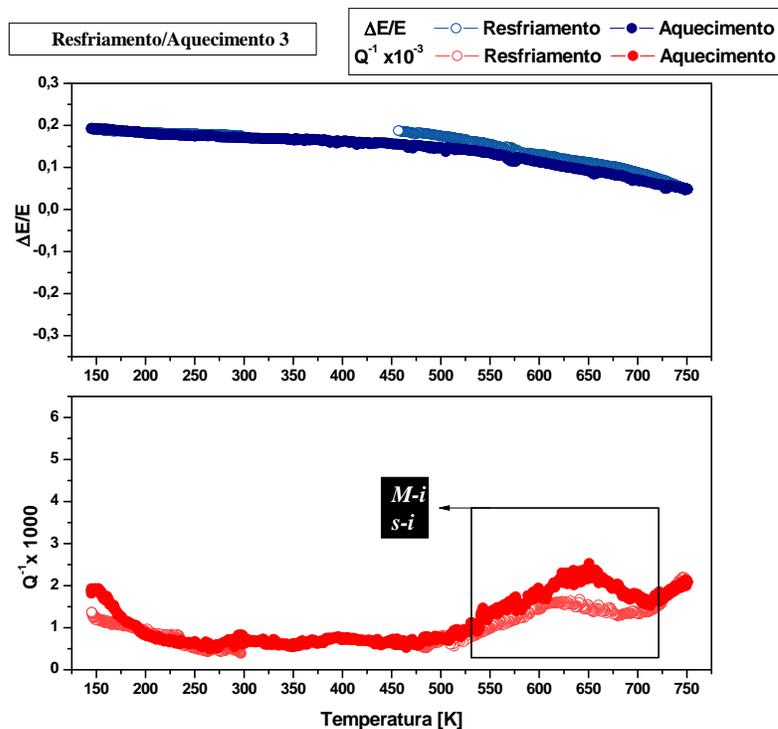


Figura 4.56. Espectro de relaxação anelástica da amostra Ti-25Nb-3Fe obtido no elastômetro de decaimento livre durante o terceiro ciclo térmico entre 140 K e 740 K.

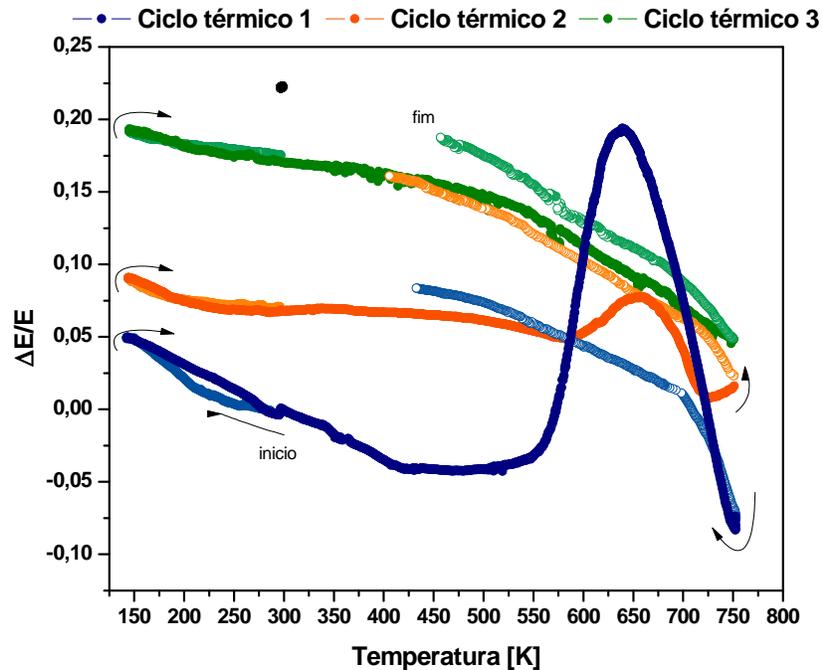


Figura 4.57. Espectro de variação do módulo de elasticidade da amostra Ti-25Nb-3Fe obtido no elastômetro de decaimento livre durante três ciclos térmicos consecutivos entre 140 K e 740 K.

O comportamento apresentado em baixa temperatura é similar ao observado nas ligas Ti-xNb-3Fe ($x = 10, 15$) estudadas anteriormente sendo a intensidade do atrito interno na temperatura mínima, 140 K, afetada pela presença de novas fases em cada ciclo térmico.

Em alta temperatura durante o primeiro ciclo térmico, figura 4.54, é observado um leve decréscimo no módulo de elasticidade (4%) seguido por uma estabilização entre ~425 K e 550 K, sendo que para temperaturas maiores se apresenta um abrupto aumento atingindo um valor de 20% em 640 K, logo observa-se um rápido decremento até -8% na temperatura máxima 750 K. No subsequente resfriamento a variação foi de 7% como observado a partir do valor da temperatura ambiente do segundo ciclo térmico.

O patamar apresentado pode ser novamente relacionado com o efeito dos solutos para evitar o crescimento da fase ω , sendo que quando fornecida energia térmica suficiente, este crescimento se desenvolve rapidamente e, para temperaturas maiores e, sob o subsequente resfriamento é observada a nucleação e crescimento da fase α , como pode ser observado através do difratograma de raios-X da figura 4.58.

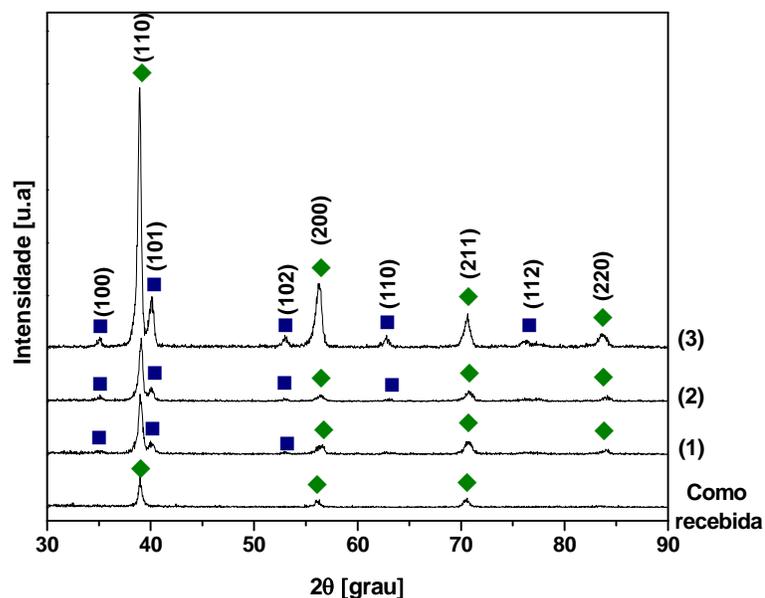


Figura 4.58. Difratomogramas de raios-X da amostra Ti-25Nb-3Fe durante 3 ciclos térmicos consecutivos entre 140 K e 740 K.

Estes comportamentos no módulo de elasticidade durante o primeiro ciclo térmico foram acompanhados, por um intenso pico de relaxação com intensidade de $5,5 \times 10^{-3}$ em 565 K, seguido por um segundo aparente pico de relaxação de menor intensidade $3,5 \times 10^{-3}$ em 680 K, sendo que no subsequente resfriamento os dois picos de relaxação parecem se acoplar novamente num único pico, similar ao comportamento da liga Ti-20Nb-3Fe.

Durante o segundo ciclo térmico, figura 4.55, diferente do que foi presenciado nas outras composições, ao redor de 650 K um novo máximo (7,5%) em $\frac{\Delta E}{E}$ é observado, este comportamento pode estar associado a alguma porção de fase ω residual que foi formada para logo dar prosseguimento a um novo crescimento da fase α . Já na curva de atrito interno um único pico de relaxação foi observado, tendo este, uma intensidade de $\sim 3 \times 10^{-3}$ em 625 K. No terceiro ciclo térmico, figura 4.56, o pico de relaxação apresenta um leve decréscimo em sua intensidade e a variação do módulo de elasticidade final é de 23% isto é (79 ± 7) GPa.

Na tabela 10, são resumidos os valores de módulo de elasticidade, microdureza e as fases presentes em cada uma das ligas durante os ciclos térmicos, onde pode ser observado que a presença da fase ω é a responsável pelos altos valores de módulo de elasticidade e microdureza nas amostras como recebidas.

Tabela 10. Valores do módulo de elasticidade, microdureza e as fases presentes nas ligas Ti-xNb-3Fe (x= 10, 15, 20, 25)%p. durante cada ciclo térmico.

Ciclo térmico	Ti-10Nb-3Fe			Ti-15Nb-3Fe			Ti-20Nb-3Fe			Ti-25Nb-3Fe		
	E [GPa]	HV	Fases									
Como recebida	77± 6	479± 4	$\beta+\omega$	71± 4	411± 5	$\beta+\omega$	67± 5	326± 3	β	65± 6	289± 3	β
1	95± 8	332± 3	$\beta+\alpha$	67± 4	314± 3	$\beta+\alpha$	84± 6	341± 4	$\beta+\alpha$	69± 6	304± 3	$\beta+\alpha$
2	84± 7	331± 3	$\beta+\alpha$	68± 4	336± 3	$\beta+\alpha$	82± 6	348± 4	$\beta+\alpha$	76± 7	310± 3	$\beta+\alpha$
3	84± 7	331± 3	$\beta+\alpha$	67± 4	328± 3	$\beta+\alpha$	82± 6	354± 4	$\beta+\alpha$	79± 7	294± 3	$\beta+\alpha$

4.2.3.5. Relação do pico de relaxação com a estrutura de fases.

Na figura 4.59, é observada a dependência entre a intensidade do pico de relaxação ao redor de 565 K, bem como, a variação do módulo de elasticidade, com o teor de Nb no sistema de ligas Ti-xNb-3Fe (x= 10, 15, 20, 25).

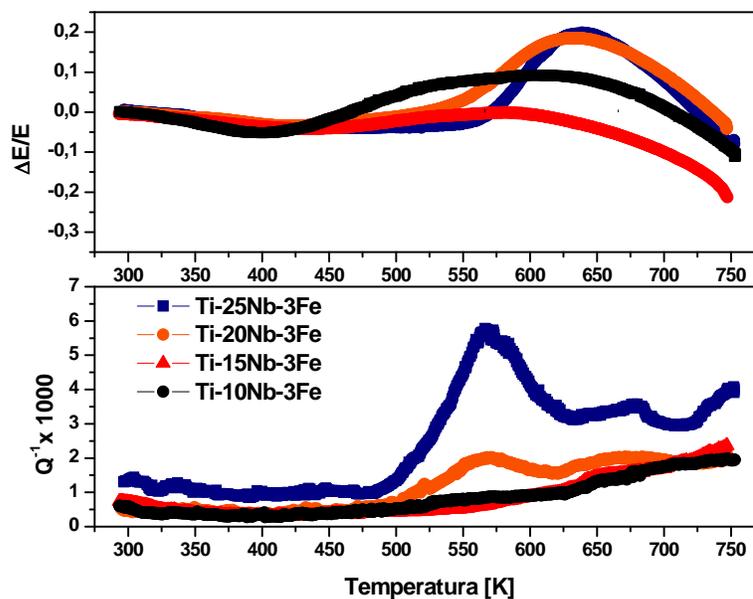


Figura 4.59. Dependência da intensidade do pico de relaxação com o teor de Nb nas ligas do sistema Ti-xNb-3Fe (x= 10, 15, 20, 25).

A partir da figura 4.37 foi observado que a adição de Nb está relacionada ao decréscimo do módulo de elasticidade neste sistema de ligas.

Neste sentido, pode se relacionar a intensidade do pico de relaxação com a estabilidade da fase β e sua proporção, bem como, com o teor de Nb. Assim, a partir da figura 4.59, pode-se observar que para as ligas contendo 10 e 15% p de Nb, estas apresentam uma estrutura β com uma aparente porcentagem de fase ω . O pico de relaxação é imperceptível se comparado com as ligas contendo 20 e 25% de Nb, um comportamento similar foi observado por Zhou e colaboradores no sistema Ti-Nb⁹³.

O segundo pico ao redor de 660 K, pode estar relacionado com a precipitação da fase α uma vez que o pico aparece na região onde $\frac{\Delta E}{E}$ cai repentinamente, sendo que, como já foi mencionado, a fase α cresce a partir da fase ω que serve como sítios de nucleação⁶⁷.

Na curva de $\frac{\Delta E}{E}$ pode ser observado que a temperatura de início do endurecimento na liga contendo 10% de Nb se encontra ao redor de 400 K, para 15% de Nb não apresenta um endurecimento significativo e, para 20 e 25 % de Nb esta temperatura é deslocada para altas temperaturas, sendo que em 25% de Nb é possível observar um patamar no módulo de elasticidade entre 425 K e 550 K. Este comportamento pode indicar que a adição de Nb com 3% de Fe na liga, pode retardar a temperatura de crescimento da fase ω , a qual se desenvolve rapidamente só quando atinge uma certa temperatura característica, ao redor de 550 K, como observado nas ligas contendo 20 e 25 % de Nb.

Por outro lado durante os subsequentes ciclos térmicos nas ligas contendo 20 e 25 % de Nb, os picos de relaxação são sobrepostos, no qual é possível observar um único pico de relaxação, que apresenta uma leve inflexão na curva de $\frac{\Delta E}{E}$, caracterizando assim, um processo de relaxação do tipo Snoek.

Foi mostrado na seção 4.1.2.1 para a liga Ti-35Nb-7Zr e, por alguns trabalhos da literatura^{89; 91; 94} que este pico pode ser causado pelo ordenamento induzido por tensão de átomos de oxigênio intersticial nas posições octaédrais ao redor do Nb e do Ti na rede CCC da fase β , bem como devido a pares destes átomos ao redor do Nb e do Ti presentes na liga.

O Nb e o Fe atuam como β estabilizadores, sendo que a fase β é rica em Nb e a fase α é rica em Ti e, com o incremento do teor de Nb a fase β é mais estável. De forma similar ao trabalho de Zhou⁹³, é sugerido que incrementando o teor de Nb se eleva também as interações de Nb com oxigênio, o que resulta na intensificação do pico de relaxação. Nos subsequentes ciclos térmicos, uma vez que, ocorre a precipitação das fases ω e α , existe uma redistribuição

de elementos no interior da liga, sendo que, a proporção da fase β é menor possibilitando o surgimento da precipitação das outras fases, assim, são diminuídas as interações de Nb com oxigênio e o pico de relaxação decresce. Esta afirmação pode ter como base também os resultados observados por Moffat e Larbalestier⁶⁵ em ligas Ti-Nb, que observaram que em temperaturas entre 630 K e 700 K ocorre a transformação $\beta \rightarrow \omega$ para $\beta \rightarrow \alpha$, ver figura 2.17 seção 2.3.2.

Assim, a estrutura de relaxação do sistema de ligas Ti-xNb-3Fe (x=10, 15, 20 e 25)%p., é similar ao comportamento da liga Ti-35Nb-7Zr, caracterizada por componentes de transformações de fase, sendo observados em seus primeiros estágios, picos de relaxação associados a estas transformações acompanhados por mudanças no módulo de elasticidade. Nos subsequentes ciclos térmicos a evolução destas transformações é apreciável, mas, de maneira conjunta com processos de relaxação que podem incluir interações da matriz e dos elementos de liga com átomos intersticiais como o oxigênio, uma vez que, durante o processamento das ligas mesmo tendo sido feito sobre atmosfera controlada não se está isento de sua presença.

Um dos fatores relevantes dos sistemas estudados, bem como das ligas de titânio em geral, é o controle que pode se ter de suas microestruturas e propriedades através de tratamentos térmicos planejados, pelo conhecimento das temperaturas de precipitação e crescimento das fases estáveis e metaestáveis, obtidas através da técnica de espectroscopia mecânica. Uma vez que as duas grandezas, atrito interno (Q^{-1}) e a variação relativa do módulo de elasticidade ($\frac{\Delta E}{E}$) acopladas, geram informação relevante se comparadas com outras técnicas de caracterização térmica.

4.3. Relação das fases com as propriedades mecânicas e a razão elétron/átomo nas ligas estudadas

Na figura 4.60 é apresentada a relação existente entre as fases presentes, módulo de elasticidade e a razão elétron-átomo (e/a) nas ligas estudadas.

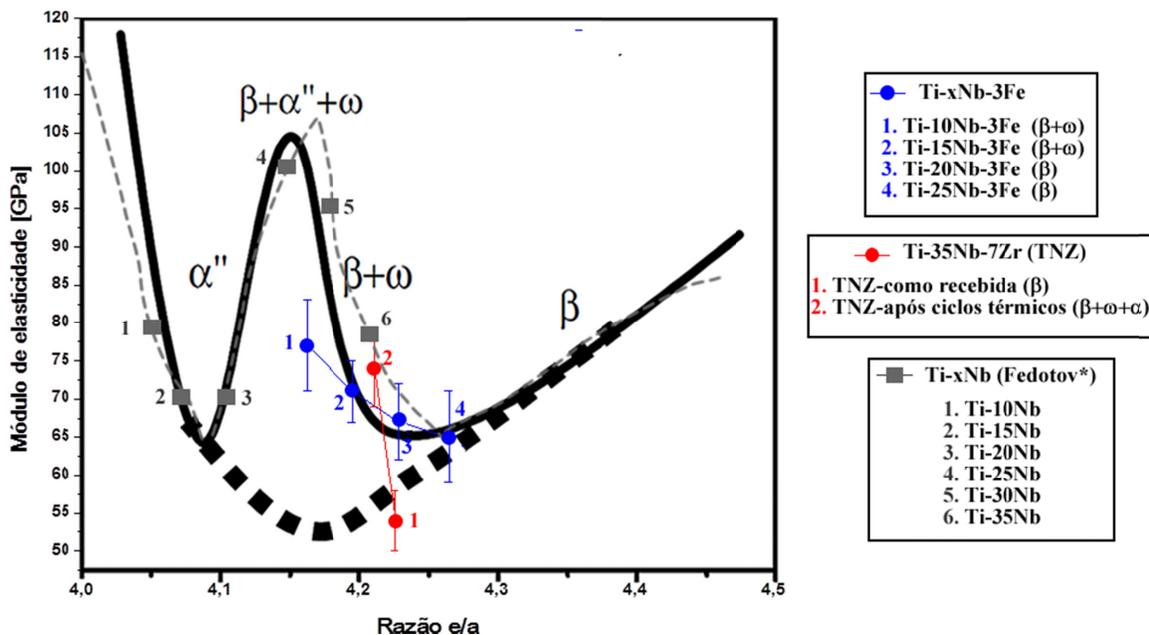


Figura 4.60. Variação esquemática do módulo de elasticidade em função da razão elétron-átomo para sistemas de ligas binárias (—)Ti-MT (MT: Metal de transição) adaptada de ¹⁰, (■) Ti-xNb ($x=10,15,20,25,30,35$) adaptado de ¹²², mostrando os valores para as ligas estudadas (●) Ti-xNb-3Fe ($x=10,15,20,25$) e (●) Ti-35Nb-7Zr.

Na figura 4.60, a linha preta representa a variação esquemática do módulo de elasticidade em função da razão elétron-átomo para um sistema de ligas binárias Ti-MT (MT: Metal de transição). Sendo que, para baixos valores de (e/a) com o decréscimo da concentração de soluto, a fase β (CCC) é menos estável e a formação das fases α ou α' (HC) causam um incremento no módulo de elasticidade. Para altos valores de (e/a) a fase β pode ser estabilizada e o módulo de elasticidade se incrementa com a concentração de soluto. Em valores intermediários de (e/a), um máximo local é observado como consequência da formação da fase metaestável ω que possui um módulo de elasticidade maior que o da fase β . O efeito da martensita α'' é superposto sobre a curva e sua presença contribui para o mínimo na esquerda do pico antes que a fase ω seja formada. O verdadeiro valor mínimo do módulo de elasticidade da fase β , que é indicado pela linha pontilhada, só pode ser revelado se as fases metaestáveis forem suprimidas¹⁰.

A partir da figura 4.60 pode ser observado que, as ligas do sistema Ti-Nb-Fe apresentam um comportamento similar ao do lado direito da curva esquemática para sistemas binários Ti-MT, onde com o aumento do conteúdo de soluto (Nb), se tem uma maior estabilidade da fase β , porém, reduzindo a formação da fase metaestável ω . Este comportamento também é acompanhado com a diminuição dos valores de microdureza como pode ser observado a partir dos valores apresentados na tabela 10.

Para o sistema Ti-35Nb-7Zr na condição como recebida, pode ser observado que o módulo de elasticidade se encontra sobre a linha pontilhada, sugerindo então que, foi possível suprimir a formação das fases metaestáveis pela adição de Zr, caso contrario a liga Ti-35Nb de Fedotov a qual se encontra na região $\beta+\omega$. Já na liga Ti-35Nb-7Zr, que após as medidas de relaxação anelástica mudou sua composição para Ti-33Nb-8Zr conforme constatado através do EDX da figura 4.17. É possível observar que está deslocada para a região $\beta+\omega$, que apresenta maior módulo de elasticidade, o qual está de acordo com a medida de raios-X desta amostra (figura 4.13), onde foi observada uma estrutura $\beta+\omega+\alpha$, e com as medidas do módulo de elasticidade e microdureza os quais se incrementaram após as medidas de relaxação anelástica.

Assim, de forma geral pode ser observado que as ligas estudadas apresentam um comportamento muito próximo aos dados da literatura para o desenho de ligas de titânio β , onde fica clara a tendência de estabilização da fase β com a diminuição do módulo de elasticidade pela adição dos elementos de liga, Zr e Fe ao sistema Ti-Nb.

CONCLUSÕES

Com este trabalho foi possível caracterizar o módulo de elasticidade de ligas dos sistemas Ti-Nb-Zr e Ti-Nb-Fe, bem como avaliar o comportamento e estabilidade das fases presentes através da relação existente entre a variação do módulo de elasticidade, o atrito interno e os processos dinâmicos que são envolvidos nestes sistemas. Com base nisso pode se concluir que:

Na liga Ti-35Nb-7Zr:

- O módulo de elasticidade da liga Ti35Nb-7Zr obtido por meio da técnica de espectroscopia mecânica foi de (54 ± 4) GPa, considerado baixo se comparado com as ligas comercialmente empregadas como biomateriais.
- Através da variação relativa do módulo de elasticidade foi revelado que em temperaturas abaixo da temperatura ambiente esta liga apresentada a transformação de fase reversa $\beta \rightarrow \alpha''$, sendo identificadas as temperaturas características de início da transformação martensítica (M_s) e final da transformação austenita (A_f) como sendo 200 K e 224 K respectivamente. Esta transformação é importante nestas ligas, já que, está relacionada com propriedades de grande interesse científico como a superelasticidade e o efeito memória de forma que podem ser usados para o desenvolvimento de novos materiais.
- O estudo das transformações de fase, em alta temperatura, evidenciou que, a fase ω é a responsável pelo endurecimento e aumento contínuo do módulo de elasticidade, sendo que por volta de 650 K é atingido seu máximo valor. Para temperaturas maiores de 650 K é observado o processo de nucleação e crescimento da fase α que cresce em detrimento da fase ω , sendo visível em estágios mais avançados no contorno e no interior dos grãos da fase β . Assim, foi caracterizada a sequência de transformações de fase $\beta \rightarrow \beta + \omega \rightarrow \beta + \alpha$.
- Estes processos de transformação de fase afetam as temperaturas de início da transformação martensítica (M_s) e final da transformação austenita (A_f), sendo identificado que através de tratamentos térmicos devidamente planejados e com o controle da precipitação das fases α e ω estas temperaturas podem ser controladas.
- Estes processos de transformações de fase, em alta temperatura, geram uma complexa estrutura de relaxação na curva de atrito interno, a qual em seu primeiro estágio, apresenta principalmente componentes vindas destas transformações e, em estados mais avançados destas, é possível apreciar componentes de relaxação do tipo Snoek devido a

reorientação induzida por tensão a partir de interações $M-i$ (átomos da matriz-intersticial) e $s-i$ (átomos de soluto-intersticial). Neste sentido em ligas de titânio metaestáveis não é conveniente assumir o pico como sendo composto só de picos elementares de interações $M-i$ e $s-i$ como tem sido frequentemente reportado na literatura.

Para as ligas do sistema Ti-xNb-3Fe (x=10, 15, 20, 25)%p.

- O aumento do teor de Nb, β -estabilizador isomorfo, e a presença de Fe β -estabilizador eutetóide, são os responsáveis pela estabilização da fase β , sendo isto evidenciado através das medidas de difração de raios-X e suportado pelo parâmetro eletrônico e/a , bem como, pelo diagrama de estabilidade $\overline{B}_o - \overline{M}_d$. Sendo que a partir da adição de 20% de Nb foi evidente uma maior estabilização da fase β .
- O menor módulo de elasticidade para este sistema foi de (65 ± 6) GPa na liga Ti-25Nb-3Fe, considerado baixo se comparado com as atuais ligas comerciais, além de que esta pode ser avaliada como uma liga de baixo custo no contexto do Brasil, dada as grandes reservas Nb que o País possui e que a adição de Fe (elemento barato) é capaz de abaixar a temperatura de fusão das ligas, o que gera uma redução no custo do processamento visando a produção em massa com o aproveitamento da liga Fe-Nb de produção nacional
- Através da variação relativa do módulo de elasticidade foi evidente o efeito combinado do Nb e do Fe sobre a estabilidade da fase β e o retardo da precipitação da fase ω frente a tratamentos térmicos. Sendo estimado que para 10%Nb a fase ω inicia a precipitar logo por volta de 400 K e, para as ligas com 20 e 25% Nb esta aparece em dois estágios sendo evidente a precipitação só a partir de 550 K.
- Similar ao comportamento da liga Ti-35Nb-7Zr, o sistema de ligas Ti-xNb-3Fe (x=10, 15, 20, 25)%p apresentou uma complexa estrutura de relaxação na curva de atrito interno. Onde o pico de relaxação por volta de 565 K mostra uma dependência com a estabilidade da fase β , portanto incrementando sua intensidade com a adição de Nb. O segundo pico observado ao redor de 660 K foi associado à precipitação da fase α , já que, se vinculado com o comportamento do módulo de elasticidade, este pico aparece logo após cessar o endurecimento provocado pela fase ω . Assim, foi caracterizada uma sequência de transformações de fase $\beta \rightarrow \beta + \omega \rightarrow \beta + \omega + \alpha \rightarrow \beta + \alpha$.
- Nas ligas contendo 20-25% de Nb foi observado que após a precipitação da fase ω e crescimento da fase α , nos subseqüentes ciclos térmicos os picos de relaxação são

sobrepostos e diminuem em intensidade em cada novo ciclo, sendo estes, acompanhados por uma leve anomalia no módulo de elasticidade. Este comportamento foi associado a processos de relaxação do tipo Snoek devido à reorientação induzida por tensão de interações $M-i$ (átomos da matriz-intersticial) e $s-i$ (átomos de soluto-intersticial).

- Similar a liga Ti-35Nb-7Zr as ligas do sistema Ti-Nb-Fe possuem interações entre os átomos da fase β (CCC) e os átomos intersticiais e, conforme a cada ciclo térmico a proporção da fase β decresce também as interações são diminuídas, portanto o pico de relaxação cai em intensidade.
- O pico de relaxação apresenta componentes de transformação de fase e reorientação de átomos induzidas por tensão na rede CCC, visto que, não se atinge a estabilidade das fases após os três ciclos térmicos como foi observado pelo decréscimo na intensidade do pico de relaxação, assim como, pela mudança do módulo de elasticidade.

Finalmente, a escolha dos elementos de liga, Nb, Zr, Fe, bem como, a rota de processamento destas ligas foram apropriadas com o intuito de obter uma fase β estável, com baixo módulo de elasticidade, e que possa gerar melhor compatibilidade mecânica visando sua aplicação como biomaterial.

RECOMENDAÇÕES E TRABALHOS FUTUROS

Baseado nos resultados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho para dar continuidade à pesquisa se recomenda:

- No sistema Ti-35Nb-7Zr realizar testes em baixa temperatura com variação da tensão aplicada para a fim de complementar a caracterização da transformação martensítica reversa $\beta \rightarrow \alpha''$.
- Realizar testes convencionais de tração a fim de estudar o efeito memória de forma e super-elasticidade através das curvas tensão-deformação.
- Nos sistemas Ti-20Nb-3Fe e Ti-25Nb-3Fe que apresentaram baixo módulo de elasticidade avaliar possíveis tratamentos térmicos controlando a precipitação da fase ω a fim de obter ligas com uma alta razão módulo de elasticidade/resistência mecânica.
- Realizar testes de corrosão e crescimento de células a fim de avaliar a biocompatibilidade dos sistemas de ligas estudadas.

APÊNDICE

A. 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 α -Fe contendo C e N 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 de C e N, através de tratamentos térmicos, o pico desaparecia, sendo observado novamente com a introdução destes solutos intersticiais⁷⁸.

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 A1.

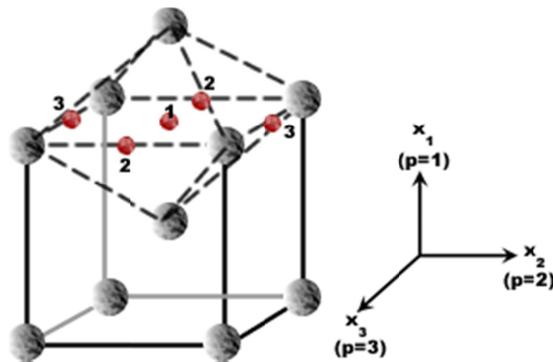


Figura A1. Sítios intersticiais octaedrais na rede CCC⁷⁸.

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, 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. Desta forma, os átomos intersticiais que ocupam estes sítios são defeitos de simetria tetragonal⁷⁸.

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 octaédrais 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 ocupação¹²³.

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.

REFERÊNCIAS

1. NIINOMI, M. Low modulus titanium alloys for inhibiting bone atrophy. In: PIGNATELLO, P. R. (Ed.). **Biomaterials Science and Engineering**, InTech, 2011.
2. GEETHA, M. et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. **Progress in Materials Science**, v. 54, n. 3, p. 397-425, 2009.
3. RACK, H. J.; QAZI, J. I. Titanium alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 26, n. 8, p. 1269-1277, 2006.
4. NAVARRO, M. et al. Biomaterials in orthopaedics. **Journal of the Royal Society Interface**, v. 5, n. 27, p. 1137-58, 2008.
5. NIINOMI, M.; NAKAI, M. Titanium-Based Biomaterials for Preventing Stress Shielding between Implant Devices and Bone. **International Journal Biomaterials**, v. 2011, p. 836587, 2011.
6. NIINOMI, M.; NAKAI, M.; HIEDA, J. Development of new metallic alloys for biomedical applications. **Acta Biomaterialia**, v. 8, n. 11, p. 3888-903, 2012.
7. OSHIDA, Y. **Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials**. Elsevier, 2006.
8. JOSHI, V. A. **Titanium Alloys: An Atlas of Structures and Fracture Features**. CRC Press, 2006.
9. LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. **Engineering Materials and Processes: Titanium**. Springer, 2007.
10. COLLINGS, E. W. **The Physical Metallurgy of Titanium alloys**. Metals Park, OH: American Society for Metals, 1984.
11. BASSANI, F.; LIEDL, G. L.; WYDER, P. **Encyclopedia of Condensed Matter Physics**. Elsevier Ltd, 2005.
12. LIDE, D.R. **Handbook of Chemistry and Physics**, 88.ed. New York (USA): CRC, 1999.
13. SHACKELFORD, J.F. **Ciência dos Materiais**. 6a. ed. São Paulo: Pearson Education, 2008.

14. BANERJEE, S.; MUKHOPADHYAY, P. **Phase Transformations: Examples from Titanium and Zirconium Alloys**. Elsevier Science, 2010.
15. LAHEURTE, P. et al. Mechanical properties of low modulus beta titanium alloys designed from the electronic approach. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 3, n. 8, p. 565-73, Nov 2010.
16. LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications**. Wiley-VCH, 2005.
17. KAUFMANN, L.; COHEN, M. Thermodynamics and kinetics of martensitic transformation **Progress in Metal Physics** v. 7, p. 165, 1958.
18. KOSTORZ, G. **Phase Transformations in Materials**. WILEY-VCH Verlag, 2001.
19. TAS, H.; DELAEY, L.; DERUYTTERE, A. Stress-induced transformations and the shape-memory effect. **Journal of the Less Common Metals**, v. 28, n. 1, p. 141-151, 1972.
20. OLSON, G. B.; COHEN, M. A mechanism for the strain-induced nucleation of martensitic transformations. **Journal of the Less Common Metals**, v. 28, n. 1, p. 107-118, 1972.
21. KIM, H. Y. et al. Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti-Nb binary alloys. **Acta Materialia**, v. 54, n. 9, p. 2419-2429, 2006.
22. HUMBERT, M. et al. Study of the variant selection in sharp textured regions of bimodal IMI 834 billet. **Materials Science and Engineering: A**, v. 430, n. 1-2, p. 157-164, 2006.
23. DOBROMYSLOV, A. V.; ELKIN, V. A. Martensitic transformation and metastable β -phase in binary titanium alloys with d-metals of 4-6 periods. **Scripta Materialia**, v. 44, n. 6, p. 905-910, 2001.
24. DOBROMYSLOV, A. V.; ELKIN, V. A. The orthorhombic α'' -phase in binary titanium-base alloys with d-metals of V-VIII groups. **Materials Science and Engineering: A**, v. 438-440, p. 324-326, 2006.
25. BOYER, R.; COLLINGS, E. W.; WELSCH, G. **Materials Properties Handbook: Titanium Alloys**. ASM International, 1994.

26. SIKKA, S. K.; VOHRA, Y. K.; CHIDAMBARAM, R. Omega phase in materials **Progress in Materials Science**, v. 27, n. 3-4, p. 245-310, 1982.
27. HICKMAN, B. S. The formation of omega phase in titanium and zirconium alloys: A review. **Journal of Materials Science**, v. 4, n. 6, p. 554-563 1969.
28. BAGARYATSKIY YU. A. and NOSOVA, G. I., **Fizika Metallov I Metallovedenie/The Physics of Metals and Metallography**, n. 13,p. 415, 1962.
29. HICKMAN, B.S. Omega phase precipitation in alloys of titanium with transition metals. **Transactions of The Metallurgical Society of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers**, v. 245, p.1329-1335, 1969.
30. LUKE, C.A, TAGGART, R., POLONIS, D.H. The metastable constitution of quenched titanium and zirconium base bynary alloys. **Transactions of the American Society of Metals**, v. 57, 142-149, 1964.
31. MOFFAT, D. L.; LARBALESTIER, D. C. The competition between martensite and omega in quenched Ti-Nb alloys. **Metallurgical Transactions A**, v. 19A, p. 1677-1686, 1988.
32. SILCOCK, J.M., DAVIES, M.H. AND HARDY, H.K. **Symposium on the Mechanism of Phase Transformations in Metals**, Institute of Metals, London, 1955.
33. BAGARYATSKIY, Y.A., NOSOVA, G.I. AND TAGUNOVA, T.V. **Doklady Akademii Nauk /Proceedings of the Russian Academy of Sciences**, v.105, p.1225, 1955.
34. SILCOCK, J. M. An X-ray examination of the to phase in TiV, TiMo and TiCr alloys. **Acta Metallurgica**, v. 6, n. 7, p. 481-493, 1958.
35. AURELIO, G. et al. Structural properties of metastable phases in Zr-Nb alloys: III. The athermal Ω phase. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 335, n. 1-2, p. 132-138, 2002.
36. DE FONTAINE, D.; PATON, N. E.; WILLIAMS, J. C. The omega phase transformation in titanium alloys as an example of displacement controlled reactions. **Acta Metallurgica**, v. 19, n. 11, p. 1153-1162, 1971.
37. DE FONTAINE, D. Mechanical instabilities in the b.c.c. lattice and the beta to omega phase transformation. **Acta Metallurgica**, v. 18, n. 2, p. 275-279, 1970.

38. WILLIAMS, J. C.; BLACKBURN, M. J. The influence of misfit on the morphology and stability of omega phase in titanium -transition metals alloys. **Transactions of the Metallurgical Society AIME**, v. 245, p. 2352-5, 1969.
39. GYSLER, A.; LÜTJERING, G.; GEROLD, V. Deformation behavior of age-hardened Ti-Mo alloys. **Acta Metallurgica**, v. 22, n. 7, p. 901-909, 1974.
40. LONG, M.; RACK, H. J. Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective. **Biomaterials**, v. 19, n. 18, p. 1621-1639, 1998.
41. NIINOMI, M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 4, n. 5, p. 445-454, 2003.
42. BOYER, R. R. An overview on the use of titanium in the aerospace industry. **Materials Science and Engineering: A**, v. 213, n. 1–2, p. 103-114, 1996.
43. WALKER P.R., LEBLANC J., SIKORSKA M., Effects of aluminum and other cations on the structure of brain and liver chromatin. **Biochemistry**, v.28, p.3911–3915 1989.
44. RAO S., T. et al. Effect of Ti, Al, and V ions on the relative growth rate of fibroblasts (L929) and osteoblasts (MC3T3-E1) cells. **Biomedical Materials and Engineering**.v.6,p. 79–86, 1996.
45. SEMLITSCH, M.; STAUB, F.; WEBER, H. Titanium-aluminium-niobium alloy, development for biocompatible, high strength surgical implants. **Biomedizinische Technik/Biomedical Engineering**, v. 30, n. 12, p. 334-9, 1985.
46. WANG, K. The use of titanium for medical applications in the USA. **Materials Science and Engineering: A**, v. 213, n. 1–2, p. 134-137, 1996.
47. E. K. MOLCHANOVA. Phase diagrams of titanium alloys. **Translation of Atlas Diagram Sostoyaniya Titanovykh Splavov**. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 1965.
48. SONG, Y. et al. Theoretical study of the effects of alloying elements on the strength and modulus of β -type bio-titanium alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 260, n. 1–2, p. 269-274, 1999.

49. RAABE, D. et al. Theory-guided bottom-up design of β -titanium alloys as biomaterials based on first principles calculations: Theory and experiments. **Acta Materialia**, v. 55, n. 13, p. 4475-4487, 2007.
50. M. MORINAGA, M. KATO, T. KAMIMURA, M. FUKUMOTO, Theoretical Design of β -Type Titanium Alloys, **The Minerals, Metals & Materials Society**, 217-224, 1993.
51. MORINAGA, M.; YUKAWA, H. Alloy design with the aid of molecular orbital method. **Bulletin of Materials Science**, v. 20, n. 6, p. 805-815, 1997.
52. MORINAGA, M.; MURATA, Y.; YUKAWA, H. Alloy Design Based on the DV- $X\alpha$ Cluster Method. In: ADACHI, H.; MUKOYAMA, T., et al (Ed.). **Hartree-Fock-Slater Method for Materials Science**: Springer Berlin Heidelberg, v.84, 2006. cap. 2, p.23-48. (Springer Series in Materials Science).
53. MORINAGA, M.; MURATA, Y.; YUKAWA, H. Molecular orbital approach to alloy design. In: BOZZOLO, G.; NOEBE, R., et al (Ed.). **Applied Computational Materials Modeling**: Springer US, 2007. cap. 8, p.255-306.
54. MORINAGA, M.; YUKAWA, H. Recent Progress in Molecular Orbital Approach to Alloy Design. **Materials Science Forum**, v. 449-452, p. 37-42, 2004.
55. MORINGA, M. et al. Alloying effect on the electronic structure of aluminium. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 3, n. 35, p. 6817, 1991.
56. MORINAGA, M.; YUKAWA, N.; ADACHI, H. Alloying effect on the electronic structure of BCC Fe. **Journal of Physics F: Metal Physics**, v. 15, n. 5, p. 1071, 1985.
57. INOUE, S. et al. Alloying effect on the electronic structures of Nb and Mo. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 6, n. 27, p. 5081, 1994.
58. M.MORINAGA, M.et. al. **Titanium '92, Science and Technology**, eds. F.H.Froes and I.Caplan,(TMS, Warrendale, Pennsylvania), v.1, p.217.1993
59. ABDEL-HADY, M.; HINOSHITA, K.; MORINAGA, M. General approach to phase stability and elastic properties of β -type Ti-alloys using electronic parameters. **Scripta Materialia**, v. 55, n. 5, p. 477-480, 2006.
60. ABDEL-HADY, M. et al. Phase stability change with Zr content in β -type Ti-Nb alloys. **Scripta Materialia**, v. 57, n. 11, p. 1000-1003, 2007.

61. LEE, P. J. Abridged metallurgy of ductile alloy superconductors. **Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering**, v. 21, p. 75 -87, 1999.
62. LEE, C. M.; JU, C. P.; CHERN LIN, J. H. Structure–property relationship of cast Ti–Nb alloys. **Journal of Oral Rehabilitation**, v. 29, n. 4, p. 314-322, 2002.
63. HON, Y.-H.; WANG, J.-Y.; PAN, Y.-N. Composition/Phase Structure and Properties of Titanium-Niobium Alloys. **Materials Transactions**, v. 44, n. 11, p. 2384-2390, 2003.
64. JEPSON, K. S.; BROWN, A. R. G.; GRAY, J. A. The Effect of Cooling Rate on the Beta Transformation in Titanium-Niobium and Titanium-Aluminium alloys. **Journal of Science, Technology, and Application of Titanium.**, p. 677-90, 1970.
65. MOFFAT, D. L.; LARBALESTIER, D. C. The competition between the alpha and omega phase in aged Ti-Nb alloys. **Metallurgical Transactions A**, v. 19, n. 7, p. 1687-1694, 1988.
66. LOPES, E. S. N. et al. Effects of double aging heat treatment on the microstructure, Vickers hardness and elastic modulus of Ti–Nb alloys. **Materials Characterization**, v. 62, n. 7, p. 673-680, 2011.
67. OHMORI, Y. et al. Effects of ω -phase precipitation on $\beta \rightarrow \alpha$, α'' transformations in a metastable β titanium alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 312, n. 1–2, p. 182-188, 2001.
68. OZAKI, T. et al. Beta Ti Alloys with Low Young’s Modulus. **Materials Transactions** v. 45, p. 2776-2779, 2004.
69. FEDOTOV S. G., BELOUSOV P. K. , **Fizika metallov i metallovedenie/The Physics of Metals and Metallography**. v.17, n.5, p83–86 1964.
70. ZHANG, J. et al. Influence of equiatomic Zr/Nb substitution on superelastic behavior of Ti–Nb–Zr alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 563, p. 78-85, 2013.
71. KIM, J. I. et al. Shape memory characteristics of Ti–22Nb–(2–8)Zr(at.%) biomedical alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 403, n. 1-2, p. 334-339, 2005.
72. LI, Q. et al. Improvements in the Superelasticity and Change in Deformation Mode of β -Type TiNb₂₄Zr₂ Alloys Caused by Aging Treatments. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 42, n. 9, p. 2843-2849, 2011.

73. SUN, F. et al. A thermo-mechanical treatment to improve the superelastic performances of biomedical Ti-26Nb and Ti-20Nb-6Zr (at.%) alloys. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 4, n. 8, p. 1864-72, 2011.
74. LEE, C. M. et al. Structure and properties of Ti₂₅Nb_xFe alloys. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 13, n. 7, p. 695-700, 2002.
75. HSU, H.-C. et al. Structure and mechanical properties of as-cast Ti-5Nb-xFe alloys. **Materials Characterization**, v. 61, n. 9, p. 851-858, 2010.
76. ABDEL-HADY , M.; MORINAGA, M. Modification of phase stability and mechanical properties by addition of O and Fe into β -Ti alloys. **International Journal of Modern Physics B**, v. 23, n. 6, p. 1559-1565, 2009.
77. LIN, D. J.; LIN, J. H. C.; JU, C. P. Structure and properties of Ti-7.5Mo-xFe alloys. **Biomaterials**, v. 23, n. 8, p. 1723-1730, 2002.
78. NOWICK, A. S.; BERRY, B. S. **Anelastic Relaxation in Crystalline Solids** - New York: Academic Press, 1972.
79. SCHALLER R; FANTOZZI, G.; GREMAUD G. **Mechanical Spectroscopy Q-1 2001: With Applications to Materials Science**. Laubisrutistr, CH: Trans Tech Publications LTD, 2001.
80. MAGALAS, L. B. Mechanical spectroscopy, internal friction and ultrasonic attenuation: Collection of works. **Materials Science and Engineering: A**, v. 521-522, p. 405-415, 2009.
81. PUSKAR, A. **Internal Friction of Materials**. PUBLISHING, C. I. S. 2001.
82. FAST J. D., **Gases in metals**. The Macmillan Press LTD, London 1976
83. NELSON, C. W.; GIBBONS, D. F.; HEHEMANN, R. F. Acoustic Relaxations in Zirconium-Niobium Alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 37, n. 13, p. 4677, 1966. ISSN 00218979.
84. DOHERTY, J. E.; GIBBONS, D. F. Internal friction studies in some titanium and zirconium based alloys. **Acta Metallurgica**, v. 19, n. 4, p. 275-282, 1971.
85. SOMMER, A. W. et al. Relaxation processes in metastable beta titanium alloys. **Acta Metallurgica**, v. 21, n. 4, p. 489-497, 1973.

86. VIGIER, G.; MERLIN, J.; GOBIN, P. F. Etude de l'alliage de titane β III par frottement interieur et variations de module. **Scripta Metallurgica**, v. 8, n. 7, p. 843-849, 1974.
87. MATLAKHOVA, L. A.; MATLAKHOV, A. N.; MONTEIRO, S. N. Temperature effect on the elastic modulus, internal friction and related phase transformations in Ti-Nb-2%Al quenched alloys. **Materials Characterization**, v. 59, n. 9, p. 1234-1240, 2008.
88. INAMURA, T. et al. Damping Capacity of Ti-Nb-Al Shape Memory β -Titanium Alloy with $\{001\}\beta$ $\{110\}\beta$ Texture. **Materials Transactions**, v. 48, n. 3, p. 395-399, 2007.
89. LU, H. et al. Effects of alloying elements on the Snoek-type relaxation in Ti-Nb-X-O alloys (X=Al, Sn, Cr, and Mn). **Materials Science and Engineering: A**, v. 541, p. 28-32, 2012.
90. BERTRAND, E.; CASTANY, P.; GLORANT, T. Investigation of the martensitic transformation and the damping behavior of a superelastic Ti-Ta-Nb alloy. **Acta Materialia**, v. 61, n. 2, p. 511-518, 2013.
91. YIN, F. et al. Snoek-Type High-Damping Alloys Realized in β -Ti Alloys with High Oxygen Solid Solution. **Advanced Materials**, v. 18, n. 12, p. 1541-1544, 2006.
92. MANTANI, Y.; TAJIMA, M. Effect of ageing on internal friction and elastic modulus of Ti-Nb alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 442, n. 1-2, p. 409-413, 2006.
93. ZHOU, Z. C. et al. Anelastic relaxation caused by interstitial atoms in β -type sintered Ti-Nb alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 27, p. 7356-7360, 2011.
94. ALMEIDA, L. H.; GRANDINI, C. R.; CARAM, R. Anelastic spectroscopy in a Ti alloy used as biomaterial. **Materials Science and Engineering: A**, v. 521-522, p. 59-62, 2009.
95. SWARNAKAR, A.; BIEST, O.; BAUFELD, B. Young's modulus and damping in dependence on temperature of Ti-6Al-4V components fabricated by shaped metal deposition. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 11, p. 3802-3811, 2011.
96. CANTELLI, R.; SZKOPIAK, Z. C. Substitutional-interstitial interactions in niobium-titanium alloys: An internal friction study. **Applied physics**, v. 9, n. 2, p. 153-160, 1976.

97. FLORÊNCIO, O. et al. Anelastic behaviour in Nb-Ti alloys containing interstitial elements. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 211–212, p. 37-40, 1994.
98. YU, L.; YIN, F.; PING, D. Natural mechanism of the broadened Snoek relaxation profile in ternary body-centered-cubic alloys. **Physical Review B**, v. 75, n. 17, 2007.
99. YIN, F. X. et al. Snoek Relaxation in bcc Metals and High Damping β -Ti Alloys. **Materials Science Forum**, v. 614, p. 175-180, 2009.
100. MORTON, M. E. D.; STAINSBY, D. F.; LOTT, S. A. Measurement of internal friction by velocity observations of torsional oscillations. **Journal of Scientific Instruments**, v.40, n.9, p.441, 1963.
101. VERNON, E. V. Apparatus for the determination of the dynamic elastic moduli at low strain. **Journal of Scientific Instruments**, v. 35, p. 28–29, 1958.
102. PURSEY, H.; PYATT, E. C. An improved method of measuring dynamic elastic constants, using electrostatic drive and frequency-modulation detection. **Journal of Scientific Instruments**, v. 31, p. 248–250, 1956.
103. HARLOW, R. G.; HILTON, T.; RIDER, J. G. A frequency modulation technique for the measurement of internal friction, **Journal of Scientific Instruments**, v. 39, p.598–599, 1962.
104. SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A. **Principios de análisis instrumental**. Mc Graw Hill 5ª edición. 2001.
105. CULLIT, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. Reading: Addison-Wesley Series in Metallurgy and Materials, 1967.
106. 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.
107. JOY, D. C. **Scanning Electron Microscopy**. In: **Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment**, v. 2A, part 1, VCH, New York, 1992.
108. MANTANI, Y.; TAJIMA, M. Phase transformation of quenched α'' martensite by aging in Ti–Nb alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 438–440, p. 315–319, 2006.

109. CREMASCO, A. et al. Correlations between aging heat treatment, ω phase precipitation and mechanical properties of a cast Ti–Nb alloy. **Materials & Design**, v. 32, n. 4, p. 2387-2390, 2011.
110. CANNELLI, G.; CANTELLI, R.; CORDERO, F. Interpretation of the anomalous anelastic relaxation due to trapped hydrogen (deuterium) in substitutional alloys using a statistical model. **Journal of Physics F: Metal Physics**, v. 16, n. 9, p. 1153, 1986.
111. AHMAD, M. S.; SZKOPIAK, Z. C. Snoek relaxation peaks in solid solutions of niobium. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 31, n. 8, p. 1799-1804, 1970.
112. FLORÊNCIO, O.; et al. Influence of interstitial elements on internal friction measurements in Nb and Nb-Zr alloys. **Journal de Physique IV**, v. 6, n. C8, p. 123,1996.
113. BUNN, P. M.; CUMMINGS, D. G.; LEAVENWORTH, J. H. W. The Effect of Zirconium on Internal Friction in Columbium. **Journal of Applied Physics**, v. 33, n. 10, p. 3009-3013, 1962.
114. SAN JUAN, J.; NÓ, M. L. Damping behavior during martensitic transformation in shape memory alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 355, n. 1-2, p. 65-71, 2003.
115. YOSHIDA, I.; ONO, T.; ASAI, M. Internal friction of Ti–Ni alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 310, n. 1–2, p. 339-343, 2000.
116. SUGIMOTO, K. Internal Friction Phenomena Associated with Diffusionless Phase Transformations in Alloys. **Le Journal de Physique Colloques**, v. 42, n. C5, p. 971-982, 1981.
117. VAN HUMBEECK, J. Damping capacity of thermoelastic martensite in shape memory alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 355, n. 1-2, p. 58-64, 2003.
118. INAMURA, T. et al. Crystallographic orientation and stress-amplitude dependence of damping in the martensite phase in textured Ti–Nb–Al shape memory alloy. **Acta Materialia**, v. 58, n. 7, p. 2535-2544, 2010.
119. SCHNEIDER, S. et al. Study of the non-linear stress-strain behavior in Ti-Nb-Zr alloys. **Materials Research**, v. 8, n. 4, p. 435-438, 2005.

120. DE ALMEIDA, L. H. et al. Anelastic relaxation due to hydrogen in Ti–35Nb–7Zr–5Ta alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 528, n. 9, p. 3326-3329, 2011.
121. IKEHATA, H. et al. First-principles calculations for development of low elastic modulus Ti alloys. **Physical Review B**, v. 70, n. 17, p. 174113-8, 2004.
122. COLLINGS E.W. **Applied Superconductivity Metallurgy and Physics of Titanium Alloys**, v. 1., Plenum Press, New York and London 1986.
123. BLANTER, M. S. et al. **Internal Friction in Metallic Materials: A Handbook**. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2007.