

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

Marco Antonio Tito Patricio

*Anelasticidade em Titânio, Tântalo e na liga  
Ti-40Ta*

São Carlos - SP  
2014

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

**Marco Antonio Tito Patricio**

*Anelasticidade em Titânio, Tântalo e na liga  
Ti-40Ta*

Dissertação apresentada ao programa de Pós- Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Física.

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Odila Florêncio

São Carlos - SP  
2014

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

P314at

Patricio, Marco Antonio Tito.

Anelasticidade em titânio, tântalo e na liga Ti-40Ta /  
Marco Antonio Tito Patricio. -- São Carlos : UFSCar, 2014.  
86 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2014.

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

CDD: 530.41 (20ª)

**Marco Antônio Tito Patricio**

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

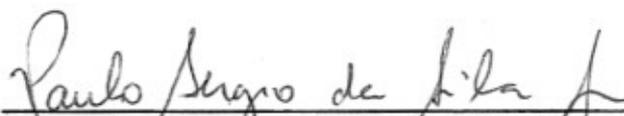
**Aprovado em: 24 de julho de 2014**

**BANCA EXAMINADORA**



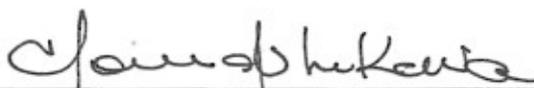
---

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



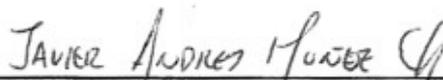
---

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



---

*Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa*  
*Universidade Federal de São Carlos - DEMa*



---

*Dr. Javier Andrés Muñoz Chaves*  
*Universidade Estadual Paulista Julio Mesquita Filho - Guaratinguetá*

*Este trabalho é dedicado a meus pais, **Claudia e Valeriano** pelos seus conselhos, apoio moral e que apesar da distância demonstraram ser os melhores pais, os amo.*

# Agradecimentos

Os agradecimentos principais são direcionado:

A Deus, pelo cuidado com minha família e sobretudo com meus pais, pela sua perseverança em minhas decisões e por tudo que tem feito em minha vida.

A meus pais, Claudia e Valeriano, por seus conselhos, pelo seu apoio moral e incondicional, e ser eles motivação e inspiração na realização deste trabalho.

A minha noiva Jessica, por seu apoio moral e as suas constantes palavras de motivação, quando se apresentou dificuldades na minha estadia fora de meu país natal.

À Profa. Dra. Odila Florêncio pela orientação, confiança e apoio na elaboração deste trabalho e sobretudo pela oportunidade de formar parte de seu grupo de pesquisa, LMFEM.

Ao Prof. Dr. Paulo Sergio da Silva Jr. pela co-orientação e incentivo na conclusão deste trabalho.

Aos amigos do Grupo do Laboratório de Metalurgia Física e Espectroscopia Mecânica, por me ajudar e às ideias surgidas na hora do café.

Aos amigos e companheiros de outros grupos de pesquisa, pelos momentos de conversa e sua ajuda incondicional quando precisava.

Ao professor Tomaz Ishikawa, do Departamento de Engenharia de Materiais da UFScar, pelas medidas de análise de gases, nas amostras caracterizadas neste trabalho.

Ao prof. Dr. Rubens Caram, do Departamento de Engenharia de Manufatura e Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, por dispor de seu laboratório para a fabricação da liga para o desenvolvimento deste trabalho.

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

A agência de fomento CAPES pela concessão da bolsa de mestrado, durante o desenvolvimento deste trabalho.

# Resumo

A crescente demanda por materiais implantáveis cada vez mais resistentes e biocompatíveis com o organismo humano, tem levado a um aumento na procura por novos biomateriais. Alguns materiais metálicos, como o titânio e suas ligas, com destaque para a liga Ti-6Al-4V, são largamente utilizados na fabricação de implantes ortopédicos devido as suas excelentes características como biocompatibilidade, alta resistência à corrosão e baixa densidade. Entretanto, as características desses materiais ainda não são consideradas ideais, principalmente porque apresentam um alto valor do módulo de elasticidade quando comparado ao do osso humano. Cabe mencionar, que na última década estudos revelaram doenças associadas a elementos como o Al e V, presentes na liga Ti-6Al-4V.

Desta forma, busca-se alternativas às ligas empregadas como biomateriais, ainda contendo como elemento principal o titânio, mas que não possuam elementos tóxicos. Estudos recentes mostram que as ligas de titânio tipo  $\beta$ , formadas por elementos não tóxicos como Nb, Ta, Zr, Mo e Sn, tem apresentado valores mais baixos do módulo de elasticidade, maior resistência à fadiga e maior resistência à corrosão, além de exibir uma excelente biocompatibilidade. Neste sentido, as ligas formadas por Ti-Ta tornaram-se candidatas promissoras como biomateriais, uma vez que, foi observado que o teor de Ta afeta o valor do módulo de elasticidade. Para algumas composições, desta liga, foram observados valores de módulo inferiores as ligas de Ti que atualmente são empregadas em aplicações biomédicas. No entanto, as ligas formadas por Ti-Ta ainda possuem propriedades pouco estudadas.

Deste modo, os objetivos deste projeto de mestrado consistem na obtenção da liga Ti-40Ta e na sua caracterização por meio da técnica de espectroscopia mecânica, bem como a de cada elemento que compõem a liga. A técnica de espectroscopia mecânica, por ser não destrutiva, é amplamente usada por fornecer o espectro anelástico (frequência de oscilação e atrito interno em função da temperatura), sendo considerada sensível a transições de fase e a processos dinâmicos, que são essenciais para compreender as alterações estruturais que ocorrem nestes materiais. Neste estudo, determinou-se o módulo de elasticidade dinâmico para os elementos puros, Ti e Ta, e para a liga Ti-40Ta por meio das vibrações flexurais. O módulo de elasticidade encontrado para a liga, em temperatura ambiente, foi de  $(71 \pm 5)$  GPa, estando em concordância com os resultados disponíveis na literatura. O valor de módulo da liga é menor quando comparado ao das ligas biomédicas comerciais e está mais próximo a do osso humano, o que torna a liga Ti-40Ta uma potencial candidata a ser empregada em aplicações biomédicas.

**Palavras-chaves:** Biocompatíveis, Biomateriais, ligas de Titânio, Espectroscopia Mecânica, Módulo de Elasticidade, Anelasticidade.

# Abstract

The growing demand for implantable materials increasingly resistant and biocompatible with the human body, has led to an increase in demand for new metallic biomaterials. Some metallic materials, such as titanium and its alloys, especially the Ti-6Al-4V, are widely used in the manufacture of orthopedic implants due to their excellent biocompatibility, high corrosion resistance and low density. However, the characteristics of these materials are not considered optimal, mainly because they have a high value of the elastic modulus when compared to the human bone. Include, that in the last decade studies have revealed diseases associated with elements such as Al and V, present in the alloy Ti-6Al-4V.

Thus, it have looked for alternatives to the alloys used as biomaterials, still having one common element titanium, but having no toxic elements such as  $\beta$  type titanium alloys, formed by non-toxic elements such as Nb, Ta, Zr, Mo and Sn, has shown that lower values of modulus, greater fatigue resistance and corrosion resistance, exhibiting excellent biocompatibility. In this sense, the alloys formed by Ti-Ta become promising candidates as biomaterials, since it has been observed that the content of Ta affects the value of the elastic modulus. For some compositions of this alloy, lower modulus values of this alloys that are currently used in biomedical applications were observed. However, the alloys formed by Ti-Ta still have properties that have been little studied.

Thereby, the objectives of this master's project consist in getting the alloy Ti-40Ta and its characterization by means of the technique of mechanical spectroscopy, as of its elements that compose the alloy. The technique of mechanical spectroscopy to be non-destructive, it is widely used for providing the anelastic spectrum (oscillation frequency and internal friction as a function of temperature) is considered sensitive to phase transitions and dynamic processes, which are essential for understanding the structural changes occurring in these materials. This study was determined the dynamic elastic modulus for the pure Ti and Ta elements, and the Ti-40Ta through flexural vibrations. The elastic modulus found for the alloy at room temperature was  $(71 \pm 5)$  GPa, which is in accordance with results available in the literature. The value of modulus of the alloy is lower when compared to the commercial biomedical alloys and is closer to that of human bone, which makes the alloy Ti-40Ta a potential candidate to be used in biomedical applications.

**Key-words:** Biocompatible. Biomaterials. Titanium Alloys. Mechanical Spectroscopy, Elastic Modulus. Anelasticity.

# Lista de Figuras

Figura 2.1 – Estrutura cristalina do titânio (a) Cella unitária da fase $\alpha$ (HC) (b) Cella unitária da fase $\beta$ (CCC). . . . .	18
Figura 2.2 – Efeito dos elementos de ligas nos diagramas de fases das ligas de titânio	19
Figura 2.3 – Diagrama de fase do sistema Ti-Ta. . . . .	21
Figura 2.4 – Diagrama do conceito de espectroscopia mecânica . . . . .	22
Figura 2.5 – Dependência temporal da deformação do sólido frente a uma tensão constante aplicada. . . . .	23
Figura 2.6 – Representação de uma tensão oscilante periódica e a deformação que surge como resposta . . . . .	23
Figura 2.7 – Modelo mecânico do comportamento de um sólido anelástico padrão. .	25
Figura 2.8 – Modelo representativo do pico de Debye . . . . .	26
Figura 3.1 – Variação do módulo de elasticidade com a composição de Ta . . . . .	27
Figura 3.2 – Processamento da liga Ti-40Ta, antes e após a fusão da amostra, (a) elementos dispostos no cadinho de cobre e (b) forma final da liga após a fusão. . . . .	28
Figura 3.3 – Diagrama do equipamento elastômetro de decaimento livre. . . . .	30
Figura 3.4 – Esquema do equipamento pêndulo de torção invertido tipo Kê. . . . .	31
Figura 3.5 – Reflexão especular de um feixe sobre planos paralelos num cristal. . . .	32
Figura 3.6 – Diagrama esquemático de um microscópio eletrônico de varredura. . . .	33
Figura 4.1 – Formato das amostras para sua caracterização, em forma de fio para o pêndulo de torção e placa para o elastômetro de decaimento livre. . . .	37
Figura 4.2 – Micrografias da superfície do titânio (a) 200X, modo SEI (b) 200X, modo BEI (c) 350X, modo SEI (d) 350X, modo BEI. . . . .	39
Figura 4.3 – Micrografias no modo SEI da superfície do tântalo na condição como recebida em (a) com aumento 1000X e em (b) com aumento 3000X. . . .	40
Figura 4.4 – Micrografias da superfície do tântalo após as medidas de atrito interno no elastômetro de decaimento livre, com (a) aumento 1000X, modo SEI (b) aumento 1000X, modo BEI (c) aumento 2000X, modo SEI (d) aumento 2000X, modo BEI. . . . .	41
Figura 4.5 – Difratoograma de raios-X para a amostra de titânio na condição como recebida. . . . .	42
Figura 4.6 – Difratoogramas de raios-X para a amostra de tântalo na condição como (a) recebida e (b) após as medidas de atrito interno no elastômetro de decaimento livre, as quais apresentando a formação dos óxidos de tântalo.	43
Figura 4.7 – Espectro de relaxação anelástica do titânio, para duas frequências diferentes, utilizando o pêndulo de torção (a) 6 Hz (b) 3,7 Hz. . . . .	44

Figura 4.8 – Espectro de relaxação anelástica do titânio, para diferentes frequências, medidas obtidas com o pêndulo de torção. . . . .	45
Figura 4.9 – Espectros de relaxação anelástica do titânio para a frequência de 2,6 Hz, através do pêndulo de torção. . . . .	45
Figura 4.10–Espectro de relaxação anelástica do titânio para uma corrida, obtida através do elastômetro de decaimento livre mostrando em (a) o atrito interno, e em (b) o módulo de elasticidade em função da temperatura. . . . .	46
Figura 4.11–Espectro de relaxação anelástica do titânio, mostrando três corridas consecutivas, obtidas através do elastômetro de decaimento livre. . . . .	47
Figura 4.12–Módulo de elasticidade em função da temperatura para consecutivas medidas realizadas na amostra de titânio, obtido no elastômetro de decaimento livre. . . . .	47
Figura 4.13–Espectros de relaxação anelástica, caracterizado através do elastômetro de decaimento livre e do pêndulo de torção. . . . .	48
Figura 4.14–Espectro de relaxação anelástica obtido através do pêndulo de torção, com frequência de oscilação de 4 Hz, para o tântalo. . . . .	49
Figura 4.15–Espectro de relaxação anelástica do tântalo caracterizado no pêndulo de torção, apresentando corridas consecutivas para uma mesma frequência de oscilação de 4 Hz. . . . .	50
Figura 4.16–Espectro de relaxação anelástica do tântalo medida com frequência de oscilação 8 Hz. . . . .	51
Figura 4.17–Espectro de relaxação anelástica do tântalo realizados para diferentes frequências de oscilação. . . . .	51
Figura 4.18–A frequência como função inverso da temperatura para a interação Ta-N e Ta-O. . . . .	52
Figura 4.19–Espectro de relaxação anelástica como função da temperatura, para amostra de Ta, apresentado a decomposição em picos de Debye. . . . .	53
Figura 4.20–Espectro de relaxação anelástica do tântalo, obtidas no elastômetro de decaimento livre. . . . .	54
Figura 4.21–Espectro de relaxação anelástica do tântalo para a segunda corrida num ciclo térmico, caracterizado através do elastômetro de decaimento livre (a) atrito interno (b) o módulo de elasticidade em função da temperatura. . . . .	55
Figura 4.22–Espectro de relaxação anelástica do tântalo para a quarta corrida num ciclo térmico, obtido através do elastômetro de decaimento livre (a) atrito interno (b) o módulo de elasticidade em função da temperatura. . . . .	56
Figura 4.23–Espectros de relaxação anelástica do tântalo para subsequentes medidas, obtidos no elastômetro de decaimento livre. . . . .	56

Figura 4.24–Módulo de elasticidade em função da temperatura para consecutivas medidas realizadas na amostra de tântalo, obtidas no elastômetro de decaimento livre. . . . .	57
Figura 4.25–Espectros de relaxação anelástica do Tântalo, caracterizado através do pêndulo de torção e do elastômetro de decaimento livre. . . . .	58
Figura 4.26–Módulo de elasticidade a temperatura ambiente, variando com o número de corridas e obtidas através do elastômetro de decaimento livre, para (a) o tântalo e para (b) o titânio. . . . .	59
Figura 4.27–Difratograma de raios-X para da amostra Ti-40Ta na condição como recebida. . . . .	61
Figura 4.28–Difratogramas de raios-X para da amostra Ti-40Ta na condição como recebida, após o primeiro ciclo térmico e após as 8 medidas de atrito interno. . . . .	62
Figura 4.29–Micrografias da superfície da liga Ti-40Ta, como recebida(a) aumento 100X, modo SEI (b) aumento 200X, modo SEI (c) aumento 300X, modo SEI (d) aumento 300X, modo BEI. . . . .	63
Figura 4.30–MEV/EDS da liga Ti-40Ta na condição como recebida, sendo analisados o contorno de grão(Região 1) e a superfície interna do grão (Região 2). . . . .	64
Figura 4.31–MEV/EDS da liga Ti-40Ta após as medidas de atrito interno no elastômetro de decaimento livre, sendo analisados o contorno de grão(Região 1) e a superfície interna do grão (Região 2). . . . .	65
Figura 4.32–Curva de DSC durante o aquecimento do titânio e a liga Ti-40Ta na condição como recebida. . . . .	66
Figura 4.33–Curva de DSC durante o resfriamento do titânio e a liga Ti-40Ta na condição como recebida. . . . .	66
Figura 4.34–Espectros de relaxação anelástica da liga Ti-40Ta, para todas as medidas aquecidas até 690K. . . . .	67
Figura 4.35–Espectro de relaxação anelástica da liga Ti-40Ta, módulo de elasticidade em função da temperatura para todas as medidas aquecidas até 690K. . . . .	68
Figura 4.36–Espectros de relaxação anelástica da liga Ti-40Ta para o segundo ciclo térmico, caracterizado através do elastômetro de decaimento livre (a) atrito interno (b) o módulo de elasticidade em função da temperatura. . . . .	69
Figura 4.37–Espectros de relaxação anelástica da liga Ti-40Ta para o segundo ciclo térmico, caracterizado através do elastômetro de decaimento livre (a) para todas as medidas aquecidas até 790K e, (b) módulo de elasticidade em função da temperatura para todas as medidas aquecidas até 790K. . . . .	70

Figura 4.38–Espectros de relaxação anelástica da liga Ti-40Ta, para o ciclo térmico 8 apresentado sua correspondente base de linha( <i>background</i> ) . . . . .	71
Figura 4.39–Espectros de relaxação anelástica da liga Ti-40Ta, apresentado a decomposição em picos elementares de debye para a corrida 8. . . . .	72
Figura 4.40–Módulo de elasticidade de (■) amostras Ti, Ta e Ti-40Ta estudadas neste trabalho, (●) liga Ti-30Ta segundo a literatura, (▲)liga Ti-40Ta segundo a literatura, (◆) liga Ti-80Ta segundo a literatura. . . . .	73
Figura A.1–Sítios intersticiais octaedrais na rede CCC. . . . .	78
Figura B.1–Desenho do cluster utilizado nos cálculos para a determinação dos parâmetros ( $B_0$ ) e ( $M_d$ ). . . . .	80
Figura B.2–Diagrama $\bar{B}_0 - \bar{M}_d$ estendido mostrando a localização de diferentes ligas de titânio. . . . .	82

# Lista de tabelas

Tabela 1.1 – Módulo de elasticidade de algumas ligas biomédicas utilizadas comercialmente . . . . .	16
Tabela 2.1 – Propriedades químicas e físicas dos elementos Ti e Ta. . . . .	20
Tabela 3.1 – Ataque químico utilizado nos elementos puros e a liga Ti-40Ta, para sua caracterização microstrutural. . . . .	34
Tabela 4.1 – Análise química de oxigênio e nitrogênio para as amostras de Ti e Ta .	37
Tabela 4.2 – Valores de densidade experimental e teórico para o titânio, tântalo e na liga Ti-40Ta. . . . .	38
Tabela 4.3 – Variações do parâmetro de rede, densidade e módulo de elasticidade do titânio, antes e após as medidas utilizando o elastômetro de decaimento livre. . . . .	49
Tabela 4.4 – Energias de ativação para as interações Ta-O e Ta-N, obtidos através do deslocamento termicamente ativado dos picos de atrito interno, referente a figura 4.18, como as temperaturas de pico $T_p$ das interações referente ao espectro da figura 4.14. . . . .	52
Tabela 4.5 – Parâmetros característicos de relaxação mecânica para amostra de Ta, frequência de 4 Hz(temperatura ambiente), referente a figura 4.19. . . .	54
Tabela 4.6 – Variações do parâmetro de rede, densidade e módulo de elasticidade do tântalo, antes e depois das medidas com o elastômetro de decaimento livre. . . . .	59
Tabela 4.7 – Resultado da análise química por fluorescência de raios-X, composição real e nominal da liga estudada Ti-40Ta. . . . .	60
Tabela 4.8 – Parâmetros característicos dos processos de relaxação da amostra Ti-40Ta, para cada um dos picos elementares, referente a figura 4.39. . . .	73
Tabela 4.9 – Variações do parâmetro de rede, densidade e módulo de elasticidade da liga Ti-40Ta, obtidos através do elastômetro de decaimento livre. . .	74
Tabela B.1 – Lista dos valores de $(B_o)$ e $(M_d)$ para diferentes elementos da liga Ti- $\beta$ .	81

# Lista de abreviaturas e siglas

$Q^{-1}$	Atrito interno
$HC$	Estrutura hexagonal compacta
$CCC$	Estrutura cúbica de corpo centrado
$CFC$	Estrutura cúbica de face centrada
$\alpha$	Fase alfa do titânio com estrutura hexagonal compacta
$\beta$	Fase beta do titânio com estrutura cúbica de corpo centrado
Ti-cp	Titânio comercialmente puro
$\alpha'$	Fase martensita de estrutura de hexagonal compacta
$\alpha''$	Fase martensita de estrutura ortorrômbica
$\omega$	Fase ômega
%p	Porcentagem em peso
$\sigma$	Tensão
$\varepsilon$	Deformação
$\varphi$	Ângulo de fase entre deformação e tensão.
$M$	Módulo de elasticidade de rigidez ou <i>stiffness</i>
$J$	Módulo elasticidade de flexibilidade ou <i>compliance</i>
$J_U$	<i>Compliance</i> não relaxada
$J_R$	<i>Compliance</i> relaxada
$M_1$	<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

$\Delta W$	Energia dissipada por ciclo de oscilação
$\gamma$	Decremento logarítmico
$\delta J$	<i>Compliance</i> de relaxação
$\tau$	Tempo de relaxação
$\Delta$	Intensidade de relaxação
$H$	Energia de ativação do processo de relaxação
$k_B$	Constante de Boltzmann
$\tau_0$	Frequência de salto dos defeitos pontuais
DSC	Calorimetria diferencial
DRX	Difração de raios X
MEV	Micrôscopia eletrônica de varredura
SEI	Imagem por elétrons secundários (Secondary electron imaging)
BEI	Imagem por elétrons retroespalhados (Back cattered electron imaging)
EDS	Espectrometria por dispersão de energia de raios X (Energy - dispersive X ray spectroscopy)
HV	Microdureza Vickers

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	<b>18</b>
2.1	O Titânio	18
2.2	Titânio e suas ligas	18
2.3	Teoria de Anelasticidade	21
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>27</b>
3.1	Composição	27
3.2	Processamento da liga Ti-40Ta	28
3.3	Espectroscopia Mecânica	29
3.3.1	Elastômetro de decaimento livre	29
3.3.2	Pêndulo de torção invertido tipo Kê	30
3.4	Técnicas Complementares de Caracterização	31
3.4.1	Difração de Raios-X	32
3.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	33
3.4.3	EDS	34
3.4.4	Fluorescência de raios X	35
3.4.5	Calorimetria Diferencial (DSC)	35
3.4.6	Análise de Gases	35
3.4.7	Microdureza Vickers	36
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>37</b>
4.1	Formato das Amostras	37
4.2	Densidades das amostras	38
4.3	Microscopia eletrônica de varredura	38
4.4	Difração de Raios-X	42
4.5	Medidas de Relaxação Anelástica	44
4.5.1	Titânio	44
4.5.2	Tântalo	49
4.5.3	Liga Ti-40Ta	60
	<b>Conclusões</b>	<b>76</b>
	<b>Sugestões para Trabalhos Futuros</b>	<b>77</b>

<b>APÊNDICE A – RELAXAÇÃO SNOEK . . . . .</b>	<b>78</b>
<b>APÊNDICE B – MODELO TEÓRICO EM LIGAS DE TITÂNIO . .</b>	<b>80</b>
<b>Referências . . . . .</b>	<b>83</b>

# 1 Introdução

A alta demanda e a necessidade de materiais cada vez mais resistentes e compatíveis, com o organismo humano, têm exigido grandes avanços científicos nas últimas décadas. A vantagem de usar biomateriais metálicos implantáveis é devido a sua alta resistência à fratura e elevada resistência mecânica[1]. Desta forma, muitos esforços vêm sendo realizados no sentido de melhorar e compreender as propriedades físicas, químicas e biológicas de tais materiais, tornando-os cada vez mais biocompatíveis[2, 3].

Os biomateriais metálicos mais utilizados como próteses são confeccionados em aços inox (316L), ligas de cobalto-cromo (Co-Cr), o titânio comercialmente puro (Ti cp) e a liga Ti-6Al-4V.[1, 4]. Entretanto, efeitos tóxicos e carcinogênicos são associados ao Co e ao Cr, enquanto o Al e V são associados doenças como Alzheimer e neuropatia[3, 5]. Além destes fatores estas ligas exibem tendências à fratura, por seu uso em longo prazo, devido aos elevados valores dos módulos de elasticidade do aço inoxidável, das ligas de Cr-Co, do Ti cp e da liga Ti-6Al-4V em relação ao do osso humano, esta é uma das razões para o desenvolvimento de novas ligas[3, 6]. A tabela 1.1 mostra os valores de módulos de elasticidade de algumas ligas biomédicas comerciais, dentre estas, as ligas à base de Ti são materiais promissores para aplicações biomédicas, sobretudo para utilização em substituição aos tecidos duros, ou seja, na área ortopédica[7].

Tabela 1.1 – Módulo de elasticidade de algumas ligas biomédicas utilizadas comercialmente [6].

Material	Microestrutura	Módulo de elasticidade (Gpa)	Limite de elasticidade (Mpa)
Aço Inox(316L)	-	200	492
Liga de Co-Cr	-	240	650-860
Ti cp	$\alpha$	105	692
Ti-6Al-4V	$\alpha + \beta$	110	1000
Ti-6Al-7Nb	$\alpha\beta$	105	1000
Ti-13Nb-13Zr	$\alpha/\beta$	79	1030
osso	viscoplástico	10-40	90-140

A escolha das ligas à base de titânio devido a combinação de algumas propriedades, como a alta resistência mecânica, alta resistência à corrosão, alta razão resistência/peso, alta biocompatibilidade e baixo módulo de elasticidade quando comparado a outras ligas[1,8]. Portanto, a partir das características mecânicas, químicas e biológicas, observa-se que os biomateriais metálicos fabricados a partir do titânio e suas ligas possuem vantagens

diferenciadas em relação aos outros materiais metálicos, como as ligas de Co-Cr e o Aço 316L[2].

Neste sentido, a técnica de espectroscopia mecânica, por ser uma técnica de caracterização não destrutiva, é amplamente usada por fornecer o espectro anelástico (frequência de oscilação e atrito interno em função da temperatura). Através desta técnica é possível o estudo de processos dinâmicos, uma vez que, o atrito interno é uma propriedade física muito sensível que envolvem absorção de energia mecânica pelo arranjo estrutural, transformações de fase, difusão, interações matriz-soluto (intersticial e/ou substitucional) dentre outros mecanismos. Além disso, é possível obter o módulo de elasticidade do material a temperatura ambiente, parâmetro que no caso das ligas biomateriais é de grande importância já que está relacionado com a transferência de tensão mecânica ao osso quando o material é implantado. Portanto, o objetivo geral deste trabalho é obter o módulo de elasticidade dos elementos puros, Ti e Ta, bem como da liga Ti-40Ta e, do análises de seus espectros de relaxação anelástica estabelecendo uma relação com os processos dinâmicos como de possíveis transformações de fase.

Assim, para compreender um pouco mais sobre as propriedades do titânio e suas ligas, no capítulo 2 desta dissertação, é apresentada uma descrição destas com enfoque principal nas propriedades elásticas e sua modificação pela adição de diferentes elementos ligantes, bem como, efeito sobre as fases estáveis e possíveis fases metastáveis que podem estar presentes nestas ligas. A seguir são apresentados os fundamentos teóricos básicos relacionados com a técnica de espectroscopia mecânica descrevendo também os fenômenos de relaxação anelástica que podem ser estudados por meio desta. No capítulo 3, é descrito a origem das amostras, assim como as técnicas de caracterização complementares usadas para a caracterização física e microestrutural, e os equipamentos usados para obter os espectros de relaxação anelástica e o módulo elástico dinâmico da liga. Finalmente no capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos das diferentes técnicas de caracterização fazendo uma discussão destes e relacionando-os uns aos outros e com os dados da literatura, para assim fazer as conclusões respectivas.

## 2 Fundamentos Teóricos

### 2.1 O Titânio

O titânio (Ti) é um elemento de transição, cuja estrutura eletrônica apresenta a camada  $d$  incompleta, possui um alto ponto de fusão 1670 °C. Esta distribuição eletrônica permite ao titânio a formação de soluções sólidas com muitos elementos substitucionais[9]. Além disso, é um elemento metálico muito conhecido por sua excelente resistência à corrosão e por sua grande resistência mecânica [10].

O titânio puro apresentar uma estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), conhecida como fase  $\alpha$ , passando para uma fase  $\beta$ , com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) através de uma transformação alotrópica a 882 °C, em pressão atmosférica [9]. Na Figura 2.1 apresenta-se as estruturas cristalinas que o Ti puro pode apresentar.

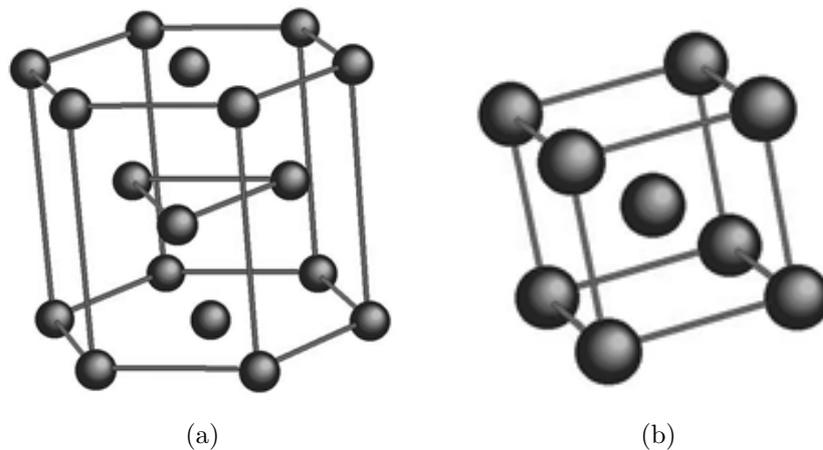


Figura 2.1 – Estrutura cristalina do titânio (a) Cella unitária da fase  $\alpha$  (HC) (b) Cella unitária da fase  $\beta$  (CCC) [10].

### 2.2 Titânio e suas ligas

Para encontrar o titânio numa das fases,  $\alpha$  ou  $\beta$ , é necessário o uso de elementos estabilizadores. Dentre os elementos de liga utilizados como estabilizadores de fase  $\beta$ , estão o V, Ta, Mo, Nb, e elementos como Al, C, N, O que estabilizam a fase  $\alpha$ . Além deste grupo existem elementos que estabilizam a fase  $\beta$  formando sistemas eutetóides com o titânio. Alguns deles são: Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Si. Outros elementos apresentam um comportamento neutro, como Zr, Hf, Sn [9, 10]. Os efeitos dos diferentes elementos

ligantes nos diagramas de fase das ligas de titânio são apresentados na Figura 2.2.

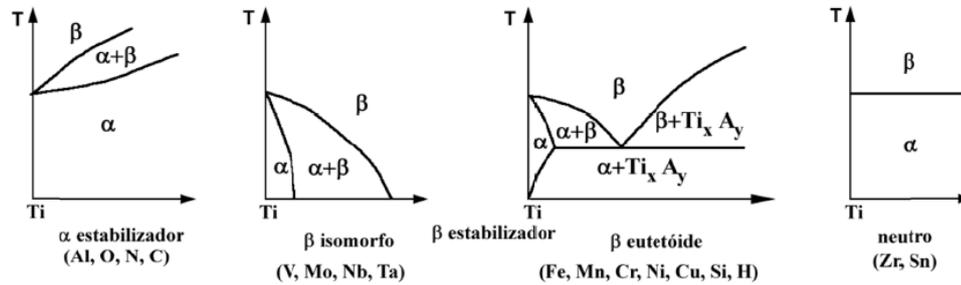


Figura 2.2 – Efeito dos elementos de liga nos diagramas de fases das ligas de titânio [10].

Ligas utilizadas para aplicações biomédicas não incluem apenas elementos que atuam como estabilizadores de fase, mas também aqueles que favorecem as propriedades mecânicas e resistência à corrosão dos biomateriais [3]. Por isso, os elementos substitucionais possuem um papel importante no controle da microestrutura e propriedades das ligas de titânio [10].

Conforme o tratamento térmico, as ligas de titânio podem apresentar uma variedade de microestrutura. Além disso, estes tratamentos térmicos podem provocar a formação de dois tipos de fases metastáveis: as fases martensíticas,  $\alpha'$  (hexagonal compacta) e  $\alpha''$  (ortorrômbica), e a fase  $\omega$  (hexagonal). A transformação martensítica surge a partir do resfriamento rápido da fase  $\beta$  e caracteriza-se pela formação de uma microestrutura com agulhas muito finas. Ligas que contém elementos estabilizadores da fase  $\beta$ , como molibdênio, nióbio, tântalo e vanádio, formam dois tipos de estruturas martensíticas. Para pequenas quantidades de  $\beta$ -estabilizadores, forma-se a estrutura martensítica  $\alpha'$ . À medida que a concentração de  $\beta$ -estabilizadores é aumentada, a estrutura martensítica  $\alpha'$  será substituída pela martensítica  $\alpha''$ . Essa fase  $\alpha''$  pode ser considerada uma transição da estrutura  $\alpha'$  para a fase  $\beta$  [10]. E por último, a fase  $\omega$  pode ser atérmica, quando formada pelo resfriamento rápido, ou isotérmica quando formada por tratamentos térmicos de envelhecimento em temperaturas em torno de 300°C-400°C. E é conhecida por aumentar a resistência e o módulo de elasticidade das ligas de titânio [3].

Três categorias de materiais a base de titânio são utilizados na área médica: o titânio comercialmente puro (cp), as ligas  $\alpha + \beta$  e as ligas  $\beta$  [10]. Desta forma, é conhecido que o módulo de elasticidade muda de acordo com o tipo de fase existente na liga de titânio [3].

O titânio (cp) tem aplicação na fabricação de implantes, mas as propriedades mecânicas desse metal, não são consideradas como ideais. A única forma de melhorar estas propriedades é através do processamento das ligas de titânio [3]. A primeira liga utilizada como biomaterial em próteses ortopédicas foi a liga Ti-6Al-4V, devido a suas excepcionais propriedades mecânicas, embora, inicialmente esta liga junto com o Ti (cp)

tenham sido usados na indústria aeroespacial [11]. A liga Ti-6Al-4V é ainda utilizada como material para implante ortopédico, no entanto, a liberação de íons de Al e V, são tóxicos quando em contato com os tecidos do corpo humano [3, 6].

Nas últimas duas décadas, iniciou-se estudos para substituir a liga Ti-6Al-4V. As pesquisas voltaram-se às ligas contendo elementos estabilizadores da fase  $\beta$ , como os sistemas Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Ta e Ti-Nb-Zr-Ta e que integram uma nova classe de ligas livres de elementos tóxicos [2].

Um ponto muito importante nos implantes, que ainda é investigado desde as últimas duas décadas, é a diminuição do módulo de elasticidade [3], uma vez que, o módulo de elasticidade do osso humano (10-30 GPa) é muito menor se comparado às ligas de titânio comerciais [3].

Estudos recentes indicam que as ligas de titânio tipo  $\beta$ , compostos de elementos não tóxicos como Nb, Ta, Zr, Mo e Sn, tem baixo módulo de elasticidade, maior resistência à fadiga e maior resistência à corrosão exibindo uma excelente biocompatibilidade [12, 13].

Na tabela 2.1 são apresentadas algumas propriedades físicas e químicas do Titânio que são comparadas as do tântalo, sendo a liga formada por estes elementos, o principal alvo de estudo deste trabalho. Além do alto valor do ponto de fusão do tântalo quando comparado ao titânio, este material apresenta alta resistência e boa ductilidade, sendo empregado na fabricação de componentes usados em alta temperatura e também na indústria aeroespacial.

Tabela 2.1 – Propriedades químicas e físicas dos elementos Ti e Ta [14, 15].

	<b>Titânio (Ti)</b>	<b>Tântalo (Ta)</b>
Número atômico	22	73
Massa atômica [uma]	47,867	180,947
Raio atômico [nm]	0,147	0,220
Ponto de fusão [°C]	1670	2997
Estrutura cristalina	T < 882°C( $\alpha$ -HC)/T > 882°C( $\beta$ -CCC)	
Módulo de elasticidade [GPa]	110	186
Densidade [ $g/cm^3$ ]	4,51	16,60

Para um maior entendimento destas novas ligas, se faz necessário estudos preliminares de suas propriedades. Assim, as ligas Ti-Ta são candidatas promissoras como biomateriais, uma vez que, estudos recentes têm mostrado que o teor de Ta afeta o módulo de elasticidade da liga [16]. Por outro lado, as propriedades do tântalo e do titânio são fortemente influenciadas pela presença de átomos intersticiais (oxigênio, nitrogênio) e, uma vez que, estes elementos compõem a liga Ti-Ta, poderiam influenciar também suas

propriedades. Neste sentido, estudos de transições de fase e a determinação do módulo de elasticidade através da técnica de espectroscopia mecânica podem gerar resultados de grande interesse científico e tecnológico.

A Figura 2.3 mostra o diagrama de fase do sistema Ti-Ta. Onde observa-se uma ampla região da fase  $\beta$  que aumenta quando a concentração do tântalo adicionado é aumentado.

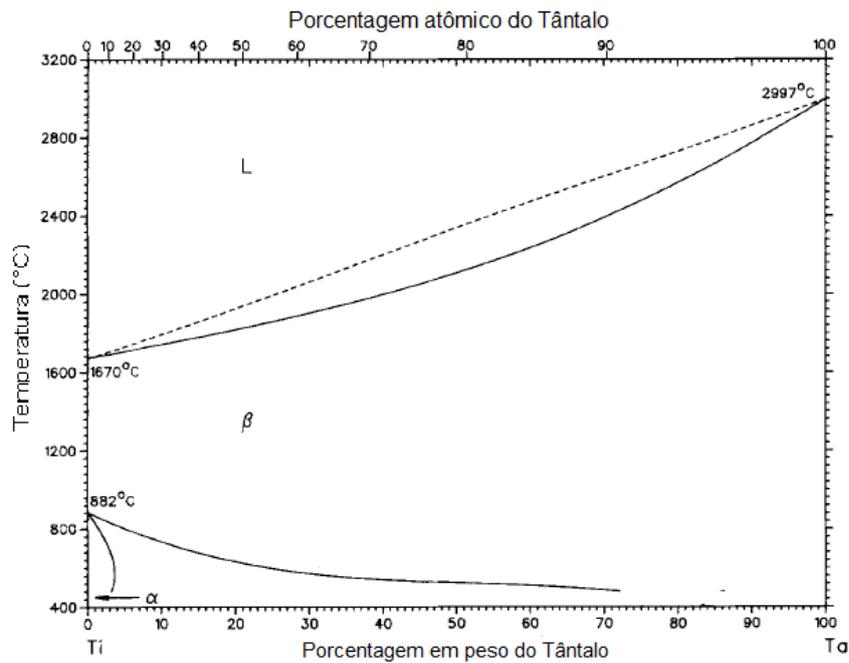


Figura 2.3 – Diagrama de fase do sistema Ti-Ta [17].

## 2.3 Teoria de Anelasticidade

Medidas de relaxações anelásticas são obtidas através da técnica de espectroscopia mecânica, que pode ser definida como uma técnica de espectroscopia de absorção onde ondas de tensão mecânica interagem com um sólido, e o resultado que se obtém é a absorção de energia mecânica, conhecida como atrito interno, decorrente de mecanismos microscópicos como interações com defeitos pontuais, discordâncias, contornos de grão, rearranjos atômicos e outros mecanismos de relaxação [18,19]. A Figura 2.4 apresenta um diagrama da interação da onda de tensão mecânica com um sólido.

A espectroscopia mecânica é uma técnica muito sensível a transições de fase ou processos dinâmicos devido à obtenção simultânea das quantidades analisadas em função de duas variáveis diferentes, a frequência e o atrito interno em função da temperatura, ao invés de uma única como a maior parte de outras técnicas [18]. Assim, são fornecidos

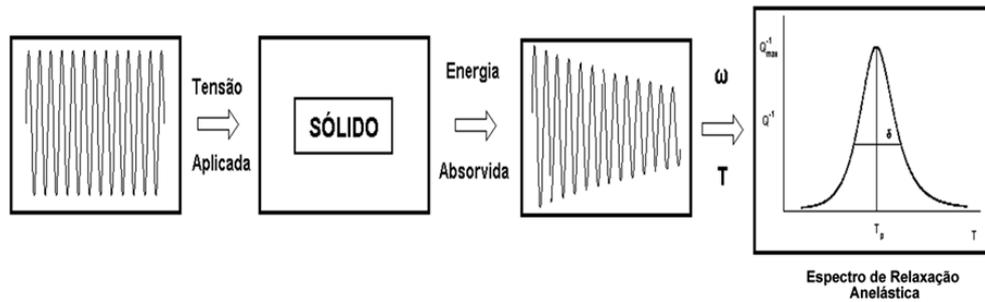


Figura 2.4 – Diagrama do conceito de espectroscopia mecânica [19].

tanto o atrito interno como o módulo de elasticidade do material (que é proporcional ao quadrado da frequência) em função da temperatura.

O comportamento de um sólido elástico ideal é descrito completamente pela lei de Hooke, que prevê a seguinte relação entre a tensão ( $\sigma$ ) aplicada ao sólido e a resposta observada através da deformação ( $\varepsilon$ ) produzida:

$$\sigma = M\varepsilon \quad (2.1)$$

$$\varepsilon = J\sigma \quad (2.2)$$

onde:  $M$  é o módulo de elasticidade,  $J$  é o módulo de flexibilidade do material,  $\sigma$  é a tensão aplicada e  $\varepsilon$  é a deformação sofrida pelo material.

As principais condições que definem o comportamento de um sólido elástico ideal, descritos pela lei de Hooke são [18]:

1. A deformação para cada nível de tensão aplicada tem um único valor de equilíbrio;
2. O valor de equilíbrio é conseguido instantaneamente;
3. A resposta é linear.

Em sólidos reais tem-se que após a aplicação ou retirada de uma tensão mecânica no regime elástico, existe uma dependência temporal na resposta para o alcance do equilíbrio. Assim, se somente a segunda condição do comportamento elástico ideal não for satisfeita, dizemos que o material possui um comportamento anelástico. Graficamente este fenômeno pode ser descrito, com o que é observado na figura 2.5, onde uma tensão ( $\sigma$ ) é aplicada no tempo  $t_1$  e mantida constante, sendo que, a deformação ( $\varepsilon$ ) é registrada como função do tempo [18].

A relaxação é definida como o auto-ajuste de um sistema termodinâmico no tempo para um novo estado de equilíbrio, como resposta a uma mudança de uma variável externa.

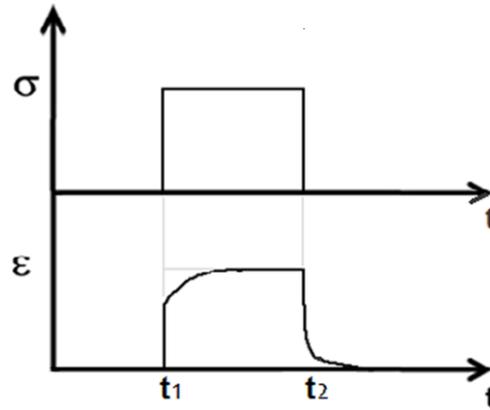


Figura 2.5 – Dependência temporal da deformação do sólido frente a uma tensão constante aplicada [19].

Se a variável externa é de origem mecânica (tensão ou deformação) o fenômeno é conhecido como relaxação anelástica ou relaxação mecânica [18].

Assim, aplicando-se uma tensão alternada (tensão periódica) no sólido real, a resposta do material, ou seja, a deformação também deve ser alternada e com uma defasagem ( $\phi$ ) em relação à tensão, conforme mostra a Figura 2.6.

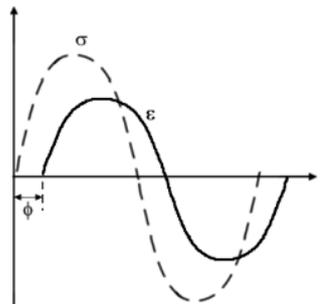


Figura 2.6 – Representação de uma tensão oscilante periódica e a deformação que surge como resposta [20].

Tal diferença de fase entre tensão e deformação é explicada pela transformação de energia vibracional em energia térmica por meio de processos internos. Dessa forma, matematicamente, temos:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp(i\omega t) \quad (2.3)$$

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \exp(i\omega t - \phi) \quad (2.4)$$

Onde  $\sigma_0$  e  $\varepsilon_0$  são as amplitudes da tensão e da deformação, respectivamente, e  $\omega$  é a frequência angular de oscilação. Dividindo as equações 2.4 por 2.3, e lembrando-se da

Lei de Hooke, pode-se definir o módulo de flexibilidade complexo  $J^*(\omega)$  como:

$$J^*(\omega) = \frac{\varepsilon_0}{\sigma_0} \exp(-i\phi) = J_1(\omega) - iJ_2(\omega) \quad (2.5)$$

Onde  $J_1(\omega)$  e  $J_2(\omega)$  são a parte real e a parte imaginária de  $J^*(\omega)$ , sendo conhecidos como módulo de flexibilidade armazenado e módulo de flexibilidade de perda, respectivamente.

O atrito interno ( $Q^{-1}$ ), exibido pelo material, representado pela equação 2.6, é definido como a tangente da diferença de fase entre a tensão aplicada e a deformação sofrida, assim da relação de fase entre as partes real e imaginária do módulo de flexibilidade, temos:

$$Q^{-1} = \tan \phi = \frac{J_2}{J_1} \quad (2.6)$$

No caso de medidas dinâmicas, através de oscilações livres, o atrito interno pode ser determinado a partir do decremento logarítmico das oscilações ( $\lambda$ ), que pode ser definido como o logaritmo natural da razão entre amplitudes de oscilação em decaimento livre, então:

$$\lambda = \ln \left( \frac{A_i}{A_{i+N}} \right) = N\pi Q^{-1} \quad (2.7)$$

onde  $A_i$  e  $A_{i+N}$  são, respectivamente, a  $i$ -ésima e a  $(i+N)$ -ésima amplitudes em decaimento livre.

Um método alternativo para descrever o comportamento de um sólido anelástico padrão 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).

Na figura 2.7 e apresentado o modelo mecânico e, o comportamento do sólido anelástico através da evolução da *compliance* em função do tempo [18, 19]. Nesta figura  $\delta J = J_N - J_R$ , descreve a *compliance* de relaxação, assim  $J_R$  e  $J_N$  representam a *compliance* relaxada e não relaxada respectivamente.

Partindo deste modelo, para descrever o comportamento de um sólido real, se obtém a seguinte equação característica:

$$\sigma J_R + \tau J_N \dot{\sigma} = \varepsilon + \tau \dot{\varepsilon} \quad (2.8)$$

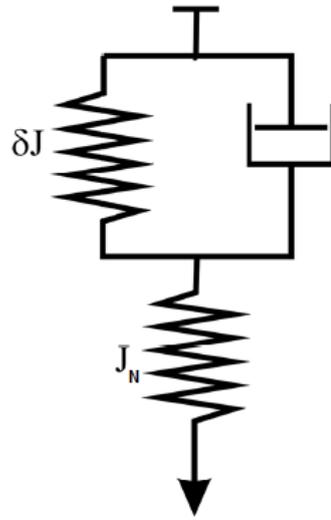


Figura 2.7 – Modelo mecânico do comportamento de um sólido anelástico padrão [18].

Onde  $J_R$  é o módulo de flexibilidade relaxado e  $J_N$  é o módulo de flexibilidade não relaxado. E substituindo as definições 2.3 e 2.4, para a tensão e a deformação respectivamente, obtêm-se:

$$J_R = J_1 + \omega\tau J_2 \quad (2.9)$$

$$\omega\tau J_N = \omega\tau J_1 - J_2 \quad (2.10)$$

Resolvendo as equações acima para  $J_1$  e  $J_2$ , tem-se:

$$J_1 = J_N + \frac{\delta J}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2.11)$$

$$J_2 = \delta J \left[ \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \right] \quad (2.12)$$

Onde  $\delta J = J_R - J_N$  é chamado relaxação de flexibilidade. As equações 2.11 e 2.12 são conhecidas como equações de Debye. A partir destas equações obtém-se uma relação entre o atrito interno, a frequência angular de oscilação do sistema ( $\omega$ ) e para o tempo de relaxação ( $\tau$ ), Descrita pela equação 2.13, que foi obtida a partir da definição de atrito interno, equação 2.6.

$$Q^{-1} = \tan \phi = \Delta \left[ \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \right] \quad (2.13)$$

Onde  $\Delta = \delta J/J_N$  é denominado intensidade de relaxação.

De modo geral, os processos de relaxação anelástica são termicamente ativados, podendo este comportamento ser descrito por uma relação tipo Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{K_B T}\right) \quad (2.14)$$

onde  $\tau$  é o tempo de relaxação,  $E$  é a energia de ativação do processo de relaxação,  $K_B$  é a constante de Boltzman,  $T$  é a temperatura e  $\tau_0$  é a frequência de salto dos defeitos presentes. A partir da equação 2.14, Pode-se determinar uma relação para o atrito interno em função da temperatura:

$$Q^{-1} = \frac{\Delta}{2} \operatorname{sech} \left[ \frac{E}{K_B} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_p} \right) \right] \quad (2.15)$$

Onde  $\frac{\Delta}{2} = Q^{-1}$  e  $T_p$  é a temperatura onde  $Q^{-1}$  é máximo.

Na Figura 2.8 é apresentado um pico de Debye para um único processo de relaxação, com suas principais características: temperatura do pico  $T_p$  relacionada com o tipo de interação,  $Q_{max}^{-1}$  altura do pico, que é proporcional à concentração do soluto intersticial presente em solução sólida e  $\delta$  a largura do pico que é inversamente proporcional à energia de ativação deste processo de relaxação.

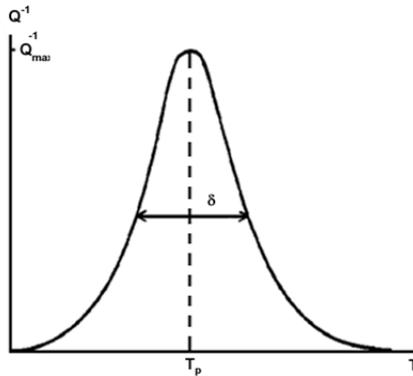


Figura 2.8 – . Modelo representativo do pico de Debye, adaptado de [18].

Na espectroscopia mecânica dentre os equipamentos que são usados, podem-se destacar os seguintes: de ultrassom (com ondas de frequência acima de 20kHz), flexurais (com frequências em torno quilohertz) e pêndulos de torção (operando com frequências de oscilação da ordem de hertz) [19].

## 3 Materiais e Métodos

### 3.1 Composição

A composição química da liga do sistema Ti-Ta, para estudo neste trabalho, foi determinada a partir do trabalho desenvolvido por Florêncio e colaboradores [21], no Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa/Portugal, intitulado “Desenvolvimento assistido por Laser de novas Ligas de Titânio para aplicações ortopédicas”, onde foi estudado ligas do sistema Ti-Ta. Assim, foi escolhida e produzida uma liga que deveria estar na faixa de 35%-60% de concentração de Ta onde ocorre a presença das fases  $\alpha'' + \beta$ . A liga escolhida foi a liga Ti-40Ta, por haver a possibilidade de se obter uma liga com baixo valor de módulo de elasticidade e com a presença das duas fases mencionadas, como pode ser observado na Figura 3.1.

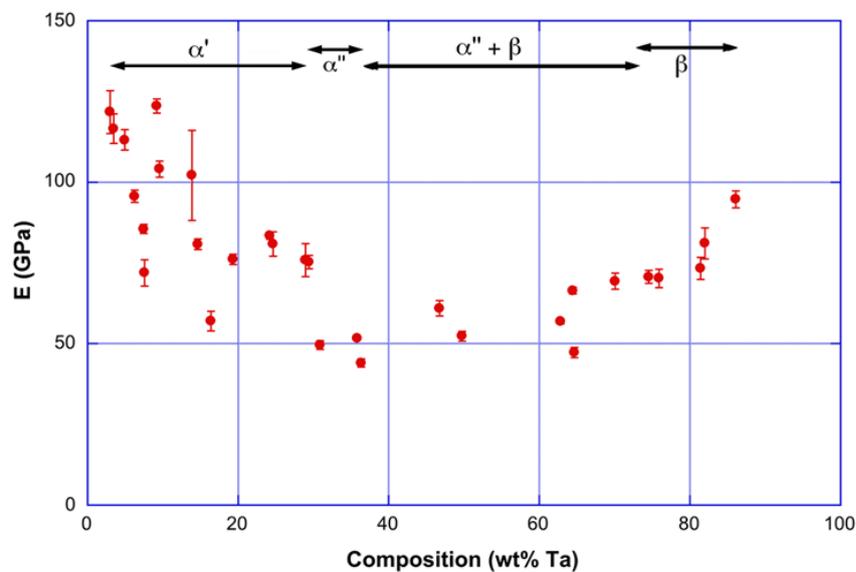


Figura 3.1 – Variação do módulo de elasticidade com a composição de Ta [21].

Por outro lado, a composição química da liga Ti-Ta, também foi confirmada pelo método teórico ( $DV - X\alpha$ ) baseado no cálculo de orbitais moleculares (ver apêndice B). A partir do diagrama  $\bar{B}_0 - \bar{M}_d$  da figura B.2 foi determinada a composição química levando em conta, para o sistema Ti-Ta, o critério de obter uma liga que apresente a transformação martensítica com baixo módulo de elasticidade. Segundo este método teórico foi a liga Ti-40Ta com base no diagrama  $\bar{B}_0 - \bar{M}_d$ , onde as ligas do sistema Ti-Ta reportadas na literatura apresentam baixo módulo elástico e transformação martensítica.

Além disso, a liga Ti-40Ta apresenta alta resistência à corrosão, acima das demais ligas do sistema Ti-Ta com diferentes teores de tântalo, uma vez que, esta liga apresenta

a formação do óxido  $Ta_2O_5$  em sua superfície [22]. Pelas características apresentadas, esta liga é uma candidata promissora para sua aplicação biomédica.

Para um melhor compreensão do comportamento dessa liga, inicialmente foram caracterizados os elementos puros, o titânio e o tântalo, a partir dos quais foi fabricada a liga Ti-40Ta.

### 3.2 Processamento da liga Ti-40Ta

A liga Ti-40Ta(%p) foi fabricada a partir dos elementos de alta pureza, o tântalo com 99,99% (Materials Research) de pureza e o titânio de grau 2 (Titanium Industries, UK), foi fornecido o tântalo em formato cilíndrico e o titânio em forma de barra.

Antes do processamento da liga Ti-40Ta(%p), as amostras foram decapadas com o ataque químico seguindo as proporções 5:4:1 de água, ácido nítrico e ácido fluorídrico, com o propósito de remover a camada de óxido formadas em as superfícies dos elementos. Em seguida, os elementos foram fundidos em atmosfera de argônio em um forno a arco usando um eletrodo de tungstênio. Os elementos foram pesados e colocados num cadinho de cobre refrigerado a água, e em seguida a liga foi fundida por cinco vezes para garantir a homogeneidade da composição química. Estas etapas foram realizadas no Laboratório de Metalurgia Física e Solidificação sob a coordenação do Prof. Dr. Rubens Caram, do Departamento de Engenharia de Manufatura e Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP.

A figura 3.2 mostra os elementos puros colocados no cadinho de cobre refrigerado e a figura 3.2b a forma final da liga após o processo de fusão, ficando em forma de botão.

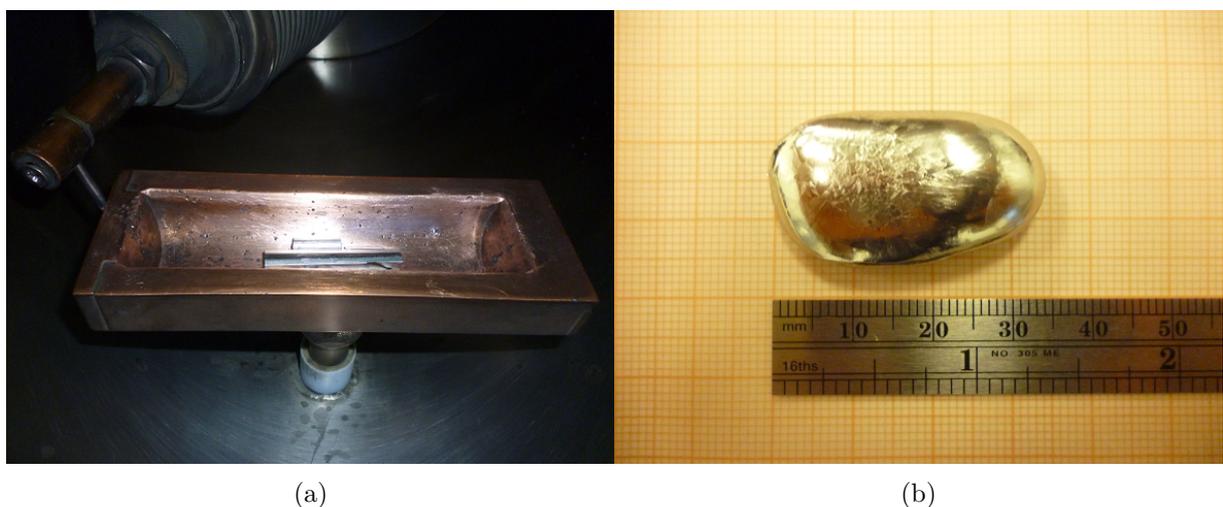


Figura 3.2 – Processamento da liga Ti-40Ta, antes e após a fusão da amostra, (a) elementos dispostos no cadinho de cobre e (b) forma final da liga após a fusão.

As amostras foram cortadas, em uma cortadeira de precisão (ISOMET 1000 Precision Saw BUEHLER), a fim de obter dimensões adequadas para sua caracterização através da técnica de espectroscopia mecânica. O processo de corte foi realizado no Laboratório de Solidificação do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, levando em conta o uso do lubrificante adequado e uma taxa de rotação de 800 rpm, para evitar a formação de uma superfície indesejada na amostra. Após os cortes das amostras foi feito um ataque químico, com proporções de 5:4:1 de água, ácido nítrico e ácido fluorídrico respectivamente, com o objetivo de decapar as amostras para remover possíveis impurezas formadas no momento do corte.

As amostras utilizadas no elastômetro de decaimento livre, em forma de placa, foram cortadas com dimensões de aproximadamente  $20 \times 5 \times 0,5$  mm, e as amostras utilizadas no pêndulo de torção em forma de fio com base quadrada de 1,5 mm e comprimento de 40 mm.

### 3.3 Espectroscopia Mecânica

As equações de Debye ajudam na descrição do comportamento real de um sólido, já que os processos de relaxação ocorrem pelo acoplamento da tensão e deformação através de variáveis internas, como difusão ou movimentos microestruturais, na busca de um novo estado de equilíbrio, que dependem do tempo de relaxação [19]. Assim, as curvas tipo Debye podem ser obtidas por duas vias: variando-se a frequência e mantendo fixa a temperatura do sistema ou mantendo-se fixa a frequência e variando a temperatura, sendo esta última opção mais simples de ser realizada experimentalmente. Foram utilizados dois equipamentos os quais trabalham seguindo este último critério para a obtenção dos espectros de relaxação anelástica, este são: o pêndulo de torção invertido tipo Kê e o elastômetro de decaimento livre, da Vibran Technology AE-102 Model, pertencentes ao Grupo de Metalurgia Física e de Espectroscopia Mecânica do Departamento de Física da UFSCar.

Ambos equipamentos mencionados serão utilizados para a caracterização por espectroscopia mecânica dos elementos puros, titânio e tântalo. Por outro lado, a caracterização da liga Ti-40Ta só será realizada no elastômetro de decaimento livre, devido a problemas na obtenção de amostra de formato tipo fio para sua caracterização no pêndulo de torção.

#### 3.3.1 Elastômetro de decaimento livre

Tal equipamento opera no intervalo de frequência de 20 Hz a 20 kHz, a amplitude de deformação entre  $10^{-7}$  e  $10^{-5}$ , com taxa de aquecimento de 1 K/min, no intervalo de

temperaturas entre 300 K e 870 K e em vácuo da ordem de  $10^{-5}$  Torr. As propriedades anelásticas dos materiais são obtidas através das técnicas de frequência modulada e da variação de capacitância. A vibração da amostra induz uma modulação do sinal de alta frequência, através da qual é possível a determinação da variação da capacitância entre uma das faces da amostra e o sensor capacitivo (capacitor de placas paralelas), devido ao amortecimento que a amostra apresenta durante o processo de aquisição de dados.

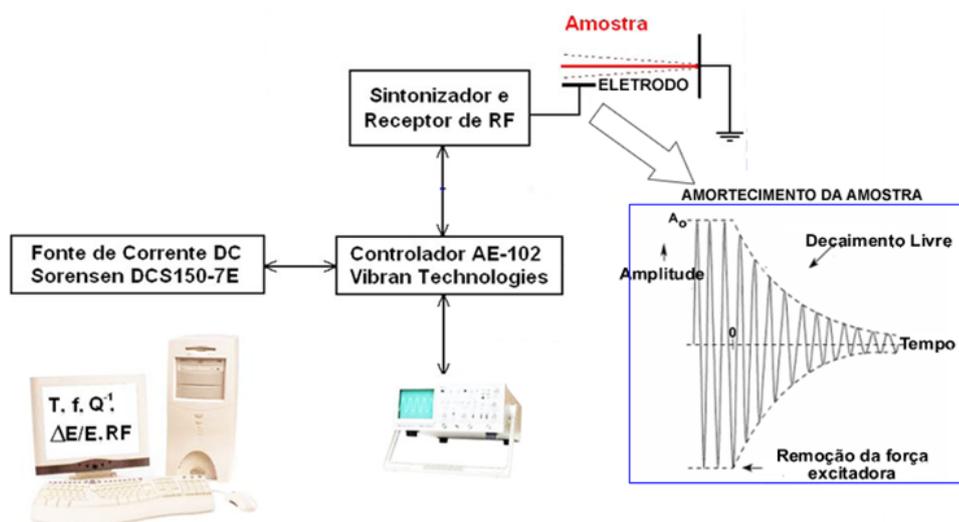


Figura 3.3 – Diagrama do equipamento elastômetro de decaimento livre.

Para a configuração de operação do equipamento, a amostra, em forma de barra, é presa em apenas uma de suas extremidades e é submetida a uma tensão flexural em seu extremo livre, representada na figura 3.3. Para tal configuração, pode-se demonstrar que existe uma dependência entre a frequência do modo fundamental de vibração  $f_1$  e o módulo de elasticidade  $E$  dada pela seguinte equação [18]:

$$f_1 = 0,1615 \frac{h}{l^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (3.1)$$

onde  $h$  é a espessura,  $l$  o comprimento e  $\rho$  a densidade da amostra. Assim é possível obter por meio das medidas de relaxações anelásticas o módulo de Young das amostras.

### 3.3.2 Pêndulo de torção invertido tipo Kê

Tal equipamento opera em frequências de oscilações entre 1 a 10 Hz e num intervalo de temperatura entre 300 K a 650K, com uma taxa de aquecimento de 1K/min e vácuo da ordem de  $10^{-5}$  Torr, esquematizado na figura 3.4.

A amostra é presa por uma garra na parte inferior do pêndulo, e a parte superior da amostra está fixa junto a uma vareta de aço que é responsável pela transmissão da

oscilação torsional à amostra. Na barra de inércia existem massas ajustáveis para variar a frequência de oscilação do sistema à temperatura ambiente, de cada lado da barra estão dispostos simetricamente os eletroímãs, responsáveis pela torção inicial da amostra. Como o pêndulo é invertido, existe uma massa presa por um fio de nylon, cuja função é contrabalançar a massa móvel do sistema para que amostra não seja tensionada.

A temperatura na amostra é medida por um termopar de cobre-constantan preso (com papel alumínio) à amostra, já que as medidas são feitas em função da temperatura. As medidas do atrito interno são obtidas a partir do decaimento livre das amplitudes de oscilação do pêndulo, pela determinação do decremento logarítmico ( $\lambda$ ) das oscilações, calculado através do desvio de um feixe de laser que incide sobre um espelho fixo ao eixo do pêndulo, sendo o decaimento das oscilações monitorado por dois fotodiodos que estão fixados no anteparo. O controle geral se realiza através de uma interface conectada ao computador, onde um software de aquisição de dados permite a coleta de dados de atrito interno e frequência em função da temperatura.

As medidas em ambos os equipamentos serão realizadas em vácuo para minimizar os efeitos do ar na contaminação da amostra. Assim, as curvas tipo Debye podem ser obtidas mantendo-se fixa a frequência e variando a temperatura, onde os equipamentos mencionados trabalham seguindo este critério.

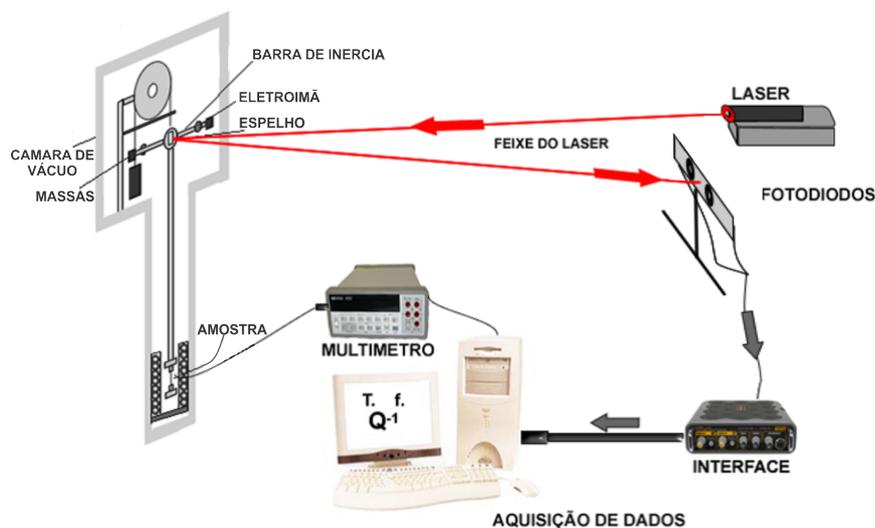


Figura 3.4 – Esquema do equipamento pêndulo de torção invertido tipo Kê.

### 3.4 Técnicas Complementares de Caracterização

As técnicas complementares utilizadas para caracterizar o comportamento e as mudanças que ocorrem nas amostras, antes e após as medidas de atrito interno, foram as seguintes: calorimetria diferencial exploratória (DSC) para determinar possíveis transições de fase, Difração de raios-X (DRX), para determinar a estrutura cristalina e seus

parâmetros de rede, como a identificação de fases presentes nas amostras, Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para estudar a morfologia e microestrutura da superfície da amostra e Microdureza Vickers, a fim de avaliar o efeito do processamento sobre a resistência das amostras.

### 3.4.1 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  $\theta$ , 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 3.5. O efeito acumulativo desta dispersão produzida pelos centros regularmente espaçados do cristal é a difração do feixe [23].

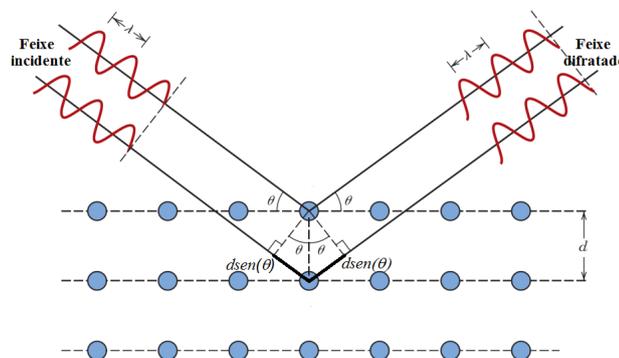


Figura 3.5 – Reflexão especular de um feixe sobre planos paralelos num cristal [23].

A condição de difração (quando existe interferência construtiva nos planos com espaçamento  $d$ ) define-se formalmente através da lei de Bragg, a qual afirma que para obter difração, a diferença de caminhos ópticos  $2dsin(\theta)$  deve ser igual a um número inteiro vezes o comprimento de onda  $\lambda$  [24], o qual esta representado pela seguinte relação:

$$2dsin(\theta) = n\lambda \quad (3.2)$$

Para uma amostra policristalina a difração ocorre quando qualquer plano satisfaz a condição de difração, sendo, portanto, observados vários picos no padrão de difração de

raios-X. A intensidade dos raios-X difratados depende da absorção de raios-X no próprio material.

Os dados experimentais foram obtidos mediante o difratômetro de marca Shimadzu, modelo XRD-6000, pertencente ao Departamento de Física da UFSCar, usando a radiação  $K\alpha$  do cobre, de comprimento de onda  $1,5406 \text{ \AA}$ , com o ângulo  $2\theta$  entre  $20^\circ$  e  $90^\circ$  com passo de  $1^\circ/\text{min}$ . Foi utilizado as informações de difração do banco de dados da Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) para as amostras. Da mesma maneira, estes dados experimentais de DRX foram comparados com aqueles informações encontrados no ICSD, além da comparação com os difratogramas colocados na literatura. O parâmetro de rede calculados, por meio do método de mínimos quadrados, foram obtidos mediante um software específico [25], utilizando os ângulos de Bragg e os planos de reflexão indexados nos difratogramas.

### 3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A base desta técnica é apresentada na figura 3.6, 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 no qual um pequeno sinal produz um ponto opaco. Os dois feixes fazem a varredura simultaneamente, até que para cada ponto varrido na amostra exista um único ponto correspondente no tubo de raios catódicos. Normalmente, os feixes varrem padrões quadrados na amostra e no tubo de raios catódicos. A imagem que aparece na tela representa as características da superfície da amostra [26].

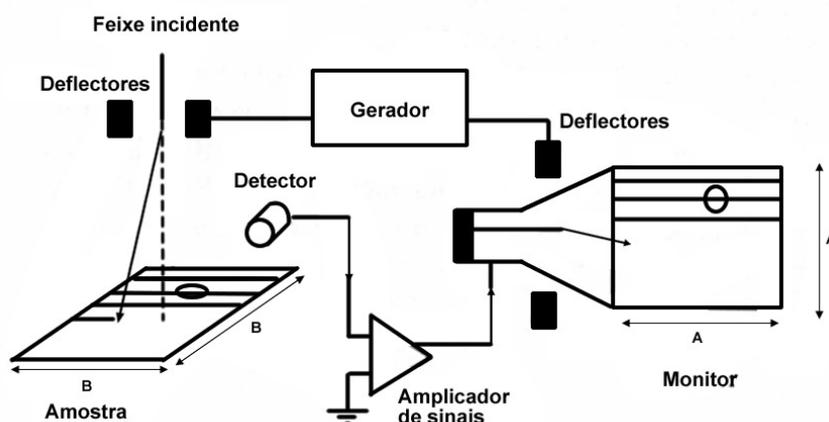


Figura 3.6 – Diagrama esquemático de um microscópio eletrônico de varredura [26].

A caracterização microestrutural dos elementos puros (Ti e Ta) como da liga Ti-40Ta, foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM 5800 LV, pertencente ao Departamento de Física da UFSCar, no qual foram observados os grãos e o aspecto composicional das amostras em suas condições, como recebidas e após das medidas de espectroscopia mecânica. Para a obtenção destas análises foi utilizado uma tensão aceleradora (ACCV) de 15 kV, onde foram obtidas imagens provenientes de elétrons secundários (modo SEI) para a observação das características microestruturais da superfície, e os elétrons retro-espalhados (modo BEI) para avaliar a característica composicional através das imagens, isto realizado nas amostras como recebidas e após os ciclos térmicos sofridos durante as medidas de relaxação anelástica.

As amostras foram preparadas metalograficamente por lixamento, polimento e por ultimo atacados quimicamente para a obtenção das imagens, realizadas no titânio, tântalo e na liga Ti-40Ta, este ataques são apresentados na tabela 3.1, tudo este processo realizado afim de revelar a microestrutura de superfície da amostra.

Tabela 3.1 – Ataque químico nos elementos puros e a liga Ti-40Ta, para sua caracterização microestrutural.

Amostra	Ataque químico	Tempo aproximado[s]
Ta	2ml HF : 3ml HNO <sub>3</sub> : 50ml H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10
Ti	5ml HF : 5ml HNO <sub>3</sub> : 125ml H <sub>2</sub> O	10
Liga Ti-40Ta	3ml HF : 2ml HNO <sub>3</sub> : 15ml H <sub>2</sub> O	10

### 3.4.3 EDS

Para a detecção completa dos sinais é necessário o acoplamento de um analisador de raios X ao MEV, o que gera um sistema que permite tanto a visualização como as análises de algumas características a nível microscópico.

Para a realização de análise elementar de microregiões de um material utiliza-se a relação entre o comprimento de onda da radiação característica com o elemento que o originou. A identificação e a quantificação dos raios X foi feita por meio de espectrômetros que analisam a dispersão de energia (energy dispersive X-ray spectrometer - EDS). As análises composicional foi realizada no microscopio Philips XL-30 FEG equipado com microanálise por dispersão de raios-X, com detector Oxford Link Tenafet 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.

### 3.4.4 Fluorescência de raios X

A fluorescência de raios X é um dos métodos mais utilizados entre todos os métodos analíticos para a identificação qualitativa de elementos que contém maiores números atômicos que o oxigênio. A vantagem que proporciona este método de análise são várias, entre as quais, cabe destacar que os espectros são relativamente simples, tanto que as interferências de linhas espectrais são pouco prováveis. Além disso, o método de raios X não é destrutivo e as análises podem ser realizadas em amostras de diferentes tamanhos, desde partículas a objetos e é independente do estado físico da amostra. Outra vantagem é que permite a análise de multicomponentes em poucos minutos, a acurácia e a precisão são elevadas [27].

Já, uma desvantagem deste método é que necessita de padrões de calibração que se aproximem o melhor possível ao das amostras, tanto em composição química como física ou de métodos adequados para considerar os efeitos da matriz. o equipamento utilizado foi Shimadzu EDX 720 pertencente ao Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSCar. Esta técnica permitiu a obtenção de dados qualitativos e quantitativos da composição da amostra processada (liga Ti-40Ta).

### 3.4.5 Calorimetria Diferencial (DSC)

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 °C/min. O uso desta técnica permitiu a obtenção de dados térmicos importantes, como as temperaturas de transição de fase na liga estudada.

### 3.4.6 Análise de Gases

Para confirmação dos dados obtidos pela técnica de espectroscopia mecânica para as amostras policristalinas de Ta, Ti e para a liga Ti-40Ta, foram realizadas análises para a determinação dos teores totais de gases.

A determinação do teor de oxigênio e nitrogênio se baseia na técnica de extração a quente dos gases presentes na amostra, através do aquecimento até a fusão da amostra seguido pela aplicação de um gás de arraste inerte (geralmente hélio). Os detectores

utilizam-se das técnicas de absorção de radiação infravermelha, para análise de oxigênio e a diferença de condutividade térmica para o nitrogênio. O equipamento utilizado para esta finalidade foi o TC-436 DR da LECO pertencente ao Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar.

### 3.4.7 Microdureza Vickers

A dureza refere-se à resistência do material ao 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  $136^\circ$  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:

$$HV = 1,8544 \frac{F}{D^2} \quad (3.3)$$

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 da UFSCar, em um microdurômetro Stiefelmayer modelo KL2 com carga de 200 gf durante 15s, sendo que o valor de microdureza Vickers foi obtido pela média aritmética de 6 indentações na superfície de cada amostra.

## 4 Resultados e Discussões

### 4.1 Formato das Amostras

O formato das amostras para sua caracterização anelástica nos equipamentos pêndulo de torção e elastômetro de decaimento livre são apresentados na figura 4.1. As amostras apresentam formas diferentes com dimensões próximas já mencionadas. O formato das amostras em forma de fio e de placa retangular foram feitas para o pêndulo de torção e para o elastômetro de decaimento livre, respectivamente.

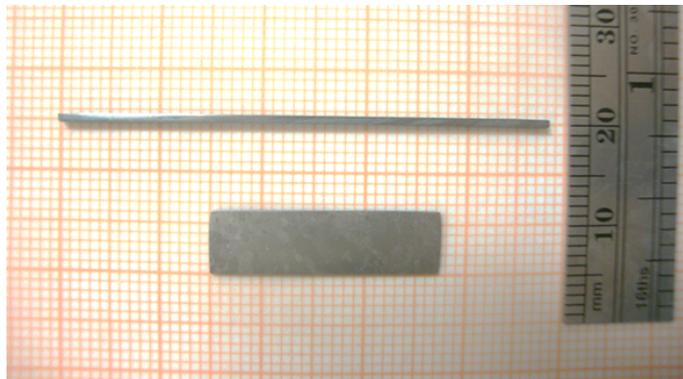


Figura 4.1 – Formato das amostras para sua caracterização, em forma de fio para o pêndulo de torção e placa para o elastômetro de decaimento livre.

Numa forma complementar de caracterização das amostras para sua posterior análise dos espectros de relaxação anelástica, tanto dos elementos puros (Ta, Ti) quanto da liga Ti-40Ta, estas foram submetida a análises das quantidades totais de oxigênio e nitrogênio.

As análises das concentrações totais de oxigênio e nitrogênio, presentes nas amostras, são apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Análise química de oxigênio e nitrogênio para as amostras de Ti e Ta.

Amostra	Oxigênio(ppm-%p)	Nitrogênio (ppm-%p)
Ta	$156 \pm 30$	$1,7 \pm 0,4$
Ti	$1704 \pm 200$	$226 \pm 30$
Liga Ti-40Ta	$6000 \pm 250$	$200 \pm 25$

## 4.2 Densidades das amostras

As medidas obtidas para a densidade nas amostras de titânio, tântalo e na liga Ti-40Ta foram obtidas usando o método de Arquimedes. O valor das densidades teóricas para os elementos puros (Ti e Ta) são encontrados na literatura [14], sendo estes valores de  $4,51 \text{ g/cm}^3$  e  $16,60 \text{ g/cm}^3$  respectivamente. Por outro lado, o cálculo da densidade teórica para a liga Ti-40Ta (Ti-15Ta at%), foi obtido em função das densidades teóricas dos elementos individuais que compõem a liga, dado por:

$$\rho_T = 0,85\rho_{Ti} + 0,15\rho_{Ta} \quad (4.1)$$

Os valores das densidade experimentais e teóricas do Ti, Ta e na liga Ti-40Ta, são apresentadas na tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Valores de densidade experimental e teórico para o titânio, tântalo e na liga Ti-40Ta.

	Densidade experimental $\text{g/cm}^3$	Densidade teórica $\text{g/cm}^3$
Ta	$16,530 \pm 0,005$	16,60
Ti	$4,506 \pm 0,002$	4,51
Liga Ti-40Ta	$6,295 \pm 0,002$	6,31

## 4.3 Microscopia eletrônica de varredura

A seguir, são apresentadas as micrografias das elementos puros, o titânio e o tântalo.

A figura 4.2 mostra a microestrutura do titânio grau 2 na condição como recebida, obtido por microscopia eletrônica de varredura, com aumento de 200X nos modos SEI e BEI, e outro aumento de 350X também nos dois modos.

Nas figuras 4.2c e 4.2d observa-se uma microestrutura típica de um material monofásico, apresentando a fase  $\alpha$  em temperatura ambiente. Nas micrografias é possível observar os contornos de grãos e a homogeneidade dos seus tamanhos.

Cabe mencionar que na microestrutura da superfície do titânio, não houve mudança alguma após a caracterização anelástica tanto no elastômetro de decaimento livre como no pêndulo de torção.

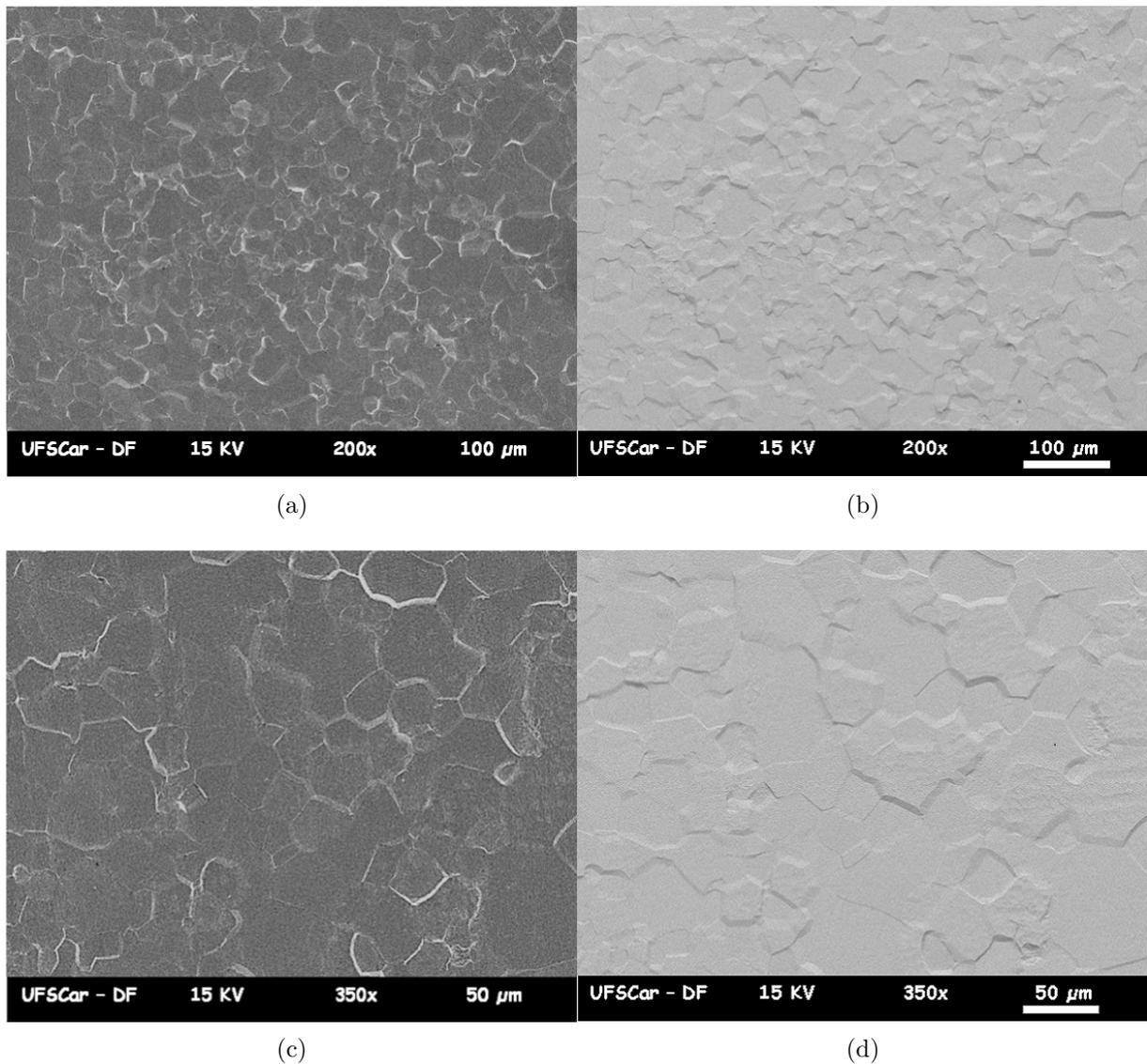


Figura 4.2 – Micrografias da superfície do titânio (a) 200X, modo SEI (b) 200X, modo BEI (c) 350X, modo SEI (d) 350X, modo BEI.

A figura 4.3 mostra as microestruturas do tântalo, na condição como recebida, obtidos por microscopia eletrônica de varredura com aumento de 1000X e 2000X.

A figura 4.3a não apresenta contornos de grãos na amostra de tântalo na condição como recebida. Em outra região da amostra observada na figura 4.3b foi observado a formação de grão não bem definidas, mas ambas figuras apresentam pequenos pontos que são precipitados de óxidos na superfície da amostra, que ocorre devido a condição de processamento da amostra.

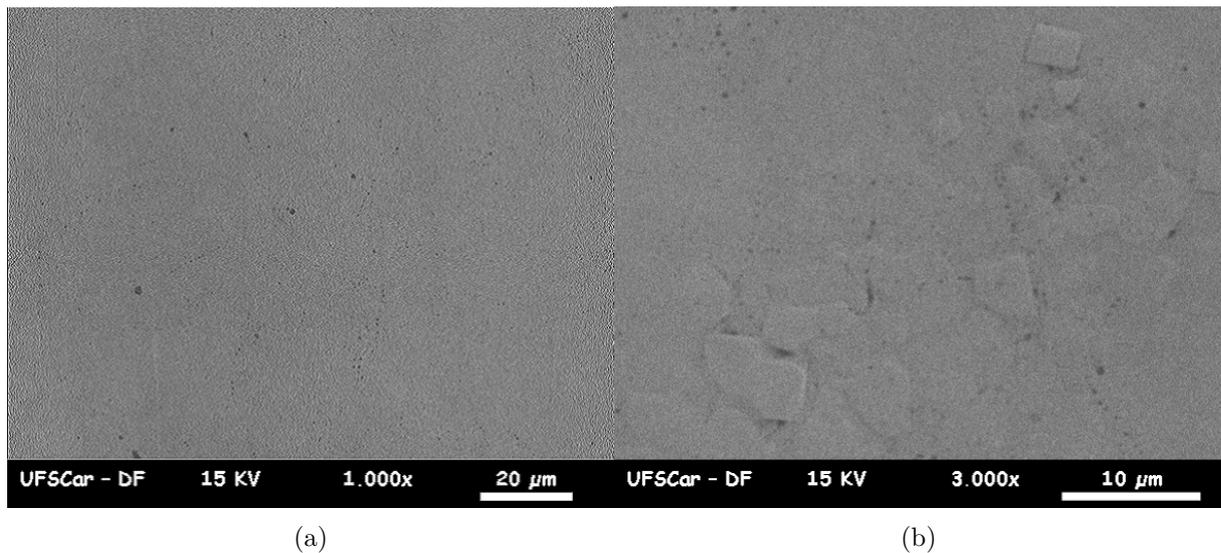


Figura 4.3 – Micrografias no modo SEI da superfície do tântalo na condição como recebida em (a) com aumento 1000X e em (b) com aumento 3000X.

Comparando as micrografias do tântalo na condição como recebida visto na figura 4.3 com as micrografias após das medidas de atrito interno realizadas no elastômetro de decaimento livre visto na figura 4.4, observa-se que houve uma mudança significativa na morfologia do tântalo, apresentando uma nova fase, com linhas paralelas de uma morfologia acicular.

A literatura reporta que a oxidação no tântalo ocorre quando há absorção de uma certa quantidade de oxigênio na fase metálica [28], em forma de linhas equiaxiais (agulhas) típicas da formação de óxidos metálicos como o  $Ta_2O_5$ , sendo mais estável em concentração menor de oxigênio quando comparados a outros óxidos metaestáveis, na qual são possíveis sua formação, como  $Ta_4O$ ,  $Ta_6O$ . A formação destes dois últimos estes dependem de certas condições experimentais como temperatura e pressão sobre a superfície do metal.

Estudos do sistema Ta-O a uma temperatura em torno de  $300^\circ C$  observa-se a formação do subóxido  $Ta_6O$  e, para temperaturas entre  $300^\circ C$  e  $400^\circ C$  ocorre a formação do subóxido  $Ta_4O$  [29, 30]. Outros estudos afirmam que para temperaturas entre  $500^\circ C$  e  $800^\circ C$  há a formação do pentóxido de tântalo [31], que apresentam estrutura ortorrômbica.

Ao comparar as micrografias da figura 4.4 com da literatura [28, 29, 32], estas são muito próximas, confirmando a formação de uma fase de subóxidos em forma de linhas paralelas. Na figura 4.4c é possível observar que nem toda a região mudou de fase, só uma certa região apresenta estas linhas, já em outra região, a mais escura, pode ser possível a formação inicial de pentóxido de tântalo sobre a superfície [31]. Devido a condição de trabalho ser justamente aquecer amostra em aproximadamente  $500^\circ C$  para realizar a

medida de atrito interno, é possível a formação de  $Ta_4O$  e  $Ta_2O_5$ , assim, permanecendo somente a fase  $\beta$  em uma região do tântalo puro, como mostram as micrografias mencionadas anteriormente. A presença destes óxidos pode ser confirmada através da medida de difração de raios-X a qual pode ser observada na figura 4.6b, que mostra a presença dos óxidos  $Ta_4O$  e  $Ta_2O_5$  formados.

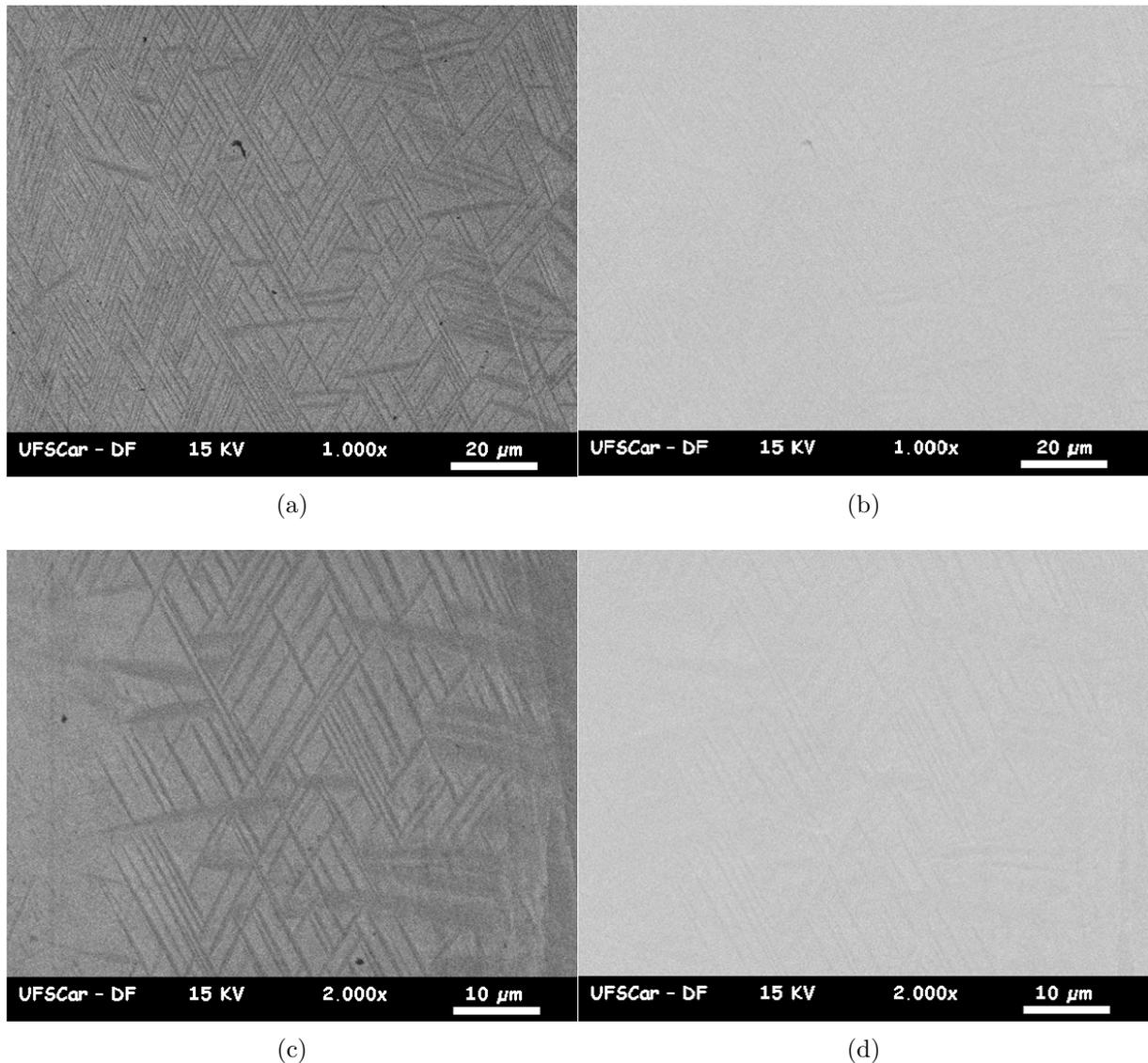


Figura 4.4 – Micrografias da superfície do tântalo após as medidas de atrito interno no elastômetro de decaimento livre, com (a) aumento 1000X, modo SEI (b) aumento 1000X, modo BEI (c) aumento 2000X, modo SEI (d) aumento 2000X, modo BEI.

A formação destes óxidos durante as medidas de atrito interno realizadas no elastômetro de decaimento livre. Isto ocorre provavelmente devido a absorção de oxigênio durante os aquecimentos sucessivos, o que provoca a difusão de átomos de oxigênio na solução sólida.

Convém mencionar, que na microestrutura do tântalo após as medidas de atrito interno no pêndulo de torção, não houve mudanças na superfície da amostra. Isso ocorre possivelmente devido que neste equipamento, a amostra é aquecida ate aproximadamente 400°C, não sendo uma temperatura suficiente para a precipitação dos óxidos.

## 4.4 Difração de Raios-X

A seguir são apresentados os difratogramas de raios-X das amostras titânio comercialmente puro e o Tântalo nas condições como recebida e após as medidas de atrito interno.

Na figura 4.5, é apresentado o difratograma da amostra de titânio, na qual é possível observar a presença dos picos de difração correspondentes aos planos da fase de estrutura hexagonal compacta (HC), correspondente a fase  $\alpha$  para este tipo de estrutura cristalina. A indexação desses difratogramas coincidem com os picos encontrados no banco de dados ICSD, o que confirma não haver outra fase presente.

Cabe mencionar assim como nas micrografias do MEV, figura 4.2, da amostra de titânio após a caracterização nos dois equipamentos, não houve mudança no difratograma de raios-X o qual apresenta somente a fase  $\alpha$  correspondente à estrutura HC.

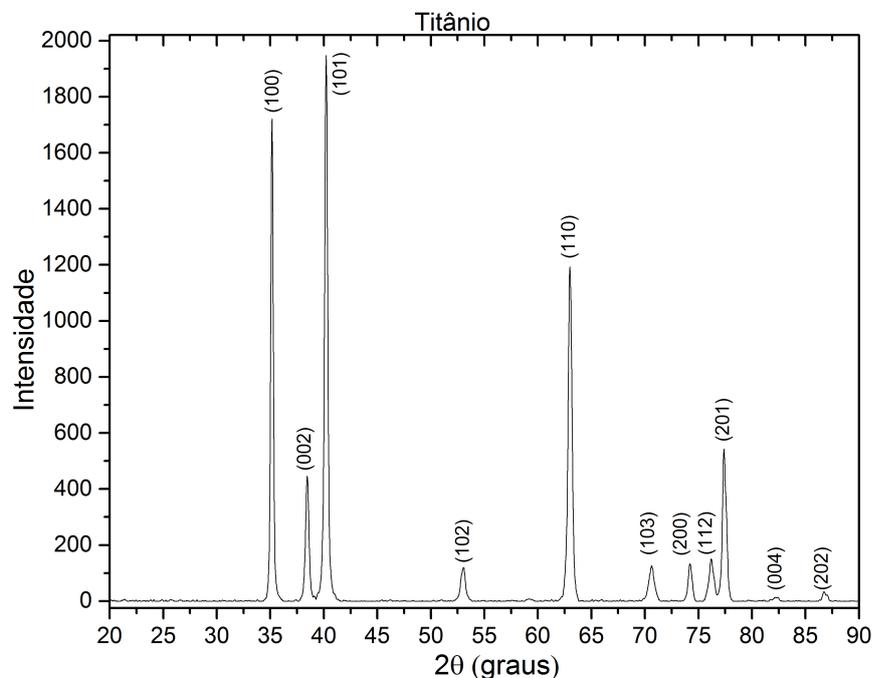


Figura 4.5 – Difratograma de raios-X para a amostra de titânio na condição como recebida.

A figura 4.6, apresenta os difratogramas para o tântalo na condição como recebida

e após as medidas de atrito realizado no elastômetro de decaimento livre. Na figura 4.6a, para a amostra de tântalo na condição como recebida, pode-se observar a presença dos picos correspondentes aos planos de difração da fase de estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) correspondente a fase  $\beta$  para este tipo de estrutura cristalina, que coincidem exatamente com os picos indexados encontrados no banco de dados ICSD.

Na figura 4.6b, o difratograma de raios-X da amostra de tântalo após as medidas de atrito interno realizadas no elastômetro de decaimento livre, observa-se a presença das três fases, a  $\beta$  do tântalo puro e as fases metastáveis  $Ta_4O$  e  $Ta_2O_5$ , onde os picos relativos a estas fases coincidem como os picos indexados encontrados no banco de dados ICSD.

Estes resultados apresentado no difratograma da figura 4.6b coincidem com as micrografias mostrados na figura 4.4 no qual a mudança de fase apresentada aponta para a presença dos óxidos  $Ta_4O$  e  $Ta_2O_5$ , que surgem para temperatura próximas de  $500^\circ\text{C}$ , mostrando a ocorrência de absorção de oxigênio durante as consecutivas medidas de atrito interno.

Cabe mencionar que para amostra de tântalo medido no pêndulo de torção ocorre apenas a presença da da fase  $\beta$ .

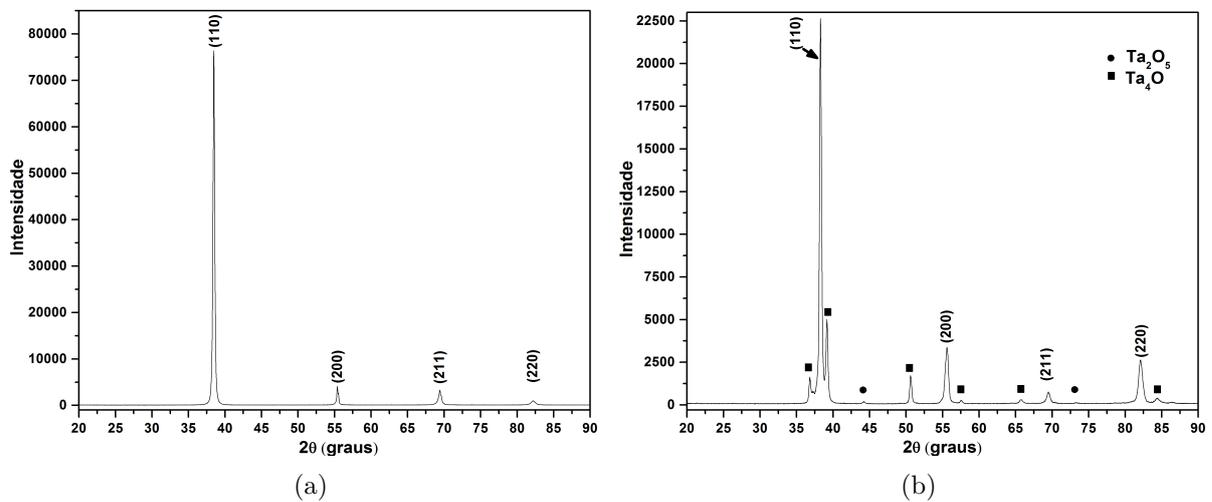


Figura 4.6 – Difratogramas de raios-X para a amostra de tântalo na condição (a) como recebida e (b) após as medidas de atrito interno no elastômetro de decaimento livre, as quais apresentando a formação dos óxidos de tântalo.

## 4.5 Medidas de Relaxação Anelástica

### 4.5.1 Titânio

A figura 4.7 apresenta os espectros de relaxação anelástica do titânio, para duas frequências diferentes obtidas no pêndulo de torção. A figura 4.7a mostra o espectro de relaxação anelástica para a medida em 6 Hz, e a figura 4.7b mostra o espectro de relaxação anelástica para a medida em 3,7 Hz.

Na figura 4.8, é apresentado o espectro de relaxação anelástica do Titânio para três frequências de oscilação diferentes, como resultado, no espectro de atrito interno não foram observados processos de relaxação associados a átomos de solutos intersticiais na solução sólida do titânio.

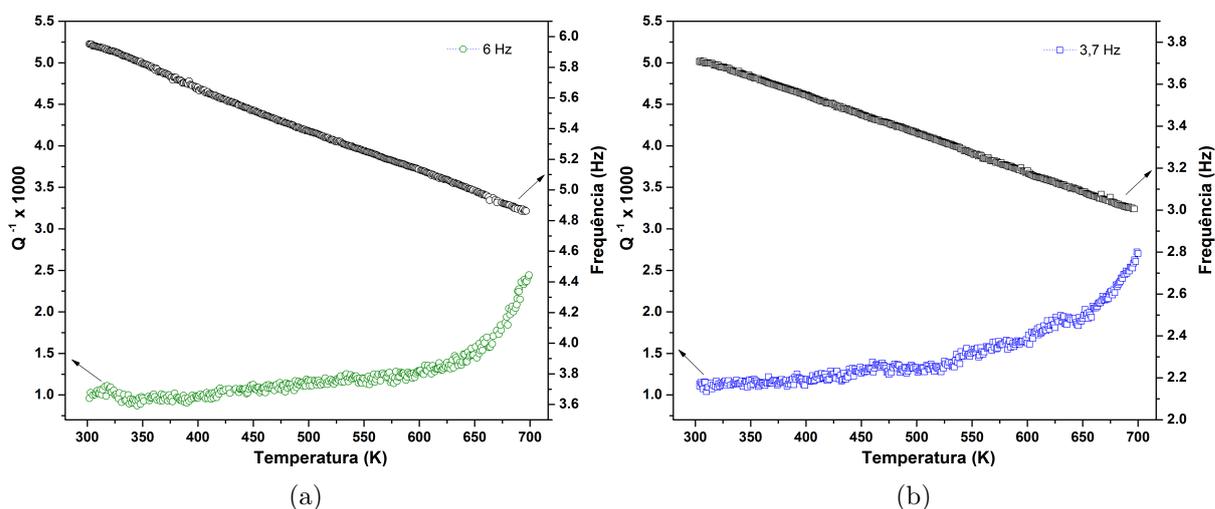


Figura 4.7 – Espectro de relaxação anelástica do titânio, para duas frequências diferentes, utilizando o pêndulo de torção (a) 6 Hz (b) 3,7 Hz.

Nos espectros de relaxação anelástica das 4.7 e 4.8, é possível observar como o atrito interno aumenta significativamente para temperaturas superiores a 500K existindo um alto amortecimento que se eleva com o aumento da temperatura observado em todos estes espectros para cada frequência de oscilação diferente. Este comportamento é possivelmente devido a presença de tensões internas na amostra, produzidas em seu processamento.

A figura 4.9 apresenta os espectros de relaxação anelástica para a frequência de 2,6 Hz medida consecutivamente. Na primeira corrida a curva apresentou um pico em torno de 475K, supondo a existência de algum processo de relaxação e na segunda corrida este suposto pico não foi observado. Isto ocorre devido a algum rearranjo dos átomos intersticiais na estrutura cristalina possivelmente ocasionado pela presença de tensões internas na amostra.

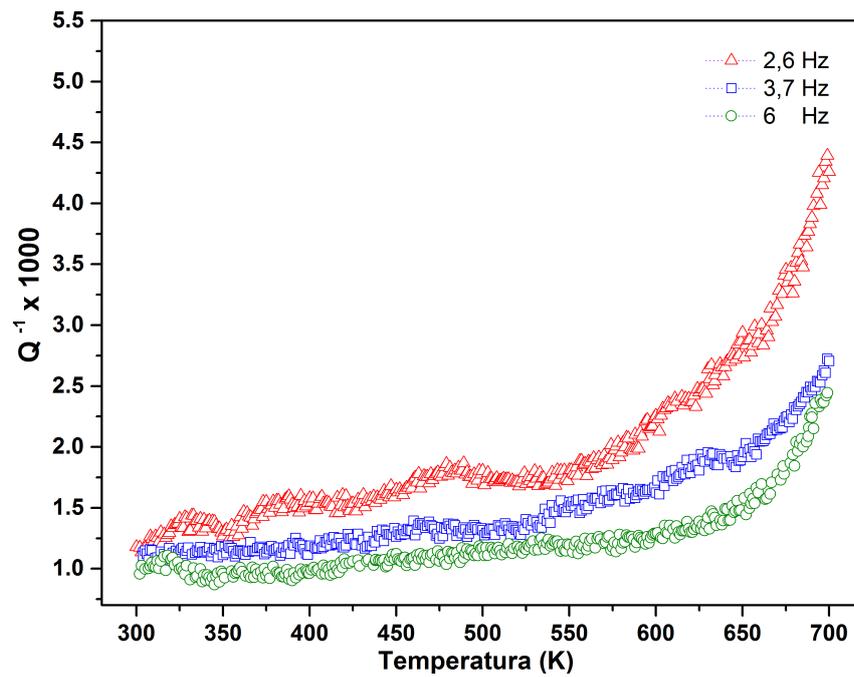


Figura 4.8 – Espectro de relaxação anelástica do titânio, para diferentes frequências, medidas obtidas com o pêndulo de torção.

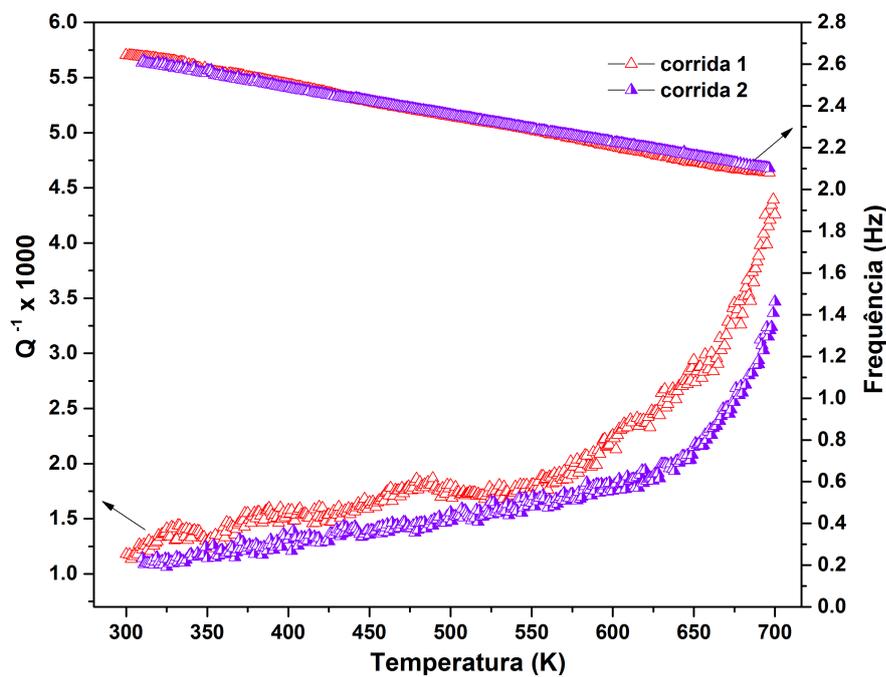


Figura 4.9 – Espectros de relaxação anelástica do titânio para a frequência de 2,6 Hz, através do pêndulo de torção.

Após a caracterização do titânio no pêndulo de torção, este material foi medido no elastômetro de decaimento livre através de oscilações flexurais.

A figura 4.10 apresenta o espectros de relaxação anelástica do titânio. Na figura 4.10a o espectro de atrito interno não evidencia nenhum processo de relaxação associado a átomos intersticiais, mostrando um comportamento similar as medidas observadas no Pêndulo de torção, isto é, o atrito interno se eleva para altas temperaturas.

Através das frequência de oscilação livre em função da temperatura, obtidas no elastômetro de decaimento livre, foi possível calcular o módulo de elasticidade mediante a equação 3.3.1, obtendo assim o espectro apresentado na figura 4.10b, na qual se observa que o valor do módulo elástico diminui conforme a elevação da temperatura, devido ao incremento das vibrações térmicas atômicas, comportamento típico para esses tipos de metais [33].

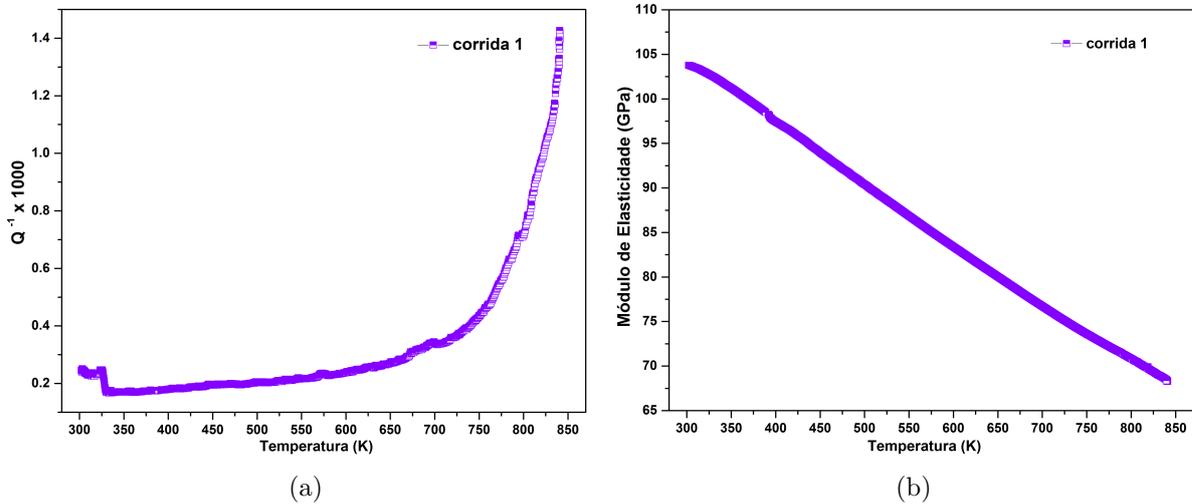


Figura 4.10 – Espectro de relaxação anelástica do titânio para uma corrida, obtida através do elastômetro de decaimento livre mostrando em (a) o atrito interno, e em (b) o módulo de elasticidade em função da temperatura.

Na figura 4.11 são apresentadas as medidas do atrito interno para três corridas consecutivas realizadas no elastômetro de decaimento livre. Nestes espectros de relaxação anelástica, observa-se que o atrito interno para cada corrida aumenta para altas temperaturas sem evidenciar processos de relaxação associados a átomos intersticiais.

Como descrito anteriormente para o caso da caracterização no pêndulo de torção, observa-se o mesmo comportamento com alto amortecimento para temperaturas superiores a 700K, e diminui com as subseqüentes medidas. Este comportamento observado nos espectros de relaxação são possivelmente devido a presença de tensões internas presentes na amostra.

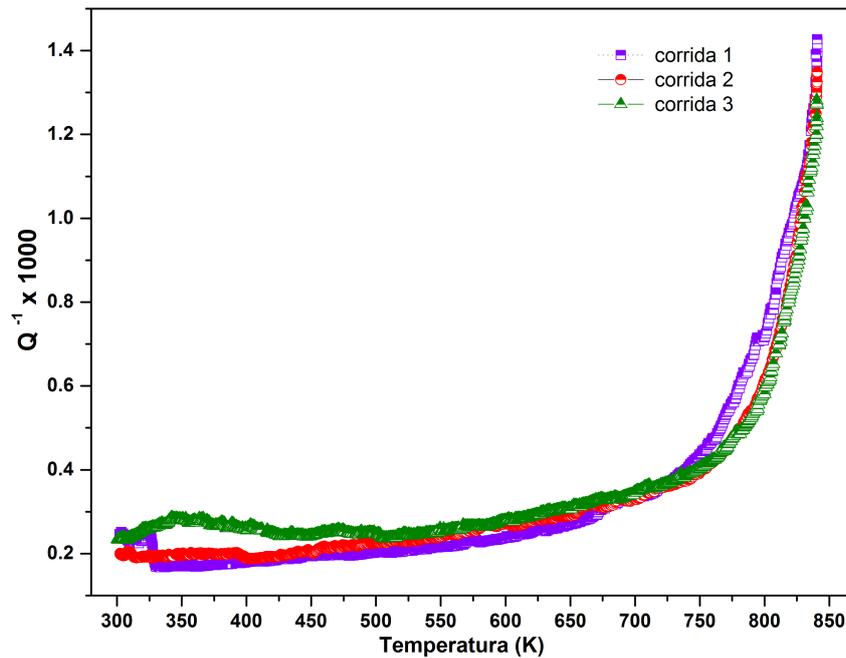


Figura 4.11 – Espectro de relaxação anelástica do titânio, mostrando três corridas consecutivas, obtidas através do elastômetro de decaimento livre.

A figura 4.12 apresenta os espectros do módulo de elasticidade em função da temperatura para três corridas consecutivas.

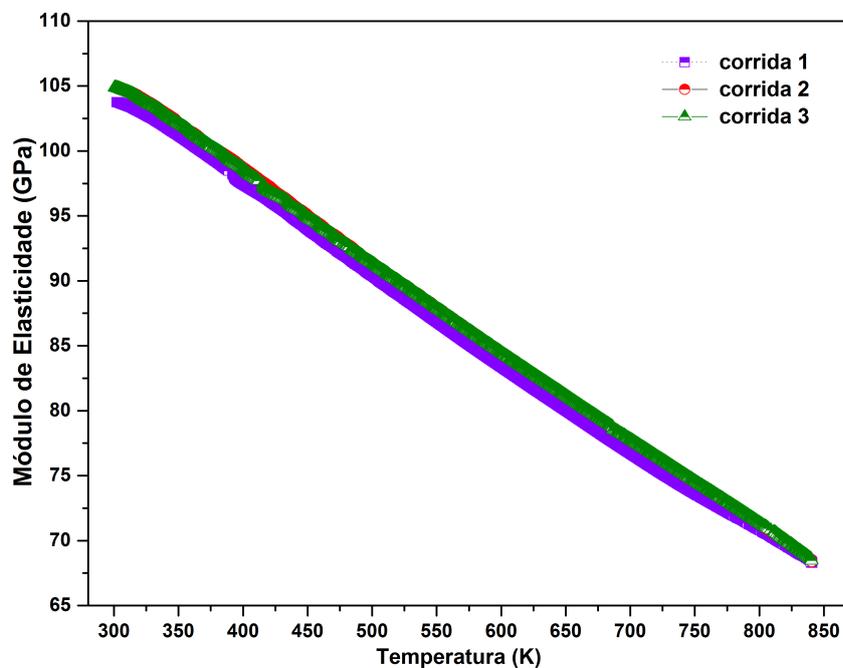


Figura 4.12 – Módulo de elasticidade do em função da temperatura para consecutivas medidas realizadas na amostra de titânio, obtido no elastômetro de decaimento livre.

Na primeira corrida foi obtido o valor de 103 GPa e na segunda corrida este valor aumentou para 104 GPa, ambos os módulos obtidos em temperatura ambiente. Na terceira corrida, também em temperatura ambiente o valor do módulo aumentou para 105 GPa, esta ultima medida possui valor muito próximo ao valor registrado na literatura para o módulo de elasticidade do titânio de grau dois [34].

Este aumento do valor de módulo de elasticidade pode ser relacionado e possivelmente a redução das tensões internas presentes na amostra do titânio, deixando o sistema mais estável.

Na figura 4.13 são apresentados os espectros de relaxação anelástica caracterizado no pêndulo de torção e no elastômetro de decaimento livre, com frequências de oscilação torcional de 2,6 Hz e flexural de 772 Hz, respectivamente. As medidas de atrito interno para ambos os casos apresentam alto amortecimento conforme o aumento da temperatura, indicando também a possibilidade de algum processo de relaxação como o Ti-O em torno de 700°C [35] que não é possível observar, devido ao mesmo estar fora da faixa de aquisição dos equipamentos.

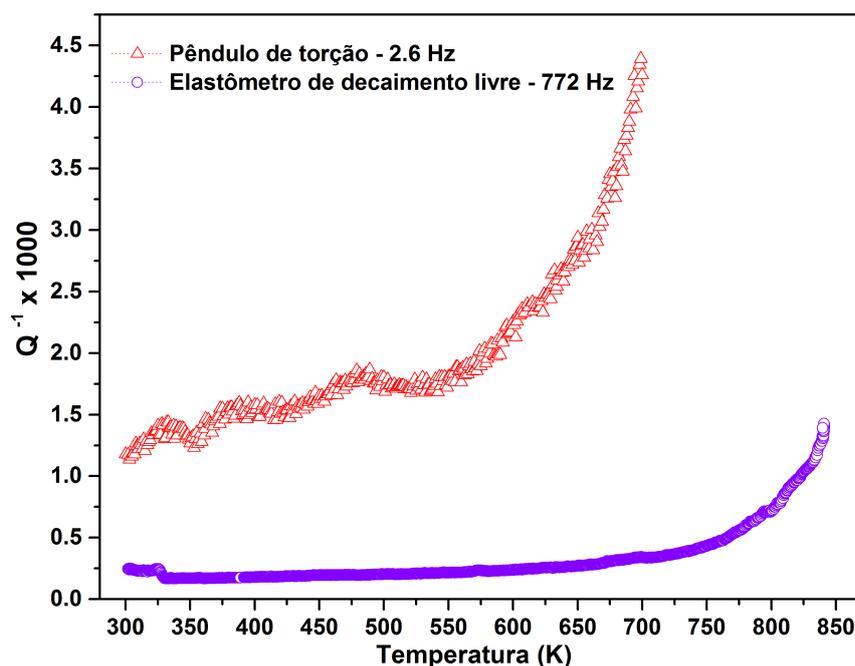


Figura 4.13 – Espectros de relaxação anelástica, obtido através do elastômetro de decaimento livre e do pêndulo de torção.

Os parâmetros de rede e a densidade do titânio, bem como seu módulo de elasticidade, foram calculados antes e após das medidas de atrito interno pelo método flexural. Na tabela 4.3 é possível observar as mudanças que ocorreram na amostra antes e após as medidas de atrito interno.

Tabela 4.3 – Variações do parâmetro de rede, densidade e módulo de elasticidade do titânio, antes e após as medidas utilizando o elastômetro de decaimento livre.

Titânio				
	Como recebido		Após a medida	
Parâmetros de rede [Å]	a	c	a	c
Fase $\alpha$	$2,94726 \pm 0,00006$	$4,6834 \pm 0,0003$	$2,94945 \pm 0,00002$	$4,6847 \pm 0,0002$
Densidade [ $g/cm^3$ ]	$4,506 \pm 0,002$		$4,494 \pm 0,002$	
Módulo de elasticidade [GPa]	$103 \pm 9$		$105 \pm 9$	

#### 4.5.2 Tântalo

A amostra de Ta inicialmente foi caracterizado no pêndulo de torção e seu espectro de relaxação anelástica, pode ser observado na figura 4.14. Neste espectro de atrito interno e frequência é possível identificar dois processos de relaxação anelástica, correspondentes aos picos característicos das interações Ta-O e Ta-N [36], cujas temperaturas máximas de cada pico ( $T_P$ ) são 433 K e 631 K, respectivamente.

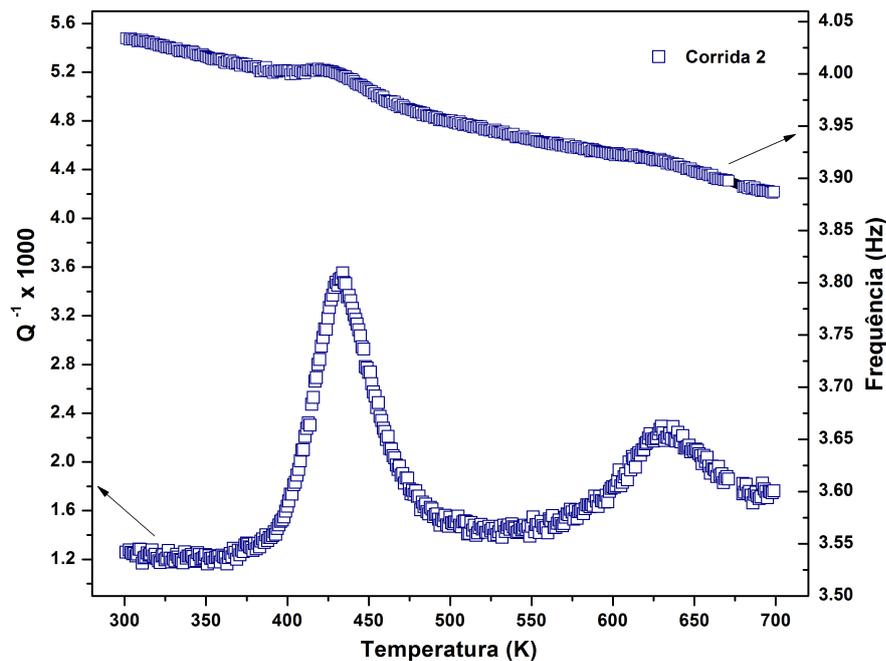


Figura 4.14 – Espectro de relaxação anelástica obtido através do pêndulo de torção, com frequência de oscilação de 4 Hz, para o tântalo.

A figura 4.15 apresenta os espectros de relaxação anelástica, para consecutivas corridas com uma frequência de oscilação de 4 Hz. Estes espectros de relaxação anelástica apresentam dois processos de relaxação o do Ta-O e Ta-N, em torno de 430K e 629K, respectivamente. O processo que possui maior amortecimento é da interação Ta-O que aumenta a cada corrida, e o pico da interação Ta-N que praticamente permanece sem variação. Este aumento do pico é devido a absorção de oxigênio durante as medidas

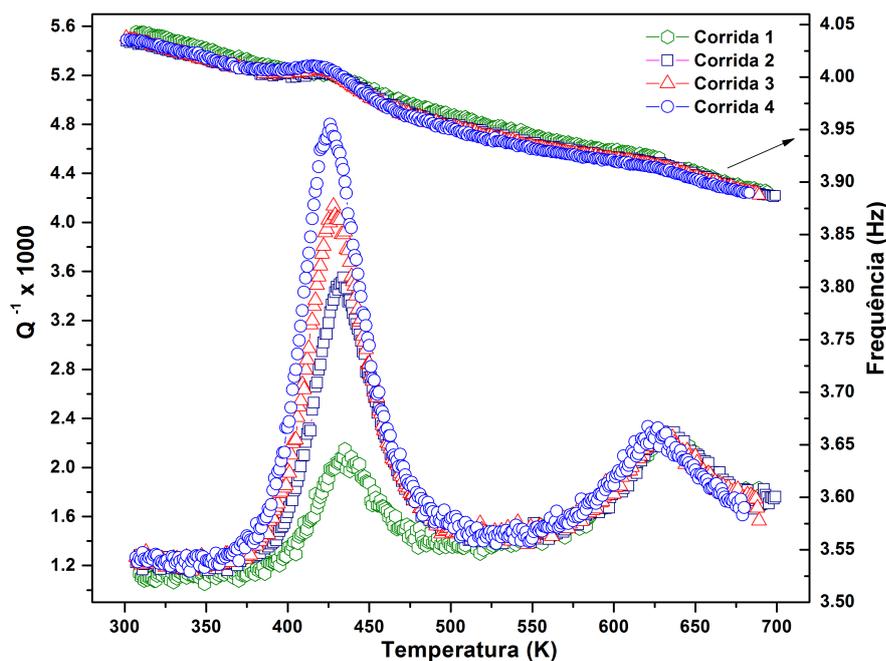


Figura 4.15 – Espectro de relaxação anelástica do tântalo caracterizado no pêndulo de torção, apresentando corridas consecutivas para uma mesma frequência de oscilação de 4 Hz.

Após as 4 corridas consecutivas, foi obtido o espectro de relaxação anelástico da figura 4.16 com valor de frequência de oscilação de 8 Hz, onde foi evidenciado os dois processos (Ta-O e Ta-N) junto com a assimetria do pico Ta-O

Na figura 4.17 observa-se o deslocamento termicamente ativados dos picos para as interações Ta-O e Ta-N, realizadas nas frequências de oscilação de 4Hz , 5Hz e 8Hz. Nestes espectros é possível observar o deslocamento dos picos para altas temperaturas com o aumento da frequência, confirmando o comportamento típico de um processo de relaxação para cada interação descrita. outra observação é aumento considerável da altura Ta-O para frequência de oscilação 8 Hz.

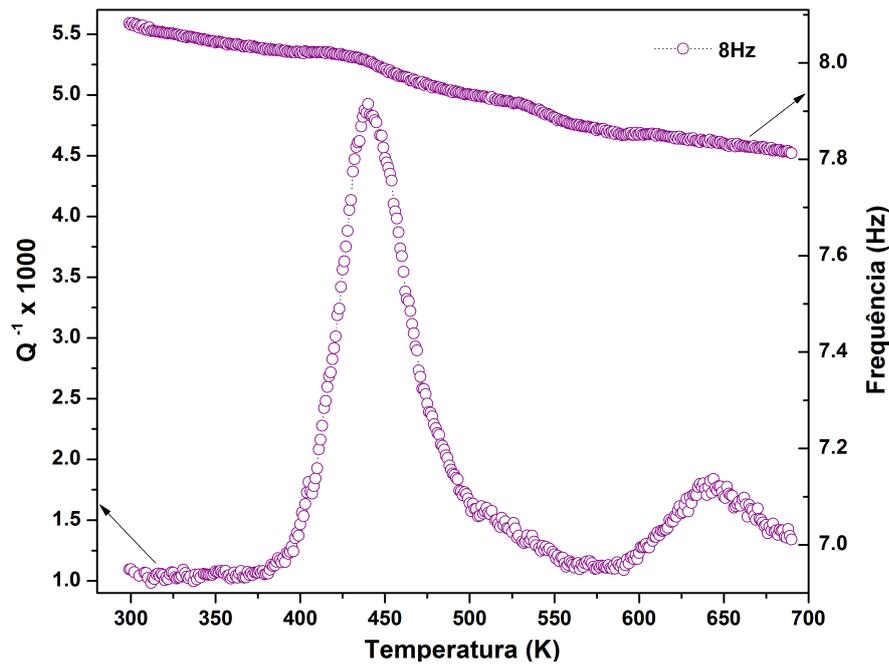


Figura 4.16 – Espectro de relaxação anelástica do tântalo medida com frequência de oscilação 8 Hz.

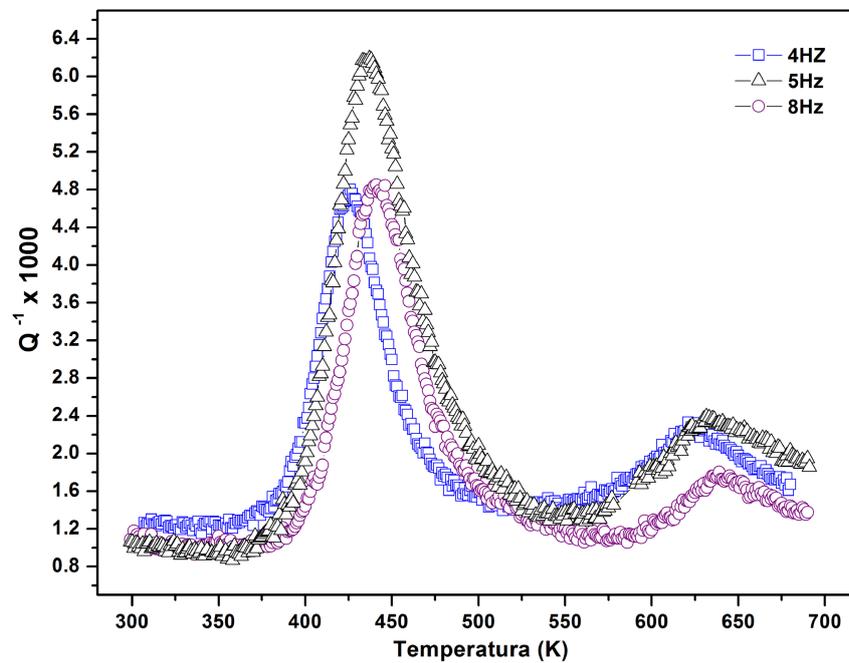


Figura 4.17 – Espectro de relaxação anelástica do tântalo realizados para diferentes frequências de oscilação.

Devido ao comportamento termicamente ativado dos picos de atrito interno do tântalo, foi possível determinar as energias de ativação de cada um dos processos, Ta-O e Ta-N, observados na amostra. A energia de ativação destes processos de relaxação

são apresentados na figura 4.18 e a tabela 4.4 mostra os valores obtidos a partir do comportamento termicamente ativado para as interações descritas (Ta-O e Ta-N).

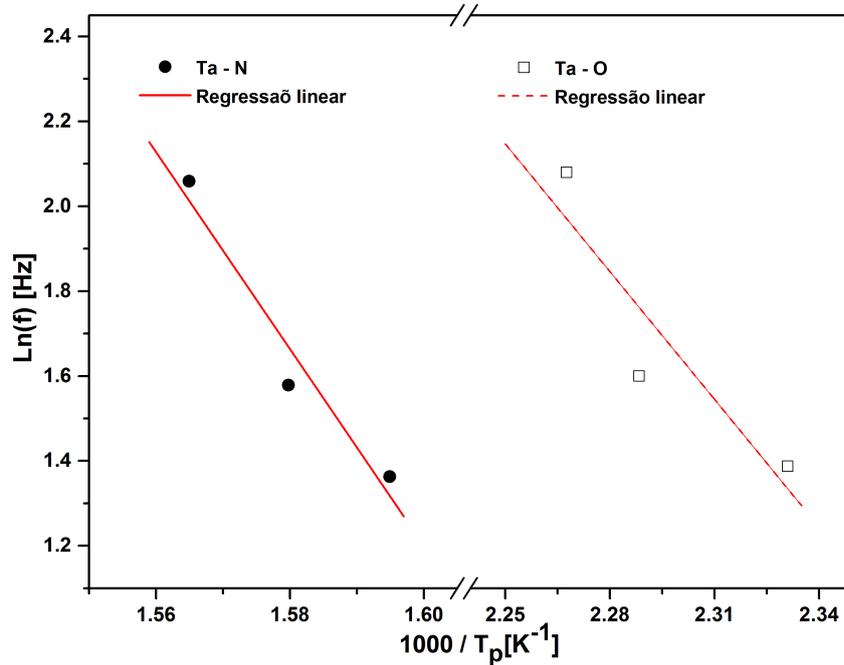


Figura 4.18 – A frequência como função inverso da temperatura para a interação Ta-N e Ta-O.

Tabela 4.4 – Energias de ativação para as interações Ta-O e Ta-N do processo de relaxação anelástica, obtidos pelo deslocamento termicamente ativado dos picos de atrito interno, referente a figura 4.18, como as temperaturas de pico  $T_P$  desas interações referente ao espectro da figura 4.14.

Interação	$E(\text{eV})$	$T_P(\text{K})$
Ta-O	$0,90 \pm 0,06$	433
Ta-N	$1,98 \pm 0,03$	631

Estes resultados obtidos para o comportamento termicamente ativado dos picos de atrito interno se diferenciam muito dos valores encontrados na literatura [37] com valores de 1,11 eV para a interação Ta-O e 1,64 eV para a interação Ta-N.

A figura 4.19 apresenta o espectro de relaxação anelástica do tântalo e mostra a decomposição em picos elementares de Debye (a decomposição foi realizada no programa computacional Origin 9.0 com o módulo "Peak Fitting"), associado as interações Ta-O para a temperatura de 428K, Ta-O-O em 450K e Ta-N em 625K.

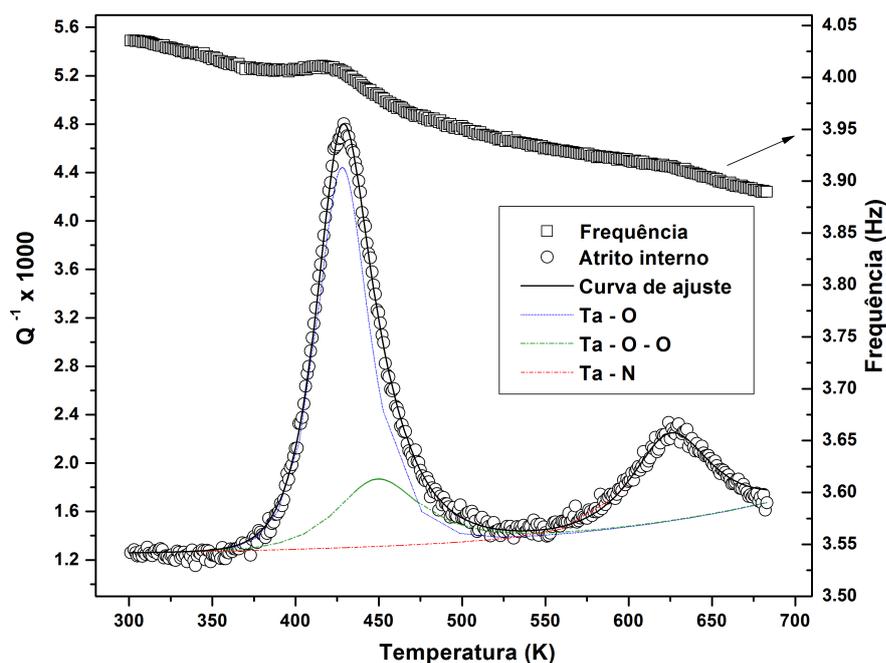


Figura 4.19 – Espectro de relaxação anelástica como função da temperatura, para amostra de Ta, apresentado a decomposição em picos de Debye.

A diferença observada nas energias de ativação para Ta-O e para o Ta-N apresentados na tabela 4.4, quando comparada com a literatura e, o aumento que ocorre na altura máxima do pico de atrito interno  $Q^{-1}_{max}$ , para a interação Ta-O e uma assimetria na largura do pico de atrito interno que ocorrem nas três diferentes frequências de oscilação. Estes fatos comprovam e reforçam a presença de mais de um processo de relaxação, que foi observado quando foram realizadas a decomposição em picos elementares de Debye, no qual foi identificando uma interação adicional (Ta-O-O) como poder ser visualizado na figura 4.19.

O aumento da altura máxima e assimetria da largura do pico de atrito interno, ocorrem devido à solubilização de oxigênio presente sobre forma de precipitados de óxidos de tântalo e segregados nas vizinhanças das linhas de discordâncias, o que aumenta a concentração de oxigênio na solução sólida.

Comparando os resultados obtidos através da decomposição em picos elementares de Debye, apresentada na tabela 4.5 com os dados da literatura, constata-se que a energia de ativação das interações Ta-O e Ta-N, são próximas o que ratifica a ocorrência de mais de um mecanismo de relaxação para a interação Ta-O.

Tabela 4.5 – Parâmetros característicos de relaxação mecânica para amostra de Ta, frequência de 4 Hz (temperatura ambiente), referente a figura 4.19.

Interação	$f_p$ (Hz)	$Q^{-1}_{max} \times 10^3$	$T_p$ (K)	$E$ (eV)
Ta-O	$4,006 \pm 0,002$	$4,44 \pm 0,02$	$428 \pm 1$	1,09
Ta-O-O	$3,982 \pm 0,002$	$1,86 \pm 0,04$	$450 \pm 4$	1,18
Ta-N	$3,913 \pm 0,002$	$2,24 \pm 0,02$	$625 \pm 2$	1,65

Outros pesquisadores como Weller [38] obtiveram energias de ativação da amostra de Ta contendo solutos intersticiais, para os processos Ta-O e Ta-N, descritos na tabela 4.5. Estes valores são próximos ou estão de acordo com as energias de ativação observadas na amostra de Ta. Florêncio e colaboradores [39] também obtiveram valores de energias de ativação próximos ao calculado.

As amostras de tântalo também foram caracterizadas no elastômetro de decaimento livre, a figura 4.20 mostra o espectro de relaxação anelástica obtidas através do método flexural para uma frequência de oscilação de 538 Hz e taxa de aquecimento de 1 K/min. Neste espectro é possível identificar dois processos de relaxação, correspondentes aos picos característicos das interações Ta-O e Ta-N e, cujas temperaturas máximas de pico ( $T_P$ ) são 543 K e 783 K, respectivamente.

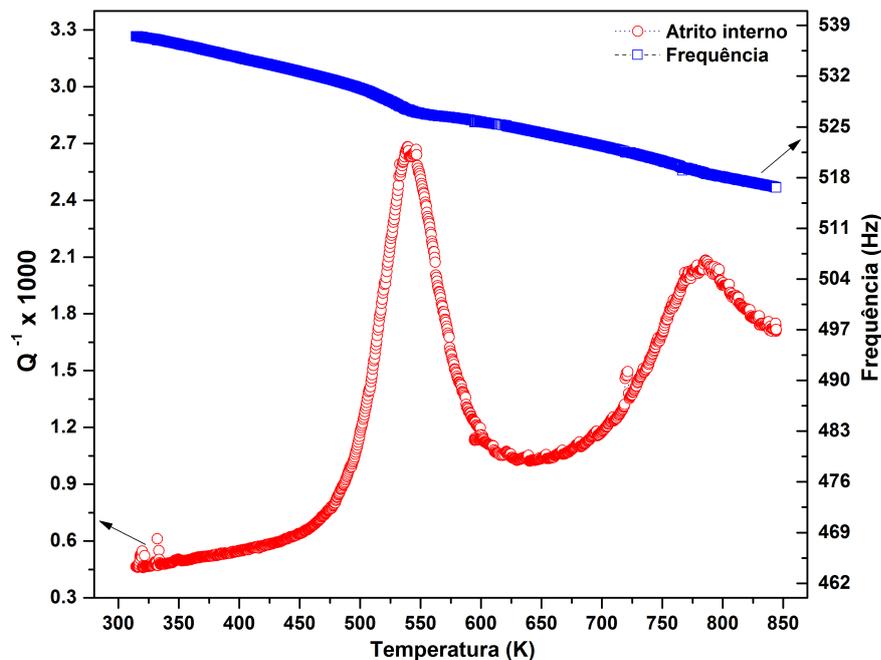


Figura 4.20 – Espectro de relaxação anelástica do tântalo, obtidas no elastômetro de decaimento livre.

Na figura 4.21 é mostrado o espectro de relaxação anelástica do tântalo caracterizado através do método flexural aquecida para um ciclo térmico até 700K . A figura 4.21a apresenta a medida de atrito interno, o qual se observar o processo de relaxação do pico da interação Ta-O, observados tanto no aquecimento quanto no resfriamento. A figura 4.21b apresenta o módulo de elasticidade para a mesma medida, o qual diminui seu valor durante o aquecimento e que volta a aumentar durante o resfriamento.

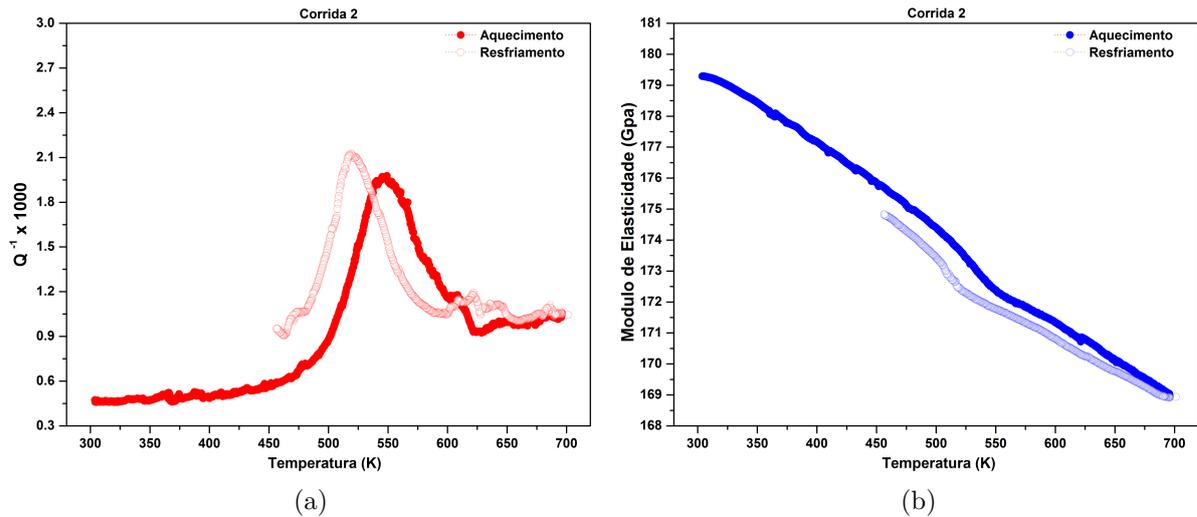


Figura 4.21 – Espectro de relaxação anelástica do tântalo para a segunda corrida num ciclo térmico, caracterizado através do elastômetro de decaimento livre (a) atrito interno (b) o módulo de elasticidade em função da temperatura.

Os primeiros ciclos de medidas foram feitos até a temperatura de 700K, identificando só o processo de relaxação Ta-O observado na figura 4.21a, sem evidenciar a interação Ta-N. Como foi visto nas medidas realizadas através do pêndulo de torção, ambas interações são termicamente ativadas e apresentam o deslocamento dos picos para altas temperaturas quando se aumenta a frequência. Por tanto, era possível encontrar à interação Ta-N a temperaturas maiores que 700K. Uma nova medida foi realizada, aquecendo a amostra até 850K, e seu resultado é apresentado na figura 4.22, onde foi confirmada a presença da interação Ta-N, centrado em 783K.

A figura 4.22a apresenta o espectro de relaxação do atrito, onde se pode observar a presença de dois processos de relaxação, os picos das interações Ta-O e Ta-N. Estas interações estão presentes tanto no aquecimento como no resfriamento. o *background* do atrito interno aumenta consideravelmente para altas temperaturas. A figura 4.22b apresenta o módulo de elasticidade para a mesma medida, que diminui de valor conforme o aquecimento da amostra se reestabelecendo durante o resfriamento.

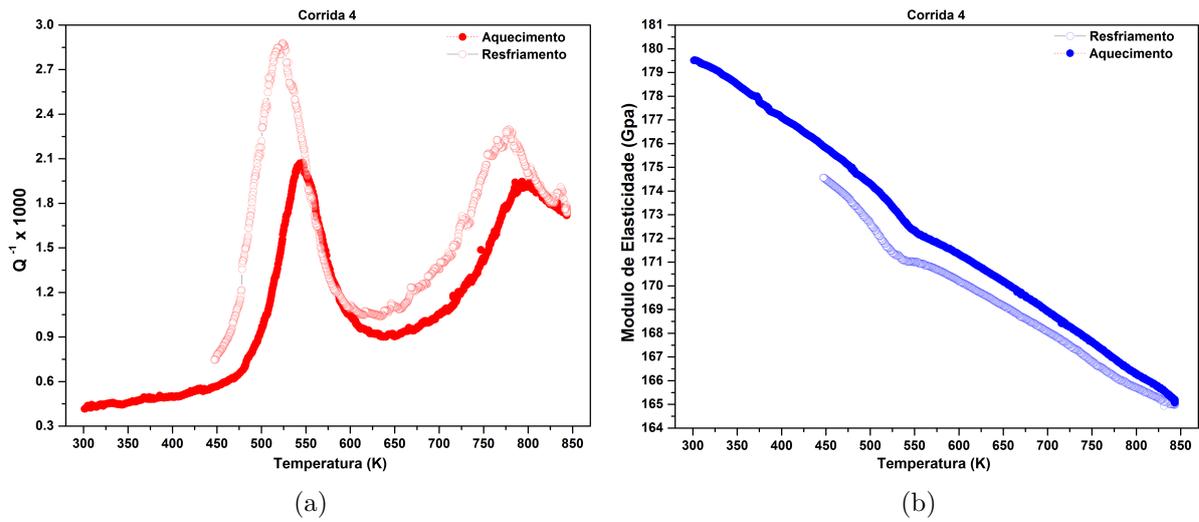


Figura 4.22 – Espectro de relaxação anelástica do tântalo para a quarta corrida num ciclo térmico, obtido através do elastômetro de decaimento livre (a) atrito interno (b) o módulo de elasticidade em função da temperatura.

A figura 4.23 observa-se os espectros de relaxação anelástica para subseqüentes corridas, e a figura 4.24 apresenta os espectros do módulo elástico em função da temperatura, ambas figuras obtidas através do elastômetro de decaimento livre.

..

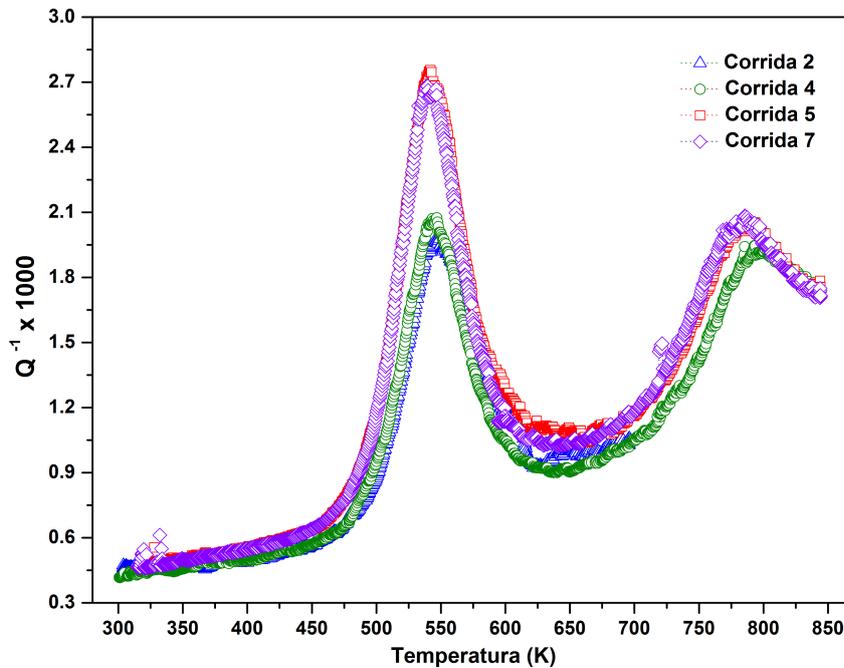


Figura 4.23 – Espectros de relaxação anelástica do tântalo para subseqüentes medidas, obtidos no elastômetro de decaimento livre.

Nos espectros de relaxação anelástica da figura 4.23, para cada corrida, se evidencia a presença dos processos de relaxação Ta-O e Ta-N. a elevação do pico de atrito interno da interação Ta-O ocorre até se estabilizar na sétima corrida e o pico Ta-N permanece praticamente estável. O *background* para essas corridas aumenta para altas temperaturas. O incremento do pico Ta-O foi observado também nos espectros de relaxação anelástica obtidas no pêndulo de torção e está relacionado à absorção de oxigênio nas consecutivas medidas de atrito interno. Na figura 4.24 se observa que o valor do módulo elasticidade, para cada corrida, diminui conforme a elevação da temperatura.

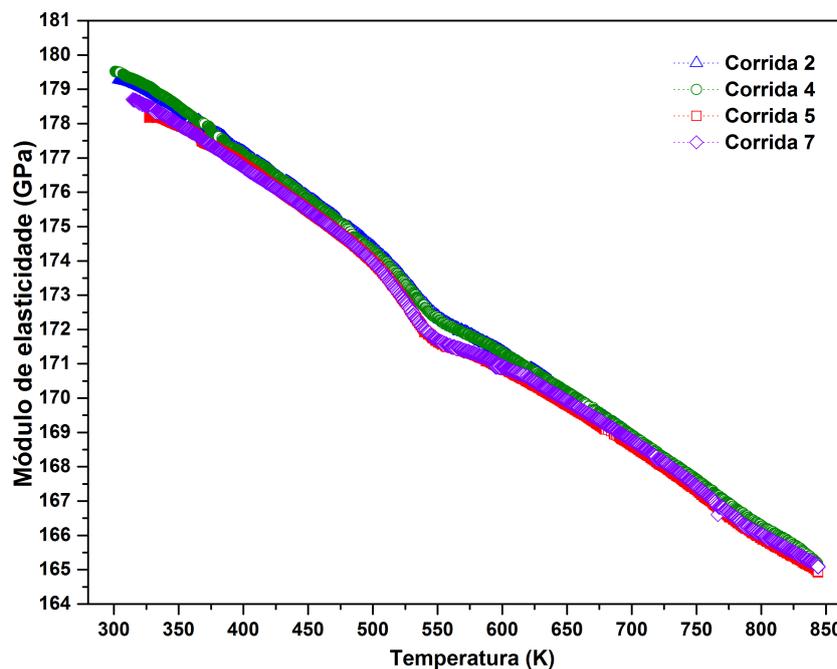


Figura 4.24 – Módulo de elasticidade em função da temperatura para consecutivas medidas realizadas na amostra de tântalo, obtido no elastômetro de decaimento livre.

A partir dos espectros de relaxação anelástica obtidos no elastômetro de decaimento livre é possível observar, em cada corrida, a existência de uma assimetria no pico de interação Ta-O. Esta assimetria sugere que pode existir mais de um processo de relaxação na matriz metal-interstício (Ta-O), como foi observado mediante a decomposição em picos de Debye do espectro obtido no pêndulo de torção. Portanto, é possível confirmar a presença de uma segunda interação Ta-O-O, sendo o mesmo comportamento observado nos espectros obtidos no pêndulo de torção.

A figura 4.25 mostra os espectros de relaxação anelástica da amostra de tântalo, realizadas com frequências de oscilação de 4 Hz e 538 Hz nos equipamentos pêndulo de torção e elastômetro de decaimento livre, respectivamente. A presença das interações (Ta-O e Ta-N), foi confirmada em ambos os métodos de oscilação, tanto no torsional como

no flexural. Cabe mencionar, que mesmo utilizando dois diferentes métodos de aquisição de frequência, se evidencia um deslocamento considerável destas interações para altas temperaturas com o aumento da frequência.

Convém mencionar, que a diferença nos picos das interações em cada espectro obtido através dos dois métodos, ocorre devido a que, no pêndulo de torção, se mede o atrito interno do sistema, enquanto que, no elastômetro de decaimento livre se mede o atrito interno da amostra.

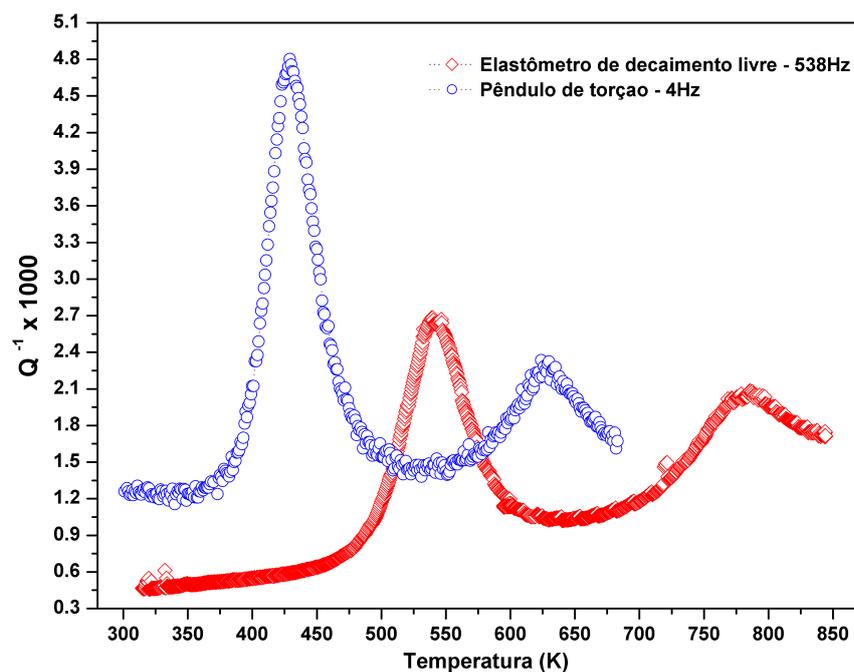


Figura 4.25 – Espectros de relaxação anelástica do tântalo, caracterizado através do pêndulo de torção e do elastômetro de decaimento livre.

A figura 4.26 apresenta a variação do valor de módulo de elasticidade a temperatura ambiente com o número de corridas subsequentes obtidas no elastômetro de decaimento livre, tanto para o tântalo quanto para o titânio. Onde observa praticamente a estabilização do módulo numa corrida 7 com valor de 179 GPa para o tântalo e numa corrida 3 com valor de 105 Gpa para o titânio.

Os parâmetros de rede e a densidade do tântalo, bem como seu módulo de elasticidade, foram calculados antes e após das medidas de atrito interno pelo método flexural. Na tabela 4.6 é possível observar as mudanças que ocorreram na amostra antes e após as medidas de atrito interno.

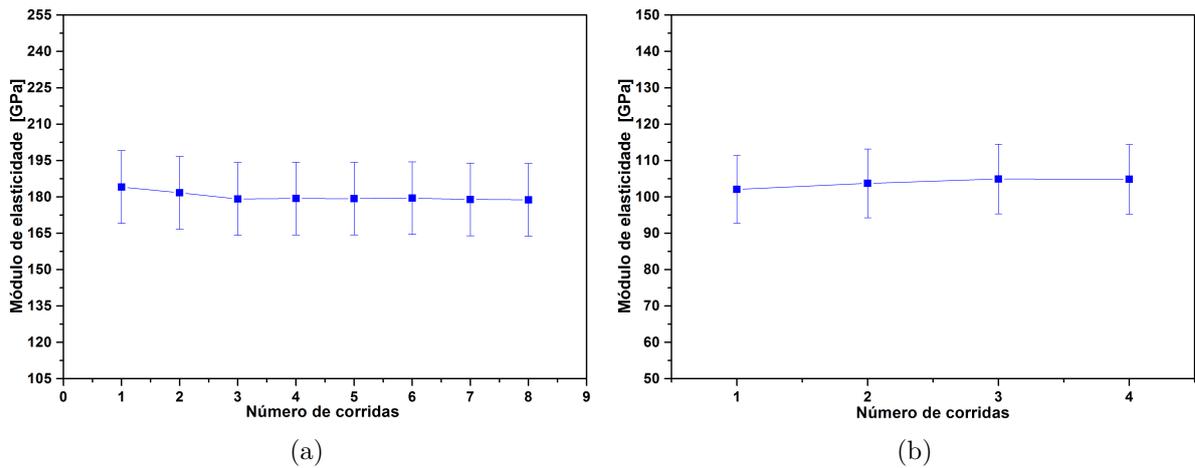


Figura 4.26 – Módulo de elasticidade a temperatura ambiente, variando com o número de corridas e obtidas através do elastômetro de decaimento livre, para (a) o tântalo e para (b) o titânio.

Tabela 4.6 – Variações do parâmetro de rede, densidade e módulo de elasticidade do tântalo, antes e depois das medidas com o elastômetro de decaimento livre.

Tântalo		
	Como recebido	Após as medidas
Parâmetros de rede [Å]	a	a
Fase $\beta$	$3,3125 \pm 0,0002$	$3,3118 \pm 0,0004$
Densidade [g/cm <sup>3</sup> ]	$16,530 \pm 0,005$	$16,520 \pm 0,005$
Módulo de elasticidade [GPa]	$184 \pm 15$	$179 \pm 15$

### 4.5.3 Liga Ti-40Ta

A determinação da composição química da liga, foi realizada através da técnica de fluorescência de raios-X, no qual os resultados experimentais obtidos são apresentados na tabela 4.7.

Ao comparar os valores da composição química experimental e teórica para a liga Ti-40Ta, observa-se uma notável diminuição da concentração de tântalo em relação ao valor teórico da liga, isto pode ser explicado por duas vias, a primeira é que no momento da fabricação da liga, o forno a arco não tenha superado os 3000 °C, para garantir uma completa fusão dos elementos puros, principalmente do tântalo por possuir uma maior diferença em densidade e temperatura de fusão (2997 °C) que o titânio (1670 °C). A segunda, é que durante a processo de fusão o Ti vai fundir primeiro, com possibilidade de cair pequenos pedaços de tântalo solido de dentro do cadinho de cobre do forno, no momento da formação do arco voltaico. Estas dificuldades mencionadas para obter este tipo de liga por forno a arco convencional são também reportadas na literatura [40].

Tabela 4.7 – Resultado da análise química por fluorescência de raios-X, composição real e nominal da liga estudada Ti-40Ta.

	Composição (%em peso)	
	Ti	Ta
Composição nominal	60	40
Composição real	62,45	37,55
Desvio padrão	0,29	0,14
Erro relativo	4,08	6,12

A figura 4.27 apresenta o difratograma para a liga Ti-40Ta na condição como recebida, pode-se observar a presença dos picos correspondentes aos planos de difração da fase de estrutura cúbica corpo centrado e da fase ortorrômbica correspondentes à fase  $\beta$  e à fase  $\alpha''$ , respectivamente. Estes planos indexados coincidem exatamente com os picos indexados encontrados no banco de dados ICSD.

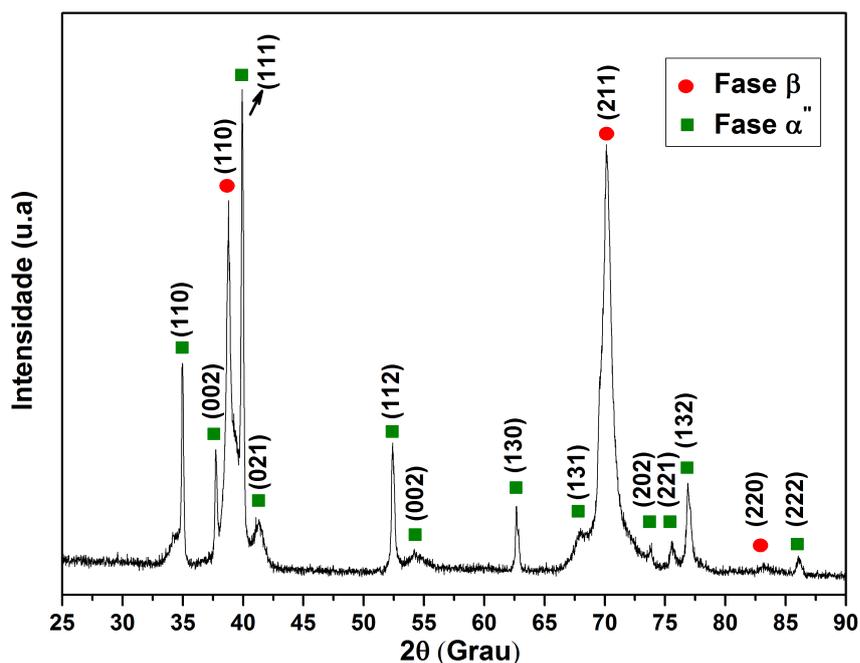


Figura 4.27 – Difratoograma de raios-X da amostra Ti-40Ta na condição como recebida.

Uma questão foi a presença das fases  $\beta$  e  $\alpha''$  na amostra, porque o origem e ao processamento desta não foi realizado resfriamento rápido. Sendo esta última uma condição junto com o teor do soluto para obter ligas com fase martensítica, total ou numa certa proporção dependendo da taxa de resfriamento para estes tipos de ligas [22, 41]. Assim, a transformação de fase  $\alpha''$  é apenas parcial e causada principalmente pela adição de Ta. Isto é de se esperar pois a adição de Ta é de apenas 40% em peso e, a fração de fase  $\beta$  torna-se mais pronunciada a medida que são adicionados maiores teores de elementos beta estabilizadores. Apenas para teores acima de 70% em peso de Ta em Ti e que são formados 100% de fase  $\beta$  a temperatura ambiente [16, 21], tal como mostrado no diagrama de fases Ti-Ta é possível que o resfriamento no forno e em contato com o cadinho de cobre refrigerado, sendo alta a condutividade térmica do cobre. Pode portanto, ter sofrido um resfriamento relativamente rápido, o que pode ter gerado a formação da fase martensita.

A figura 4.28 apresenta os difratogramas de raios-X da amostra da liga Ti-40Ta nas condições como recebida, segundo ciclo térmico e após a medida de atrito realizada no elastômetro de decaimento livre. Nestes três difratogramas Observa-se a presença das fases mencionadas, a  $\beta$  e a  $\alpha''$ .

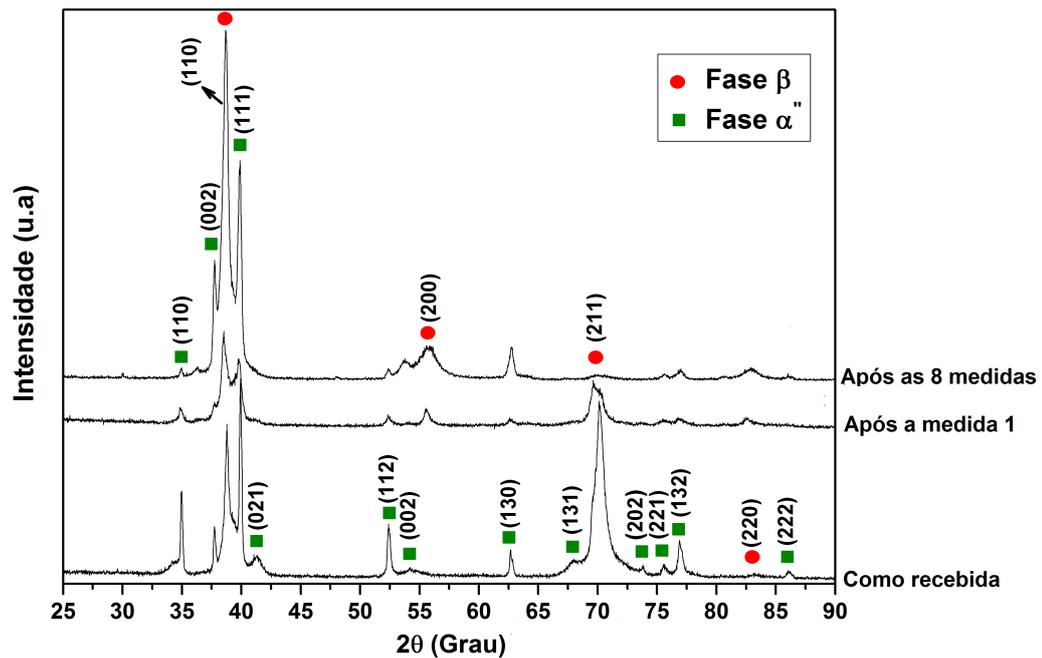


Figura 4.28 – Difratoogramas de raios-X para da amostra Ti-40Ta na condição como recebida, após o primeiro ciclo térmico e após as 8 medidas de atrito interno.

Estes resultados apresentado no difratograma da figura 4.28 eram esperados, uma vez que, de acordo com a literatura para teores de Ta entre a faixa aproximada de 35% e 60%, a fase  $\beta$  e a fase  $\alpha''$  são encontradas [12, 21]. O Ta, elemento  $\beta$ -estabilizador, atua como inibidor da fase beta, evidenciando a transformando desta fase após os ciclos térmicos da medida de atrito interno, e sendo completamente estabilizada com a presença de todos seus planos característicos no difratograma após as medidas de atrito interno.

Outra observação, nos difratogramas da figura 4.28, mesmo no processamento da amostra como no tratamento cíclico das medidas de atrito interno, não foi o suficiente para precipitar a fase  $\alpha$ , pois observa-se um alargamento nos picos de difração da fase  $\beta$  em  $38^\circ$  e  $70^\circ$  correspondentes aos planos (110) e (220), respectivamente e, sugerem que a fase  $\alpha$  pode estar presente já que esta fase apresenta picos de difração perto destes ângulos. E cabe mencionar, que a suposta presença da fase  $\alpha$  vai aumentar o valor de módulo de elasticidade, como foi evidenciado após da medida de atrito interno e esta mudança será apresentado na tabela 4.9.

A figura 4.29 apresenta as micrografias obtidas da superfície na liga Ti-40Ta para três aumentos diferentes 100X, 200X e 300X, esta ultima realizadas em modos diferentes BEI e SEI.

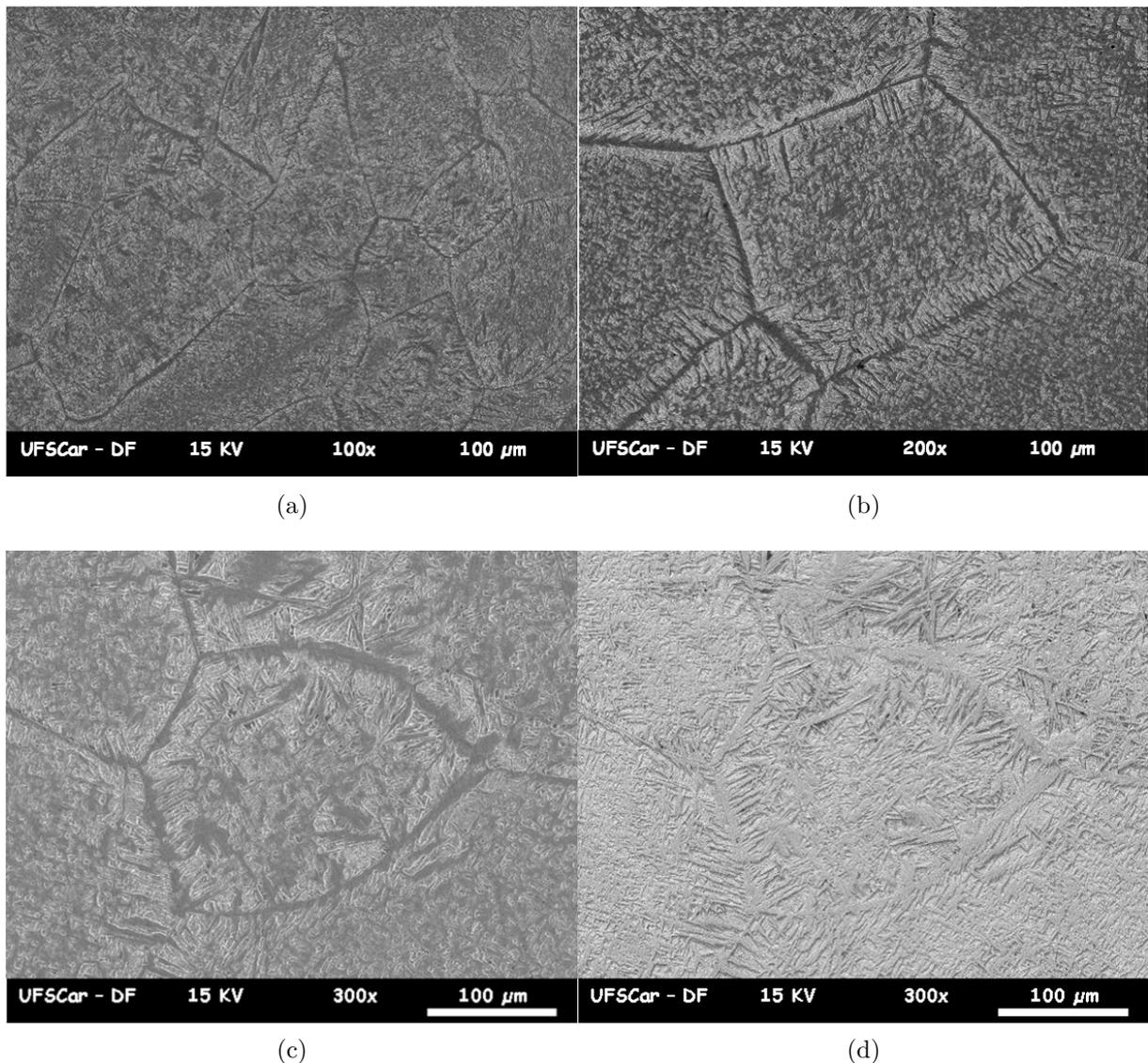


Figura 4.29 – Micrografias da superfície da liga Ti-40Ta, como recebida (a) aumento 100X, modo SEI (b) aumento 200X, modo SEI (c) aumento 300X, modo SEI (d) aumento 300X, modo BEI.

Observa-se nas figuras 4.29a, 4.29b e 4.29c, a formação de uma região bifásica com precipitação em forma de linhas nos contornos de grãos (fase escura), e com linhas relativamente finas no interior dos grãos cristalinos. Estes grãos equiaxiais são de tamanhos relativamente maiores e são induzidos pelo Ta, além de provocar uma parcial formação de linhas atribuídas à fase  $\alpha''$ . As regiões mais claras destas figuras são ricas em Ta (matriz-interior do grão) e a região escura (contorno do grão) são ricas em Ti (fase  $\alpha''$  com transição para  $\alpha$ ). A região interna do grão vem a ser a fase  $\beta$ . Nesta região, como foi dito, são observadas precipitados finamente dispersos, os quais são atribuídos a fase  $\beta$  ou mesmo à presença da fase martensita. Esta última, está de acordo com os difratogramas (figura), onde se apresentam as fases  $\beta$  e  $\alpha''$ . Cabe mencionar que a figura 4.29d não

revelou mudança composicional qualitativa entre os contornos e no interior do grão.

A figura 4.30 mostra os espectros de EDS para a amostra Ti-40Ta como recebida, evidenciando as duas fases existentes (parte clara e parte escura) com aumento de 100 X. A região mais clara é rica em Ta (matriz-interior do grão, **região 2**) e a região escura (contorno de grão) é rica em Ti (fase  $\alpha''$  transição para  $\alpha$ , **região 1**). Também, observa-se que a composição de ambas as fases são bastante próximas, o que pode sugerir uma imprecisão da medida. Isto porque, no momento de realizar o EDS deve ser analisado não só a região indicada, senão também, a sua vizinhança. Por outro lado, os espectros apresentam um pico residual de zircônio o qual pode ser oriundo provavelmente do processo da obtenção dos dados, sendo o pico do Zr e Ti adjacentes com valores de energia (ev) muitos próximos para esse pico, e portanto, não conseguindo diferenciar-los.

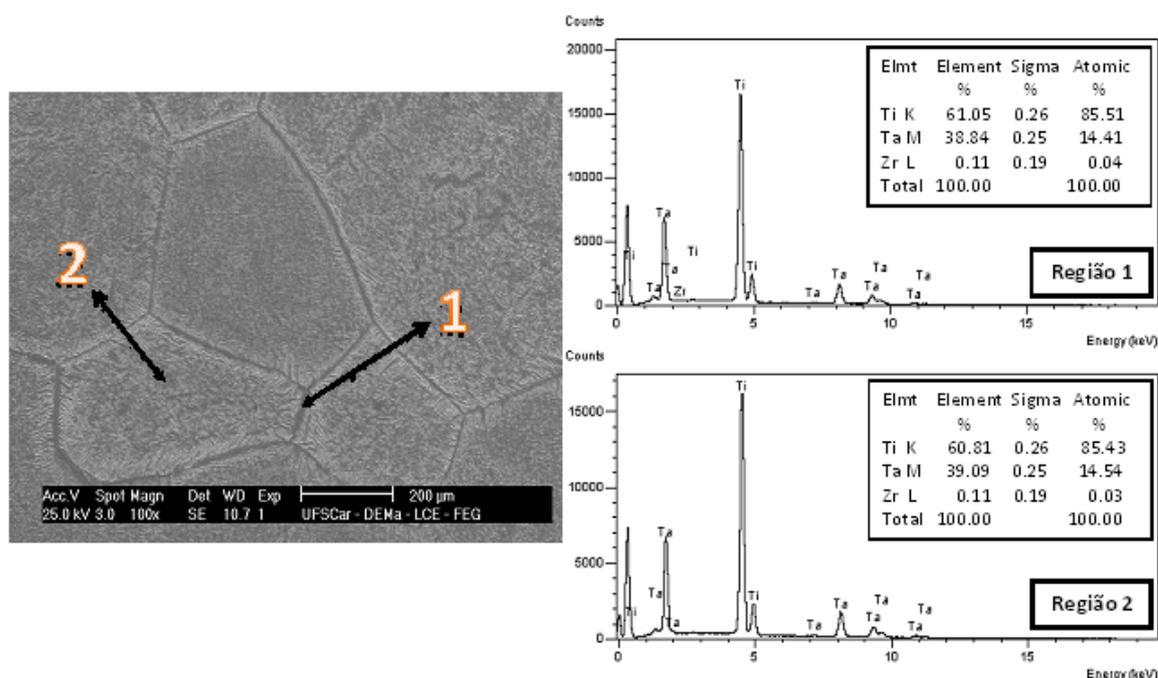


Figura 4.30 – MEV/EDS da liga Ti-40Ta na condição como recebida, sendo analisados o contorno de grão (**Região 1**) e a superfície interna do grão (**Região 2**).

A composição química obtidos por EDS para cada região apresentam valores muito próximos em solução sólida, isto comprova a homogeneidade química na liga. por outro lado, ao observar a micrografia não evidencia a presença de precipitados. A presença do Zr e sua concentração ser de valor muito pequeno, não envolve a possibilidade transformação parcial da fase  $\alpha$  em martensita  $\alpha''$ , pela interferência gerada pela diferença entre os parâmetros de rede dos dois elementos é capaz de promover a transformação martensítica. Este último, porque a literatura reporta que a adição de Zr em ligas Ti-Nb melhora o efeito de memória de forma devido ao aumento da transformação de fase [42, 43].

Outros estudos mostram que a adição de O ou N inibe a formação de um auto

arranjo da fase martensita  $\alpha''$  durante o resfriamento. Este efeito foi mencionado em ligas Ti-Nb [44], isto porque com referencia à tabela 4.1 tem-se uma considerável quantidade de oxigênio presente na amostra Ti-40Ta, capaz de inibir a fase martensita  $\alpha''$ .

A figura 4.31 mostra os espectros EDS para amostra Ti-40Ta após as medidas de atrito interno realizada no elastômetro de decaimento livre. Há a evidencia das duas fases observadas num aumento de 400X, a fase clara (interior do grão) da **região 2** indica maior concentração da fase  $\beta$  isomorfo na fase  $\beta$  e, por outro lado, a **região 1** apresenta aumento no teor de Ti quando se faz a comparação analítica entre estas duas regiões. Este ultimo é esperado, uma vez que, a fase  $\alpha$  é rica em Ti e a fase  $\beta$  é rica em elementos  $\beta$  estabilizadores (Ta).

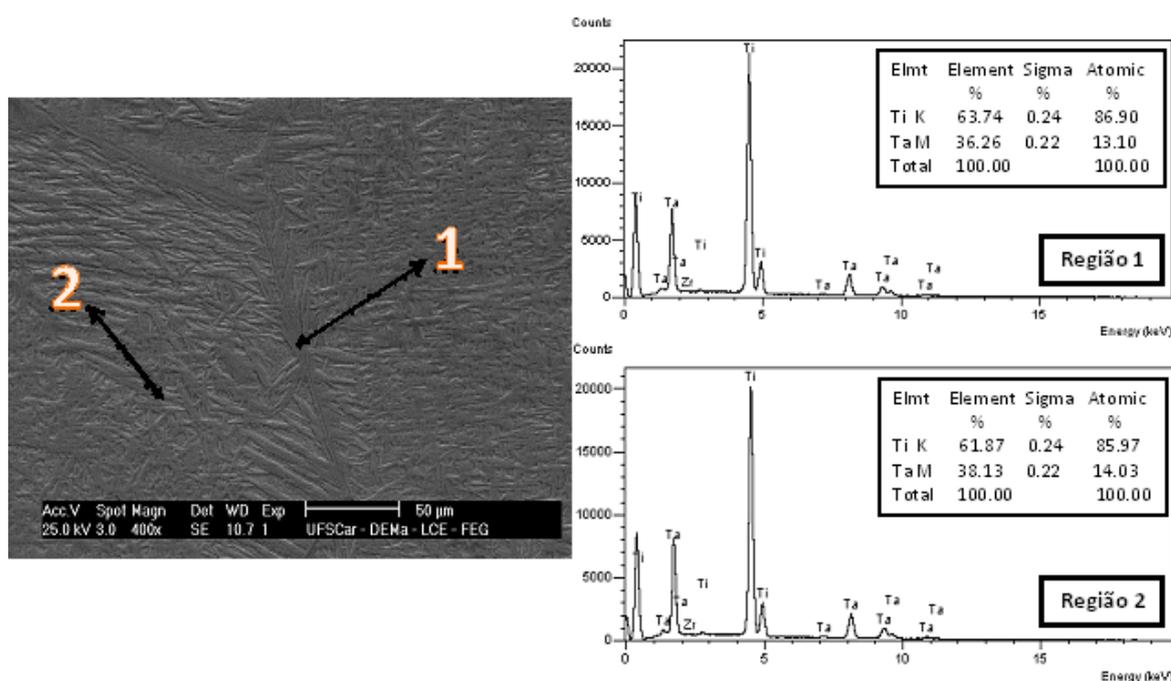


Figura 4.31 – MEV/EDS da liga Ti-40Ta após as medidas de atrito interno no elastômetro de decaimento livre, sendo analisados o contorno de grão (**Região 1**) e a superfície interna do grão (**Região 2**).

Os resultados por análise de DSC, durante o ciclo de aquecimento e resfriamento para o Ti cp e para a liga Ti-40Ta são apresentados na figura 4.32 e 4.33. No DSC para o titânio, pode-se observar o pico da temperatura de transição  $\alpha/\beta$  em torno de 900 °C. Este valor não é muito consistente com o valor de 882 °C, reportado na literatura [34,45] para o titânio de alta pureza. Essa diferença ocorre devido ao titânio usado ser de grau dois, que apresenta maior concentração de impurezas (O, N) comparado ao titânio de alta pureza. Para o titânio de grau dois é reportado o valor de  $(913 \pm 14)^\circ\text{C}$  ficando consistente com o valor obtido [34].

O DSC para a liga Ti-40Ta foi feito para verificar a presença da mudança de fase de

$\alpha''$  para  $\beta$  na liga, uma vez que, o difratograma de raios-X aponta para a presença dessas fases. Evidenciando a coexistência de ambas fases presentes na matriz  $\alpha'' + \beta$  presenciados em outros trabalhos [41, 46].

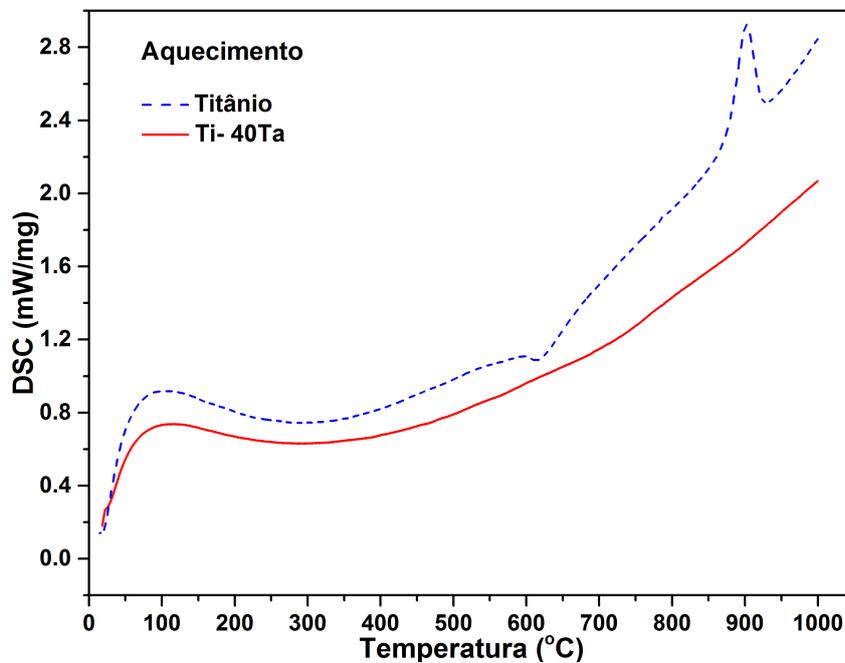


Figura 4.32 – Curva de DSC durante o aquecimento do titânio e a liga Ti-40Ta na condição como recebida.

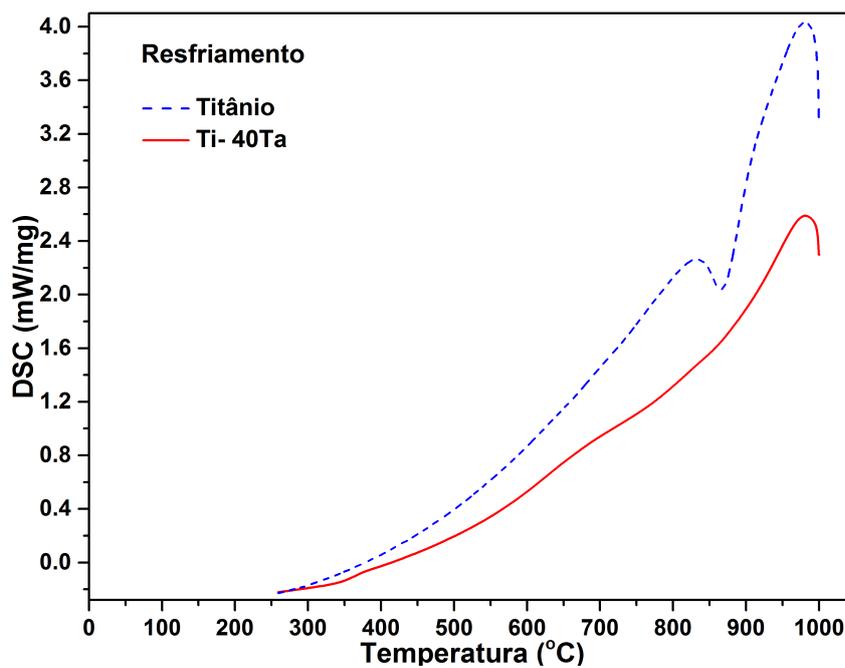


Figura 4.33 – Curva de DSC durante o resfriamento do titânio e a liga Ti-40Ta na condição como recebida.

O resultado do DSC na liga, não mostrou perturbações ou variações de energia (picos energéticos), fato que não mostra a existência de transformação martensítica por efeito da temperatura. Isto pode ser devido a presença de pouca proporção da fase  $\alpha''$  na liga, não sendo suficiente para ser detectada pelo DSC, uma vez que, as alturas dos picos energéticos da transição de fase para este tipo de ligas apresentam valores geralmente menores. Este fato, pode ser verificado no processo exotérmico, da figura 4.33 é possível observar dois pequenos picos energéticos em torno de  $380^{\circ}\text{C}$  e  $680^{\circ}\text{C}$ , mas com uma largura bem ampla, indica que o material possui um ciclo de histerese amplo. Estes picos, cada um apresenta pequena área fechada o que pode indicar a possibilidade que a energia necessária para a transformação é baixa.

A figura 4.34 apresenta os espectros de relaxação anelástica, atrito interno ( $Q^{-1}$ ) em função da temperatura para 4 ciclos térmicos subsequentes. Na figura 4.35 apresenta-se o espectro, módulo de elasticidade em função da temperatura, o módulo é determinado a partir da frequência de oscilação flexural de  $\sim 740\text{HZ}$ , segundo a equação 3.3.1. Estes espectros, para a liga Ti-40Ta na condição como recebida, foram obtidas através do elastômetro de decaimento livre durante 4 ciclos térmicos (aquecimento-resfriamento) entre 300K e 725K.

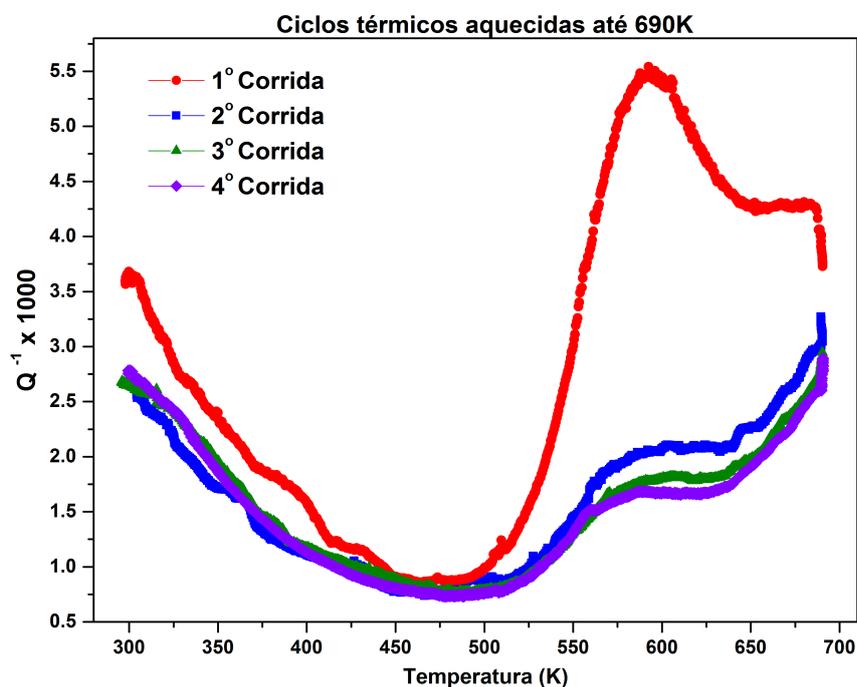


Figura 4.34 – Espectro de relaxação anelástica da liga Ti-40Ta, para todas as medidas aquecidas até 690K.

A partir da figura 4.34 observa-se dois picos em todos os ciclos térmicos, um suposto pico próximo de 300K e um segundo pico para altas temperaturas, em torno de 590K, este último poderia ser associado a processos de relaxação. Outra observação, é a variação do valor de atrito interno como a diminuição da altura do pico, do primeiro para

o segundo ciclo térmico, existindo um alto amortecimento que se eleva com o aumento da temperatura, isto claramente devido a tensões internas presentes na amostra, com origem no processamento da liga.

Entanto, na figura 4.35 o módulo de elasticidade para temperatura ambiente aumenta consideravelmente de 71 para 80 GPa, do primeiro para o segundo ciclo térmico. Na curva do módulo do primeiro ciclo térmico é possível observar uma típica curva de transição de fase possivelmente associada à transformação  $\alpha''/\beta$ , esta curva no aquecimento vai diminuindo até um valor mínimo de 590K (temperatura de transição) seguido de um acréscimo constante do valor de módulo de elasticidade, com o contínuo aumento do módulo na curva de resfriamento. Outra observação a temperatura de transição de 590K encontrado no primeiro ciclo térmico, coincide com o pico observado na curva de atrito interno também em 590K. Estes fatos sugerem um complexo comportamento do pico em altas temperaturas, além da presença de transformação de fase é também associado a processos de relaxação como foi observado na literatura para ligas de Ti-Ta [47]. Cabe mencionar, nas curvas dos ciclos térmicos após o primeiro ciclo, não foi observado nenhuma transformação de fase, só se observa como o valor do módulo vai diminuindo com a elevação da temperatura, isto devido possivelmente à completa transformação e estabilização da fase  $\beta$ .

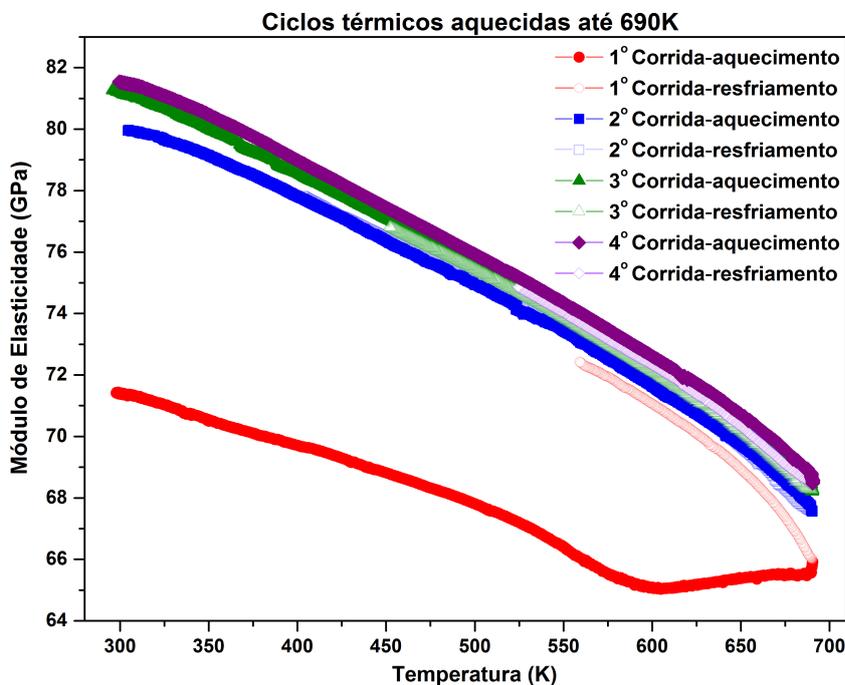


Figura 4.35 – Espectro de relaxação anelástica da liga Ti-40Ta, módulo de elasticidade em função da temperatura para todas as medidas aquecidas até 690K.

A figura 4.36, mostra o espectros de relaxação anelástica para o segundo ciclo térmico. Na curva de atrito interno observa-se a presença do pico associado a processos de

relaxação, tanto no aquecimento como no resfriamento. Uma área entre estas duas curvas, aproximadamente entre as temperaturas de 565K e 650K, está relacionado a histerese da transformação de fase, esta área nos consecutivos ciclo térmicos vai diminuindo até praticamente desaparecer, isto relacionado a que os mecanismos de relaxação que cada vez são mais predominante que a transição de fase, relacionado à estabilização da fase *beta* como foi observado nos difratogramas da figura 4.28. Por outro lado na curva do módulo em função da temperatura se observa como o valor vai diminuindo quando se eleva a temperatura e aumenta no resfriamento.

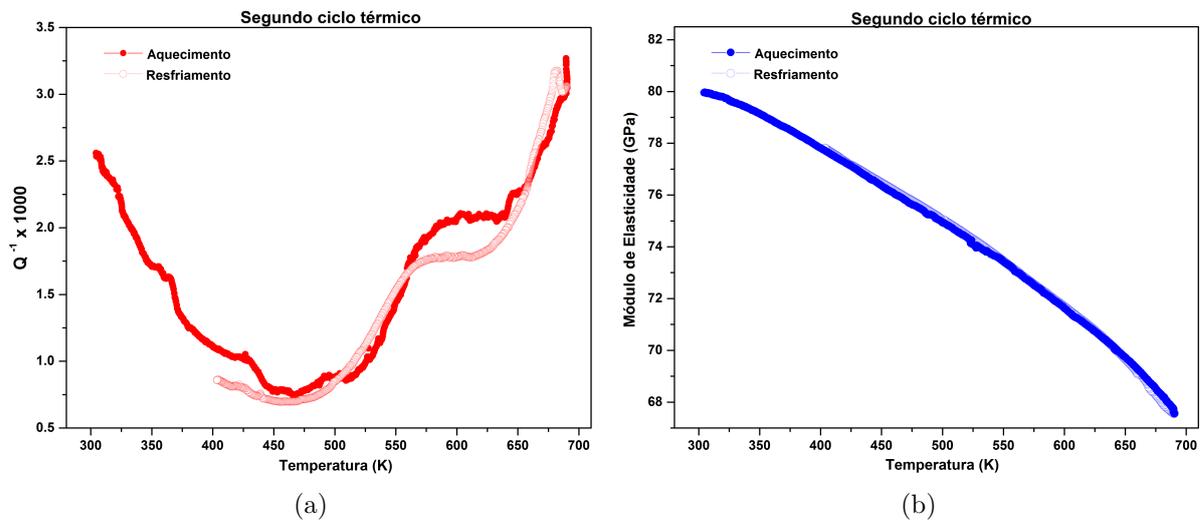


Figura 4.36 – Espectros de relaxação anelástica da liga Ti-40Ta para o segundo ciclo térmico, caracterizado através do elastômetro de decaimento livre (a) atrito interno (b) o módulo de elasticidade em função da temperatura.

Devido à variação do módulo de elasticidade e a diminuição da altura do pico, encontrado para altas temperaturas, que foram observadas nos 4 primeiros ciclos térmicos, como das tensões internas presentes na amostra, se optou por realizar subsequentes medidas de ciclos térmicos, mas realizadas entre 300K e 800K.

A figura 4.37a, apresenta os espectros de relaxação anelástica para 4 ciclos térmicos realizadas até 800K. É possível observar com o pico associado a processos de relaxação continua diminuindo, mas para o ciclo térmico 7 e 8 este pico praticamente é estabilizado. Na figura 4.37b a curva do módulo de elasticidade em função da temperatura não é possível observar nenhuma transição de fase, só o valor do módulo diminui para altas temperaturas e começa a aumentar no resfriamento, com estabilização do valor de módulo para temperatura ambiente nos últimos dos ciclos térmicos com valor de 82 GPa.

É sabido, a altura do pico de atrito interno está relacionada com a concentração de interstícios presentes em solução sólida. Assim, os espectros de relaxação anelástica, mostram um aumento no módulo de elasticidade na liga Ti-40Ta e a diminuição da altura

do pico de relaxação pode ser devido a estabilização da fase  $\beta$  associado a interações com elementos intersticiais (O ou N) em solução sólida ou como às tensões internas presentes na amostra.

Notar que o pico observado em altas temperaturas, a sua intensidade foi praticamente estabilizado no ciclo térmico 8, o que pode indicar a completa estabilização de transformação da fase  $\beta$ . No entanto, não foi observado a anomalia na frequência ou no módulo de elasticidade, a típica inflexão da curva de frequência em função da temperatura como é observado na figura 4.14 para o caso do tântalo, a presença desta inflexão poderia sugerir a existência de componentes de relaxação de tipo Snoek (ver apêndice A). Isto, como foi dito, poderia explicar-se que neste pico tem-se a presença de transformação de fase  $\alpha''/\beta$  junto com processos de relaxação, sendo este último o mais predominante.

Como a fase  $\beta$  é rica em Ta, durante as transformações de fase do sistema existe uma redistribuição dos átomos da matriz e soluto, como indicado pela análise composicional EDS (após as medidas de atrito interno, região 1), o que leva a uma alteração das interações destes elementos como os elementos intersticiais em solução sólida, possivelmente ao oxigênio. Assim, como o teor de Ta é diminuído, é esperada uma diminuição das interações de Ta com o oxigênio, contribuindo também para a diminuição do pico de relaxação. desta forma o pico tem componentes relacionadas com as transformações de fase  $\alpha''/\beta$  as quais envolvem também interações matriz intersticial e soluto substitucional, e que frequentemente também são relatados na literatura para ligas de titânio tipo  $\beta$ .

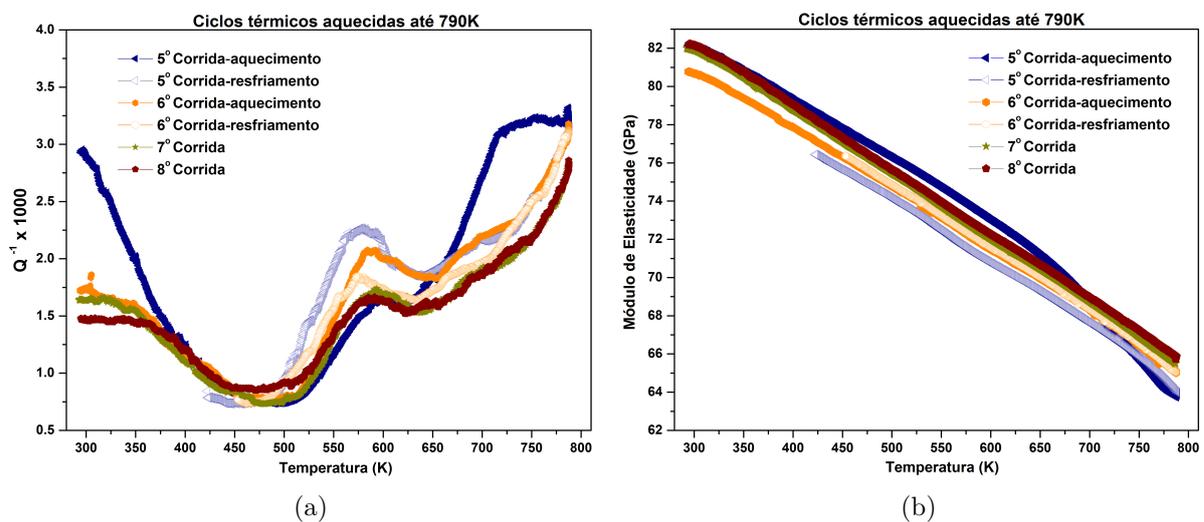


Figura 4.37 – Espectros de relaxação anelástica da liga Ti-40Ta para o segundo ciclo térmico, caracterizado através do elastômetro de decaimento livre (a) para todas as medidas aquecidas até 790K e, (b) módulo de elasticidade em função da temperatura para todas as medidas aquecidas até 790K.

Em metais que apresentam estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), como a liga

Ti-40Ta neste estudo apresenta esta estrutura de fase  $\beta$ , defeitos pontuais como átomos intersticiais(O, N, C) migram para sítios equivalentes nas posições octaédricas, pode dar a origem a um processo de relaxação anelástica, por meio da reorientação induzida por tensão de átomos intersticiais nas posições octaédricas na rede CCC [18].

O pico observado para altas temperaturas, presente em cada um dos espectros de relaxação anelástica é possível associar a processos de relaxação atribuídas a reorientação de átomos intersticiais na rede da matriz metálica, uma vez que, estes processos também são observados e reportados na literatura para as ligas Ti-Nb [48] e Ti-Nb-Zr-Ta [49]. Isto último, porque não foi possível verificar o deslocamento dos picos para altas temperaturas com o aumento da frequência, típico comportamento de um processo de relaxação como foi verificado no caso do tântalo.

Na figura 4.38 se apresenta o espectro de relaxação anelástica, atrito interno em função da temperatura para o ciclo térmico 8, como também a curva da base linha(*background*) do espectro anelástico. Além do alto amortecimento com o aumento da temperatura devido pelas tensões internas presentes na amostra, é possível observar que o suposto pico de relaxação, na região de alta temperatura, é assimétrica e está aproximadamente entre 480 K e 775 K, isto evidencia a presença de mais de um processo de relaxação. Cabe mencionar que a linha de base é similar quando se faz a comparação com a curva de atrito interno do titânio puro da figura 4.8, isto porque a liga estudada é base de titânio

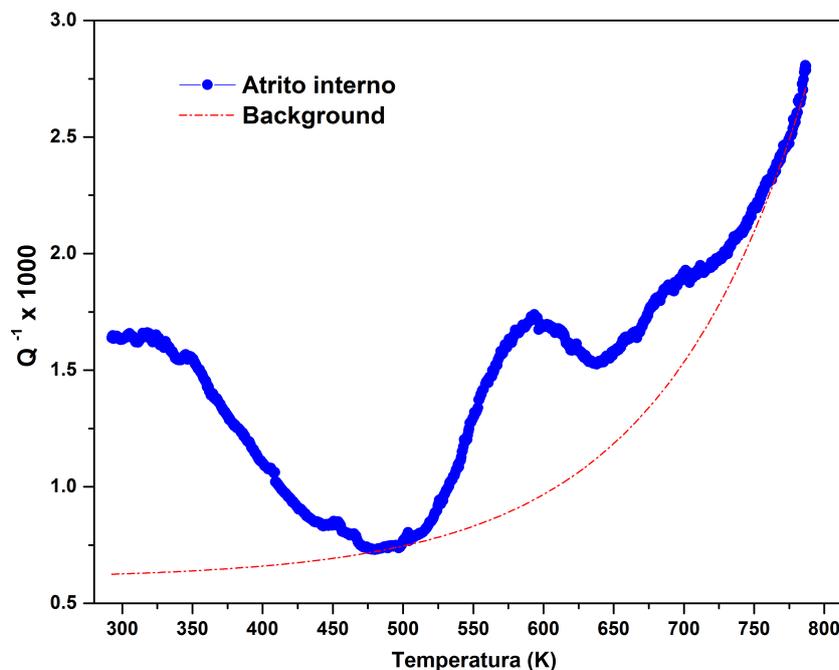


Figura 4.38 – Espectros de relaxação anelástica da liga Ti-40Ta, para o ciclo térmico 8 apresentado sua correspondente linha de base (*background*).

Numa tentativa de verificar o suposto pico, associado a um ou vários processos de relaxação, presente em todos os espectros de relaxação anelástica para altas temperaturas, foi realizada um ajuste matemático para a decomposição do pico de relaxação em picos elementares de Debye para a figura 4.38, mediante o programa computacional *origin 9.0*, o resultado deste procedimento é apresentado na figura 4.39 e, os parâmetro característicos de relaxação anelástica como, frequência de oscilação  $f_p$ , temperatura do pico  $T_p(K)$ , a energia de ativação  $E$  determinada pela largura à meia altura do pico de relaxação, estes parâmetros estão resumidos na tabela 4.8 para cada processo de relaxação encontrado.

Como resultado do ajuste matemático apresentado na figura 4.39, onde a linha de base da curva de atrito interno foi subtraída, para a liga Ti-40Ta. Desta curva foram encontrados picos de relaxação associados a reorientação induzida por tensão dos átomos intersticiais de oxigênio e nitrogênio com os átomos do titânio e o tântalo (átomo substitucional) da fase  $\beta$ , assim a decomposição em picos elementares de Debye, foram associados as interações Ta-O para a temperatura 573K, Ta-O-O em 604K, Ti-N em 664K e Ta-N em 692K.

Os valores das energias de ativação encontradas para cada processo de relaxação na liga Ti-40Ta, apresentada na tabela 4.8, são próximos ou estão de acordo com as reportadas na literatura para elementos puros como observadas em outras ligas com processos de relaxação similares [36, 48, 49]. Convém mencionar, que as interações Ta-O, Ta-O-O e Ta-N, foram também evidenciados na decomposição realizada no espectro do tântalo puro da figura 4.19.

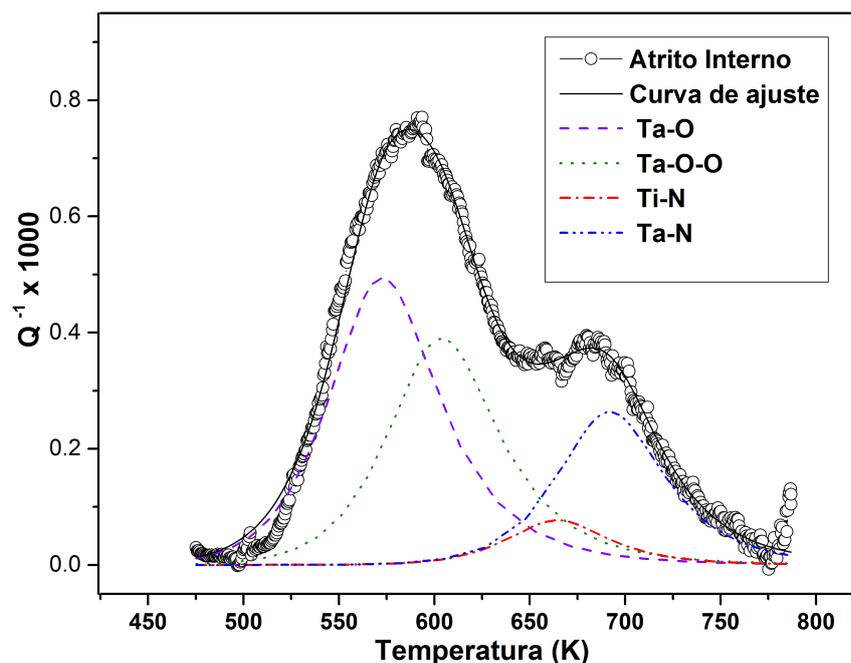


Figura 4.39 – Espectros de relaxação anelástica da liga Ti-40Ta, apresentado a decomposição em picos elementares de Debye para a corrida 8.

Tabela 4.8 – Parâmetros característicos dos processos de relaxação da amostra Ti-40Ta, para cada um dos picos elementares, referente a figura 4.39.

Interação	$f_p$ (Hz)	$Q^{-1}_{max} \times 10^3$	$T_p$ (K)	$E$ (eV)
Ta-O	748	$4,93 \pm 0,02$	$573 \pm 1$	1,11
Ta-O-O	743	$3,88 \pm 0,02$	$604 \pm 1$	1,19
Ti-N	733	$0,76 \pm 0,02$	$665 \pm 4$	1,65
Ta-N	728	$2,63 \pm 0,03$	$692 \pm 1$	1,67

Existe uma discussão quando se tenta explicar o comportamento do módulo de elasticidade segundo a presença ou na proporção das fases presentes, nas ligas a base de titânio. É sabido que a fase com menor módulo é fase  $\beta$ , seguindo o aumento do módulo na ordem das seguintes fases  $\alpha''$ ,  $\alpha'$ ,  $\omega$ , assim a fase  $\omega$  apresenta o maior valor de módulo de elasticidade [46]. Isto, porque a literatura reporta a fase  $\alpha''$  na liga Ti-Mo com valor de módulo menor que a fase  $\beta$  [50].

Na figura 4.40 se apresenta os valores de módulo de elasticidade encontrados neste estudo (Ti, Ta e a liga Ti-40Ta) a temperatura ambiente, encontrando-se o valor de  $(71 \pm 5)$  GPa para a liga e é menor ao de seus elementos puros que a compõem. Este valor é também menor a outras ligas do sistema Ti-Ta.

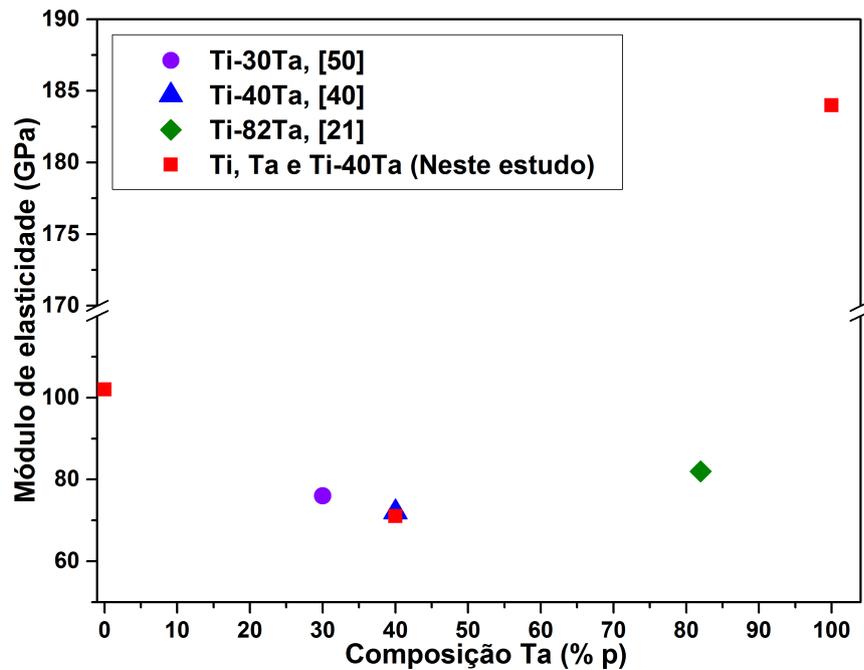


Figura 4.40 – Módulo de elasticidade de (■) amostras Ti, Ta e Ti-40Ta estudadas neste trabalho, (●) liga Ti-30Ta segundo [51], (▲) liga Ti-40Ta segundo [41], (◆) liga Ti-82Ta segundo [21].

Na liga estudada, de acordo com a análise por raios-X e o MEV, revelou presença das fases  $\beta$  e  $\alpha''$  com valor de módulo de elasticidade de  $(71 \pm 5)$  GPa, está em discrepância com outras ligas Ti-40Ta que são reportadas na literatura [16, 41], além de encontrar o valor de módulo próximo ao nosso, se diferencia porque estas ligas apresentam só a fase  $\alpha''$ .

Na tabela 4.9 são apresentados as variações nos parâmetros de rede, bem como mudanças na densidade, módulo de elasticidade e na microdureza quando se faz a comparação dos valores da amostra como recebida como a amostra após as medidas de atrito interno.

O variação (aumento) no módulo de elasticidade na amostra como recebida e após as medidas, é atribuído à precipitação ou estabilidade da fase  $\beta$ , mas cabe a possibilidade que este aumento seja devido pela presença de tensões internas presentes na amostra ou pela possível presença da fase  $\alpha$  após as medidas, como foi dito nos difratogramas da liga.

Tabela 4.9 – Variações do parâmetro de rede, densidade e módulo de elasticidade da liga Ti-40Ta, obtidos através do elastômetro de decaimento livre.

Liga Ti-40Ta						
Parâmetros de rede [Å]	Como recebida			Após a medida		
	a	b	c	a	b	c
Fase $\beta$	$3,280 \pm 0,003$	-	-	$3,289 \pm 0,002$	-	-
Fase $\alpha''$	$3,0920 \pm 0,0005$	$4,9867 \pm 0,0069$	$4,7829 \pm 0,0007$	$3,0214 \pm 0,0005$	$5,0757 \pm 0,0018$	$4,6825 \pm 0,0008$
Densidade [ $g/cm^3$ ]	$6,295 \pm 0,002$			$6,271 \pm 0,002$		
Módulo de elasticidade [GPa]	$71 \pm 5$			$82 \pm 5$		
Microdureza [HV]	$352 \pm 5$			$397 \pm 5$		

A influência da concentração de tântalo(1 a 40%at) na transformação de fase estrutural de ligas do sistema Ti-Ta foi estudado por [52], onde o aumento na concentração de tântalo leva à redução do parâmetro  $c$ . Assim, o aumento no teor do Ta está relacionado com a presença e a estabilidade da fase  $\beta$ , deste modo, a variação dos parâmetros de rede (redução de  $c$ ) apresentados na tabela 4.8 para a liga Ti-40Ta na condição como recebida e após a medida de atrito interno, verifica e esta relacionado com a precipitação ou estabilização da  $\beta$  como foi evidenciado nos difratogramas da figura 4.28.

O módulo de elasticidade como da microdureza em ligas do sistema Ti-Ta é diretamente influenciado pelos elementos como da estrutura(fases) que compõe a liga. Para este sistema está corroborado que o aumento nos valores de dureza ocorre com o aumento da concentração de tântalo e é reduzido com processos de tratamento térmico, o que pode

que ocasionar estabilidade das fases presentes como o surgimento de novas fases. [16]. Na liga Ti-40Ta, a fase  $\alpha''$  identificado pode ser a causa do alto valor de dureza e ainda contribui na nucleação da fase  $\beta$  induzida neste caso pelo tântalo [16]. O valor obtido é alto quando comparado com a liga comercial Ti-6Al-4V e outras ligas do sistema como, Ti-25Ta e Ti-50Ta [12, 16].

É conhecido que em ligas para aplicação biomédica se busca uma desejável combinação de alta resistência a tração e baixo módulo de elasticidade. Neste caso a liga estudada Ti-40Ta, com um valor de microdureza considerável e valor do módulo de elasticidade de 71 GPa, apresentados na tabela 4.9, estão em concordância com os disponíveis na literatura [16, 53]. E mesmo, sem tratamento térmico de resfriamento rápido, a liga fabricada ainda apresenta excelentes propriedades quando comparado a outras ligas do sistema Ti-Ta, obtidas através de resfriamento rápido que apresentam só a fase martensítica [53]. Outra observação é que o módulo de elasticidade da liga Ti-40Ta é menor quando comparado com seus elementos puros (Ti e Ta) e com a liga Ti-6Al-4V, sendo esta última a mais usada em implantes ortopédicos possuindo valor de  $\sim 110$  GPa. Portanto, com as características e propriedades já mencionadas a liga Ti-40Ta aponta ser uma promissora candidata para o emprego nas aplicações biomédicas.

# Conclusões

- Os processos de relaxação anelástica devido à interação matriz-intersticial (Ta-O) e (Ta-N), no tântalo puro foram estudados e identificadas através da técnica de espectroscopia mecânica, utilizando o pêndulo de torção e o elastômetro de decaimento livre.
- Nos espectros de relaxação do titânio obtidos no pêndulo de torção e no elastômetro de decaimento livre, foi identificado um amortecimento para altas temperaturas (acima de 580K), que é incrementado com o aumento da temperatura, mas diminui com o aumento da frequência, este amortecimento é típico de amostras que apresentam tensões internas. Cabe mencionar, que os espectros obtidos em ambos equipamentos, não evidenciaram a presença de mecanismos de relaxação devido a átomos intersticiais.
- A liga Ti-40Ta na condição como recebida e sem nenhum tratamento térmico, apresentou as fases  $\beta$  e  $\alpha''$ , como era previsto. Estes resultados foram corroborados por meio da difração de raios-x e das micrografias obtidas por MEV onde a estrutura martensítica foi identificada e está de acordo com os encontrados na literatura.
- Foi identificado um pico em altas temperaturas na liga Ti-40Ta, associado a processos de relaxação, pela presença de solutos intersticiais. Como este pico cai em intensidade até estabilizar após os oito ciclos térmicos, neste espectro foi realizado o ajuste matemático para a decomposição do pico de relaxação, encontrando os seguintes processos: Ti-O, Ti-N, Ta-O e Ta-N.
- Após os ciclos térmicos das medidas de atrito interno, mudanças nas proporções das fases presentes foram evidentes devido as variações nas intensidades dos picos de difração, observado na liga Ti-40Ta onde a fase  $\beta$  precipita ou estabiliza. Isto último, foi corroborado na diminuição do pico de relaxação, variação nos parâmetros de rede das fases presentes e na diminuição na densidade da amostra.
- A partir da frequência de oscilação da amostra, na liga Ti-40Ta, obtidas das medidas realizadas no elastômetro de decaimento livre, foram determinados os módulos elásticos dinâmicos da liga a temperatura ambiente, com valor de  $(71\pm 5)$  GPa na condição como recebida e  $(80\pm 5)$  GPa na condição após as medidas de atrito interno. O valor de módulo da liga é menor quando comparado ao das ligas biomédicas comerciais e está mais próximo a do osso humano, o que a torna uma potencial candidata a ser empregada em aplicações biomédicas.

## Sugestões para Trabalhos Futuros

- Realizar micrografias através do microscópio eletrônico de transmissão (TEM), para comprovar a presença das fases  $\beta$  e  $\alpha''$  como de outras fases que poderia estar presente na liga Ti-40Ta, que não foram detetadas por raios-X e MEV.
- Estudar o efeito de tratamentos térmicos, bem como a dopagem de diferentes concentrações de elementos intersticiais (oxigênio, carbono e nitrogênio) nos espectros de relaxações anelásticas como nas propriedades mecânicas para a amostra de Ti, Ta e a liga Ti-40Ta.
- Realizar medidas de relaxação anelástica em baixas temperaturas para os elementos puros como na liga Ti-40Ta, com a finalidade de evidenciar possíveis interações dos elementos presentes na liga como transformações de fase.
- Realizar outras caracterizações mecânicas, como medidas de tração, fadiga e curvas de tensão-deformação nas amostras Ti, Ta e na liga Ti-40Ta.
- Realizar testes de biocompatibilidade in vitro como da resistência a corrosão, afim de avaliar o seu uso em aplicações biomédicas da liga Ti-40Ta.

## APÊNDICE A – Relaxação Snoek

O termo relaxação snoek Peak 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  $\alpha$ -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 como a retirada de C e N, através de tratamentos térmicos, o pico desaparecia, sendo observado novamente com a introdução destes solutos intersticiais [18].

Numa rede cristalina CCC os sítios octaedrais estão localizados nas posições médias ao longo das arestas no centro da face do cubo, onde o octaedro é formado pelos átomos da matriz, como pode ser observado na figura A.1

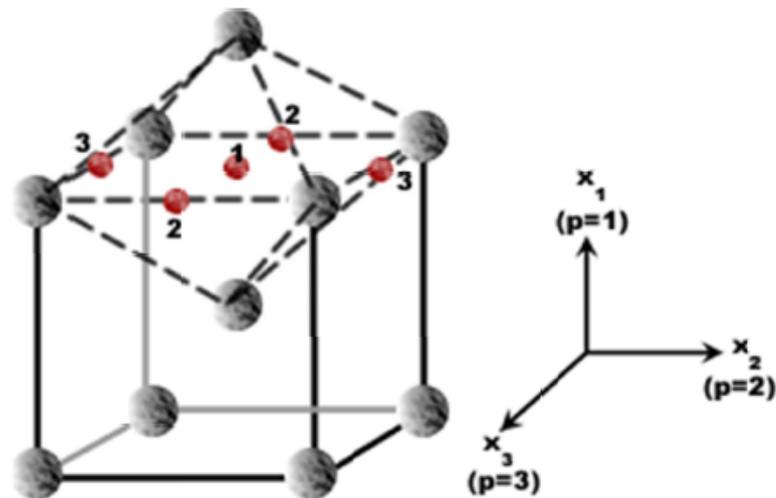


Figura A.1 – Sítios intersticiais octaedrais na rede CCC [18].

Pode se observar que os octaedros não são geometricamente simétricos, já que são formados por quatro átomos que estão a uma distancia  $a/\sqrt{2}$  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. De esta forma, os átomos intersticiais que ocupam estes sítios são defeitos de simetria tetragonal [18].

Os três tipos de interstícios correspondentes às três direções da rede ( $x, y, z$ ) formam três subredes conhecidas como  $p = 1, 2, 3$ . Em ausência de uma tensão externa os átomos intersticiais dissolvidos são distribuídos uniformemente em todas as três subredes,

as probabilidades de ocupação  $(n_1, n_2, n_3)$  são iguais para cada um. Pela aplicação de uma tensão ao longo de um dos eixos do cubo, por exemplo, o eixo  $x$ , os átomos intersticiais dissolvidos ocuparam os sítios octaedrais da subrede com  $p = 1$ , já que estes tornam-se energeticamente mais favoráveis que os  $p = 2$  ou  $3$ . Assim, os átomos intersticiais dissolvidos difundem-se desde os sítios 2 e 3 para os sítios 1, sendo a probabilidade  $n_1$  maior que  $n_2$  e  $n_3$ . Quando a tensão é retirada o processo inverso ocorre, portanto, na presença de uma tensão periódica oscilante a difusão dos átomos intersticiais pela tensão aplicada gera variações periódicas de ocupação [54].

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

# APÊNDICE B – Modelo Teórico em ligas de Titânio

O modelo teórico do orbital molecular é um dos modelos que se destaca e que é usado como guia para o desenvolvimento de ligas de titânio para aplicações biomédicas que apresentem alta resistência e baixo módulo de elasticidade [55]. Este modelo baseado no cálculo de orbitais moleculares de estruturas eletrônicas através do método de cluster variacional discreto (**DV- $X\alpha$** ) proposto por Morinaga e colaboradores [56], tem sido aplicado ao desenvolvimento de uma variedade de ligas, como por exemplo: superligas a base de Ni e ligas de Nb, Mo e Ti [57]. O 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.

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 B.1. Neste cluster o átomo do elemento de liga é localizado no sitio central e, rodeado pelos primeiros e segundos átomo 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, são: o parâmetro de ordem da ligação ( $B_0$ ) e o nível de energia do orbital  $d$  ( $M_d$ ) [55, 58].

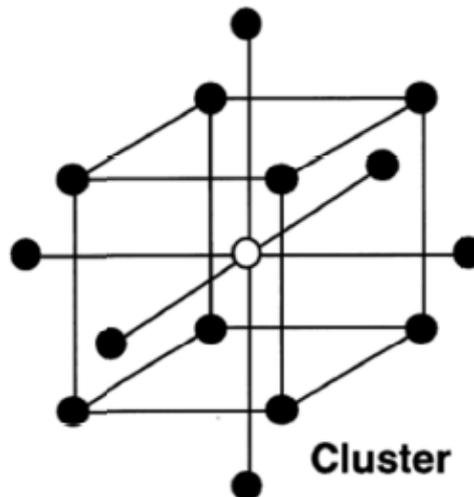


Figura B.1 – Desenho do cluster utilizado nos cálculos para a determinação dos parâmetros ( $B_0$ ) e ( $M_d$ ) [58].

A ordem de ligação ( $B_0$ ) está relacionada com a população do orbital, que é definida

como o número de elétrons que ocupam um dado orbital atômico. Sendo  $(B_0)$  uma medida da intensidade da ligação covalente a qual aumenta como o o incremento de  $(B_0)$ . 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 no *cluster* CCC no caso do titânio [55, 58]. Assim, 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 este estão mais distantes [55, 58].

Na tabela B.1 são apresentados os valores de  $(B_0)$  e  $(M_d)$  determinados por este método para elementos de liga onde o titânio é o elemento base da matriz.

Tabela B.1 – Lista dos valores de  $(B_0)$  e  $(M_d)$  para diferentes elementos da liga Ti- $\beta$  [59].

	<b>Ti</b>	<b>Al</b>	<b>V</b>	<b>Nb</b>	<b>Ta</b>	<b>Zr</b>	<b>Mo</b>	<b>Fe</b>
$B_o$	2,790	2,426	2,805	3,099	3,144	3,086	3,063	2,651
$M_d$	2447	2,200	1,872	2,424	2,531	2,934	1,961	0,969

Para uma liga, são usados os valores médios de  $(B_0)$  e  $(M_d)$ , os quais são obtidos através da média composicional como mostrado nas seguintes relações[59]:

$$\bar{B}_0 = \sum_i x_i (B_0)_i \quad (\text{B.1})$$

$$\bar{M}_d = \sum_i x_i (M_d)_i \quad (\text{B.2})$$

$x_i$  é a porcentagem atômica de cada elemento  $i$  na liga e  $(B_0)_i$  e  $(M_d)_i$  são os correspondentes valores para o elemento  $i$  listados na tabela, sendo que a somatória é estendida a todos os elemento de liga.

O primeiro desenho do mapa de estabilidade  $\bar{B}_0 - \bar{M}_d$  para ligas de titânio foi proposto por Morinaga e colaboradores [58], mas apresentava só valores de  $\bar{B}_0$  menores de 2,84. Mais recentemente, Abdel-hady e colaboradores [59] apresentaram uma versão estendida do mapa. Na figura B.2 é apresentado o diagrama  $\bar{B}_0 - \bar{M}_d$  estendido.

De forma geral, o mapa de estabilidade mostra as regiões onde as fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e o campo de duas fases  $\alpha + \beta$  estão presentes. Além disto, é claro que a estabilidade da fase  $\beta$  é maior quando  $\bar{B}_0$  adquire altos valores e  $\bar{M}_d$  exibe um valor reduzido. No diagrama são previstas também as regiões onde as estruturas martensíticas são formadas, indicando os contornos de inicio  $M_s$  e final  $M_f$  da transformação martensítica a temperatura ambiente.

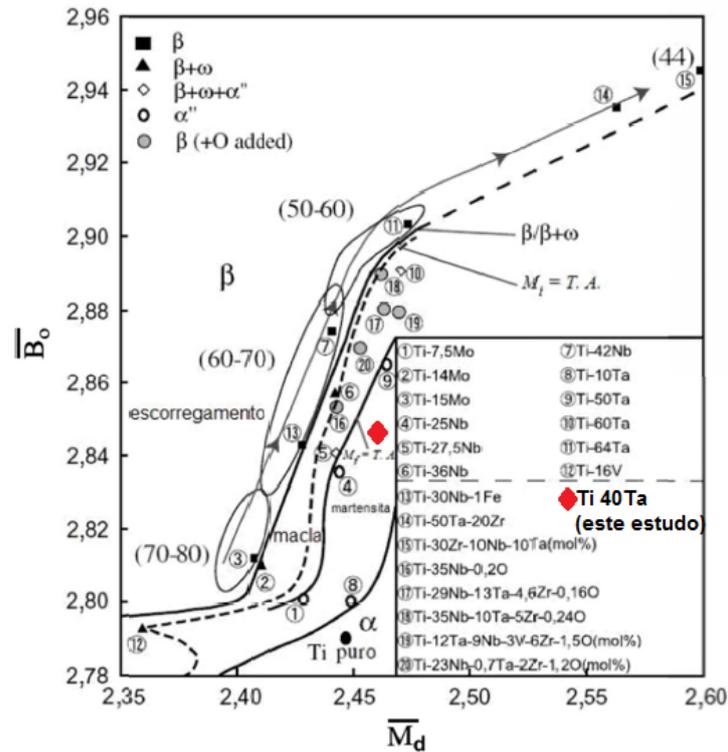


Figura B.2 – Diagrama  $\bar{B}_0 - \bar{M}_d$  estendido mostrando a localização de diferentes ligas de titânio [59].

Na figura B.2, a linha seguida de setas indica a direção de decréscimo do módulo de elasticidade, o qual é obtido para alto valores de  $\bar{B}_0$  e  $\bar{M}_d$  [59]. Assim, a partir do digrama é possível observar que as ligas binarias 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 ( $B_0$ ), sendo 3,099 para o Nb e 3,144 para o Ta.

# Referências

- 1 NIINOMI, M. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Elsevier, v. 1, n. 1, p. 30–42, 2008.
- 2 NIINOMI, M.; NAKAI, M.; HIEDA, J. Development of new metallic alloys for biomedical applications. *Acta biomaterialia*, Elsevier, v. 8, n. 11, p. 3888–3903, 2012.
- 3 GEETHA, M. et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—a review. *Progress in Materials Science*, Elsevier, v. 54, n. 3, p. 397–425, 2009.
- 4 NIINOMI, M. Recent metallic materials for biomedical applications. *Metallurgical and materials transactions A*, Springer, v. 33, n. 3, p. 477–486, 2002.
- 5 MCLACHLAN, D. C.; LUKIW, W.; KRUCK, T. Aluminum, altered transcription, and the pathogenesis of alzheimer’s disease. *Environmental geochemistry and health*, Springer, v. 12, n. 1-2, p. 103–114, 1990.
- 6 ABDEL-HADY GEPREEL, M.; NIINOMI, M. Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, Elsevier, v. 20, p. 407–415, 2013.
- 7 NIINOMI, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 243, n. 1, p. 231–236, 1998.
- 8 WANG, K. The use of titanium for medical applications in the USA. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 213, n. 1, p. 134–137, 1996.
- 9 LONG, M.; RACK, H. Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective. *Biomaterials*, Elsevier, v. 19, n. 18, p. 1621–1639, 1998.
- 10 LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. *Titanium*. [S.l.]: Springer, 2003.
- 11 RACK, H.; QAZI, J. Titanium alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 26, n. 8, p. 1269–1277, 2006.
- 12 ZHOU, Y.-L.; NIINOMI, M. Ti–25Ta alloy with the best mechanical compatibility in Ti–Ta alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 29, n. 3, p. 1061–1065, 2009.
- 13 WU, C. et al. Effects of Ta content on the phase stability and elastic properties of  $\beta$  Ti–Ta alloys from first-principles calculations. *Solid State Sciences*, Elsevier, v. 12, n. 12, p. 2120–2124, 2010.
- 14 MASSALSKI, T.; OKAMOTO, H.; INTERNATIONAL, A. *Binary Alloy Phase Diagrams*. [S.l.]: Asm International, 1990.
- 15 LIDE, D. R. *CRC handbook of chemistry and physics*. [S.l.]: CRC press, 2004.

- 16 ZHOU, Y. L.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T. Effects of Ta content on young's modulus and tensile properties of binary Ti-Ta alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 371, n. 1, p. 283–290, 2004.
- 17 MURRAY, J. The Ta-Ti (tantalum titanium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, Springer Verlag, v. 2, n. 1, p. 62–66, 1981.
- 18 NOWICK, A. S. *Anelastic relaxation in crystalline solids*. [S.l.]: New York: Academic Press, 1972.
- 19 SCHALLER, R.; FANTOZZI, G.; GREMAUD, G. *Mechanical spectroscopy Q-1 2001 with applications to materials science*. [S.l.]: Trans Tech Publications, 2001.
- 20 PUŠKÁR, A. *Internal friction of materials*. [S.l.]: Cambridge Int Science Publishing, 2001.
- 21 TEIXEIRA, M. et al. Combinatorial laser-assisted development of novel Ti-Ta alloys for biomedical applications. *ICALEO 2013-32ND International Congress On Applications Of Laser And Electro-Optics, USA*.
- 22 GOLKOVSKI, M. et al. Atmospheric electron-beam surface alloying of titanium with tantalum. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 578, p. 310–317, 2013.
- 23 SKOOG, D. et al. *Principios de análisis instrumental*. [S.l.]: McGraw-Hill, 2001.
- 24 CULLIT, B. D. *Elements of X-ray diffraction*. New York: Addison-Wesley Series in Metallurgy and Materials, 1967.
- 25 PINHEIRO, J.; MASCARENHAS, Y. Dois programas computacionais úteis em difratometria de raios-x por amostras policristalinas. *Anais de 37ª Reunião Anual da SBPC*, Belo Horizonte - MG, p. 294–294, 1985.
- 26 JOY, D. C. *Scanning Electron Microscopy. In: Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*. New York: Wiley VCH Verlag GmbH Co. KGaA, 1992.
- 27 GRIEKEN, R. V.; MARKOWICZ, A. *Handbook of X-Ray Spectrometry, Second Edition*. [S.l.]: Taylor & Francis, 2001. (Practical Spectroscopy).
- 28 MCKEE, I.; WALLWORK, G. The oxidation of tantalum and niobium in the temperature range 400°–600°C. *Journal of the Less Common Metals*, Elsevier, v. 30, n. 2, p. 249–258, 1973.
- 29 KOFSTAD, P.; KRUDTAA, O. High temperature metallographic microscope studies of the initial oxidation of tantalum. *Journal of the Less Common Metals*, Elsevier, v. 5, n. 6, p. 477–492, 1963.
- 30 HÖRZ, G. Precipitation processes in supersaturated tantalum-oxygen solid solutions hardness changes-precipitates. *Acta Metallurgica*, Elsevier, v. 27, n. 12, p. 1893–1906, 1979.
- 31 NORMAN, N.; KOFSTAD, P.; KRUDTAA, O. Metallic oxide phases of niobium and tantalum II. metallographic studies. *Journal of the Less Common Metals*, Elsevier, v. 4, n. 2, p. 124–137, 1962.

- 32 PAWEL, R.; CATHCART, J.; CAMPBELL, J. Oxide platelet formation in tantalum single crystals. *Acta Metallurgica*, Elsevier, v. 10, n. 2, p. 149–160, 1962.
- 33 LI, W. et al. A model of temperature-dependent young's modulus for ultrahigh temperature ceramics. *Physics Research International*, Hindawi Publishing Corporation, v. 2011, 2011.
- 34 WELSCH, G.; BOYER, R.; COLLINGS, E. *Materials properties handbook: titanium alloys*. [S.l.]: ASM international, 1993.
- 35 PRATT, J.; BRATINA, W.; CHALMERS, B. Internal friction in titanium and titanium-oxygen alloys. *Acta Metallurgica*, Elsevier, v. 2, n. 2, p. 203–208, 1954.
- 36 WELLER, M. The snoek relaxation in bcc metals—from steel wire to meteorites. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 442, n. 1, p. 21–30, 2006.
- 37 SZKOPIAK, Z. Anelastic effects due to point defects in solids. *Le Journal de Physique Colloques*, EDP Sciences, v. 32, n. C2, p. C2–1, 1971.
- 38 WELLER, M. et al. Accurate determination of activation enthalpies associated with the stress-induced migration of oxygen or nitrogen in tantalum and niobium. *Acta Metallurgica*, Elsevier, v. 29, n. 6, p. 1047–1054, 1981.
- 39 FLORÊNCIO, O. et al. Mechanical damping of the snoek peak in tantalum–oxygen system. *Defect and Diffusion Forum*, Trans Tech Publ, v. 273, p. 239–244, 2008.
- 40 MORITA, A. et al. Alloying titanium and tantalum by cold crucible levitation melting (cclm) furnace. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 280, n. 1, p. 208–213, 2000.
- 41 MA, Y. Q. et al. Microstructure and shape memory properties of biomedical Ti–(40–65) Ta (wt.%) alloys. *Materials Science Forum*, Trans Tech Publ, v. 610, p. 1382–1386, 2009.
- 42 KIM, J. et al. Shape memory characteristics of Ti–22Nb–(2–8) Zr (at.%) biomedical alloys. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 403, n. 1, p. 334–339, 2005.
- 43 LI, Q. et al. Effect of zr on super-elasticity and mechanical properties of Ti–24at% Nb–(0, 2, 4) at% Zr alloy subjected to aging treatment. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 536, p. 197–206, 2012.
- 44 KIM, J. I. et al. Shape memory behavior of Ti–22Nb–(0.5–2.0) o (at.%) biomedical alloys. *Mater. Trans*, v. 46, n. 4, p. 852–857, 2005.
- 45 MILLER, O. *Alloy Digest Data on World Wide Metals and Alloys*. [S.l.]: Engineering Alloys Digest, 1974.
- 46 COTTON, J. et al. Microstructure and mechanical properties of Ti–40 wt pct Ta (Ti–15 at. pct Ta). *Metallurgical and Materials Transactions A*, Springer-Verlag, v. 25, n. 3, p. 461–472, 1994.
- 47 ARABAJIAN, N. et al. Effect of hydrogen on internal friction and elastic modulus in titanium alloys. *Acta Materialia*, Elsevier, v. 57, n. 3, p. 715–721, 2009.

- 48 GRANDINI, C. R.; FLORÊNCIO, O. et al. Anelastic relaxation measurements in Nb-46wt% Ti alloys with interstitial solutes in solid solution. *Solid State Phenomena*, Trans Tech Publ, v. 184, p. 92–97, 2012.
- 49 ALMEIDA, L.; GRANDINI, C.; CARAM, R. Anelastic spectroscopy in a Ti alloy used as biomaterial. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 521, p. 59–62, 2009.
- 50 HO, W.; JU, C.; LIN, J. C. Structure and properties of cast binary Ti–Mo alloys. *Biomaterials*, Elsevier, v. 20, n. 22, p. 2115–2122, 1999.
- 51 ZHOU, Y. L.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T. Decomposition of martensite  $\alpha$  during aging treatments and resulting mechanical properties of Ti-Ta alloys. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 384, n. 1, p. 92–101, 2004.
- 52 DOBROMYSLOV, A. et al. Phase and structural transformations in Ti–Ta alloys. *The Physics of Metals and Metallography*, Springer, v. 107, n. 5, p. 502–510, 2009.
- 53 TRILLO, E. et al. Evaluation of mechanical and corrosion biocompatibility of TiTa alloys. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Springer, v. 12, n. 4, p. 283–292, 2001.
- 54 BLANTER, M. S. et al. *Internal friction in metallic materials: a handbook*. [S.l.]: Springer, 2007.
- 55 MORINAGA, M.; YUKAWA, H. Alloy design with the aid of molecular orbital method. *Bulletin of Materials Science*, Springer India, v. 20, n. 6, p. 805–815, 1997.
- 56 MORINAGA, M.; MURATA, Y.; YUKAWA, H. Molecular orbital approach to alloy design. Springer US, p. 255–306, 2007.
- 57 MORINAGA, M.; KATO, Y.; YASHIRO, T. Titanium '92, science and technology. v. 1, p. 217, 1993.
- 58 MORINAGA, M.; MURATA, Y.; YUKAWA, H. Alloy design based on the DV-X $\alpha$  cluster method. Springer Berlin Heidelberg, v. 84, p. 23–48, 2006.
- 59 ABDEL-HADY, M.; HINOSHITA, K.; MORINAGA, M. General approach to phase stability and elastic properties of  $\beta$ -type Ti-alloys using electronic parameters. *Scripta Materialia*, Pergamon, v. 55, n. 5, p. 477–480, 2006.