UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS (P²CEM)

RELAÇÃO ENTRE DEFORMAÇÃO A FRIO, MICROESTRUTURA E COMPORTAMENTO MECÂNICO DA LIGA Ti35Nb2,5Sn

SILVANDO VIEIRA DOS SANTOS

SÃO CRISTÓVÃO – SE FEVEREIRO DE 2019

"Relação entre deformação a frio, microestrutura e comportamento mecânico da liga Ti35Nb2,5Sn".

Silvando Vieira dos Santos

Tese submetida ao corpo docente do PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de DOUTOR em CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Dr. Sandro Griza

rof. Dr. Dárcio Hersch Gomes de Souza Sá

Profa. Dra. Eliana Midori Sussuchi

Profª. Drª. Sandra Andreia Stwart de Araújo

Prof. Dr. Wilton Walter Batista

SÃO CRISTÓVÃO, SE - BRASIL. Fevereiro/2019

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Santos, Silvando Vieira dos

S237r Relação entre deformação a frio, microestrutura e comportamento mecânico da liga Ti35Nb2.5Sn / Silvando Vieira dos Santos ; orientador Sandro Griza. - São Cristóvão, 2019. 125 f.: il.

Tese (doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Sergipe, 2019.

1. Ciência dos materiais. 2. Ligas de titânio. 3. Laminação (metalurgia). 4. Metais - Tratamento térmico. 5. Metais - propriedades mecânicas I. Griza, Sandro orient. II. Título.

CDU 66.017

"A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original." (Albert Einstein)

DEDICATÓRIA

A todo(a)s que torceram por mim durante esta jornada. Em especial, ao meu Senhor, a minha família e ao meu orientador Sandro Griza. Dedico ainda aos meus discentes, aos amigos que sempre estiveram a postos para ajudar com os diversos favores e também aos que aluguei os ouvidos algumas vezes.

AGRADECIMENTOS

No litoral, no sertão ou no agreste (...) em quaisquer dos lugares por onde andei, muitos me estenderam mãos, me disseram palavras de apoio, conforto e incentivo, sempre me ajudando a manter o ânimo necessário para realização de tantos deslocamentos! Sim, literalmente foram muitos quilômetros percorridos, além de todo empenho necessário ao desenvolvimento da Tese. E em meio a essa longa estrada e ao período correspondente a cinco anos, tive a oportunidade de conviver e aprender muitas coisas com gente que levarei por toda a vida. Por isso, deixo aqui registrado meus agradecimentos.

Quero agradecer ao meu orientador, Sandro Griza, por confiar em mim e sempre acreditar que podemos ir além. Sandro sempre foi um grande incentivador desde o início de minha vida acadêmica. São quase 10 anos de orientação desde a primeira iniciação científica. Obrigado por toda paciência, por toda compreensão, pela relação harmoniosa, amizade e parceira ao longo desses anos, e especialmente quero agradecer mais uma vez por sempre estar a postos a nos recristalizar após sermos encruados pelos processos de deformação severa impostos pela vida. A idealização deste estudo de doutorado não ocorreria sem teu apoio, encorajamento e participação. Muito obrigado por todos os ensinamentos e conselhos. Tenha a certeza companheiro, que és muito mais que um orientador para teus orientandos!

Aos membros da banca examinadora, Professores Dárcio e Wilton e as Professoras Sandra e Midori, obrigado pelas considerações e sugestões feitas para melhoria deste trabalho. Fico grato por todas as discussões e reflexões que foram realizadas.

Aos professores e a equipe técnica/administrativa do P²CEM. Em especial aos Professores Wilton, Ueki e Tentardini, a Professora Ledjane e a Shirlei.

Ao Condomínio de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM) do Departamento de Química/UFS, no qual tivemos acesso à tecnica de Análise Elementar por intermédio da Profa. Dra. Eliana Midori. Agradeço a disposição e efetiva ajuda.

À CBMM pela doação do nióbio metálico. Aos Professores Juan Garcia de Blas e Luis Carlos Pereira e a COPPE/UFRJ pelo auxilio e realização da deformação a frio por meio do processo de laminação das ligas e ao IFBA Campus Irecê pela disponibilização da estrutura necessária para usinagem dos corpos de prova. Obrigado aos amigos que sempre estiveram dispostos a dar uma (ou duas) mão(s) na execução de etapas desse trabalho, em especial, Lucas, Ihana, Breno e Jader... Lucas, Ihana e Jader, nunca esquecerei a "linha de produção de metalografias"! Breno foi o cara que adotou as "órfãs MTS's" e hoje cuida delas melhor que eu.

Ao pessoal do LAMP/CDTec, Raphael, Matheus Mariano, Rebeca, Luís, Matheus Duarte, Matheus Porto, Príscylla, Renan e (...) estou com uma forte sensação de que posso estar esquecendo de alguém! Desculpas! Além dessa galera ainda tem a velha guarda do grupo de pesquisa que quero agradecer... André, Arthur, Igor Macedo, Igor Cunha, João Carlos, Ikaro, Thiago Emanuel (...) e talvez eu esteja novamente esquecendo alguém que não deveria...

Agradeço também aos amigos edificados ainda durante a graduação Denison, Willem e Celestino. Também aos irmãos de república Edson e Jackson. Como se diz em terras baianas, essa galera é maaasssaaa!

Dois amigos de grande importância e que tenho grande apreço pelos conselhos de sempre são o Iury Tonhão e o cara de nome Antônio que todos chamamos de Tony. Vocês são luzes no fim do túnel. Vento nas velas de um barco que se encontra a deriva. Sei que sabem do que estou falando. Obrigado por me ouvirem sempre e também pelos conselhos.

Aos amigos e amigas do P²CEM, Helton, Thiaguinho, Quesia, Patrícia, Gustavo e em especial ao Tiago Nunes pelas conversas, compartilhamento de ideias e pelas discussões que me forneceram visões apresentadas em outro ângulo.

Aos amigos do IFBA Campus Irecê que sempre me ajudaram com permutas de aulas a fim de viabilizar o percurso Irecê – São Cristóvão e assim permitir o desenvolvimento dessa Tese de Doutorado. Destaco aqui a participação de Aline, Jana, Ualace, Luzia, Raquel, Aécio, Airan, Rafa Vasconcelos e Luciano Teixeira, colegas de trabalho e grandes amigos. Agradeço aos diretores, ao longo do período em que estive cursando o doutorado, Leandro, Robério, Ancelmo e Ana Carolina que sempre tiveram bom senso em relação aos afastamentos necessários para realização de atividades na UFS. E, agradeço também aos amigos Flanelson, Regiane, Gislane, Valéria, Ubaldo e o mineirim-baiano Carlos Joulbert.

Fora do IFBA, porém interligados por ele, é preciso deixar meus agradecimentos também aos grandes companheiros Rebeca e Gilmaci. Parte de minha estrada foi vista e acompanhada por vocês. Obrigado pelo grande incentivo nessa reta final vindo por meio de frases como: "Você sabe que é capaz!", "Você já atravessou tantos desertos!" ou simplesmente, "Senta a bunda na cadeira e escreve!". Adoro vocês.

Ainda pela região de Irecê, não posso esquecer-me de agradecer a Reginey. Este é um irmão conquistado em terras baianas! Um cara sensacional. Obrigado por todo apoio e cumplicidade. Por compreender quando eu vacilava na realização das tarefas de casa, por preparar o rango quando eu estava escrevendo os cansativos relatórios de Pesquisas II a VII. Por ouvir minhas histórias e desabafos. Enfim, por ter me aturado durante tanto tempo. Você foi minha família durante minha estada em Irecê. E sempre vai ser um irmão que está morando longe, agora que já não moramos na mesma cidade.

A todo(a)s meus discentes que foram compreensíveis às frequentes permutas de aulas e, algumas vezes, demora na correção de atividades e provas.

Tem uma galerinha em Salvador que sempre esteve me apoiando e torcendo muito por todas as minhas conquistas e isso não foi diferente em relação ao doutoramento. Obrigado Tia Cristina, Tio Vilmar e prima Ju. Vocês são maravilhosos!

Há também uma pessoa que mesmo distante fisicamente se fez presente mais que muitos dos citados anteriormente. Essa 'criatura' que admiro muito pela força, determinação e coragem, me acompanha desde que possuo meu primeiro celular e se manteve sempre querendo arrancar minha orelha, mas acho que a venci pelo cansaço... kkkk... Senti falta de suas broncas nesta reta final, viu Dra. Karine Moura, apesar de demonstrar o contrário, eu gostava e sei que elas sempre me ajudaram de alguma forma. Obrigado! Você também é uma das pessoas apoiadoras desta grande conquista. Muito obrigado por estar me acompanhando até hoje, mesmo eu sendo "o chato" de sempre.

Aos meus irmãos Silvanildo e Silvanilto, e as minhas irmãs Silvanilda e Silvanda. Obrigado pelo apoio de vocês e por compreenderem minhas ausências nos passeios familiares e outras atividades. Não pensem que esqueci Silvaneide, é que ela e Samire merecem um agradecimento especial, pois me aturaram bastante durante as constantes idas à UFS. Obrigado ainda pelo carinho de todos e o aconchego do lar. Amo todos vocês! Aos meus sobrinhos João Matias, Gabi e o mais novinho Luís Miguel, galerinha que amo muito! Opa, Dona Cegonha avisa que tem mais alguém a caminho.

Ao meu pai, Silvio por me apoiar sempre em todas as minhas decisões. E por fim, quero agradecer ao meu porto seguro, minha Mãe e amiga Silvia. Exemplo de força e determinação. Ela que sempre mandou na zorra toda! Obrigado pelo amor, carinho e confiança depositados em mim.

Resumo da Tese apresentada ao P²CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais. RELAÇÃO ENTRE DEFORMAÇÃO À FRIO, MICROESTRUTURA E COMPORTAMENTO MECÂNICO DA LIGA Ti35Nb2,5Sn

Silvando Vieira dos Santos Fevereiro / 2019

Orientador: Sandro Griza

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Este estudo busca avaliar a correlação entre deformação à frio, tratamento térmico, microestrutura e propriedades mecânicas da liga Ti35Nb2,5Sn, cuja aplicação é de interesse da indústria para a produção de diversos componentes. A liga Ti35Nb2,5Sn foi produzida por fusão a arco voltaico, laminada a frio com reduções de 70 %, 80 % e 90 % e passou por tratamentos térmicos de solubilização à temperatura de 900 °C por 15 min e/ou envelhecimento à temperatura de 350 °C por tempos de (2, 6, 24, 44, 72 e 96)h. Realizou-se caracterização microestrutural por microscopia ótica e difração de raios X. A avaliação das propriedades mecânicas foi realizada por meio de testes de dureza Vickers, ensaio de tração, ensaio de flexão e fadiga. A caracterização microestrutural da liga Ti35Nb2,5Sn, confirmou a presença das fases β , α '' e ω . A partir dos diferentes níveis de redução na laminação a frio foi demonstrado que os valores de dureza Vickers não obtiveram diferenças. Já por meio dos ensaios de tração e flexão foi verificado que quanto maior o nível de deformação, maior é a resistência do material. Os efeitos do tratamento de envelhecimento por 24h após laminação a frio promoveu ganho de dureza, resistência e perda de ductilidade. Para os testes de fadiga foi verificado que o envelhecimento promoveu aumento de 41,7 % e 58,3 % nos limites de resistência à fadiga para os níveis de redução na laminação a frio de 70 % e 90 %, respectivamente.

Palavras chave: Ti35Nb2,5Sn; laminação a frio; ligas de titânio beta; tratamento térmico; propriedades mecânicas.

Abstract of Thesis presented to P²CEM/UFS as a partial fulfillment of the requirements for the degree of master's in Materials Science and Engineering

RELATIONSHIP BETWEEN COLD DEFORMATION, MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL BEHAVIOR OF THE Ti35Nb2,5Sn ALLOY

Silvando Vieira dos Santos Fevereiro / 2019

Advisoris: Sandro Griza

Department: Materials Science and Engineering

This study aims to evaluate the correlation between cold deformation, heat treatment, microstructure and mechanical properties of the Ti35Nb2.5Sn alloy, the application of which is of interest to the industry for the manufacturing of various components. The Ti35Nb2.5Sn alloy was produced by arc fusion, cold rolled with reductions of 70%, 80% and 90% and underwent heat treatments of solubilization at a temperature of 900 ° C for 15 min and / or aging at the temperature of 350 ° C for times of (2, 6, 24, 44, 72 and 96) h. Microstructural characterization was achieved by optical microscopy and X-ray diffraction. Mechanical properties evaluation was performed using Vickers hardness tests, tensile tests, flexural fatigue tests and fatigue tests. The microstructural characterization of the Ti35Nb2,5Sn alloy confirmed the presence of the β , α " and ω phases. From the different levels of reduction in the cold rolling it was shown that Vickers hardness values did not obtain differences. Through the tensile and flexion tests, it was verified that the higher the level of deformation, the greater the resistance of the material. The effects of the aging treatment for 24 h after cold rolling promoted increase of hardness, strength and loss of ductility. For the fatigue tests, it was verified that the aging promoted a 41.7% and 58.3% increase in the fatigue strength limits for the cold rolling reduction levels of 70% and 90%, respectively.

Key-words: Ti35Nb2,5Sn; cold rolling; beta titanium alloys; heat treatment; mechanical properties.

SUMÁRIO

SUMÁRIOix					
LISTA DE FIGURASxi					
LISTA DE TABELASxvi					
1		INTRODUÇÃO	1		
2		REVISÃO DA LITERATURA	3		
	2.1.	O elemento Titânio	4		
	2.2.	Fases no titânio e suas ligas	8		
	2.3.	O elemento Nióbio	8		
	2.4.	O elemento Estanho	10		
	2.5.	Manipulação de propriedades em ligas metálicas	.11		
	2.6.	Panorama geral sobre ligas de titânio	.16		
3		OBJETIVOS	26		
	3.1.	Geral	.26		
	3.2.	Específicos	26		
4		MATERIAIS E MÉTODOS	27		
	4.1	Obtenção da liga	.27		
	4.2	Etapas de realização do estudo			
	4.3	Microscopia ótica	.34		
	4.4	Difração de raios X	35		
	4.5	Ensaio de dureza Vickers	.35		
	4.6	Análise elementar	.36		
	4.7	Ensaio de tração	36		
	4.8	Determinação de módulo de elasticidade (E)	.37		
	4.9	Ensaio de dobramento e de flexão	38		
	4.10)Ensaio de Fadiga	39		
	4.11	Análise de superfície de fratura por microscopia eletrônica	de		
		varredura	.40		
5		RESULTADOS E DISCUSSÕES	41		
	5.1	Preparação da liga Ti35Nb2,5Sn	.41		
	5.2	Deformação por compressão, solubilização e têmpera	.42		
	5.3	Propriedades mecânicas: ensaio de dureza Vickers	.49		

5.4	Laminação a frio, microestrutura e resistência à dureza en	n função do
	emprego de tratamentos térmicos de solubilização e envelheci	imento52
5.5	5 Análise química	78
5.6	5 Ensaio de Tração	79
5.7	⁷ Módulo de elasticidade	
5.8	B Ensaio de dobramento e flexão	85
5.9	Ensaio de fadiga	87
5.1	0 Análise de superfícies de fratura	91
6	CONCLUSÕES	96
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	
8	REFERÊNCIAS	99
Anex	os	105

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Diagrama de fase binário dos elementos Ti-xSn. Fonte: (HSU, WU,
HONG E HO, 2009 apud YE et al, 2017), adaptado11
Figura 4.1 - Fluxograma apresentando de forma resumida as etapas desenvolvidas ao
longo do trabalho
Figura 4.2 - Modelo de corpo de prova utilizado para realização de deformação a frio
por meio de compressão
Figura 4.3 - Desenho esquemático contendo as dimensões em milímetros do corpo de
prova usado no ensaio de tração e para medir o módulo de elasticidade
Figura 4.4 - (a) Corpo de prova com o strain gauge colado na direção de aplicação do
carregamento para realização de medição do módulo de elasticidade. (b) Corpo de prova
preso à garra da máquina de ensaio universal com o strain gauge colado na direção de
aplicação do carregamento
Figura 4.5 - (a) Dispositivo de flexão três pontos. (b) Máquina servo-hidráulica MTS
Bionix modelo 3070.02
Figura 5.1 - Lingote de 140 g da liga Ti35Nb2,5Sn produzido por fusão à arco
voltaico41
Figura 5.2 - Liga Ti35Nb2,5Sn após processo de laminação a frio (A) = 70 %, (B) = 80
% e (C) = 90 %
Figura 5.3 - Microestrutura e difratograma de raios X da liga Ti35Nb2,5Sn nas
condições deformada por compressão ao nível de 40%, antes (D40) e após aplicação de

condições deformada por compressão ao nível de 40%, antes (D40) e após aplicação de tratamento de solubilização a 900 °C por 15 min, seguida de têmpera em água (DT40)......44

Figura 5.4 - Microestrutura e difratograma de raios X da liga Ti35Nb2,5Sn nas condições deformada por compressão ao nível de 70%, antes (D70) e após aplicação de

Figura 5.7 - Variação de dureza Vickers em função do nível de deformação a frio e da aplicação de tratamento térmico de solubilização a 900 °C por 15min, seguido de têmpera em água. As barras de erro se referem ao intervalo de confiança de 0,9550

Figura 5.33 - Fractografias, em baixo aumento, de amostras da liga Ti35Nb2,5Sn após ensaio de tração. Condições antes (AT e CL) e após (ATE e CLE) o envelhecimento..92

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.3 - Resultados do módulo de elasticidade (E) para a liga Ti35Nb2,5Sn laminada a frio e após tratamento térmico de envelhecimento a 350 °C por 24 h.83

1 INTRODUÇÃO

No campo industrial há uma série de requisitos que devem ser atendidos por diferentes ligas metálicas e, consequentemente, se faz a seleção de qual material será usado para atender a tais necessidades com base nas propriedades apresentadas por determinado material. Ao longo dos anos as ligas de titânio tem ganhado destaque nos mais diversos campos de aplicação por possuírem uma ampla gama de propriedades e por atenderem a requisitos específicos. Dependendo dos elementos de liga adicionados ao titânio e dos tratamentos térmicos e/ou mecânicos empregados em seu histórico de processamento, as ligas de titânio fornecerão um conjunto de propriedades que poderão ser utilizados em diversas áreas, tais como a indústria automobilística, naval, aeroespacial, de biomateriais, petroquímica, dentre outras. O que determinará se uma liga será utilizada em um específico campo de aplicação é a compatibilidade entre o conjunto de propriedades apresentado pela liga e os requisitos necessários à aplicação em questão.

É importante saber que existem diferentes maneiras de manipular e controlar as propriedades de uma liga metálica. Dentre as principais estão a aplicação de deformação e a realização de tratamentos térmicos. Através desses métodos é possível modificar as fases presentes em uma liga e condicionar a microestrutura do material para alcançar o conjunto de propriedades desejado. Ressalta-se que há limitações e que também existem outros parâmetros que interferem nas propriedades finais de uma liga, por exemplo, a composição química. Assim, visando entender os mecanismos de mudanças de fases e como estas interferem nas propriedades de uma liga metálica é necessário caracterizar a microestrutura e realizar ensaios para determinação das propriedades mecânicas.

Ligas de titânio β têm sido amplamente estudadas em razão da sua capacidade de deformação e da possibilidade de manipulação de propriedades por meio da aplicação de tratamentos térmicos e/ou mecânicos. O sistema Ti-Nb-Sn compõe um conjunto de ligas tipo β que tem se destacado no campo da pesquisa científica (MATSUOTO, WATANABE e HANADA, 2007; HANADA et al, 2014; GRIZA et al, 2014; AZEVEDO et al, 2015; AZEVEDO et al 2017), especialmente na área dos biomateriais metálicos. A adição de nióbio ao titânio em quantidade suficiente permite manter a fase β à temperatura ambiente enquanto que o elemento estanho é adicionado para atuar retardando e inibindo a formação de fases metaestáveis durante o resfriamento brusco da liga, a partir de uma temperatura na qual ela encontra-se solubilizada. A formação descontrolada da fase ω metaestável, por exemplo,

normalmente traz prejuízos ao conjunto de propriedades mecânicas das ligas β , pois quando a fase ω se apresenta em excesso gera-se o efeito de fragilização da liga.

Nas ligas do sistema Ti-Nb-Sn a aplicação de trabalho mecânico associado a tratamentos térmicos exercem grande influência na determinação das fases e, consequentemente nas propriedades apresentadas pela liga. Além dos efeitos resultantes desses processos, o elemento estanho age como autor importante para o controle e a forma como as fases metaestáveis podem se formar.

O presente estudo aborda uma investigação das relações entre deformação e as características microestruturais e de propriedades mecânicas da liga Ti35Nb2,5Sn produzida por fusão ao arco voltaico, após passar por diferentes rotas de tratamento térmico e conformação mecânica. O estudo de como ocorrem transformações das fases que compõem a microestrutura da liga é essencial para compreensão dos fenômenos que envolvem as mudanças de propriedades e seu conhecimento passa a ser estratégico para a produção na indústria metalúrgica. Neste contexto, esse trabalho irá apresentar a evolução microestrutural da liga Ti35Nb2,5Sn após etapas de deformação por compressão ou por laminação a frio, solubilização, têmpera e envelhecimento, em diferentes rotas de aplicação destes processos, com a finalidade de avaliar a correlação entre deformação a frio, tratamento térmico, microestrutura e propriedades mecânicas da liga Ti35Nb2,5Sn.

2 REVISÃO DA LITERATURA

As ligas metálicas são materiais de engenharia utilizados pela indústria metalmecânica para produção de diversos componentes e estruturas que são aplicados em múltiplos setores. Do ponto de vista metalúrgico, uma liga metálica é definida como um material formado por uma mistura de dois ou mais elementos químicos sendo que pelo menos um deles, o principal, é definido como metal de acordo com a classificação da Tabela Periódica dos Elementos. O tipo de ligação química predominante é a ligação metálica que possui a característica de formar uma nuvem eletrônica e esse tipo de ligação é responsável pelas propriedades dessa classe de materiais.

Existem vários tipos de elementos químicos, na metalurgia denominados elementos de liga, capazes de formar diferentes ligas metálicas com características e propriedades específicas. Essas ligas são indicadas às diversas aplicações e, normalmente, se faz necessário conhecer os requisitos técnicos indispensáveis ao componente/estrutura bem como as propriedades que a liga apresenta para, assim, selecionar o material que será utilizado na fabricação do componente ou estrutura.

Dentro do contexto de propriedades dos materiais, os metais puros geralmente apresentam características particulares que limitam suas aplicações. Ao se formar uma liga metálica, a sinergia resultante da união de dois ou mais elementos químicos promove um compartilhamento de propriedades e ainda é possível ocorrer o surgimento de novos atributos e melhoria significativa de outros que já são inerentes aos elementos puros. Isso acontece como efeito da formação da solução sólida resultante da união de diferentes elementos químicos metálicos.

Buscando a melhoria de propriedades do titânio puro, elementos de liga vêm sendo adicionados a ele a fim de se obter novas ligas que se adequem as mais distintas aplicações. Sabe-se que a adição de elementos de liga altera o campo de estabilidade das fases $\alpha \in \beta$, intrínsecas ao titânio, pois modifica a β -tansus que é a temperatura a partir da qual ocorre a mudança da estrutura atômica hexagonal compacta (fase α) para estrutura atômica cúbica de corpo centrado (fase β) caracterizando o fenômeno de transformação alotrópica para do titânio puro à temperatura de 882 °C. Este fenômeno serve de base para o controle da microestrutura e consequentemente das propriedades apresentadas pelas ligas de titânio (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007; LEINENBACH e EIFLER, 2009), uma vez que mudanças na microestrutura resultam em diferentes propriedades.

A composição química de uma liga é um fator de grande importância para a definição de quais são as fases presentes por meio da análise de um diagrama de fases em equilíbrio.

Uma vez que a adição de elementos de liga interfere diretamente na estabilidade das fases, sendo um dos efeitos caracterizado pela alteração da temperatura de transformação alotrópica, ao analisarmos genericamente este fenômeno num diagrama de fases em equilíbrio, é possível afirmar que elementos de liga são responsáveis de ampliar, estabilizar ou formar novas fases que são resultantes das alterações na estrutura atômica promovidas pela adição do elemento que irá compor a liga.

Rotas de processamento que incluam elevadas temperaturas e amplos níveis de deformação também promovem efeito significativo na estabilização de fases presentes em ligas metálicas. Dessa forma, a manutenção de uma ou outra fase presente em uma liga à temperatura ambiente será dependente de quais são os elementos de liga adicionados, da quantidade destes e da rota de processamento térmico/mecânico utilizada na produção da liga. Neste sentido, pesquisas que investiguem as transformações de fases em função da composição e do histórico de processamento devem ser realizadas com a finalidade de que sejam conhecidos os principais parâmetros que controlam a presença de determinadas fases e, consequentemente, a resposta mecânica dos materiais.

Os itens 2.1 a 2.4 a seguir apresentam os principais atributos e características dos elementos metálicos que formam a liga objeto de avaliação do presente estudo.

2.1.O elemento Titânio

O titânio é um metal que apresenta um conjunto de qualidades muito interessantes, destacando-se a alta resistência à corrosão e sua resistência mecânica. Entre as propriedades físicas, o elevado ponto de fusão de 1678°C e a baixa massa específica de 4,54 g/cm³ são características importantes. Em relação às propriedades mecânicas a resistência à tração do titânio comercialmente puro é da ordem de 690 MPa e o módulo de elasticidade é de 103 GPa (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007).

Na condição em que o titânio recebe a denominação de comercialmente puro, ele apresenta à temperatura ambiente estrutura cristalina hexagonal compacta, representado como a fase α (alfa). Devido ao fato deste metal apresentar o fenômeno de alotropia, essa estrutura transforma-se em cúbica de corpo centrado, fase β (beta), a aproximadamente 882°C - transformação alotrópica (RAABE et al, 2007; SANDER e RAABE, 2008). Este fenômeno ocorre porque a variação de temperatura provoca alteração no parâmetro de rede na base da célula unitária hexagonal compacta aumentando a distância entre as posições atômicas e modificando a configuração da estrutura básica para cúbica de corpo centrado (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007). Muitos estudos que abordam a metalurgia física do titânio exploram

este fenômeno, pois ele permite a manipulação das fases presentes e consequentemente das propriedades mecânicas apresentadas por este material e suas ligas.

Ao longo dos anos, na busca pela melhoria e adequação de propriedades do titânio puro (módulo de elasticidade, resistência mecânica, resistência ao cisalhamento, resistência ao desgaste, resistência à fadiga, resistência à corrosão, entre outras), elementos de liga foram sendo adicionados ao titânio a fim de que fossem obtidas novas ligas que se adequassem a distintas aplicações, desde utilização do titânio e suas ligas como biometal ou em aplicações da indústria automotiva e aeronáutica. Obviamente, a adição de elementos de liga altera o campo de estabilidade das fases α e β , presente no diagrama de fases, pois modifica a temperatura de transformação alotrópica do titânio. Esta mudança é de grande importância, pois é a base para o controle da estrutura, da fração volumétrica das fases e consequentemente das propriedades das ligas de titânio (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007; LEINENBACH, EIFLER, 2009). Dessa forma, a manutenção de uma ou outra fase na temperatura ambiente é dependente de quais são os elementos de liga adicionados, da quantidade destes e da rota de processamento térmico utilizada na fabricação da liga.

2.2.Fases no titânio e suas ligas

A classificação das ligas de titânio realizada em função da microestrutura recebe a denominação correspondente a ligas de titânio a, as que contêm fração volumétrica máxima de 10 % da fase β , ligas $\alpha + \beta$ – as que contêm de 10 – 50% de fase β e ligas β – as que contêm acima de 50% de β e presença de pequena quantidade de outras fases metaestáveis (SHASHIKANT, PAWAR, TEWARI e SUHAS, 2014). As ligas α são caracterizadas por não permitir alterações significativas do comportamento mecânico a partir da aplicação de tratamentos térmicos. Nas ligas $\alpha + \beta$, a aplicação de tratamento térmico possibilita melhoria das propriedades mecânicas na temperatura ambiente. Já as ligas β caracterizam-se por apresentar a capacidade de ser endurecidas por precipitação de fases, fase α ou fases metaestáveis – α ' e α '' (mastensitas), que promovem um aumento expressivo de resistência mecânica e não comprometem significativamente a ductilidade da liga (SHASHIKANT, PAWAR, TEWARI e SUHAS, 2014). Outra fase metaestável que pode ser encontrada nas ligas de titânio β é a fase ω (ômega), esta é formada por meio do colapso de planos de átomos ou por nucleação e crescimento, como resultado da aplicação de tratamento térmico e/ou mecânico. A formação por meio do colapso de planos é geralmente resultado de altas taxas de resfriamento em quanto que na nucleação e crescimento a formação é ativada pela aplicação de tratamentos térmicos de envelhecimento. Em aplicações biomédicas, por exemplo, a fase ω é prejudicial, pois a presença dessa fase aumenta o módulo de elasticidade da liga. Outro fator a ser considerado é o aumento de dureza promovido por esta fase que pode gerar a fragilização da liga.

Em relação às características principais apresentadas por cada classe de ligas de titânio, elas são controladas pela fração volumétrica das fases que a compõe. Por exemplo, quando a liga apresenta predominantemente em sua microestrutura a fração volumétrica correspondente à fase α , as propriedades desta resultam em boa resistência a corrosão, boa resistência à fluência e também é possível indicar sua aplicação onde há solicitações criogênicas, pois a fase α não apresenta transição dúctil-frágil (BANERJEE e WILLIAMS, 2013).

A fase β numa liga é possível de ser obtida à elevada temperatura ou pela adição de elementos de liga que estabilizem esta fase a temperatura ambiente. Uma vez que a utilização das ligas de titânio ocorre predominantemente em temperaturas próximas à temperatura ambiente, para manutenção da fase β faz-se necessário a adição de elementos de liga. Entretanto, é importante saber que variações no teor de elementos de liga fazem com que os parâmetros de rede da fase β sofram alterações que podem resultar na formação de fases metaestáveis. Como exemplo de alterações, em ligas de Ti-Nb ocorre o aumento do parâmetro de rede com o incremento da concentração de soluto, enquanto que em outros sistemas binários pode ocorrer a redução do parâmetro de rede da fase β à medida que se adiciona o elemento de liga (KIM et al., 2006; HAO et al., 2006).

A grande vantagem das ligas de titânio em que há predominância da fase β é o fato de que esta fase possibilita de forma eficiente a realização de tratamentos térmicos para que se consiga alcançar o conjunto de propriedades almejado. Em termos de propriedades mecânicas da fase β , destacam-se a excelente conformabilidade, o baixo módulo de elasticidade e os comportamentos de superplasticidade e efeitos de memória de forma que estaria relacionado ao efeito de transformação da martensita induzida (ZHANG et al., 2013).

As fases $\alpha \in \beta$ são apresentadas como duas fases estáveis em condições de equilíbrio. No entanto, como já sinalizado, a manutenção da fase β à temperatura ambiente só é possível pela adição de elementos de liga que estabilizem esta fase. Para garantir a completa estabilização da fase β , é feita a adição de grande quantidade de elementos de liga e essa elevada quantidade de soluto promove alterações nos parâmetros de rede da fase β à temperatura ambiente, formando assim, ligas de titânio β metaestáveis como resultado da adição de elementos de liga.

Ligas do tipo β possui menor resistência mecânica ao serem comparadas às ligas bifásicas $\alpha + \beta$ tradicionais. No entanto, uma característica interessante apresentada pelas

ligas β é o fato de que quanto maior são os teores de elementos de liga estabilizadores da fase β ocorre o endurecimento por solução sólida e, além disso, a microestrutura pode ser modificada pela aplicação de tratamento térmico posterior. Além disso, embora as ligas β apresentem resistência mecânica inferior às ligas $\alpha + \beta$, elas são mais facilmente conformadas, o que é de grande importância para a indústria de conformação mecânica.

Outra questão importante é que a fase β à temperatura ambiente é metaestável e em condições de equilíbrio tende a se transformar gerando uma microestrutura composta por uma matriz β e por precipitados de fases α , α ', α '' e ω , após aplicação de tratamentos térmicos adequados – solubilização e envelhecimento – que podem resultar na melhoria das propriedades mecânicas atingindo valores de resistência comparável ou até mesmo superior aos apresentados pelas ligas $\alpha + \beta$ tradicionais.

Algumas das desvantagens de ligas β em comparação com as ligas $\alpha + \beta$ são apontadas como: a maior densidade, a menor resistência à fluência e a menor ductilidade em tração quando na condição envelhecida. Entretanto, apesar da ductilidade em tração ser menor, aponta-se que a tenacidade à fratura de ligas β envelhecidas é geralmente superior à de ligas $\alpha + \beta$ que apresentam tensão de escoamento comparável. No caso da liga Ti-10V-2Fe-3Al já foi constatado a resistência ao escoamento alcançando valor da ordem de 1170 MPa, com excelente tenacidade à fratura, da ordem de 138 MPa.m^{1/2}.

É possível destacar que as principais vantagens das ligas β estão na capacidade de endurecer pela ação de diferentes mecanismos, na excelente forjabilidade e boa conformabilidade a frio na condição solubilizada e na possibilidade de melhoria das propriedades mecânicas pela formação de solução sólida e precipitação de fases metaestáveis, cuja finalidade é alcançar um conjunto de propriedades mecânicas que atenda às exigências em temos de aplicações.

Em ligas de titânio β metaestáveis, a fase α pode ser formada por meio da realização de tratamento térmico de envelhecimento em longos tempos à temperaturas não muito elevadas ou ainda quando se realiza resfriamento lento a partir de temperaturas elevadas (OZAKI et al., 2004; MAITY et al, 2019). Outras fases se apresentam em condições ditas fora do equilíbrio denominadas de metaestáveis e podem ser formadas por dois mecanismos: um deles retrata a formação das martensitas $\alpha' e \alpha''$ que são resultantes do emprego de resfriamento brusco a partir de uma temperatura na qual exista apenas a fase β , e o outro é descrito por meio do movimento cooperativo de átomos quando se verifica pela ação do cisalhamento/colapso de planos atômicos ou separação de fases, possivelmente ativados pela rejeição de soluto, que resulta na fase ω . É indicado ainda que a fase ω pode ser formada pela ação de tratamentos térmicos que promovam a nucleação e crescimento desta fase.

A fase α ' é denominada martensita hexagonal e é formada a partir de uma estrutura supersaturada da fase α que apresenta alta densidade de discordâncias, falhas de empilhamento e maclas resultantes do cisalhamento de planos atômicos como resultado da deformação induzida (MATSUMOTO, WATANABE e HANADA, 2007; MAITY et al, 2019). Ademais, com o aumento da quantidade de soluto chega-se a uma distorção do reticulado cristalino de modo que a simetria passa a ser ortorrômbica e é então formada a chamada martensita ortorrômbica representada pela fase α ''. Os mecanismos de formação de ambas martensitas são similares. Quanto à morfologia, as fases α ' e α '' possuem aspecto acicular formada por placas e agulhas cujas espessuras dependem do teor de elemento de liga. A coexistência dessas duas fases numa mesma microestrutura não é algo bem definido.

Em relação à fase metaestável ω , esta pode ser encontrada na forma de finos precipitados em ligas de titânio β metaestáveis estabilizadas à temperatura ambiente pela adição de elementos de liga. A fase ω forma-se durante a transição $\alpha \rightarrow \beta$ ou $\beta \rightarrow \alpha$ que pode ocorrer por meio do resfriamento rápido (ω atérmico) ou durante a aplicação de tratamentos térmicos de envelhecimento a baixas temperaturas e resfriamento lento (ω isotérmico) (MAITY et al, 2019). A formação da fase ω ocorre na forma de precipitados nanométricos que são encontrados dispersos uniformemente em meio à matriz da fase β (LUTJERING e WILLIAMS, 2007). A fase ω é comum em ligas de titânio que possuem elevado teor de elemento de liga estabilizador da fase β , principalmente quando tais elementos inibem a formação da fase α ''.

Segundo Zhao, Niinomi e Nakai (2011), a fase ω também pode ser induzida por deformação. Ao estudar a aplicação de deformação a frio na liga Ti-30Zr-7Mo foi constatada a presença da fase ω após o emprego de deformação severa. Do ponto de vista de mecanismos de endurecimento, a fase ω é responsável por diminuir a mobilidade das discordâncias e aumentar a tensão interna do material (ZHAO, NIINOMI e NAKAI, 2011). Assim, a fragilização das ligas de titânio que apresentem quantidade significativa da fase ω pode estar associada a estes efeitos.

2.3.O elemento Nióbio

O nióbio puro é um metal que apresenta boa ductilidade, é relativamente fácil de conformar a temperatura ambiente e possui estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, que também corresponde à estrutura cristalina da fase β nas ligas de titânio. Entre as propriedades do nióbio puro destaca-se a elevada temperatura de fusão da ordem de 2468 °C. Essa característica apresentada pelo nióbio determina sua utilização em aplicações como metal

refratário. Sua massa específica é de 8,57 g/cm³, o módulo de elasticidade é de 98,5 GPa e a resistência a tração é de apenas 172 MPa (NUNES, R. et al, 1992).

Na área metalúrgica a aplicação mais importante do nióbio puro é como elemento de liga ou microliga visando aumentar a resistência do aço por meio da formação de pequenos precipitados e sem comprometer suas características de maleabilidade. Além dessas características, o nióbio em pequenas quantidades é ainda capaz de aumentar a soldabilidade e a capacidade de conformação mecânica do aço. Outro fator importante é o fato de ligas de nióbio serem usadas em aplicações aeroespaciais principalmente devido à manutenção de propriedades a elevadas temperaturas (NUNES, R. et al, 1992).

Quando adicionado ao titânio, o nióbio age como um elemento que apresenta efeito β estabilizador. A adição de pequena quantidade de Nb (teores abaixo de 10 % em peso) já promove o efeito de redução da temperatura de transformação alotrópica do titânio, considerando a condição de resfriamento em equilíbrio (SOUZA, 2008). Assim, o incremento de Nb é responsável por facilitar a manutenção da fase β a temperatura ambiente sendo que ao ser realizado um resfriamento brusco aumenta-se o volume da fase β retida. Convém ressaltar que a realização de resfriamento brusco pode também resultar na formação de outras fases metaestáveis.

Ao adicionar teores de nióbio próximos a 36 % em peso é possível manter a fase β metaestável a temperatura ambiente após realização de resfriamento brusco. Assim, a fase predominante passa a ser a fase β metaestável, contudo é importante ressaltar que o resfriamento rápido de ligas de titânio contendo teores de nióbio de 26 % a 34 % em peso, pode resultar na formação da fase ω que afeta as propriedades mecânicas dessas ligas mesmo em pequena fração volumétrica (SOUZA, 2008; SÁ, 2013).

O contexto apresentado evidencia a utilização do elemento Nb em ligas de titânio visando principalmente a estabilização da fase β. Além disso, estudos mostram que os efeitos deste elemento de liga, quando adicionado ao titânio, têm sido extensivamente investigados devido a sua alta biocompatibilidade e capacidade de reduzir o módulo de elasticidade (MATSUMOTO, 2007; SOUZA, 2008; CREMASCO, 2011, LOPES 2013; SÁ, 2013; GRIZA, 2014; HANADA,2014; SALVADOR, 2016) tornando-o um elemento de liga promissor para o desenvolvimento de novas ligas metálicas aplicadas à implantes ortopédicos. Todavia, é de grande importância e faz-se necessário entender os mecanismos de transformação de fases, bem como o comportamento mecânico em função do histórico de processamento térmico/mecânico de ligas metálicas à base de TiNb.

Entender os fenômenos que determinam o comportamento mecânico desses novos materiais abre espaço para ampliar a aplicação de nióbio na produção de novas ligas de titânio

que tenham potencial de serem utilizadas também em estruturas de engenharia, podendo assim, justificar o estudo e desenvolvimento de toda uma cadeia de processos industriais para produção de ligas do sistema TiNb, visto que a aplicação dessas ligas apenas na área de biomateriais pode ser considerada como uma escala de produção reduzida.

2.4.O elemento Estanho

O estanho puro apresenta estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado, resistência à tração equivalente a 11 MPa, elevada maleabilidade e módulo de elasticidade da ordem de 42,4 GPa. É um metal que apresenta baixo ponto de fusão 232 °C, e esse fator facilita seu uso como elemento de liga em materiais usados na soldagem de baixa temperatura, conhecida como solda fria, e em revestimentos de chapas de aço por imersão a quente. Sua massa específica é de 7,29 g/cm³ (NUNES, R. et al, 1992; INFOMET, 2019).

Por apresentar baixa resistência mecânica, o estanho puro tem limitada aplicação como material de construção mecânica ou como componente de estruturas em geral. Porém, atuando como elemento de liga no cobre, por exemplo, o estanho é capaz de promover o aumento de resistência mecânica e resistência à corrosão, formando o conjunto de ligas denominadas bronzes de estanho (NUNES, R. et al, 1992; INFOMET, 2019).

A adição do elemento estanho ao titânio também interfere na estabilização das fases presentes à temperatura ambiente. Analisando o diagrama de fases em equilíbrio para o sistema Ti-Sn apresentado na Figura 2.1, é possível perceber que a adição inicial de pequena quantidade do elemento estanho ao titânio praticamente não causa efeito na transformação alotrópica, pois a medida que o teor em porcentagem atômica de estanho vai aumentando até aproximadamente a faixa de 5 % a 7 %, há apenas uma leve redução da temperatura na qual o titânio que compõe a liga sofre transformação alotrópica. Essa característica indica que o elemento estanho pode ser considerado β -estabilizador para teores definidos (HSU, WU, HONG e HO, 2009 *apud* YE et al, 2017). Todavia, há autores como Lütjering e Williams, (2007) que consideram neutro o efeito da adição apenas de Sn como elemento de liga ao titânio, pois como é percebido na Figura 2.1, não ocorre mudança expressiva na temperatura de transformação alotrópica considerando-se o sistema binário Ti-Sn em condições de equilíbrio (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007).

Em sistemas nos quais o estanho e um elemento de liga estabilizador da fase β são adicionados em conjunto ao titânio, estudos apontam que o estanho passa a atuar principalmente como supressor do surgimento de fases indesejáveis na matriz β , como a fase ω que pode ser prejudicial às propriedades mecânicas de ligas β de titânio (ZHANG et al, 2012; HANADA et al, 2014; MORAES et al, 2014). Por essa razão, o estanho também é considerado um elemento β -estabilizador (SÁ, 2013; GRIZA et al, 2014) sendo então difundido que este efeito é potencializado quando o elemento estanho encontra-se acompanhado de outros elementos betagênicos e são adicionados ao titânio gerando-se então ligas ternárias ou com maiores quantidades de elementos participando da formação.



Figura 2.1 - Diagrama de fase binário dos elementos Ti-xSn. Fonte: (HSU, WU, HONG e HO, 2009 *apud* YE et al, 2017), adaptado.

Conforme indicado no item anterior a adição de nióbio ao titânio se desenvolveu com a finalidade de estudar novas ligas para aplicação na área como biomaterial. Uma vez que a adição de teores a partir de 24 % em peso de nióbio ao titânio resulta na formação de fase ω que aumenta o módulo de elasticidade da liga de titânio causando efeito negativo para aplicações na área ortopédica, buscou-se alternativas para retardar e inibir a formação da fase ω . Assim, a adição do elemento estanho ao sistema Ti-Nb é incentivada de modo a garantir um melhor controle da formação da fase ω , pois o controle da formação dessa fase pode ser realizado pela aplicação de tratamentos térmicos que permitam a sua precipitação.

2.5. Manipulação de propriedades em ligas metálicas

As ligas metálicas são normalmente fabricadas para faixas de composição química específicas, assim, para uma determinada liga a manipulação de suas propriedades mecânicas

(por exemplo, o aumento de resistência) é feita por meio de processos que são comumente realizados em etapas posteriores à obtenção do material na forma bruta de fusão.

Há diferentes maneiras de se conseguir a melhoria das propriedades mecânicas a depender de qual deve ser mais importante durante a utilização do material. Como exemplo, quando o intuito é melhorar a ductilidade de uma liga metálica, é comum realizar um tratamento térmico de recozimento pleno. Já se a função é aumentar a dureza, como regra geral ressaltam-se como exemplos a execução do tratamento térmico de solubilização seguido de têmpera ou a realização de processos mecânicos que resultem no acúmulo de discordâncias no interior de grãos da microestrutura do material.

Entre as principais formas de se conseguir aumentar a resistência mecânica de ligas metálicas destacam-se o endurecimento por solução sólida que é promovido por precipitação e formação de partículas de segunda fase, o aumento do número de discordâncias por meio do trabalho mecânico a frio e a redução do tamanho de grão pela aplicação de deformação associada a tratamentos térmicos. Ao longo desta pesquisa de doutorado alguns mecanismos são utilizados para a manipulação de propriedades da liga Ti35Nb2,5Sn, dentre eles foram realizados tratamentos térmicos de solubilização seguido de têmpera, envelhecimento e trabalho mecânico a quente e a frio.

Tratamentos térmicos

Define-se como tratamento térmico a operação na qual um material passa por um ciclo de aquecimento e resfriamento de modo que é aquecido e mantido a uma temperatura e período de tempo pré-determinados e em sequência o resfriamento ocorre de forma controlada. O objetivo principal dessa operação é a alteração das propriedades mecânicas. São vários os tipos de tratamentos térmicos e o que os distingue são os parâmetros de controle como a temperatura e tempo ao qual o material permanece exposto e também a maneira como ocorre o resfriamento.

Num tratamento de solubilização e têmpera, a liga metálica é aquecida a uma temperatura acima da transformação alotrópica e então é mantida por um período de tempo no qual o soluto (geralmente formado por elementos de liga) se dissolve completamente em meio a matriz sólida que é formada pelo elemento em maior proporção na composição da liga. Este efeito é caracterizado como a solubilização completa. No que se refere à têmpera tem-se a aplicação de altas taxas de resfriamento, de maneira que a extração de calor do material previamente solubilizado é realizada de forma abrupta. A microestrutura resultante de um material solubilizado é então formada sem que haja tempo suficiente para que ocorra difusão do soluto gerando então a formação de fases metaestáveis e que não estão totalmente em equilíbrio à temperatura ambiente visto que a fase então formada consiste numa solução supersaturada do soluto.

Uma fase metaestável supersaturada pode ser estimulada a mudar sua condição por diferentes maneiras. Uma das formas de se obter mudanças é por meio da aplicação do tratamento térmico de envelhecimento. No caso deste tratamento térmico, o material é submetido a uma temperatura que se encontra numa faixa considerada intermediária, pois o processo é conduzido a temperaturas inferiores à temperatura de solubilização dos elementos de liga, por um período de tempo de exposição que varia em função de quais propriedades se pretende alcançar. O aumento de temperatura ativa o fenômeno de difusão que promove a rejeição de soluto e permite a formação de novas fases. Assim, os requisitos essenciais para o emprego do processo de envelhecimento é que a temperatura e tempo sejam suficientes para promover a nucleação e crescimento de partículas de segunda fase que surgem na forma de precipitados distribuídos em toda a matriz. Além disso, a temperatura e o tempo são responsáveis por definir o tipo e tamanho de partícula que são geradas e, consequentemente, também são responsáveis pela alteração de propriedades do material envelhecido. Em geral, quanto maior a temperatura na qual o processo está sendo realizado, menor será o tempo necessário para nucleação e crescimento das partículas.

Os efeitos iniciais associados à formação de precipitados são o aumento de dureza e de resistência mecânica da liga envelhecida que pode atingir um máximo de dureza com a continuidade do tempo de envelhecimento se a temperatura for apropriada para isso. Caso a temperatura de envelhecimento seja muito baixa esse máximo não é alcançado. Por outro lado, se a temperatura for muito alta formam-se precipitados grossos cujo efeito do aumento de dureza e resistência mecânica não é alcançado de forma significativa. Outra característica importante ainda é que com o aumento do tempo de envelhecimento, a resistência ou a dureza do material aumentam, atingem um valor máximo e finalmente diminuem. Essa redução na resistência e na dureza que ocorre após longos períodos de tempos de envelhecimento é chamada de superenvelhecimento.

O aumento de dureza e da resistência mecânica por meio da aplicação do envelhecimento ocorre porque as partículas de segunda fase geradas são distribuídas homogeneamente no interior dos grãos da matriz e se comportam como obstáculos para a movimentação de discordâncias, aumentando dessa forma a resistência do material, pois para que as discordâncias continuem a se movimentar é necessário um esforço maior.

As ligas a base de alumínio estão entre as principais ligas que são comumente envelhecidas com a finalidade de se conseguir aumento de dureza e resistência mecânica (DIETER, 1981). Além delas, outras que tem ganhado importância são as ligas de titânio β . Um estudo realizado por Qinghua e colaboradores, avaliaram o efeito do envelhecimento aplicado a liga Ti-24Nb-6Zr-7,5Sn-2Fe e apontou a formação da fase α '' na forma de partículas de segunda fase, promovendo um aumento na dureza e da resistência mecânica (QINGHUA, et al, 2010).

Em outro estudo, as composições Ti-35Nb-7Zr-5Ta e Ti-35Nb-7Ta foram envelhecidas à temperaturas variando entre 200°C e 700°C pelo tempo de 4 h. Os ensaios realizados mostraram que os maiores valores de dureza foram atingidos quando o envelhecimento ocorreu à temperatura equivalente a 400°C e que os valores de dureza foram menores para temperaturas de envelhecimento superiores à 500°C. Foi possível ainda identificar que após a aplicação do envelhecimento foi constatada a presença das fases α , α '' e ω nas diferentes condições de composição e de tratamentos térmicos empregados (FERRANDINI et al, 2007).

Para o sistema Ti-Nb também foi indicado o aumento de dureza após aplicação do tratamento térmico de envelhecimento (LOPES et al, 2011). E em relação ao sistema ternário Ti-Nb-Sn foi mostrado em estudo que o tratamento de solubilização seguido de têmpera e envelhecimento gera a formação de uma microestrutura composta pela fase β acompanhada de fases metaestáveis α '' e ω ou ainda pela precipitação da fase α , para maiores tempos de envelhecimento à temperatura de 400°C. Foi apontado ainda aumento de dureza e resistência mecânica como resultado da precipitação de tais fases (AZEVEDO et al, 2017). O emprego do envelhecimento para as diferentes composições das ligas de titânio β pode resultar na formação de diferentes fases precipitadas na qual o tipo e forma sofre influência do histórico de processamento prévio à realização do envelhecimento (CREMASCO et al, 2011; HANADA et al, 2014).

Conformação mecânica por laminação

Os métodos de conformação mecânica dos metais envolve uma série de processos de fabricação realizados por meio do emprego de esforços mecânicos externos aplicados ao material com o objetivo de promover a alteração de sua forma e dimensões. Dieter (1981) cita que "o controle das propriedades dos materiais por processos de conformação mecânica possui importância idêntica à criação de formas úteis através dessas técnicas" (DIETER, 1981). A razão para isso está associada ao fato de que as propriedades mecânicas do material sofrem influência direta do nível de encruamento empregado durante a aplicação do trabalho

mecânico por conformação. Por sua vez, esse nível de encruamento depende de parâmetros como a taxa de deformação, a temperatura e o nível de deformação aplicado.

Existem vários métodos de conformação utilizados para realizar o chamado trabalho mecânico em ligas metálicas e dentre eles destacam-se os processos de laminação, forjamento, extrusão, trefilação e estampagem. Os processos de conformação mecânica podem ser diferenciados pela temperatura na qual são conduzidos, essa classificação envolve a realização da forma como o trabalho mecânico é realizado, classificando-o em a quente ou a frio. Por exemplo, quando a temperatura na qual o processo de laminação está sendo conduzido é superior à temperatura de recristalização do material que sofre trabalho mecânico, tem-se a realização do processo de laminação a quente. Já se a temperatura for inferior à temperatura de recristalização do material, neste caso o processo é designado como sendo laminação a frio.

A laminação consiste num processo por meio do qual o metal é forçado a passar entre dois cilindros ditos laminadores que giram em sentidos opostos a uma mesma velocidade periférica controlada e que estão distantes entre si a uma distância previamente definida de modo que seja garantida a redução de espessura do material após a passagem entre os cilindros. Essa passagem é responsável por promover altas tensões compressivas decorrentes do prensamento e pelas tensões cisalhantes superficiais provocadas pelo atrito entre os cilindros e o material durante sua passagem. A redução de espessura do metal é realizada de forma progressiva de maneira que as tensões aplicadas a cada passe devem ser maior que a tensão de escoamento do material e menor que a tensão limite de resistência.

Quando o processo de laminação é realizado a quente o efeito do encruamento é eliminado, pois a deformação plástica promovida no material após sua passagem entre os cilindros é recuperada pela ocorrência de recristalização da microestrutura do metal. Dessa forma, o efeito do encruamento não se acumula e a deformação ocorre numa tensão relativamente constante. Esse tipo de laminação geralmente é usado quando são necessárias grandes reduções de espessura, por outro lado peças laminadas a quente não apresentam bom acabamento superficial e na espessura e, além disso, não ocorre aumento de resistência por deformação. Entretanto, o controle de parâmetros como a taxa de deformação, a velocidade periférica dos cilindros e a sua distância podem ser ajustados de modo a promover o refinamento da microestrutura da liga melhorando a tenacidade.

Durante a laminação a frio com o aumento do nível de deformação ocorre o acúmulo de defeitos na microestrutura do metal conhecido como encruamento. Este, por sua é responsável por promover o chamado aumento de resistência por deformação plástica que é um mecanismo utilizado para aumentar a resistência mecânica de ligas que não conseguem

ganhos de dureza e resistência mecânica com a aplicação de tratamentos térmicos. Em contrapartida ao aumento de resistência, a liga metálica perde ductilidade. Em alguns casos, devido ao elevado nível de encruamento acumulado entre passes, é necessário aplicar um tratamento térmico de recozimento para que seja possível dar continuidade à redução da espessura das chapas.

Diversas técnicas de manipulação de microestrutura são propostas para novas ligas especiais (POPOV, POPOVA e STOLBOVSKIY, 2012). Assim, o conhecimento do fluxo de deformação e recristalização são parâmetros críticos que devem ser conhecidos para otimizar o processo de fabricação de peças e alcançar os requisitos de propriedades mecânicas necessários em serviço.

2.6.Panorama geral sobre ligas de titânio

As ligas de titânio possuem certas relações de propriedades que são muito interessantes para aplicações nobres associadas às indústrias aeronáutica, aeroespacial, automotiva, biomédica, naval e química. Estes metais, em especial a liga Ti-6Al-4V, são atraentes devido à combinação de elevadas propriedades mecânicas, baixa densidade e excelente resistência à corrosão que permite o uso desses materiais em aplicações consideradas nobres. Ainda assim, há grande empenho e esforço sendo despendidos no sentido de projetar e produzir novas ligas de titânio para satisfazer certos requisitos adicionais de propriedades mecânicas e assim ampliar ainda mais o campo de aplicação.

Neste cenário, a busca por conhecer formas de manipular, condicionar e obter outras propriedades é importante. É possível citar como exemplo de propriedades específicas a superplasticidade. Algumas ligas superplásticas de titânio têm sido aplicadas mais extensivamente na área aeroespacial. Tais ligas são especialmente adequadas para preparação de componentes com formas complexas, devido a suas excelentes propriedades de deformação. Atualmente, a liga Ti-6Al-4V e a liga SP-700 (Ti-4,5Al-V-2Mo-2Fe) são dois tipos de ligas de titânio superplásticas extensivamente usadas. Alguns estudos mostraram que a Ti-6Al-4V tem superplasticidade ótima em temperatura de cerca de 925 °C. A liga Ti-6Al-7Nb, por sua vez, pode atingir valores de alongamento em tração acima de 300% a taxa de deformação de 0.0005 s⁻¹ a essa temperatura. A liga Ti-8Co-5Al pode atingir alongamento máximo de 708 % a temperatura de 725 °C sob taxa de deformação de 0.001 s⁻¹. Já a liga Ti-4Al-4Mo-2Sn-0,5Si pode atingir 1500 % a 900 °C (HUANG et al, 2009).

Além da superplasticidade, outra característica interessante é a capacidade de manter as propriedades mecânicas mesmo com o aumento da temperatura. A liga Ti-6,5Al-3,5Mo1,5Zr-0,3Si é uma liga desejável para aplicação em material estrutural para uso em máquinas e equipamentos aéreos e componentes aeroespaciais devido a suas boas propriedades mecânicas em temperatura ambiente e em altas temperaturas (WANG, FU, LU e LI, 2011).

O aumento de demanda em mecânica da fratura e tolerância a danos, por outro lado, tem impulsionado o desenvolvimento de novas classes de materiais baseados em projeto de tolerância de dano. A liga TC21 (Ti-6A1-2Zr-2Sn-3Mo-1Cr-2Nb) é uma nova liga alfa-beta, cujo projeto é baseado em tolerância ao dano. Ela tem sido empregada como material estrutural para aplicação aeronáutica por possuir resistência específica e tenacidade a fratura superior à liga Ti-6Al-4V e similar à liga Ti-6-22-22S (Ti-6Al-2Mo-2Cr-2Sn-2Zr-0,2Si). Então, tem sido observado o aumento da atenção com respeito à liga TC21 por muitos centros de pesquisa, e esta liga tem sido estudada como material candidato com ênfase na relação entre processamento e microestrutura (ZHU et al, 2011).

Artigos apontam que o titânio tem sido um metal de destaque para utilização em estruturas leves que necessitam de alta resistência (FERRERO, 2005; CHUNXIANG, BAOMIN, LICHEN e SHUANGJIN, 2011; MÁLEK, HNILICA, VESELÝ e SMOLA, 2013). A liga Ti-6Al-4V possui o título de material metálico que possui maior resistência em função de seu peso. Porém, algumas propriedades indesejáveis apresentadas por essa liga limita o seu uso à determinadas aplicações. Como exemplo, Ferrero cita que a liga Ti-6Al-4V não deve ser utilizado na fabricação de fixadores (parafusos e rebites) com diâmetro maior que 19 mm, pois esta liga não apresenta boas propriedades de mecânica da fratura para diâmetros maiores (FERRERO, 2005).

Para atenuar esse problema, ligas de titânio β metaestáveis vem sendo estudadas e desenvolvidas. A literatura cita que estas ligas estão entre as primeiras opções de ligas de titânio quando são necessárias aplicações em grandes diâmetros e alta resistência mecânica (FERRERO, 2005). Algumas das principais para esta finalidade incluem a Beta-C (Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr), Beta III (Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn) e a Ti8823 (Ti-8Mo-8V-2Fe-3Al), pois elas exibem grande capacidade de endurecimento em grandes seções, após aplicação de tratamento térmico, comparadas às ligas $\alpha + \beta$ tradicionais.

A razão para o aumento do interesse das ligas β metaestáveis tem sido principalmente a alta capacidade de adquirir resistência quando são tratadas termicamente em comparação com as ligas $\alpha + \beta$ tradicionais. Geralmente, nas ligas β o aumento de resistência é conseguido por meio da aplicação de uma sequência simples de tratamento térmico que é realizado em duas etapas. Na primeira a liga é submetida a um aquecimento seguido de resfriamento brusco para homogeneização completa da fase β . Na segunda a liga é aquecida a uma temperatura inferior a β -transus para que ocorra precipitação de finas partículas das fases α ou α " na matriz β (POPOV, POPOVA e STOLBOVSKIY, 2012). Desse modo, é possível conseguir aumento de resistência e manter uma boa ductilidade, que confere ao material maior tenacidade e, consequentemente, melhor comportamento em mecânica da fratura.

Outra maneira de aumentar a resistência mecânica de ligas, em geral, é a aplicação de níveis de deformação que permitam encruar sua microestrutura granular. Após o encruamento, muitas vezes se aplica à liga um tratamento térmico para recristalização, recuperação e/ou precipitação/transformação de novas fases, com o objetivo de obter um alívio de tensões e atingir o nível de ductilidade desejado. Porém, em certos casos é vantajoso utilizar a liga como deformada. Em geral, quanto maior a quantidade de deformação aplicada à liga menor será o tamanho de grão resultante após o tratamento térmico empregado. Por sua vez, quanto menor tamanho de grão maior a resistência mecânica. Ainda, a redução do tamanho de grão ajuda a manutenção da ductilidade de um metal. Assim, a combinação dessas propriedades irá conferir maior desempenho às estruturas de engenharia. Em ligas de titânio tipo β (cúbica de corpo centrado) é permitida aplicação de maior quantidade de deformação e essa característica deve ser explorada.

São muitas as possibilidades de aplicações das ligas de titânio e em meio ao contexto de avaliação das características apresentadas por elas, Ferrero estudou a relação entre propriedades mecânicas (resistência à tração, resistência ao cisalhamento, sensibilidade ao entalhe e fadiga) e a microestrutura de nove tipos diferentes de ligas a fim de avaliar a possibilidade de aplicação na fabricação de fixadores utilizados na indústria aeronáutica e automotiva. Seis dessas ligas são do tipo β . Estas apresentaram resistência à tração entre o valor mínimo de 1362 MPa e o máximo de 1510 MPa, valores acima do necessário para fabricação de fixadores (1241 MPa). A ductilidade necessária é de 10% de elongação e as ligas β testadas apresentaram porcentagens de elongação entre 7% e 16,5%. No entanto, foi notado que as ligas β que apresentam elongação inferior a 10%, possuem limite de resistência a tração acima de 1370 MPa. Assim, com uma modificação na rota de tratamento térmico pode-se reduzir a resistência à tração e aumentar a ductilidade para atingir o limite necessário. O estudo apontou que nenhuma das ligas analisadas apresenta grande sensibilidade ao entalhe, embora o autor relate que uma avaliação mais detalhada deve ser realizada. A resistência ao cisalhamento manteve-se entre 52% e 60% do limite de resistência à tração e, acima do limite necessário de 745 MPa. Quanto aos testes de fadiga, todas as amostras avaliadas resistiram facilmente à condição de carregamento estipulada como requisito (10⁶ ciclos à tensão de 724 MPa) (FERRERO, 2005).

Há relatos na literatura indicando que as propriedades mecânicas das ligas são dependentes da microestrutura e texturização desenvolvida durante o processo de fabricação.
Diversas técnicas de manipulação de microestrutura são propostas para novas ligas especiais (POPOV, POPOVA e STOLBOVSKIY, 2012). Propriedades mecânicas otimizadas requerem refino de grão e grandes restrições na uniformidade de tamanho de grão. O conhecimento do fluxo de deformação e recristalização é crítico para otimizar o processo de fabricação de peças, para atingir os requisitos de propriedades mecânicas.

Du et al (2014) avaliaram o efeito do tratamento térmico na microestrutura e nas propriedades mecânicas da nova liga β de alta resistência, Ti-3,5Al-5Mo-6V-3Cr-2Sn-0,5Fe. Esta liga foi adquirida por meio de fusão a arco. O lingote obtido possuía aproximadamente 150 mm de diâmetro e 200 mm de comprimento, foi forjado (redução até 83,6% do diâmetro original) e laminado (com redução até 65,1%) às temperaturas de 980 °C e 760 °C, respectivamente. Em seguida, as amostras foram solubilizadas a 775 °C por 1 h e 830 °C por 0,5 h, seguido de resfriamento ao ar. Posteriormente, o material foi envelhecido às temperaturas de 440 °C, 480 °C, 520 °C e 560 °C por um período de 8 h e resfriadas ao ar. Nesse estudo, os autores citam que a temperatura de transição $\alpha \rightarrow \beta$ medida pelo método metalográfico foi de 815 °C ± 5 °C. Foi possível observar que o tratamento de solubilização à temperatura levemente acima da β-transus por um curto tempo conduziu a um considerável crescimento de grão. Em relação aos tratamentos de envelhecimento, o tamanho e a fração volumétrica dos grãos secundários da fase α foram muito sensíveis à mudança de temperatura. Em geral, a fração volumétrica da fase α secundária diminuiu e o tamanho dos grãos aumentaram com o aumento da temperatura de envelhecimento, para a liga estudada. Consequentemente, o tamanho e a fração volumétrica dos grãos a secundários afetam fortemente as propriedades da liga. Quando envelhecida a 440 °C, o limite de escoamento excedeu 1600 MPa, sendo esta a condição de microestrutura que apresenta a maior fração volumétrica e menor tamanho de grãos α secundários quando comparados às temperaturas de envelhecimento mais elevadas. No estudo também foi mostrado que a presença da fase α nos contornos de grão é responsável pela baixa ductilidade da liga, pois grãos lamelares de α no contorno de grão induzem alta concentração de tensão e deformação localizada dos contornos, o que favorece a fratura intergranular (DU et al, 2014).

Na literatura são encontrados estudos que abordam uma variedade de ligas de titânio e avaliam características relacionadas à composição, processamento, microestrutura e propriedades mecânicas. Nesse contexto há diferentes ligas que vem sendo estudadas. HSU e colaboradores (2013) avaliaram a evolução da microestrutura e das propriedades mecânicas em função do efeito da adição de Mo na liga Ti-5Nb-xMo, x = 1, 3, 5, 7.5, 10, 12.5 e 15 wt%. Ensaios de flexão três pontos foram realizados nas amostras para as quais se determinou os respectivos limites de resistência à flexão e módulos de elasticidade na flexão. Estes valores variaram entre 1451 MPa – 1802 MPa para a resistência à flexão e 62 GPa – 92 GPa para o módulo elástico na flexão (HSU et al, 2013). O maior valor de resistência foi da liga Ti-5Nb-15Mo e o maior valor de módulo foi alcançado pela composição Ti-5Nb-10Mo. Os autores relatam que os ganhos em resistência mecânica estão associados à formação de solução sólida e que o valor do módulo é primordialmente função da quantidade da fase ω .

A liga *near* β Ti-5321 (Ti-5Al-3Mo-3V-2Cr-2Zr-1Nb-1Fe) foi estudada por Ren e colaboradores (2018) que avaliaram os efeitos do emprego de tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento na microestrutura e nas propriedades mecânicas de resistência e tenacidade. Os tratamentos de solubilização da liga foram conduzidos às temperaturas de 770 C°, 800 °C e 830 °C por 60 min e à 900 °C por 30 min. O envelhecimento ocorreu às temperaturas de 570 °C e 620 °C por 480 min. Os resultados apresentam que a fração volumétrica da fase α primária é tão maior quanto menor for a temperatura usada na solubilização e aponta ainda que o tratamento de envelhecimento promove a precipitação da fase α secundária. Destacou-se ainda que dentre os tratamentos térmicos empregados o limite de resistência à tração, a elongação e a tenacidade à fratura assumiram valores entre 1147–1439 MPa, 3–26% e 57–76 MPa m^{1/2}, respectivamente, sendo que a melhor combinação de propriedades mecânicas (1238 MPa, 20% e 73 MPa m^{1/2}) foi obtida pelo tratamento de solubilização à 830 °C e envelhecimento à 620 °C (REN et al, 2018).

Os efeitos de três rotas de processamento termomecânico sobre o módulo de elasticidade da liga Ti-40Nb foi avaliado por Helth e colaboradores (2017). A liga foi preparada por fusão a arco voltaico e homogeneizada a 1000 °C por 24 h. Executou-se um processo de laminação a quente (800 °C) em duas etapas até atingir cerca de 20 % de redução. Na sequência, três amostras foram encaminhadas ao processo de laminação a frio. A primeira delas teve uma redução de 86 % e posteriormente foi empregado um tratamento de recozimento para recristalização à temperatura de 800 °C por 20 min (Ti-40Sn)-R. A segunda amostra foi laminada a frio até 79 % de redução, passou por um recozimento à 800 °C por 20 min e então foi novamente laminada a frio até se atingir uma redução de 36 % que resultou em uma deformação total de 91 % (Ti-40Nb)-CR. Para a terceira amostra (Ti-40Nb)-A, essa mesma rota foi empregada até a etapa em que realizou-se o recozimento. A partir de então, foi executado um tratamento térmico de envelhecimento à temperatura de 500 °C por um período de 8 h e então, novamente o processo de laminação a frio para promover uma redução de 36 %, que gerou uma redução total também de 91 %. Os autores observaram que para as condições (Ti-40Nb)-R e (Ti-40Nb)-CR os valores de módulo de elasticidade foram próximos a 60 GPa. Já na condição (Ti-40Nb)-A, o valor do módulo aumentou e foi equivalente a 68 GPa (HELTH et al, 2017). Apesar dos autores indicarem que as mudanças na textura da fase β e que a textura da fase α '' não influenciaram o valor do módulo de elasticidade, pode ser sugerido que o processo de envelhecimento promoveu a formação de fase α (identificada por difração de raios X para a condição (Ti-40Nb)-A) e diminuiu a fração volumétrica da fase α ''. A análise Rietveld indicou que a fração volumétrica da fase α foi equivalente a 11 % (HELTH et al, 2017) e isso pode ter sido o fator responsável pelo aumento do módulo de elasticidade.

Outra aplicação de grande interesse de ligas de titânio é a área de implantes ortopédicos. Para esta aplicação, uma das principais propriedades desejadas é a redução do módulo de elasticidade para valores muito próximos ao módulo de elasticidade do tecido ósseo, sem a diminuição das propriedades mecânicas. Além disso, a fim de se evitar a ocorrência de reações alérgicas e uma série de problemas ao paciente, deve-se priorizar a utilização de elementos de liga não tóxicos e não reativos na fabricação de ligas de titânio destinadas a essa aplicação. Nesse contexto, a aplicação de Nb para a produção de novas ligas de titânio β tem sido extensivamente explorada, em contraponto ao Al e V presentes na liga mais comum, a Ti-6Al-4V.

Na literatura encontram-se registros de ligas de Ti-Nb que possuem baixo módulo de elasticidade, quando a concentração de nióbio encontra-se na faixa de 10-20 % e 35-50 % em peso (AFONSO, ALEIXO, RAMIREZ e CARAM, 2007). Alguns relatos sugerem ainda que a adição de estanho em ligas Ti-Nb ajuda a estabilizar a fase β e suprimir a ocorrência da fase ω , prejudicial às propriedades mecânicas, possibilitando assim obter ligas com valores mais baixos de módulo de elasticidade e com boas propriedades mecânicas (HANADA, MATSUMOTO e WATANABE, 2005; GRIZA et al, 2014).

Matsumoto e colaboradores investigaram o comportamento de uma liga de titânio de composição Ti-35Nb-4Sn submetida à laminação a frio e subsequente tratamento térmico de solubilização e resfriamento rápido a zero graus, com a finalidade de obter um material que exibisse, simultaneamente, baixo módulo de elasticidade e alta resistência mecânica. Os resultados mostraram que as amostras laminadas a frio e tratadas termicamente exibiram um tamanho de grão refinado devido à transformação da fase α '' para a fase β e α finamente dispersa. Foram obtidas ligas com módulo da ordem de 52 GPa e observaram ainda, que a resistência mecânica da liga aumentou com o aumento da deformação por trabalho a frio (MATSUMOTO, WATANABE e HANADA, 2007).

Num estudo feito por Hanada, Matsumoto e Watanabe, avaliou-se as propriedades mecânicas de ligas do tipo β Ti–Nb-Sn laminadas a frio, em função da adição de nióbio e estanho. Foi observado que a adição de estanho em ligas Ti-Nb suprime a ocorrência da fase ω , e reduz o módulo de elasticidade. Verificou-se ainda, que através de processos

termomecânicos podem-se obter valores mais baixos de módulo de elasticidade, e melhores propriedades mecânicas dessas ligas (HANADA, MATSUMOTO e WATANABE, 2005).

Griza et al. avaliaram a relação entre a composição, microestrutura e propriedades mecânicas da liga Ti-35Nb-xSn (x = 0; 2.5; 5.0; 7.5). No estudo em questão as ligas foram obtidas por fusão a arco voltaico e na sequência foram homogeneizadas a 1000 °C por 12 h e resfriadas ao forno, depois disso as amostras foram solubilizadas a 800 °C por 15 min e realizou-se têmpera em água. Após os procedimentos térmicos aplicou-se posterior laminação a 800 °C com redução de espessura de 40 % seguida de têmpera em água. A microestrutura foi analisada por microscopia ótica, difração de raio-X e microscopia eletrônica de varredura. Foram analisadas as propriedades de resistência à tração, ductilidade, dureza Vickers e o módulo de elasticidade. A análise microestrutural mostrou a presença das fases α , $\beta \in \omega$ para as ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-2,5Sn e verificou-se que para teores de Sn maiores ocorreu a estabilização da fase β e supressão da fase ω . Especialmente para as ligas laminadas a quente e resfriadas em água a microestrutura é constituída prioritariamente por grãos grosseiros da fase β alongados na direção da laminação, para todas as composições. Na liga Ti-35Nb houve ainda a formação das fases α '' e ω , e na liga Ti-35Nb-2,5Sn formação da fase α ''. Nas demais, observa-se estabilização da fase β. Dessa forma, o estudo mostrou que a adição de Sn inibe a formação de fases metaestáveis e atua como elemento estabilizador da fase β . Entre as propriedades mecânicas avaliadas, o limite de resistência à tração não apresentou mudanças significativas em seu valor, 478 MPa – 566 MPa e desvio padrão de 22 e 21 para as ligas com composição Ti-35Nb-7,5Sn e Ti-35Nb-2,5Sn, respectivamente. No entanto, as ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-2,5Sn apresentaram maior ductilidade e também maior valor de dureza Vickers na condição homogeneizada e resfriada ao forno. Em relação à medição do módulo de elasticidade, a liga Ti-35Nb-2,5Sn laminada e resfriada em água destaca-se por apresentar o menor valor. Assim, o estudo indicou a liga Ti-35Nb-2,5Sn como sendo a que apresentou a melhor relação entre módulo de elasticidade, resistência mecânica, dureza e ductilidade (GRIZA et al, 2014).

Hanada et al. (2014) estudaram um novo método de fabricação de próteses de quadril que conduzisse a obtenção de propriedades como baixo módulo de elasticidade e alta resistência. Uma prótese de quadril de alto desempenho foi produzida a partir da liga β Ti-33,6Nb-4Sn. O processo de fabricação envolveu etapas de laminação e forjamento a frio, forjamento em matriz fechada, usinagem e etapas de tratamento térmico. Foi investigada a influência da aplicação de deformação severa e da temperatura de tratamento térmico na fabricação da prótese. Um lingote medindo 200 mm de diâmetro e pesando 60 kg foi preparado em um forno de fusão por indução a vácuo. Posteriormente esse lingote foi forjado

a quente na temperatura de 1100 °C até 42 mm de diâmetro seguido de resfriamento em um fluxo de água. A superfície foi removida até atingir o diâmetro de 34 mm, para garantir eliminação da camada de óxido superficial. Laminação a frio foi realizada até 20 mm de diâmetro acompanhada de forjamento até 10 mm. A combinação entre laminação e forjamento foi empregada a fim de reduzir o módulo de elasticidade do material devido à efetiva estabilização da fase α'' induzida por tensão. É importante destacar que a redução do diâmetro de 34 mm para 10 mm corresponde a 91 % de redução da seção. A partir desse tarugo, foram cortados discos com espessura mínima de 3 mm que foram submetidos a tratamentos térmicos entre as temperaturas de 150 - 810 °C e investigação microestrutural. Os processos de deformação a frio conduziram a uma texturização da microestrutura, predominantemente composta pela fase $\beta < 101 >$ e por α '' <010>, que resultou em um material com baixo módulo de elasticidade, de aproximadamente 40 GPa. Em relação à resistência à tração e a resistência à fadiga, foram alcançados valores de 1270 MPa e 850 MPa, respectivamente, que são atingidos após precipitação de finas partículas de α na microestrutura após o tratamento térmico a 400 °C por 5 h. O baixo módulo e alta resistência dessa liga são explicadas por meio do desenvolvimento dominante de uma textura na microestrutura composta pelas fases $\beta \in \alpha$ '' induzida por deformação e uma fina precipitação de α na microestrutura que atua eficientemente impedindo o movimento de discordâncias (HANADA et al, 2014).

Recentemente o sistema TiNbSn para diferentes adições de Nb (35% e 42%) e Sn (0% e 2,5%) foi estudado por Azevedo e colaboradores. O estudo investigou a relação entre composição, deformação, tratamento térmico, microestrutura e propriedades deste sistema. O estudo mostra que a aplicação de deformação levou a formação de uma microestrutura com grãos primários da fase β alongados na direção de laminação e contendo grande quantidade de bandas de deformação e de fase α ''. O aumento do conteúdo de Nb promoveu aumento do módulo de elasticidade e ganho na dureza e resistência mecânica. Dentre todas as amostras a liga Ti42Nb na condição envelhecida à 400 °C por 48 h foi a que apresentou maior limite de resistência à tração correspondente à 1031 MPa (AZEVEDO et al, 2017).

Quando se faz a comparação entre as propriedades mecânicas de ligas a base de Ti-Nb-Sn trabalhadas a quente e trabalhadas a frio, é notável o ganho de resistência mecânica destas últimas (MATSUMOTO, 2007; GRIZA et al., 2014; AZEVEDO et al, 2015; AAZEVEDO et al, 2017). Dessa forma, os resultados dos estudos até aqui apresentados indicam que ligas Ti-Nb-Sn laminadas a frio são promissoras, uma vez que indicam uma elevada relação da resistência pelo módulo. Porém, a definição de rotas de produção que mantenham boa ductilidade da liga é um desafio. Então, estudos sobre essas ligas devem ser incentivados para expandir sua aplicação a usos nobres como para a indústria aeroespacial, aeronáutica, automotiva, biomédica, naval e química. Outra propriedade muito importante para a presente proposta é que as ligas Ti-Nb-Sn podem apresentar uma grande ductilidade, o que pode ser muito atraente para o processamento mecânico por deformação a frio.

É possível evidenciar que em ligas de titânio do tipo β , o tratamento termomecânico é fundamental para a determinação das transformações de fases e das propriedades finais, cujo efeito é função dos fatores tempo, temperatura de tratamento, condições de deformação, taxa de resfriamento e composição química. Numa condição fora do equilíbrio termodinâmico algumas fases metaestáveis podem precipitar nas ligas de titânio β metaestáveis. Dentre elas a fase β ', a fase ω e as fases martensíticas α ' e α '', sendo que a formação desta também pode ser induzida por deformação (REN et al, 2018).

Mais recentemente, o estudo de ligas de titânio tipo β tem ganhado destaque devido à ampla variedade de propriedades que estas podem apresentar. O ganho de resistência mecânica, por exemplo, pode ser alcançado com a precipitação de fases como α ", na matriz β , ou ainda, alterações significativas no módulo de elasticidade podem ser atingidas com a adição de pequenas quantidades de elementos de liga associada à imposição de trabalho mecânico. No atual panorama de desenvolvimento de novas ligas de titânio do tipo β , o nióbio e o estanho são dois elementos de liga que tem ganhado destaque. O primeiro por ser considerado um forte estabilizador da fase β e o segundo por ser capaz de inibir a formação da fase ω que é indesejável nas ligas de titânio uma vez que promove a fragilização do material (GRIZA, 2014).

Ainda assim é importante ressaltar a necessidade de sempre estar pesquisando sobre a influência dos diversos elementos de liga que são fundamentais na definição das características e propriedades de uma liga, bem como da rota de processamento do material.

Existem diferentes técnicas de caracterização de materiais que são aplicadas para elucidar como ocorrem as transformações na estrutura do material a cada rota de trabalho mecânico e/ou aplicação de tratamento térmico. Dentre as mais comuns aplicadas no campo da metalurgia destacam-se a análise por microscopia ótica e a difração de raios X (CREMASCO et al, 2011; CREMASCO et al, 2013; PANIGRAHI et al, 2015; AZEVEDO et al, 2015). Estas técnicas são utilizadas como meio de investigação para indicar o surgimento ou supressão de fases responsáveis por mudanças de propriedades em ligas metálicas.

Com a microscopia ótica é possível avaliar aspectos morfológicos das fases presentes, como tamanho de grão, forma e distribuição, e, além disso, pode-se perceber presença de partículas de segunda fase, bandas de deformação, etc. e a difração de raios X, que é baseada

na Lei de Bragg, determina a posição de planos atômicos e indica quais fases estão presentes na liga para cada condição avaliada.

Os processos de fabricação dos materiais são capazes de induzir transformações de fases que determinam suas características e propriedades. As propriedades mecânicas apresentadas por uma liga metálica são fatores determinantes na definição de seu campo de aplicação. O estudo delas é responsável por avaliar a resposta do material ao emprego de solicitações provenientes de diferentes tipos de esforços mecânicos com características conhecidas e que possuem como objetivo simular o ambiente ao qual o material estará exposto durante sua utilização. São vários os tipos de ensaios realizados a fim de determinar o comportamento de um novo material e dentre os mais comuns estão os ensaios estáticos de tração, dobramento/flexão e ensaios cíclicos de fadiga. Ao se analisar um material metálico por meio deste conjunto de ensaios extrai-se um grupo de informações primordiais e de grande importância para indicar o campo de aplicação ao qual a liga metálica poderá ser aplicada. Além disso, tais ensaios são importantes para reavaliação do material a cada vez que este é submetido a uma nova rota de processamento térmico e/ou mecânico.

Dentro da classe dos materiais metálicos as ligas de titânio tem se mostrado promissoras para diversas aplicações devido ao vasto conjunto de propriedades que apresentam. Tais propriedades podem ser controladas por meio de processamento mecânico e aplicação de tratamentos térmicos sendo possível conseguir significativos aumentos de resistência mantendo boa ductilidade por meio da precipitação de fases metaestáveis, por exemplo (JIA, ZENG e YU, 2014 ; HE, LI, CHENG, e WANG, 2017; REN et al, 2018). Destaca-se ainda que existem outras propriedades que as ligas de titânio são capazes de oferecer, uma vez que vários elementos podem ser combinados ao titânio puro para formar novas ligas e que as propriedades destas são dependentes de quais são os elementos que as constituem e de seu histórico de processamento.

A partir destes estudos destaca-se aqui a importância em se fazer avaliação das diversas propriedades mecânicas apresentadas pelas ligas de titânio a fim de levantar dados necessários à definição de onde cada liga será aplicada.

3 OBJETIVOS

3.1.Geral

Avaliar a relação entre deformação a frio, microestrutura e propriedades mecânicas da liga Ti35Nb2,5Sn, após emprego de diferentes rotas de processamento termomecânico (deformação e tratamento térmico).

3.2.Específicos

- ✓ Caracterizar a liga Ti35Nb2,5Sn e as transformações de fases por microscopia ótica, difração de raios-X e análise elementar;
- ✓ Compreender como se relacionam os parâmetros: deformação, tratamentos térmicos de solubilização, têmpera e envelhecimento, microestrutura e propriedades mecânicas, para a liga Ti35Nb2,5Sn;
- ✓ Avaliar as propriedades mecânicas por meio de ensaios de dureza Vickers, tração, medição do módulo de elasticidade, dobramento, flexão e fadiga, para condições escolhidas;
- Analisar os mecanismos de fratura em corpos de prova ensaiados por tração, flexão e fadiga, após emprego de diferentes etapas de processamento termomecânico.

Com o intuito de atender aos objetivos apresentados na seção anterior, utilizou-se um conjunto de métodos e técnicas para produção, caracterização, processamento e realização de ensaios mecânicos.

4.1.Obtenção da liga

O primeiro passo consistiu na produção da liga Ti35Nb2,5Sn, obtida por fusão a arco voltaico em lingotes de 280 g utilizando-se um forno da Analógica Instrumentação e Controle, modelo AN9270 com eletrodo não consumível de tungstênio, sob atmosfera de argônio e cadinho de cobre refrigerado a água, sendo usados os seguintes materiais de partida para sua produção:

- Titânio grau 1 com 99,5 % de pureza, doado pela MDT Implantes Ortopédicos;
- Nióbio com 99,7 % de pureza, doado pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração);
- Estanho com 99,99 % de pureza, aquisição em formato de grânulos, fabricado pela Sigma Aldrich.

Esses materiais foram pesados em suas devidas proporções e colocados no cadinho dentro da câmara onde se realizou a fusão a arco voltaico sob controle da atmosfera. Após a fusão e consequente obtenção dos lingotes, o tratamento de homogeneização a 1000°C por 4 h foi empregado a cada um com a finalidade de realizar o ajuste da composição da liga suprimindo a segregação de elementos que a compõe e de eliminar as tensões existentes na estrutura bruta de fusão. Em seguida, passes de laminação a quente, em que os lingotes foram previamente aquecidos a uma temperatura de 850°C, foram aplicados com o intuito de uniformizar a espessura em aproximadamente 10 mm. Essa dimensão pôde ser obtida após cada lingote passar por 4 etapas de redução, nas quais as aberturas entre os cilindros do laminador foram calibradas de maneira a produzir as seguintes espessuras nos lingotes: 1° passe = 15 mm; 2° passe = 13 mm; 3° passe = 11 mm e 4° passe = 10 mm. A cada passe o lingote era resfriado em água a temperatura ambiente e conduzido a um processo de jateamento com areia para remoção de óxidos e obtenção de uma superfície brilhante. No último passe o material foi submetido à têmpera em água com gelo.

4.2. Etapas de realização do estudo

A partir desse ponto os procedimentos para o desenvolvimento deste trabalho foram realizados em três etapas, conforme pode ser visualizado no fluxograma apresentado na Figura 4.1.



Figura 4.1 - Fluxograma apresentando de forma resumida as etapas desenvolvidas ao longo do trabalho.

As etapas definidas no fluxograma apresentado consistem em:

1^a- Estudar a capacidade de deformação da liga Ti35Nb2,5Sn, as variações microestruturais e de resistência à dureza, após o emprego de deformação por compressão e de tratamento térmico de solubilização e têmpera;

2^a- Aplicar laminação a frio de maneira a se atingir níveis de redução equivalentes a 70%, 80% e 90% e na sequência, estudar o comportamento da microestrutura e de resistência à dureza em função do emprego de tratamentos térmicos de solubilização, têmpera e envelhecimento.

3^a- Avaliar as propriedades mecânicas, para condições escolhidas em função dos resultados obtidos em etapas anteriores deste estudo por meio dos ensaios de tração, dobramento, flexão e fadiga e da análise de superfícies de fratura.

Destaca-se no presente momento que os níveis de deformação empregados equivalem à deformação verdadeira. Os valores correspondentes às deformação de engenharia para a laminação a frio são calculados a partir da razão entre a variação de espessura e a espessura inicial de 10 mm, que é a espessura definida como padrão obtida pela laminação a quente. Assim, os valores de deformação de engenharia correspondentes são 50 %, 55 % e 60 %, uma vez que a espessura das chapas de 10 mm foram reduzidas às espessuras equivalentes a 5 mm, 4,5 mm e 4 mm.

Primeira Etapa: efeitos da aplicação de deformação a frio por compressão

A primeira etapa consiste em avaliar a capacidade de deformação a frio da liga Ti35Nb2,5Sn, após laminação a quente atingindo 40% de deformação. A partir de um lingote laminado a este nível de redução, retirou-se 12 corpos de prova que foram utilizados para realização de testes preliminares. Em resumo, os passos para realização destes ensaios consistem em:

- Compressão da liga Ti35Nb2,5Sn à níveis de deformação equivalentes a 40%, 70%, 80% e 90% (três amostras a cada nível de deformação);
- Corte ao meio das amostras após deformação por compressão;
- Aplicação de tratamento de solubilização e têmpera em uma das metades de cada amostra;
- Análise microestrutural por metalografia e por difração de raios X;
- Realização de ensaio de microdureza Vickers.

A Figura 4.2 apresenta um dos corpos de prova utilizados para execução da deformação a frio por compressão. A deformação foi realizada com o auxílio da máquina Instron modelo 3385H com célula de carga de 250 kN. A compressão em cada amostra foi executada por controle de deslocamento do travessão a uma velocidade de 1 mm/min.



Figura 4.2 - Modelo de corpo de prova utilizado para realização de deformação a frio por meio de compressão.

A posição final do travessão da máquina Instron foi estimada de forma teórica a partir de um conjunto de equações (DIETER, 1981). Inicialmente é considerado que para corpos de prova cilíndricos a deformação verdadeira pode ser calculada por meio da Equação 4.1, onde *Af* e *Ai* são as áreas inicial e final ($A=\pi r^2$).

$$\varepsilon = \ln \left(\frac{A_f}{A_i}\right)$$
 (Equação 4.1)

Então, a partir das Equações 4.2 e 4.3, referente à conservação do volume (em que *Vi* e *Vf* são os volumes inicial e final e, *Li* e *Lf* são os comprimentos/altura inicial e final, para cada corpo de prova), determina-se o *Lf* de acordo com a Equação 4.4, e assim estima-se a posição final do travessão da máquina Instron por meio de seu deslocamento.

 $V_{i} = V_{f}$ (Equação 4.2) $L_{i} * A_{i} = L_{f} * A_{f}$ (Equação 4.3) $L_{f} = \frac{L_{i} * A_{i}}{A_{f}}$ (Equação 4.4)

Os níveis de deformação verdadeira estimados foram equivalentes a 40%, 70%, 80% e 90%, e para cada nível realizou-se compressão em 3 corpos de prova. Nomeou-se cada condição de deformação como D40, D70, D80 e D90 (D corresponde à condição deformada e os números correspondem à porcentagem de deformação). Ressalta-se que devido ao tamanho dos corpos de prova utilizados e como não há um controle extremamente preciso do

deslocamento do travessão, podem ocorrer pequenas variações nos níveis de deformação estimados.

Realizada a deformação por compressão, cada amostra foi dividida em duas partes de modo que o corte foi realizado na direção paralela ao eixo de aplicação do carregamento durante a compressão do corpo de prova. Cuidados foram tomados, na execução do corte, para que não ocorresse deformação ou aquecimento que resultasse em transformação de fases e viesse a interferir em resultados do estudo. Cada condição de deformação possui nesse momento um número de 6 corpos de prova que foram separados em dois grupos e assim, metade das amostras foram emcaminhadas a um tratamento de solubilização e têmpera, realizado após a deformação por compressão, gerando quatro novos grupos DT40, DT70, DT80 e DT90 (DT corresponde à condição deformada, solubilizada e temperada e os números correspondem aos níveis de deformação).

O tratamento térmico de solubilização e têmpera realizado em cada peça consistiu em aquecer a amostra a uma temperatura equivalente a 900 °C durante o período de 15 minutos, seguido de resfriamento brusco em água com gelo. Esse tratamento objetivou formar a maior quantidade possível de pontos de nucleação de novos grãos a partir do campo da fase β . Dessa forma, pretende-se obter grãos refinados da fase β com presença de finos precipitados de fases metaestáveis dispersos aleatoriamente.

O equipamento utilizado para os tratamentos térmicos foi um forno modelo INTI FL-1300 com controlador FE50RPN. Os tratamentos foram realizados sem controle da atmosfera, ou seja, ao ar.

Na sequência, cada uma das condições citadas foi caracterizada por meio das técnicas de microscopia ótica e difração de raios X. Testes de dureza Vickers também foram realizados para avaliação preliminar sobre a resistência da liga. As metodologias para realização da caracterização microestrutural, por microscopia ótica e difração de raios X, e do teste de dureza Vickers estão descritas nos itens 4.1, 4.2 e 4.3.

Segunda Etapa: efeitos da aplicação de deformação por laminação a frio

Uma vez identificada a capacidade de deformação por compressão da liga Ti35Nb2,5Sn, decidiu-se empregar o processo de laminação a frio a níveis de redução de 70 %, 80 % e 90 %. As chapas inicialmente uniformizadas por laminação a quente com aproximadamente 10 mm de espessura foram previamente encaminhadas ao processo de aplainamento onde se utilizou uma ferramenta de corte para que irregularidades nas bordas laterais dos lingotes fossem eliminadas. Em seguida, aplicaram-se passes de laminação até

que fossem atingidas as reduções finais desejadas para cada amostra. Ressalta-se que a cada passe de laminação a frio, a amostra foi resfriada em água devido ao aquecimento produzido pela deformação e atrito gerados durante o processo.

A partir das chapas laminadas a frio, cuidados foram tomados na execução do corte para que não ocorresse deformação ou aquecimento que resultasse em transformações de fases e viesse a afetar resultados do estudo. Na sequência, amostras foram separadas em grupos e nomeadas em função de seu nível de deformação, em que A, B e C correspondem aos níveis de redução equivalentes a 70 %, 80 % e 90 %, respectivamente.

Tratamentos térmicos de solubilização, têmpera e envelhecimento em amostras nas condições de laminação já citadas anteriormente foram realizados com intuito de investigar variações microestruturais e de resistência à dureza e ampliar os dados de base para subsidiar novas etapas do desenvolvimento deste trabalho. A partir das chapas laminadas a frio realizou-se o tratamento de solubilização seguido de têmpera e envelhecimento e também o tratamento de envelhecimento após laminação.

Para realizar a solubilização foi utilizada a temperatura de 900 °C durante 15 min e a têmpera foi aplicada em água com gelo. Os parâmetros para realização do processo de envelhecimento foram obtidos com base em levantamento bibliográfico realizado por meio de artigos científicos (MANTANI & TAJIMA, 2006; LOPES et al, 2011; CREMASCO et al, 2011; CARDOSO et al, 2014, DU et al, 2014) que indicam as temperaturas nas quais ocorrem as transformações de fases α ', α '', β ' e ω . A temperatura escolhida para realização do envelhecimento foi de 350 °C. As propriedades mecânicas de ligas de titânio, β e α mais β , são muito sensíveis à temperatura de envelhecimento, uma diferença de 40 °C diminuiu em 103 MPa a tensão de escoamento da liga de titânio β Ti-3,5Al-5Mo-6V-3Cr-2Sn-0,5Fe (DU et al, 2014).

Os tempos de envelhecimento foram definidos em 2 h, 6 h, 24 h, 44 h, 72 h e 96 h, aplicados tanto após laminação a frio quanto após solubilização e têmpera. Destaca-se que o estudo foi desenvolvido utilizando sempre três amostras para cada condição de laminação e tratamento térmico.

As amostras solubilizadas, temperadas e envelhecidas foram identificadas com a seguinte denominação:

XSEZ – Y h

(Por exemplo: BSE1 – 24 h)

onde X = A, B ou C, e correspondem aos níveis de deformação conforme indicado anteriormente; S indica que a amostra é solubilizada e temperada; E indica que a amostra é envelhecida; Z indica o número da amostra (1, 2 ou 3); e o Y equivale ao tempo gasto no processo de envelhecimento, em horas. Assim, a amostra indicada no exemplo foi laminada a 80 % de deformação, solubilizada, temperada e envelhecida por um tempo de 24 h e equivale a amostra de número 1, desta condição.

O grupo de amostras envelhecidas logo após laminação a frio foi identificado com a seguinte denominação:

XEZ – Y h

(Por exemplo: BE2 - 24 h)

onde X = A, B ou C, e corresponde aos níveis de deformação; E indica que a amostra é envelhecida; Z indica o número da amostra (1, 2 ou 3); e o Y equivale ao tempo gasto no processo de envelhecimento em horas. Assim, a amostra indicada no exemplo foi laminada a 80 % de deformação, envelhecida por um tempo de 24 h e equivale a amostra de número 2 respectiva a esta condição.

Uma vez que os tratamentos térmicos de homogeneização, solubilização e envelhecimento foram realizados sob atmosfera ambiente, optou-se pela realização de uma técnica de análise química (Análise Elementar – CHNS-O) que é utilizada para determinação do teor de elementos como C (carbono), H (hidrogênio), N (nitrogênio), S(enxofre) e O(oxigênio) que podem ser encontrados presentes no interior da liga Ti35Nb2,5Sn. Os detalhes sobre a execução desta análise estão descritos no item 4.6.

Investigações sobre a evolução da microestrutura e da resistência a dureza para diferentes situações de laminação a frio, tratamento térmico de solublização e têmpera e de envelhecimento também foram realizadas com auxílio das técnicas de microscopia ótica, difração de raios X e testes de dureza Vickers. Coforme já mencionado, detalhes de tais análises e teste são apresentados em 4.3, 4.4 e 4.5.

Terceira Etapa: análise de propriedades mecânicas para condições escolhidas

A partir dos resultados obtidos nas etapas anteriores decidiu-se trabalhar nesta etapa com duas condições de laminação a frio (70 % e 90 %) e apenas um tempo de envelhecimento (24 h). A laminação a frio em 80 % foi desconsiderada por apresentar características intermediárias dentre os níveis de redução avaliados. Já o envelhecimento por 24 h foi

escolhido por se tratar do tempo que resultou em um significativo aumento de dureza com relativo baixo gasto energético, uma vez que promoveu ganho de dureza próximo aos valores obtidos para as amostras envelhecidas em tempos superiores (44 h, 72 h e 96 h) e por ainda não se ter atingido um pico máximo de dureza que pode resultar em fragilização da liga.

Além dessas variáveis, passou-se a considerar as direções longitudinal e transversal à laminação como duas novas, com intuito de avaliar o fenômeno de anisotropia nas propriedades da liga Ti35Nb2,5Sn laminada a frio. Assim, tais direções foram determinadas previamente à usinagem dos corpos de provas, de modo que os ensaios mecânicos de tração e medição do módulo de elasticidade, cuja metodologia será explicada nos subitens 4.5 e 4.6, , são realizados para as seguintes condições:

- Laminação a frio em 70 % na direção longitudinal;
- Laminação a frio em 70 % na direção transversal;
- Laminação a frio em 90 % na direção longitudinal;
- Laminação a frio em 90 % na direção transversal.

Criaram-se, dessa forma, as condições indicadas pelas siglas: AL, AT, ALE, ATE, CL, CT, CLE e CTE, nas quais A e C referem-se aos níveis de deformação de 70 % e 90 %, respectivamente, L e T são as direções longitudinal e transversal e E indica que a amostra passou pelo processo de envelhecimento à 350 °C por 24 h.

Para realização dos ensaios de dobramento, flexão e fadiga (apoios em três pontos), os corpos de prova foram usinados considerando os níveis de deformação de 70 % e 90 % e a direção longitudinal de laminação. Na sequência estão descritas as especificações dos equipamentos e os métodos utilizados para realização dos diferentes ensaios de caracterização e ensaios mecânicos.

4.3. Microscopia ótica

Para realizar a análise microestrutural por metalografia, as amostras foram embutidas a quente em resina termofixa baquelite, lixadas e polidas cuidadosamente com alumina nas granulometrias de 0,5 μ m e 0,3 μ m, até se obter uma superfície espelhada. A microestrutura foi revelada por meio da aplicação de ataque químico utilizando o reagente Kroll, consistindo em duas soluções de diferentes composições: uma solução composta por 6 ml de HNO₃, 3 ml de HF e 91 ml de água destilada e a outra mais concentrada com as quantidades de 12 ml, 6 ml e 82 ml daqueles mesmos componentes, respectivamente. Sobretudo para as amostras envelhecidas houve grande dificuldade na revelação da microestrutura. A maneira encontrada para superar esta dificuldade consistiu em atacar e polir cada amostra repetidas vezes até que fosse possível revelar a microestrutura. Após ataque químico, a microestrutura da amostra foi analisada e fotografada num microscópio ótico modelo Carl ZEISS Axio SCOPE A.1.

4.4.Difração de raios X

Para executar a análise por difração de raios X utilizou-se um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000 disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais I do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais/UFS. O teste foi conduzido empregandose uma tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e intervalo angular de varredura entre $30^{\circ} \le 2\theta \le$ 90°, com alvo de Cu-K α (λ = 1,54 Å) e incidência de 1,2°/min. Executou-se a difração de raios X com a finalidade de detectar o surgimento ou supressão de fases em meio a variação dos tratamentos mecânicos e/ou térmicos empregados em cada etapa descrita nesta metodologia. Para realizar a interpretação/identificação das fases presentes e atribuição da orientação de planos cristalográficos foram usados dados cristalográficos de fichas disponíveis em padrões do JCPDS (Joint Committee for Power Diffraction Standards), fichas cristalográficas 44-1288, 44-1294 e 51-0631 e no padrão para a fase α '' disponível no título *Materials Properties Handbook – Titanium Alloys*. O acesso aos padrões cristalográficos pode ser realizado no anexo a este trabalho.

4.5.Ensaio de dureza Vickers

Testes de dureza Vickers foram realizados em todas as condições geradas a partir dos processos indicados nas Primeira e Segunda Etapas desta metodologia. Para possibilitar a realização de tais ensaios as amostras foram embutidas em resina termofixa baquelite, lixadas com lixas d'água de SiC com granulometria de 120 a 1200 e polidas com solução de alumina de 0,5 µm previamente ao ensaio de microdureza. Um mínimo de 12 indentações foram realizadas em cada amostra em diferentes direções (horizontal, vertical e/ou diagonal), respeitando as determinações contidas na ASTM E384-11 (ASTM, 2011). O valor médio referente ao conjunto de indentações realizados nas três amostras de cada condição foi utilizado como valor de dureza Vickers para determinada condição. O teste de dureza Vickers foi conduzido em um microdurômetro Future Tech, com carregamento de 19,62 N e tempo de impressão de 15 s.

4.6.Análise elementar

A análise elementar da liga Ti35Nb2,5Sn foi feita em um equipamento Leco CHN628 e os resultados foram obtidos com auxílio do Software CHN628 versão 1.30. Para realização da análise o equipamento foi operado com Hélio (99,995%) e Oxigênio (99,99%) a uma temperatura de 950°C. Após a combustão, a temperatura usada foi de 850°C. Outros parâmetros foram ajustados para melhorar a sensibilidade da técnica. O equipamento foi calibrado com um padrão de EDTA (41,0% C, 5,5% H e 9,5% N) usando massas variando entre 10 – 200 mg. O ensaio foi executado no Condomínio de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM) do Departamento de Química/UFS. O teor de oxigênio não foi avaliado por esta técnica devido a problemas no equipamento. Entretanto, em estudo anterior realizado por discente de doutorado do grupo de pesquisa em que o tratamento térmico de solubilização foi conduzido ao ar, o teor de oxigênio nas cinco condições dentre as quatro composições de ligas estudadas está entre 0,13 – 0,21 % (SÁ, 2013), dentro do limite desejado.

4.7. Ensaio de tração

Conforme indicado no item 4.2 na terceira etapa, este ensaio foi realizado para condições específicas de processamento mecânico e tempo de tratamento térmico de envelhecimento à 350 °C da liga Ti35Nb2,5Sn. Em relação à deformação a frio foram escolhidos os níveis de redução de 70 % e 90 % (condições A e B), sendo retirados corpos de prova nas direções longitudinal e transversal à laminação. Dentre os diferentes tempos de envelhecimento, escolheu-se o tempo de 24 h e então um grupo de amostras foram envelhecidos antes de serem encaminhados para realização do ensaio de tração.

O ensaio de tração foi realizado numa máquina Instron modelo 3385H com célula de carga de 250 kN. O carregamento em tração foi aplicado por controle de deslocamento do travessão no qual a velocidade foi de 1 mm/min. Os parâmetros para realização do ensaio são baseados na norma ASTM E8/E8M. As dimensões dos corpos de prova são apresentadas na Figura 4.3, onde as cotas indicadas no desenho estão em milímetros. Com o ensaio de tração tem-se por finalidade determinar propriedades mecânicas como limite de escoamento, limite de resistência à tração, alongamento e redução de área.



Figura 4.3 - Desenho esquemático contendo as dimensões em milímetros do corpo de prova usado no ensaio de tração e para medir o módulo de elasticidade.

4.8. Determinação de módulo de elasticidade (E)

O módulo de elasticidade foi medido a partir de corpos de prova preparados para o ensaio de tração. Durante a medição do módulo de elasticidade uma carga axial em tração com tensão equivalente a 100 MPa foi empregada. A determinação desse valor ocorreu a fim de garantir que o carregamento se mantivesse dentro do regime de deformação elástica da liga Ti35Nb2,5Sn. As medições foram efetuadas em três corpos de prova para cada condição e a cada amostra a aplicação do carregamento foi repetida cinco vezes.

A deformação em regime elástico foi medida por meio de um *strain gauge* (extensômetro de resistência elétrica) de 0,2 mm, da marca KYOWA tipo KFG-1-120-C1-11. Para medição do módulo de elasticidade o *strain gauge* é colado ao corpo de prova na região de trabalho (região com área de seção transversal reduzida na qual irá ocorrer a fratura do corpo de prova solicitado em tração) e orientado à direção do carregamento axial, conforme pode ser observado na Figura 4.4 (a). Previamente a colagem do *strain gauge*, a seção útil do corpo de prova foi lixada com lixas de SiC (carboneto de silício) até a granulometria equivalente à 600 mesh. Destaca-se que a colagem foi feita de modo a garantir que o *strain gauge* recebesse a mesma deformação imposta ao corpo de prova.



Figura 4.4 - (a) Corpo de prova com o *strain gauge* colado na direção de aplicação do carregamento para realização de medição do módulo de elasticidade. (b) Corpo de prova preso à garra da máquina de ensaio universal com o strain gauge colado na direção de aplicação do carregamento.

O carregamento em tração foi empregado por controle de força utilizando a máquina Instron modelo 3385H e a deformação foi medida com auxílio de um aquisitor de dados LINX - modelo ADS 2000, ao qual o *strain gauge* foi conectado. Os parâmetros para aquisição dos dados foram ¹/₄ de ponte, 120 Ω com três fios. O objetivo de usar uma ponte de três fios é evitar a influência da temperatura como mais uma variável a ser controlada. Na Figura 4.4 (b) pode-se visualizar um corpo de prova preso à garra da máquina de ensaio universal e pronto para medição do módulo de elasticidade.

4.9. Ensaio de dobramento e de flexão

Ensaios de dobramento foram realizados para níveis de redução por laminação a frio de 70 % e 90 % na direção longitudinal (FAL e FCL) e de flexão para tais condições após tratamento térmico de envelhecimento (FALE e FCLE). Os testes foram conduzidos apoiando o corpo de prova num dispositivo de flexão em três pontos, Figura 4.5 (a), de modo que os dois apoios inferiores estão distanciados entre si por uma distância L e a aplicação do carregamento é feita no centro do corpo de prova, ou seja, a uma distância L/2.



Figura 4.5 - (a) Dispositivo de flexão três pontos. (b) Máquina servo-hidráulica MTS Bionix modelo 3070.02.

A aplicação da carga se deu por controle de deslocamento a uma velocidade correspondente a 1 mm/min. Os corpos de prova usados no ensaio possuem perfil prismático com dimensões de 40 mm x 4 mm x 3 mm e a distância *L* foi equivalente a 30 mm. Para o ensaio de dobramento o deslocamento total (flecha) foi limitado em 6 mm e para o ensaio de flexão o deslocamento foi conduzido até a ocorrência da ruptura da amostra. Os testes foram realizados em uma máquina servo-hidráulica MTS Bionix modelo 3070.02 com célula de carga de 15 kN, Figura 4.5 (b).

O procedimento adaptado para realização deste ensaio tomou como base a norma ASTM E855-13. A tensão máxima na flexão foi calculada a partir da Equação 4.5, em que Q

corresponde a carga aplicada, L é a distância entre os apoios (fixada em 30 mm), b é a largura (equivalente a 4 mm) e h corresponde a espessura/altura do corpo de prova (equivalente a 3 mm).

$$\sigma_r = \frac{3QL}{2bh^2} \qquad \text{Equação} (4.5)$$

A partir dos resultados do ensaio de dobramento e flexão realizou-se o cálculo do módulo de elasticidade na flexão (E_f) por meio da Equação 4.6, onde y assume valores de deflexão (flecha) dentro da região de deformação elástica e Q equivale à carga correspondente ao valor de deflexão escolhido para o cálculo.

$$E_f = 0.25 \frac{QL^3}{ybh^3} \qquad \text{Equação (4.6)}$$

Para determinação do módulo de elasticidade na flexão, a cada amostra foram escolhidos três pontos (Q, y) dentro da zona de deformação elástica e fez-se o cálculo da média. Este procedimento foi feito em triplicata uma vez que a cada condição foram testados três corpos de prova.

4.10. Ensaio de Fadiga

No mesmo equipamento utilizado para o ensaio de flexão foi realizado o ensaio de fadiga com o objetivo de obter curvas de Wholer (curva S-N) na flexão. Para execução dos testes fez-se necessário diminuir a distância entre os apoios *L* de 30 mm para 20 mm a fim de melhorar a rigidez do sistema, as condições de execução do ensaio e também de aquisição de dados. O carregamento cíclico foi conduzido por controle de força com razão de carregamento R = 0,1, ou seja, o carregamento mínimo da curva senoidal é igual a 10% da carga máxima aplicada, e a frequência do ensaio foi de 30 Hz.

A definição dos parâmetros do ensaio foi baseada em critérios estabelecidos pelas normas ASTM E466-15, ASTM E855-13 e por analogia ao estudo desenvolvido por Mussot-Hoinard e colaboradores, (2017) no qual foram realizados testes de fadiga em flexão três pontos na liga Ti-26Nb para diferentes tratamentos termomecânicos.

O ensaio de fadiga foi realizado para quatro condições distintas, WAL, WALE, WCL e WCLE, cujas siglas se referem ao ensaio de fadiga (W) nas condições deformada à 70 % e 90 % (A e C, respectivamente), sendo o corpo de prova usinado na direção longitudinal à laminação e envelhecido durante o período de 24 h.

4.11. Análise de superfície de fratura por microscopia eletrônica de varredura

As superfícies de fratura de corpos de prova provenientes do ensaio de tração, flexão e fadiga foram observadas por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) a fim de identificar quais os principais mecanismos que estão envolvidos com a fratura. As imagens por MEV foram obtidas em um equipamento Jeol JCM-5700 Carry Scope presente no Laboratório de Caracterização de Materiais II do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais/UFS.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1.Preparação da liga Ti35Nb2,5Sn

A produção da liga Ti35Nb2,5Sn por fusão a arco voltaico resultou na fabricação de lingotes pesando 280 g, conseguidos por meio da união de dois lingotes de 140 g realizada dentro da câmara de fusão do forno a arco voltaico. Durante a produção da liga, devido a grande diferença entre os pontos de fusão dos elementos que compõem a liga Ti35Nb2,5Sn, cuidados foram tomados para evitar vaporização do elemento Sn que possui ponto de fusão muito abaixo dos respectivos pontos de fusão dos elementos Ti e Nb. Ao alimentar o cadinho do forno de fusão a arco voltaico, os grânulos do elemento Sn foram empacotados sob pedaços de Ti e Nb de modo que não recebessem a ação direta do calor gerado pelo arco voltaico para evitar a vaporização durante a operação de produção da liga por fusão. Dessa forma, o Sn foi fundido, e misturado para formar a liga, por transferência de calor a partir de regiões próximas e com temperaturas mais amenas que as geradas pela ação direta do arco voltaico.

Apesar dos cuidados no manuseio durante a produção da liga, os lingotes apresentaram irregularidades superficiais e de forma, conforme pode ser visualizado na Figura 5.1. Tais irregularidades são eliminadas na etapa em que é realizada a laminação à 850 °C que uniformizou cada lingote a uma espessura de aproximadamente 10 mm.



Figura 5.1 - Lingote de 140 g da liga Ti35Nb2,5Sn produzido por fusão ao arco voltaico.

O processo de laminação a frio resultou na produção de chapas da liga Ti35Nb2,5Sn em diferentes espessuras que são função do nível de deformação aplicado. Antes da laminação a frio as bordas laterais foram usinadas numa plaina para eliminar trincas e ajustar a largura das amostras. Os passes de laminação a frio foram então realizados com pequenas reduções de espessura (0.2 a 0.3 mm), e a cada passe o material foi sendo resfriado em água devido ao aquecimento produzido pelo atrito e deformação gerados ao longo do processo.

Durante a laminação a frio houve algumas dificuldades em relação a se conseguir manter a uniformidade geométrica, especialmente na primeira chapa produzida, pois o material foi se encurvando progressivamente à medida que se reduziu a espessura. No entanto, após ajustar os parâmetros relacionados ao processo foi possível obter chapas com homogeneidade em seus contornos, conforme pode ser observado na Figura 5.2 que apresenta as chapas laminadas a frio após redução de 70 %, 80 % e 90 %.



Figura 5.2 - Liga Ti35Nb2,5Sn após processo de laminação a frio (A) = 70 %, (B) = 80 % e (C) = 90 %.

É observado que as chapas apresentaram defeitos superficiais resultantes do processo de laminação. Parâmetros de laminação a frio tais como velocidade, dimensões de cilindros laminadores, lubrificação, entre outros podem ser responsáveis pela geração desses defeitos e este fato suscita a necessidade de estudo específico a respeito da laminação. O estudo de tais parâmetros poderia ser realizado para melhorar o aspecto superficial das chapas, mas não é objetivo do presente estudo. Além disso, tais defeitos não interferiram na fabricação dos corpos de prova do presente estudo, uma vez que os defeitos foram superficiais e foram eliminados nos processos de usinagem dos corpos de prova.

5.2. Deformação por compressão, solubilização e têmpera

As relações existentes entre deformação por compressão, microestrutura e resistência à dureza da liga Ti35Nb2,5Sn foram investigadas por meio da caracterização por microscopia ótica e difração de raios X e da realização de testes de dureza Vickers.

Por microscopia ótica foi possível avaliar aspectos morfológicos das fases presentes, como tamanho de grão, forma e distribuição e, além disso, pode-se perceber presença de emaranhado de partículas de fases metaestáveis, bandas de deformação, etc., que para serem percebidas por esta técnica dependem do tamanho e quantidade destas descontinuidades. Já por difração de raios X foi possível indicar quais fases estão presentes para cada condição avaliada.

A Figura 5.3 apresenta a microestrutura da liga Ti35Nb2,5Sn, nas condições D40 e DT40, e seus respectivos difratogramas de raios X. Para a condição D40, quanto à morfologia, nota-se a presença de grãos grosseiros da fase β sem presença de distorções consideráveis e isso pode ser considerado como um indicativo de que a liga Ti35Nb2,5Sn possui boa capacidade de deformação, pois a redução de 40 %, promovida pela compressão, praticamente não interferiu na forma geométrica de grãos primários da fase β . Isso pode ser confirmado comparando-se esta condição à dados apresentados por Sá (2013) em sua pesquisa de doutorado que apresenta imagens metalográficas semelhantes para a mesma liga aqui estudada sendo que em sua pesquisa de doutorado foi empregada apenas laminação à quente e não houve aplicação de posterior deformação a frio.

É possível notar ainda para a condição D40 a presença de bandas de deformação no interior dos grãos primários da fase β e também certa quantidade de agulhas representativas da fase α '' em sua morfologia. Tais resultados são confrontados pela aplicação da técnica de difração de raios X, nesta condição, que revelou a presença das fases β e α '' e confirma a presença de ambas fases constituindo a morfologia apresentada por meio da técnica de microscopia ótica.

Para a condição DT40, na qual a amostra foi solubilizada e temperada, é possível notar o surgimento de novos grãos da fase β , com tamanhos menores, no interior de grãos maiores da fase β primária que se encontra alongada na direção da laminação. Assim, sugere-se que grãos menores da fase β são nucleados a partir de partículas da fase α '', induzida por deformação, e/ou de bandas de deformação presentes no interior da matriz β de ligas que sofreram deformação (MATSUMOTO et al, 2007) visto que a formação dos novos grãos da fase β ocorre a partir de sítios preferenciais localizados nos planos de deformação ou aglomerados de discordâncias e bandas de deformação ou ainda, a partir de subgrãos das fases metaestáveis contidas no interior dos grãos primários da fase β .





Figura 5.3 - Microestrutura e difratograma de raios X da liga Ti35Nb2,5Sn nas condições deformada por compressão ao nível de 40%, antes (D40) e após aplicação de tratamento de solubilização a 900 °C por 15 min, seguida de têmpera em água (DT40).

As regiões de bandas de deformação são locais preferenciais para a formação de novos grãos em função da alta diferença de orientação no reticulado cristalino. Lopes e colaboradores (2011) relataram que em ligas do sistema TiNb, a transformação de α '' para β é extremamente sensível ao aumento de temperatura e, para o teor de Nb equivalente a 30% em peso, essa transformação inicia-se à 230 °C sendo concluído quase que inteiramente à 300 °C (LOPES et al, 2011). Dessa forma, pode-se afirmar que novos grãos da fase β são nucleados a partir de subgrãos de α ''. Ainda, para a condição DT40, o difratograma de raios X evidencia a presença das fases β e α ''. Trabalhos têm sido publicados relatando que a fase α '' pode ser induzida por deformação plástica ou por meio de um resfriamento brusco em ligas de titânio com elevado teor de Nb (MATSUMOTO et al, 2007; LOPES et al, 2011; CREMASCO et al, 2013), o que está de acordo com os resultados aqui apresentados.

A partir da difração de raios X pode ser observado que os picos de difração na condição D40 estão mais largos. Uma possível explicação para isso é o fato de que o material nesta condição encontra-se deformado. A desordem na microestrutura percebida na Figura 5.3 pela presença de bandas de deformação pode resultar no alargamento de picos de difração. É possível notar ainda que a fase α '' apresenta-se em diferentes ângulos de difração o que pode estar associado a certa heterogeneidade microestrutural no interior dos grãos primários da fase β após deformação, que é resultante de diferenças do nível de encruamento da amostra como fator da deformação aplicada por compressão.

A condição de deformação por compressão equivalente a 70%, antes e após aplicação do tratamento de solubilização e têmpera, é apresentada na Figura 5.4 onde se pode visualizar as microestruturas e os difratogramas das condições D70 e DT70. Para D70, por meio das imagens obtidas por microscopia ótica observa-se uma microestrutura composta de agulhas de martensita α '' presentes no interior de grãos grosseiros que são considerados como grãos primários da fase β . Agulhas de α '' estão concentradas próximos aos contornos de grão, conforme detalhe apresentado para D70. Na imagem é possível notar a distorção no formato dos grãos primários da fase β que é resultado do nível de deformação aplicado. A formação de agulhas da fase α '' próximas ao contorno de grão já foi percebida em estudos apresentados na literatura que realizaram deformação a frio em ligas do sistema Ti-Nb-Sn (MATSUMOTO et al, 2007; AZEVEDO et al, 2015). Em relação a análise por difração de raios X, difratograma desta condição confirma a presença de ambas fases, α '' e β . A formação de α '' está associada à deformação aplicada aos grãos primários da fase β .

Analisando a microestrutura referente à condição DT70, percebe-se que o tratamento de solubilização e têmpera resultou na formação de uma microestrutura com grãos refinados da fase β . Além disso, após aplicação do tratamento térmico não é possível observar agulhas de α '' visíveis anteriormente na condição apenas deformada.

Para a condição DT70 o difratograma de raios X mostra apenas a presença da fase β . Este fato sugere que a solubilização favoreceu a nucleação de novos grãos desta fase e estes foram mantidos após aplicação de resfriamento brusco em água com gelo. Além disso, no que tange a ausência da fase α '' que não foi percebida por meio da técnica de difração de raios X para a condição DT70, é possível que na região da amostra na qual o feixe de difração incidiu não havia presença da fase martensita. Jepson, Grow e Gray (1970) indicam em seu estudo que a velocidade com a qual o resfriamento de uma amostra é conduzido a partir de uma determinada temperatura de solubilização exerce forte influência na transição de início e fim da transformação martensítica para as ligas do sistema Ti-Nb. Como resultado, a microestrutura pode ser diferente em regiões distintas de uma amostra na qual se realizou o processo de têmpera (JEPSON, GROW e GRAY, 1970).





Figura 5.4 - Microestrutura e difratograma de raios X da liga Ti35Nb2,5Sn nas condições deformada por compressão ao nível de 70%, antes (D70) e após aplicação de tratamento de solubilização a 900 °C por 15 min, seguida de têmpera em água com gelo (DT70).

A caracterização da microestrutura das condições em que se obteve o nível de deformação equivalente a 80% são apresentadas na Figura 5.5. Para a condição D80, é visível a presença de agulhas de α '' dentro de grãos primários da fase β e em regiões próximas ao contorno de grão. Nesta condição o difratograma de raios X apresenta novos picos que se referem à fase α ". Este fato pode estar associado a um aumento da quantidade desta fase provocado pela aplicação de maior quantidade de deformação prévia a frio (MATSUMOTO et al, 2007). Observa-se ainda o surgimento de um pico referente à fase ω que é gerada a partir do colapso de planos atômicos da fase β ou ainda pelo efeito da deformação aplicada que promove a maclação de planos atômicos dos grãos primários da fase β já que há registros de que a fase ω pode ser induzida durante a deformação (HANADA, YOSHIO e IZUMI,

1986; ISHIYAMA, HANADA e IZUMI, 1991). Na literatura são encontrados relatos que a fase ω promove aumento de dureza e fragilidade nas ligas de titânio, pois ela possui elevada dureza e o mais alto módulo de elasticidade das estruturas de titânio.



Figura 5.5 - Microestrutura e difratograma de raios X da liga Ti35Nb2,5Sn nas condições deformada por compressão ao nível de 80%, antes (D80) e após aplicação de tratamento de solubilização a 900 °C por 15 min, seguida de têmpera em água (DT80).

Após aplicação de tratamento térmico de solubilização e têmpera, é possível verificar por meio da micrografia que para a condição DT80 também ocorre formação de novos grãos da fase β a partir da microestrutura inicialmente deformada. Pode-se observar que a morfologia da microestrutura, nesta condição, é muito semelhante à morfologia na condição DT70 (Figura 5.4). Entretanto, o difratograma de raios X da condição DT80 evidencia a presença de fase α '', que não foi encontrada para a amostra DT70 (Figura 5.4). Outras características que chamam atenção no difratograma apresentado na Figura 5.5 são o alargamento e o deslocamento para a direita dos picos de difração da condição D80 quando comparada a condição DT80. Esses fenômenos estão associados ao nível de deformação empregado que causa distorção do parâmetro de rede e desordem na estrutura atômica, gerando assim tensões internas, ou tensões residuais, que interferem no caminho percorrido pelo feixe de raios X e assim, resulta em deslocamento dos picos de difração.

Na Figura 5.6, observa-se a morfologia da microestrutura da liga Ti35Nb2,5Sn nas condições D90 e DT90. O alto nível de deformação promoveu uma microestrutura repleta de descontinuidades. Nota-se para a condição D90 que existe elevada quantidade de bandas de deslizamento provocadas por deformação. Em meio a esse emaranhado de defeitos também é possível sugerir a presença de agulhas da fase α '' que só pode ser visualizadas em detalhes por meio de uma ampliação maior da morfologia apresentada. Ainda, é possível notar contornos de grãos achatados referentes a grãos grosseiros primários da fase β presentes na microestrutura.

Na micrografia referente à condição DT90 (Figura 5.6), é possível notar a presença de uma microestrutura formada prioritariamente por grãos da fase β . Para esta condição sugerese que o tratamento térmico de solubilização ativou a transformação reversa da fase α '' para a fase β , e também promoveu a nucleação da fase β a partir de regiões repletas de bandas de deslizamento. Dessa forma, vários novos grãos da fase β foram formados ao mesmo tempo e, ao serem resfriados abruptamente mantiveram suas características, promovendo uma microestrutura de grãos homogeneamente dispersos.

Com o auxílio da técnica de difração de raios X, mais uma vez se confirma a presença de picos de difração da fase α '' e também da fase β (Figura 5.6). Pela morfologia da microestrutura formada na condição DT90 não é possível observar agulhas de martensita α ''. Entretanto, a caracterização por difração de raios X evidencia que há presença desta fase após aplicação do tratamento de solubilização e têmpera. Analisando o difratograma referente à condição D90 nota-se que não foi detectado picos de difração referente à fase α ''. Uma vez que durante a compressão a deformação não é uniforme ao longo da extensão de toda a amostra, é possível que durante a análise por DRX, o feixe de raios X tenha incidido em uma região onde não foi detectada presença da fase α '' ou mesmo que a fração volumétrica desta fase esteja abaixo do percentual detectável pela técnica de análise utilizada.



Figura 5.6 - Microestrutura e difratograma de raios X da liga Ti35Nb2,5Sn nas condições deformada por compressão ao nível de 90%, antes (D90) e após aplicação de tratamento de solubilização a 900 °C por 15 min, seguida de têmpera em água (DT90).

5.3. Propriedades mecânicas: ensaio de dureza Vickers

Uma maneira prática e simples de se avaliar as propriedades mecânicas dos metais e ligas é por meio de ensaios de dureza. No intuito de verificar os efeitos resultantes dos diferentes processos empregados em relação a níveis de deformação e tratamentos térmicos, o ensaio de dureza Vickers foi realizado em cada uma das condições, conforme indicado na metodologia. Os resultados de dureza Vickers, para a liga Ti35Nb2,5Sn, em função do nível de deformação empregado e considerando a aplicação ou não de tratamento de solubilização e têmpera, após deformação por compressão, podem ser visualizados na Figura 5.7. É demonstrado em trabalhos encontrados na literatura que os valores de dureza, em ligas de titânio β , variam de acordo com as fases presentes na microestrutura (MATSUMOTO et al,

2007; LOPES et al, 2011; CARDOSO et al, 2014), esta por sua vez é dependente da composição da liga e do seu histórico de processamento.

A partir da Figura 5.7, quando se avalia as condições D40, D70, DT40, e DT70, observa-se que não há variação do valor de dureza Vickers quando considerada apenas a variação do nível de deformação de 40% para 70%. Entretanto, após aplicação do tratamento de solubilização e têmpera, os resultados mostram, para estes níveis de deformação, que o valor de dureza Vickers sofre uma redução que pode estar associada a um aumento da quantidade de fase β retida na liga Ti35Nb2,5Sn após solubilização e resfriamento brusco, ou seja, o tratamento térmico empregado favoreceu a estabilização da fase β para essas menores deformações. Consequentemente, ocorre redução da fração volumétrica da fase martensita α '' presente na condição em que a liga Ti35Nb2,5Sn encontra-se apenas deformada por compressão.



Figura 5.7 - Variação de dureza Vickers em função do nível de deformação a frio e da aplicação de tratamento térmico de solubilização a 900 °C por 15min, seguido de têmpera em água. As barras de erro se referem ao intervalo de confiança de 0,95.

Outro efeito promovido pela aplicação do tratamento térmico de solubilização e têmpera é a redução da densidade de discordâncias que é gerada por deformação. O emprego da temperatura para promoção da solubilização elimina defeitos e promove a recristalização dos grãos inicialmente deformados. Este efeito pôde ser observado pelas imagens da

microestrutura e também é observado por meio dos difratogramas de raios X, uma vez que os picos de difração para as condições DT40 e DT70 são mais finos. No que se refere à redução de dureza do material, a diminuição em seu valor também está associada a eliminação de discordâncias presentes nas condições apenas deformada. Então é possível supor que há um balanço entre o nível de deformação a frio e o tamanho dos grãos grosseiros iniciais, para definir a dureza da liga. Em ligas metálicas o refino de grão promove aumento do limite de resistência e, consequentemente melhora a resistência à deformação plástica localizada (dureza), todavia a redução do tamanho de grão após solubilização e têmpera promoveu uma diminuição da dureza, o que permite supor que os efeitos da deformação a frio suplantam os efeitos do refino de grão no caso estudado. Ao confrontar os dados de difração de raios X e os valores de microdureza Vickers, percebe-se que a diminuição do valor de microdureza da condição DT70, está associada ao fato de que a microestrutura nesta condição é composta apenas pela fase β, que possui menor dureza.

Ao serem analisadas as condições D80, D90, DT80 e DT90, percebe-se um aumento no valor de dureza que aparece em maior proporção nas condições solubilizada e temperada quando comparadas ao grupo de amostras que sofreram deformações de 40 % e 70 %. Para o caso da liga nas condições apenas deformada (D80 e D90), sugere-se que o aumento no valor de dureza Vickers esteja associado à maior quantidade de α '' induzida por deformação, pela presença da fase ω , quando esta se faz presente, e também ao aumento da densidade de discordâncias no interior dos grãos. Em relação às condições nas quais as amostras foram solubilizadas e temperadas, o aumento de dureza pode estar associado ao surgimento de fases metaestáveis, presentes na forma de precipitados dentro da matriz β , formadas após aplicação de resfriamento abrupto. Alguns destes precipitados foram detectados pela difração de raios X nas formas das fases α '' e ω para algumas amostras, mas não foi possível quantifica-los devido a baixa fração volumétrica.

Ao correlacionar os dados de dureza com os difratogramas de raios X das condições DT80 e DT90 (Figuras 5.5 e 5.6), ao serem comparadas às deformações de 40 % e 70 %, constata-se que há ganho de dureza com o aumento do nível de deformação e também que existem picos de difração referentes à fase metaestável α ", sendo então justificado o expressivo ganho de dureza devido a constatação da presença de fração volumétrica desta fase e ao aumento da deformação aplicada. A condição D80, que possui maior valor de dureza Vickers conforme pode ser visto na Figura 5.5, apresenta a fase ω que é responsável por promover aumento de dureza nas ligas de titânio. Uma vez que por meio do difratograma de raios X não foi percebida presença de fases metaestáveis para a condição D90, sugere-se que o aumento de dureza possa ser atribuído ao encruamento do material que também é

responsável pelo endurecimento de ligas metálicas. Supõe-se que uma maior quantidade de sítios de deformação prévia a frio, que ocorre nas reduções de 80% e 90%, provoca maior quantidade de precipitados de novas fases durante a solubilização e assim, aumenta-se a dureza.

Sabe-se que quanto maior o nível de deformação de uma liga, maior será o nível de encruamento e consequentemente a sua dureza será maior. Todavia, quando comparadas isoladamente as amostras deformadas a 40% e 70% ou ainda amostras com níveis de deformação entre 80% e 90% essa regra não está sendo válida. Este fenômeno provavelmente está associado à superplasticidade das ligas β , o que indica que nestas ligas as fases presentes são mais importantes para conferir um aumento de dureza quando comparado às variações no nível de deformação. Dessa forma, o aumento da densidade de discordâncias é considerado um fator importante, mas não deve ser considerado como sendo o principal parâmetro para se alcançar o endurecimento nestas ligas.

Os dados até aqui apresentados foram decisivos no que se refere à definição dos níveis de redução empregados na laminação a frio que será apresentada na sequência. Foi possível notar que a deformação de 40 % resultou em menor efeito na microestrutura da liga. Apesar de ser identificada a formação da fase α '', a quantidade de defeitos gerados é bem menor quando comparados aos defeitos presentes nas amostras deformadas aos níveis de 70 %, 80 % e 90 %. Assim, foi decidido que a deformação de 40 % não será estudada a partir desse ponto.

5.4.Laminação a frio, microestrutura e resistência à dureza em função do emprego de tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento

Na fabricação de ligas metálicas o processo de laminação é empregado com a finalidade de prover formas intermediárias ou finais as diferentes ligas metálicas. Este processo consiste na passagem do metal entre os cilindros laminadores que se aproximam a cada passe diminuindo o espaço entre eles e assim, reduzindo a espessura e aumentando o comprimento do material que está sendo trabalhado mecanicamente por meio da ação de compressão direta dos cilindros laminadores. Destaca-se que este processo só é viável se o metal possuir capacidade de se deformar por meio da ação dos cilindros de laminação, o que exige que a liga metálica possua certa ductilidade.

Por vezes, para garantir a viabilidade do processo, eleva-se a temperatura do metal para que se consiga melhorar sua capacidade de deformação e então diminuir os esforços necessários para que a redução da espessura aconteça. E nesse caso, a elevação da temperatura pode fornecer energia suficiente para promover a completa recristalização, recuperação e até mesmo o crescimento de grão. Neste último caso, propriedades como limite de resistência e limite de escoamento do metal tendem a diminuir como resultado do crescimento de grãos. Com a finalidade de otimizar tais propriedades sem a perda da ductilidade, o processo de laminação a frio e posterior aplicação de tratamentos térmicos são indicados, pois o primeiro promove a formação de elevado número de defeitos que funcionam como pontos de nucleação de novas fases ou mesmo novos grãos da fase primária, a partir da aplicação de tratamentos térmicos.

Além disso, há algumas vantagens no que diz respeito à comparação entre a laminação a frio em detrimento da laminação a quente. Por meio daquela é possível alcançar melhor exatidão geométrica às peças e eliminar defeitos superficiais promovidos pela oxidação dos metais aquecidos. No entanto, a grande desvantagem está associada ao fato de que são necessários maiores esforços para que se consiga laminar o metal.

A aplicação de trabalho mecânico por meio do processo de laminação a frio teve como finalidade melhorar as propriedades mecânicas da liga Ti35Nb2,5Sn por consequência do encruamento e da redução do tamanho de grãos que é conseguida pela imposição de deformação e aplicação de tratamentos térmicos. Em estudos anteriores (GRIZA et al, 2014; AZEVEDO et al, 2015; AZEVEDO et al, 2017) foi demonstrado que a microestrutura da liga aqui objeto de estudo, trabalhada por deformação a quente, possui grãos grosseiros que podem ser refinados pela aplicação de trabalho mecânico a frio associado à imposição de tratamentos térmicos.

Uma vez que há uma correlação direta entre composição, fases presentes, morfologia e tamanho de grãos, o estudo de rotas de processamento e propriedades mecânicas é importante, e se faz necessário, avaliar a evolução da microestrutura da liga Ti35Nb2,5Sn por meio de técnicas que possibilitem elucidar as mudanças ocorridas. Além disso, é de igual importância estimar a variação da resistência mecânica dos materiais a cada mudança de tais parâmetros. Nesse contexto, as técnicas de caracterização por microscopia ótica e por difração de raios X vem sendo empregada para a caracterização e, de forma simples, o ensaio de dureza Vickers tem sido aplicado com o objetivo de estimar preliminarmente a relação entre processamento, microestrutura e resposta mecânica da liga Ti35Nb2,5Sn nas condições de processamento executadas em conformidade com a metodologia apresentada neste trabalho.

A Figura 5.8 apresenta a microestrutura da liga Ti35Nb2,5Sn nas três condições de laminação a frio 70 %, 80 % e 90 % (A, B e C, respectivamente) e os respectivos difratogramas de raios X. Em relação à morfologia, nota-se presença de grãos primários grosseiros da fase β repleto de bandas de deformação em seu interior, alongadas na direção da laminação. A configuração assumida é de uma microestrutura na forma acicular repleta de um

emaranhado de fases que se entrelaçam e que é característica da presença de grande quantidade de defeitos gerados pelo encruamento e da fase martensita α '' induzida. Esta configuração é proveniente do alto nível de deformação empregado por meio da laminação a frio, uma vez que esta promove uma distorção da estrutura cúbica de corpo centrado, fase β , e faz aumentar o número de discordâncias que se acumulam e formam as bandas de deslizamento na microestrutura. Com isso, é possível perceber o grande número de defeitos representados por meio de bandas de deformação.



Figura 5.8 - Microestrutura e difratograma de raios X da liga Ti35Nb2,5Sn laminada à frio aos níveis de 70 %, 80 % e 90 %, condições A, B e C.

De uma forma geral, a organização da morfologia nas três condições de laminação (A, B e C) é bem semelhante. Os grãos das fases presentes encontram-se orientados na direção
paralela à realização da laminação. Para a condição C verifica-se que a estrutura aparece mais distorcida e isso poderia ser justificado indicando-se que é resultado do efeito de maior nível de deformação aplicado durante a laminação. Entretanto, esse emaranhado de discordâncias pode ser menor em outras regiões da amostra, pois a intensidade de deformação varia ao longo da espessura/comprimento da peça, possibilitando um gradiente de deformação.

A aplicação da técnica de difração de raios X, nas condições A, B e C, revelou a presença das fases β e α ''. Trabalhos têm sido publicados relatando que a fase α '' pode ser induzida por deformação plástica em ligas de titânio com elevado teor de Nb (MATSUMOTO et al, 2007; LOPES et al, 2011; CREMASCO et al, 2013), o que está de acordo com os resultados aqui apresentados. Na etapa em que a deformação na liga foi realizada aplicando-se compressão axial foi percebida a formação da fase ω apenas para a redução ao nível de 80 % de deformação (Figura 5.5, condição D80). Entretanto, com base no difratograma apresentado, podemos sugerir que a laminação a frio empregada a este mesmo nível de deformação não promoveu a formação da fase ω .

O efeito do tratamento térmico de solubilização e têmpera na microestrutura da liga Ti35Nb2,5Sn laminada a frio pode ser visto na Figura 5.9 que apresenta o aspecto morfológico da microestrutura da liga e os difratogramas de raios X para as três condições de laminação, após solubilização a 900 °C por 15 min seguida de resfriamento em água com gelo, condições AS, BS e CS.

A partir das imagens obtidas por microscopia ótica observa-se uma microestrutura composta por grãos em formato poligonal equiaxial nas três condições citadas que são característicos da fase β em ligas de titânio. Percebe-se que o tamanho de grão varia em regiões adjacentes em uma mesma amostra, como por exemplo, na imagem referente à condição BS (Figura 5.9) os grãos no interior do quadrado possuem aparentemente mais que o dobro do tamanho de grão dos que estão destacados pelo círculo. Uma vez que anteriormente ao processo de solubilização e têmpera a microestrutura se apresenta na forma acicular e repleta de um emaranhado de fases metaestáveis e descontinuidades resultantes da deformação imposta pela laminação a frio, constata-se que o tratamento térmico empregado promoveu a nucleação dos novos grãos a partir da microestrutura encontrada nas condições A, B e C (Figura 5.8).

O aspecto visual das metalografias apresentadas na Figura 5.9 não permite fazer distinção alguma dentre as possíveis fases presentes. Todavia, a difração de raios X evidenciou a presença das fases β e α ''. Convém lembrar que estas mesmas fases estão presentes na liga Ti35Nb2,5Sn na condição apenas laminada a frio aos níveis de 70 %, 80 % e 90 % (A, B e C), todavia os picos de difração referentes a fase α '' (012) e (201), próximos a

45° e 65°, respectivamente, não são mais encontrados, conforme pode ser visualizado na Figura 5.9. Uma possível explicação para isso pode ser a diferença entre a texturização da liga laminada em relação à liga laminada e solubilizada.



Figura 5.9 - Microestrutura e difratograma de raios X da liga Ti35Nb2,5Sn laminada à frio, solubilizada a 900 °C por 15 min e resfriada em água com gelo, condições AS, BS e CS.

O desaparecimento dos picos pode estar associado a uma redução da fração volumétrica da fase α '' que havia se formado como resultado da deformação aplicada no processo de laminação a frio. Dessa forma, é sugerido que o aquecimento à 900 °C por 15 min promoveu a solubilização da liga e foi capaz de iniciar um processo de recuperação e recristalização dos grãos primários da fase β e, além disso, que o resfriamento em água com gelo promoveu a têmpera na amostra resultando assim na manutenção da fase β e de pequena fração volumétrica da fase metaestável α '' à temperatura ambiente. Alguns trabalhos apontam

que a formação de α '' e de outras fases metaestáveis nas ligas de titânio β podem ser resultado de resfriamento brusco (HANADA et al, 2014; GRIZA et al, 2014; HAGHIGHI et al, 2015).

O ensaio de dureza foi empregado para estimar os efeitos resultantes dos diferentes níveis de deformação aplicados e a realização posterior de tratamento de solubilização e têmpera. Na Figura 5.10 são apresentados os valores de dureza Vickers para as condições laminadas a frio antes (A, B e C) e após aplicação do tratamento de solubilização seguido de têmpera (AS, BS e CS).

Esses resultados mostram que o processo de laminação apresenta uma leve tendência ao aumento de dureza para a liga Ti35Nb2,5Sn em comparação à deformação por compressão axial, conforme pode ser comparado aos resultados apresentados na Figura 5.7. Outra característica percebida ao analisar o gráfico é que ocorreu uma queda nos valores de dureza quando se comparam as condições apenas laminadas a frio (A, B e C) e laminadas após solubilização seguida de têmpera em água com gelo (AS, BS e CS). Durante o processo de solubilização seguido de têmpera – ao qual a liga Ti35Nb2,5Sn foi aquecida a uma temperatura capaz de promover a estabilização completa da fase β – é esperado que ocorra um reordenamento da microestrutura e, consequentemente a formação de novos grãos da fase homogênea que deve ser obtida. Estes novos grãos são chamados de grãos primários, pois a partir deles é que ocorrerá transformações de fases quando o calor é retirado da liga por meio do resfriamento.



Figura 5.10 - Dureza Vickers em função do nível de deformação a frio, para as condições laminadas a frio e após aplicação de tratamento térmico de solubilização a 900 °C por 15min seguida de têmpera em água com gelo. As barras de erro se referem ao intervalo de confiança de 0,95.

É sabido que o valor de dureza sofre influência do tipo de fase presente na liga metálica e da quantidade e fração volumétrica que a compõe (MATSUMOTO et al, 2007; LOPES et al, 2011; CARDOSO et al, 2014). Uma vez que os valores de dureza Vickers para todos os casos em que houve aplicação de solubilização e têmpera em água com gelo diminuíram (Figura 5.10) em comparação com as condições apenas laminadas a frio (A, B e C), sugere-se que a queda no valor de dureza está associada a mudanças nas fases presentes para o grupo de amostras AS, BS e CS.

É possível presumir, no caso em questão, outro efeito capaz de auxiliar a queda no valor de dureza. Este fenômeno pode estar associado também a uma diminuição do número de discordâncias (PAVON et al, 2015), obtida por meio da aplicação de tratamento térmico, condições AS, BS e CS, conforme pode ser observado fazendo comparação da morfologia apresentada nas imagens resultantes da análise metalográfica (Figuras 5.8 e 5.9). Destaca-se ainda que os valores de dureza Vickers não sofreram grandes variações, ao considerar apenas os diferentes níveis de deformação (70 %, 80 % e 90%), visto que há intersecção entre os limites do intervalo de confiança em torno dos valores médios referentes ao grupo amostral selecionado para este ensaio. Além disso, a deformação de 80 %, que possuía maior valor de dureza Vickers quando deformada por compressão axial, na laminação apresenta-se no mesmo patamar que as deformações de 70 % e 90 %, conforme pode ser observado na Figura 5.7.

A literatura indica, para um material que sofreu trabalho mecânico a frio, que ao se elevar a temperatura acima da temperatura de recristalização do metal/liga, ocorre nucleação de novos grãos, preferencialmente nas regiões de defeitos presentes na estrutura do material. Esses novos grãos recém nucleados se desenvolvem de forma que há um reordenamento da microestrutura conhecido como recuperação. Na sequência, a microestrutura é recristalizada e a manutenção da temperatura por um período de tempo relativamente longo promove o chamado crescimento de grão. Todos estes fenômenos resultam em melhoria da ductilidade da liga metálica e consequentemente na redução da dureza. Além disso, os resultados apresentados por meio da técnica de difração de raios X indicaram o desaparecimento de picos de difração referentes à fase α '', em aproximadamente 45° e 65°, para as condições AS, BS e CS, o que pode ser interpretado como um indicativo de que houve redução da fração volumétrica da fase α '', por meio da ação do tratamento térmico aplicado. É conhecido que a fase α '' possui elevada dureza, assim, uma diminuição de sua quantidade na microestrutura da liga Ti35Nb2,5Sn acarretará na redução da dureza do material.

Diante dos dados apresentados é possível estimar então que o tratamento de solubilização seguido de têmpera promoveu um aumento da ductilidade e redução do limite de resistência da liga Ti35Nb2,5Sn.

A microestrutura formada pela fase α '' induzida por deformação encontra-se repleta de tensões internas que podem ser prejudiciais às propriedades da liga dependendo de sua aplicação. Com o intuito de manter a fase α '' num nível que garanta boa resistência e ductilidade, a alternativa foi investigar os efeitos da aplicação do tratamento térmico de envelhecimento à temperatura de 350 °C, pelos tempos de 2 h, 6 h, 24 h, 44 h, 72 h e 96 h, conforme definido na metodologia. O efeito desses tempos de envelhecimento na resistência à deformação plástica localizada, dureza da liga Ti35Nb2,5Sn, são apresentados na sequência.

As curvas de envelhecimento da liga Ti35Nb2,5Sn laminada a frio com reduções de 70 %, 80 % e 90 %, solubilizadas e temperadas são apresentadas na Figura 5.11.



Log do tempo de envelhecimento (min)

Figura 5.11 - Curva de envelhecimento da liga Ti35Nb2,5Sn à temperatura de 350 °C e nos tempos equivalentes a (120, 360, 1440, 2640, 4320 e 5760) min. Amostras laminadas a frio seguida de solubilização e têmpera em água com gelo. As barras de erro referem-se ao intervalo de confiança de 0,95.

A partir do gráfico em que os valores de dureza Vickers (HV₂) estão apresentados em função do logaritmo do tempo de envelhecimento é possível perceber que, para a maioria das

condições aqui estudadas, quando analisados por si só os níveis de deformação de 70 %, 80 % e 90 % (A, B e C), existe uma tendência indicando que não há diferenças significativas entre os valores de dureza Vickers das amostras nas diferentes condições laminada a frio, solubilizada seguida de têmpera em água com gelo e envelhecida (A,B,C)SE, uma vez que os valores referentes ao intervalo de confiança se interceptam. A exceção ocorre para as condições BSE24h e CSE72h, já que os intervalos de confiança destas condições não se cruzam com os das outras amostras envelhecidas durante os respectivos tempos.

Quando é analisada a ação do tempo de envelhecimento em comparação com os resultados das amostras AS, BS e CS (Figura 5.10), é possível notar que ocorreu um aumento progressivo dos valores de dureza Vickers à medida que cresce o tempo de envelhecimento até 24 h. Para as condições ASE e CSE percebe-se uma tendência indicando um leve aumento de dureza entre os tempos de 24h a 96h. Entretanto, uma vez que neste espaço de tempo as barras representativas dos intervalos de confiança das amostras se interceptam, estatisticamente é considerado que não há variações significativas de dureza Vickers. Já as condições BSE demonstram um comportamento em que se nota uma tendência de aumento e há um pico superior de dureza (259 HV₂) para o tempo de 24h. Após ele, ocorre uma progressiva redução em 44h e 72h, voltando a apresentar uma tendência de aumento de dureza com o passar de 96h de envelhecimento.

Para o nível de deformação em 70% (condições ASE) o envelhecimento inicia um discreto ganho no valor de dureza para os tempos de 2h e 6h. Na sequência, não se observa diferença expressiva entre os valores de dureza Vickers nos tempos de 6h, 24h, 44h e 72h e, além disso, constata-se que para o tempo de envelhecimento de 96h há aumento moderado. O nível de deformação equivalente a 80% (condições BSE) se apresenta com maior variação entre os valores de dureza Vickers considerando os distintos tempos de envelhecimento – de 2h à 96h. Nota-se que há uma tendência mostrando aumento de dureza entre os tempos de envelhecimento de 2h, 6h, 24h e 44h – com destaque para o tempo de 24h que apresenta maior valor de dureza Vickers, no entanto, nos tempos de 72h e 96h ocorre redução do valor de dureza para valores próximos aos encontrados nas amostras envelhecidas pelo tempo de 6h e menores que 24h, respectivamente. Nas condições com nível de deformação em 90% destaca-se uma tendência de crescimento gradativo da dureza Vickers em função do acréscimo no tempo de envelhecimento.

A morfologia de grãos e a formação de precipitados de novas fases em uma liga metálica influenciam diretamente em suas propriedades mecânicas (MATSUMOTO et al, 2007; QINGHUA et al, 2010; JUNG et al, 2013; PAVON et al, 2015). Assim, sugere-se que a variação de dureza está associada, mais uma vez, a mudanças de fases. Entretanto, a

confirmação sobre quais fases estão presentes em cada condição só é possível após ser realizada a caracterização das amostras para as quais foram aplicados os testes de dureza.

De forma geral, analisando apenas o nível de deformação a frio empregado, sugere-se que este não influencia de forma significativa alterações no valor de dureza Vickers uma vez que há interceptação dos intervalos de confiança calculados para cada uma das amostras e apresentado no gráfico da Figura 5.11. Outra possível explicação para este fato é que ligas de titânio β apresentam superplasticidade. O aumento de dureza em ligas que apresentam superplasticidade não depende fortemente do nível de deformação e sim, das fases presentes que normalmente são encontradas na forma de finos precipitados.

Como já sinalizado anteriormente o surgimento de fases metaestáveis alteram o comportamento mecânico do material, nesse contexto os efeitos do tratamento de envelhecimento na microestrutura do material foram avaliados por microscopia ótica e difração de raios X. A caracterização microestrutural das amostras (A, B, C)SE para os diferentes tempos de envelhecimento é apresentada na sequência.

Na Figura 5.12 é possível visualizar a morfologia e o difratograma de raios X da liga Ti35Nb2,5Sn laminada à frio, solubilizada a 900 °C por 15 min, resfriada em água com gelo e envelhecida por 2 h nas condições (A, B, C)SE-2h. As imagens metalográficas não evidenciam mudanças na morfologia dos grãos após o tempo de envelhecimento de 2h. Todavia, a análise por difração de raios X mostra algumas divergências ao serem comparados os difratogramas para as condições (A, B, C)S e (A, B, C)SE-2h, Figuras 5.9 e 5.12. O primeiro ponto a ser destacado, no que se refere ao envelhecimento pelo período de tempo de 2h, é o surgimento de picos de difração referentes às fases metaestáveis α '' e ω . Na literatura há relatos que estas fases podem alterar as propriedades das ligas de titânio de forma benéfica ou não, dependendo do tipo da fase e da quantidade presente na microestrutura. Por exemplo, enquanto a fase α '' pode melhorar a resistência do material, se estiver dispersa na forma de finos precipitados em meio à matriz β , a fase ω poderá gerar a fragilização do material. Em alguns trabalhos a presença da fase α '' também indica redução do módulo de elasticidade do material, o que é uma característica muito importante quando o material é usado como implante ortopédico.

Uma vez que o resultado apresentado por meio do difratograma de raios X é qualitativo, estimativas no que se refere às mudanças de propriedades da liga, devem ser reforçadas com a realização de ensaios específicos. Correlacionando estes resultados com o ensaio de dureza, é possível sugerir que o leve aumento de dureza após o envelhecimento pelo tempo de 2h pode estar associado ao surgimento da fase ω , mesmo o pico de difração referente a esta fase sendo bem discreto e dando indício que ela se faz presente em baixa

quantidade como pode ser visto no difratograma da Figura 5.12, e também a uma maior ou menor fração volumétrica de determinada fase presente na liga Ti35Nb2,5Sn na condição avaliada, uma vez que picos de difração tanto da fase β como da fase α '' sofrem variações em suas respectivas intensidades. A fase β é a que possui menor dureza entre as possíveis fases presentes nas ligas de titânio, assim, como a diminuição na intensidade dos picos de difração referentes a esta fase é percebida após aplicação do envelhecimento de 2h, sugere-se que ocorreu uma diminuição na fração volumétrica da fase β em detrimento da nucleação de fases metaestáveis, conforme picos de difração surgem após o envelhecimento.



Figura 5.12 - Microestrutura e difratograma de raios X da liga Ti35Nb2,5Sn laminada à frio, solubilizadas a 900 °C por 15 min, resfriada em água com gelo e envelhecida por 2 h à 350 °C, condições (A, B e C)SE 2h.

Para amostras envelhecidas durante o tempo de 6 h, a caracterização microestrutural é apresentada na Figura 5.13. Verifica-se, por meio da análise metalográfica, o surgimento de

discretas regiões nas quais a morfologia apresentada possui formato acicular, apontadas pelas setas, dentro dos grãos primários da fase β .



Figura 5.13 - Microestrutura e difratograma de raios X da liga Ti35Nb2,5Sn laminada à frio, solubilizada a 900 °C por 15 min, resfriada em água com gelo e envelhecida por 6 h à 350 °C, condições (A, B e C)SE 6h.

O surgimento dessa nova morfologia é resultado do aumento do tempo de envelhecimento que foi capaz de aumentar a fração volumétrica da fase α '', uma vez que ocorreu o surgimento de um novo pico de difração em aproximadamente 50,3° correspondente a esta fase, conforme demonstrado pela difração de raios X cujos resultados

também são apresentados na Figura 5.13. Os difratogramas mostram que foi detectada presença da fase ω nas três condições (A, B, C)SE-6h. A formação desta fase em ligas de titânio β pode ocorrer durante o resfriamento brusco que gera um colapso de planos atômicos a partir da matriz β , não sendo necessária rejeição de soluto para seu desenvolvimento e neste caso gera-se a fase ω atérmica (CREMASCO et al, 2011) ou por meio da rejeição de soluto em que este processo é ativado por aumento da temperatura durante períodos relativamente longos – processos de envelhecimento – e ocorre a nucleação e crescimento da fase ω isotérmica. Destaca-se neste ponto que quando uma liga de titânio β é resfriada de forma abrupta, o fenômeno associado ao colapso de planos atômicos é considerado um dos fatores responsáveis pela fragilização das ligas de titânio que contém a fase ω .

Considerando o aumento de dureza Vickers para o tempo de envelhecimento de 6h, é possível estimar por meio da difração de raios X que o fator responsável está associado ao surgimento da fase ω e a um possível aumento da fração volumétrica da fase α '', visto que os difratogramas apresentam surgimento de picos de difração característicos de ambas fases. Além disso, as imagens referentes à caracterização por microscopia ótica demonstram um visível aumento na quantidade da fase α '', próxima aos contornos de grãos e também no interior dos grãos da fase β , conforme indicado pelas setas na Figura 5.13.

Os efeitos associados ao aumento do tempo de envelhecimento para 24h são apresentados na Figura 5.14. Observa-se que a microestrutura é composta por grãos primários da fase β , em formato aproximadamente circular, e que no interior destes grãos existe a morfologia acicular que pode ser atribuída à fase α ''. A presença das fases β , $\omega \in \alpha$ '' estão confirmadas pela análise por difração de raios X, conforme difratogramas referentes às condições (A,B,C)SE24h. A presença da fase ω é melhor evidenciada para a amostra laminada a frio com 70 % de redução, pois o pico de difração referente a condição ASE24h é apresentado com maior intensidade relativa, em comparação aos respectivos picos nos difratogramas das condições BSE24h e CSE24h. Pela análise microestrutural por difração de raios X, variações na intensidade de um pico de difração pode inferir na estabilidade ou desestruturação de uma fase, entretanto, os dados de dureza Vickers destas condições apresentados nas curvas de envelhecimento mostram que a condição ASE24h possui menor valor de dureza, apesar de apresentar o pico de difração mais intenso para a fase ω . Assim, não se pode sugerir que essa diminuição da intensidade do pico da fase ω seja entendida como um indicativo associado à diminuição desta fase. Este fato pode estar associado ao aspecto de heterogeneidade microestrutural entre as diferentes amostras, provocada pelo gradiente de deformação como resultado do processo de laminação.

Outro ponto a ser destacado em relação aos difratogramas referentes às condições BSE24h e CSE24h (Figura 5.14) é a diminuição na intensidade dos picos de difração em aproximadamente 55,8° e 70,1°, relativos a fase β nas direções planares (200) e (211), respectivamente.



Figura 5.14 - Microestrutura e difratograma de raios X da liga Ti35Nb2,5Sn laminada à frio, solubilizada a 900 °C por 15 min, resfriada em água com gelo e envelhecida por 24 h à 350 °C, condições (A, B e C)SE 24h.

A Figura 5.15 apresenta os resultados da caracterização microestrutural para o tempo de envelhecimento de 44 h. O aspecto morfológico indica a formação da fase β , da fase ω e presença da fase acicular α '' que são constatadas pelos difratogramas de raios X apresentados na figura. Vale salientar que o aspecto morfológico da fase ω não se apresenta de forma clara

nas micrografias, pois esta fase é geralmente encontrada na forma de finos precipitados e sua fração volumétrica compondo a liga se faz presente em pequena quantidade.



Figura 5.15 - Microestrutura e difratograma de raios X da liga Ti35Nb2,5Sn laminada à frio, solubilizada a 900 °C por 15 min, resfriada em água com gelo e envelhecida por 44 h à 350 °C, condições (A, B e C)SE 44h.

Conforme pode ser observado ainda, ao se realizar a análise dos difratogramas apresentados na Figura 5.15, para a amostra ASE44h existe um aumento na intensidade do pico de difração em aproximadamente 78,5°, referente a fase α ''. Para as condições BSE44h e CSE44h, a intensidade dos picos de difração em aproximadamente 55,8° e 70°, relativos a

fase β nas direções planares (200) e (211), é que mostra um aumento quando comparada às respectivas condições no tempo de envelhecimento em 24h.

Outro ponto a ser observado para esta condição é a diminuição do pico de difração em aproximadamente 70° referente à fase β e correspondente a (211) para a condição CSE44h. É possível perceber ainda que a condição BSE44h apresenta um pico de difração próximo a 50°, fase α '' (102), que não é encontrado nas outras condições análogas a esta condição. Novamente a hipótese a ser considerada é que a microestrutura dessas amostras não apresenta homogeneidade microestrutural em toda sua extensão, assim, como o feixe de raios X atinge uma região muito pequena da amostra, os resultados podem ser divergentes por conta da suposta heterogeneidade microestrutural.

Na Figura 5.16 é apresentada a análise das condições (A,B,C)SE-72h. O aspecto morfológico nos indica a presença das fases metaestáveis que surgiram a partir dos grãos primários da fase β provenientes do processo de solubilização seguido de têmpera. Estas fases são confirmadas por meio dos difratogramas que apresentam picos de difração referentes às fases β , α '' e ω .

Considerando os valores de dureza Vickers apresentados na curva de envelhecimento (Figura 5.11), destaca-se a redução da resistência a deformação plástica localizada em função do aumento do tempo de envelhecimento para a condição BSE-72h. Para esta condição o valor de dureza medido é equivalente a $(231 \pm 7,8)$ HV₂, que é o menor valor dentre os valores apresentados pelas amostras envelhecidas à 350 °C por tempos a partir de 24h, após laminação a frio, solubilização e têmpera. Este valor de dureza ocorre após ter sido atingido o pico máximo na condição BSE-24h. Na literatura são encontrados trabalhos mostrando que a precipitação de fases metaestáveis ao longo do tempo de envelhecimento causa o efeito de endurecimento que atinge valores considerados críticos, que se refere a um máximo de dureza. Em seguida o aumento no tempo de envelhecimento promove transformações que causam a queda e novo crescimento, gerando um novo pico de dureza, conforme tendência apresentada pela curva BSE.

Neste ponto, faz-se a ressalva que as mudanças nas fases responsáveis por promover este efeito não foi percebida por meio das técnicas de caracterização utilizadas neste estudo, pois ao se comparar, por exemplo as condições BSE24h (máxima dureza) e BSE72h (menor dureza para tempos maiores de envelhecimento), não há mudanças significativas no aspecto morfológico das metalografias e também não se observa alterações claras nos difratogramas de raios X para estas condições, conforme pode ser observado comparando-se o conjunto de dados apresentados nas Figuras 5.14 e 5.16.



Figura 5.16 - Microestrutura e difratograma de raios X da liga Ti35Nb2,5Sn laminada à frio, solubilizada a 900 °C por 15 min, resfriada em água com gelo e envelhecida por 72 h à 350 °C, condições (A, B e C)SE 72h.

A caracterização microestrutural referente às condições (A,B,C)SE-96h é apresentada na Figura 5.17. Em relação à morfologia, não ocorreram mudanças consideráveis quando se comparam estas condições às envelhecidas pelo tempo de 72h. No que diz respeito aos difratogramas de raios X, constata-se que a liga Ti35Nb2,5Sn nas condições citadas apresentam as fases β , α '' e ω .

Diferenças entre as imagens metalográficas estão basicamente associadas ao ataque realizado para possibilitar a visualização dos contornos de grãos. Para as condições envelhecidas por 96h a dureza Vickers aumentou em relação às amostras envelhecidas por

72h, no entanto, como não foi possível diagnosticar grandes alterações significativas nos difratogramas de raios X.



Figura 5.17 - Microestrutura e difratograma de raios X da liga Ti35Nb2,5Sn laminada à frio, solubilizada a 900 °C por 15 min, resfriada em água com gelo e envelhecida por 96 h à 350 °C, condições (A, B e C)SE 96 h.

O trabalho mecânico resultado do processo de laminação a frio promove o encruamento, a formação de defeitos e o acúmulo de tensões residuais na microestrutura do material. Estes efeitos podem agir de forma negativa ou positiva, dependendo da utilização da liga, pois em muitos casos são responsáveis por comprometer a ductilidade, no entanto, geralmente quando isso ocorre, há melhoria da resistência mecânica da liga metálica.

O processo de laminação a frio da liga Ti35Nb2,5Sn resultou no encruamento e no acúmulo de defeitos e tensões internas na microestrutura, conforme dados já apresentados. É sabido que a eliminação parcial ou completa dos efeitos da laminação a frio pode ser alcançada por meio da aplicação de tratamentos térmicos e isso depende da temperatura e tempo de aplicação. Com intuito de melhorar o conjunto de propriedades do material, como resistência e ductilidade, por meio do alívio de tensões e da precipitação de fases em meio a microestrutura deformada plasticamente pela laminação, foi realizado o envelhecimento da liga Ti35Nb2,5Sn em amostras retiradas a partir das reduções de 70 %, 80 % e 90 %, (A, B e C), condições apenas laminadas a frio, para os tempos de envelhecimento de 2h à 96h, conforme indicado na metodologia.

Na Figura 5.18 são apresentadas as curvas de envelhecimento da liga Ti35Nb2,5Sn laminada a frio com reduções de 70 %, 80 % e 90 %. Comparando-se a dureza entre condições apenas laminadas a frio (Figura 5.10) e laminadas a frio seguida de envelhecimento (Figura 5.184), é possível perceber que o aumento do tempo de envelhecimento resulta em maior dureza. Já ocorrem aumentos significativos nos valores de dureza Vickers a partir do tempo de envelhecimento equivalente à 2h. Neste tempo, o aumento é mais pronunciado quanto maior for o nível de deformação a frio empregado antes da realização do processo de envelhecimento e pode estar associado à formação de fases metaestáveis que possuem maior dureza (DU et al, 2014) formadas a partir de estruturas que contenham grande quantidade de deformação após aquecimento a temperaturas acima de 260 °C em ligas de titânio β (LOPES et al, 2011).

Para os tempos de envelhecimento equivalentes à 6h e 24h, observa-se novamente progressivo ganho de dureza em função do aumento do tempo de envelhecimento e, neste caso, não há variação significativa ao serem comparados os níveis de deformação empregados, pois os intervalos de confiança de cada uma das condições (A, B, C)E-6h e (A, B, C)E-24h se interceptam. Assim, é sugerido mais uma vez que a deformação aplicada por meio da laminação a frio não influenciou de forma significativa no valor de dureza Vickers para amostras envelhecidas em tempos superiores à 6h, e novamente a possível explicação para este fato é que ligas de titânio β apresentam superplasticidade. O aumento de dureza em ligas que apresentam superplasticidade não depende fortemente do nível de deformação e sim, das fases presentes na liga.

Das curvas de envelhecimento observa-se ainda uma tendência para formação de um patamar de dureza estabelecido em meio aos tempos de envelhecimento entre 24h e 96h. Analisando-se a curva referente às condições CE, o gráfico mostra uma suave tendência em aumento de dureza entre 24h e 44h, no entanto, ocorrem oscilações dessa tendência entre 72h

e 96h. Já as curvas referentes às condições AE e BE entre os tempos de 24h e 96h, demonstram um comportamento em que ocorre suave crescimento de dureza. Entretanto, ao serem considerados os intervalos de confiança a 0,95, percebe-se que não ocorrem alterações expressivas nos valores de dureza Vickers, estabelecendo-se a tendência do surgimento de um possível patamar. Para essa hipótese ser confirmada é necessário aplicar o envelhecimento durante tempos mais logos.



Figura 5.18 - Curvas de envelhecimento à temperatura de 350 °C, da liga Ti35Nb2,5Sn, nos tempos equivalentes a (2, 6, 24, 44, 72 e 96) h. Amostras laminadas a frio seguida de envelhecimento. As barras de erro referem-se ao intervalo de confiança de 0,95.

A análise microestrutural para as condições nas quais a liga Ti35Nb2,5Sn foi laminada a frio e envelhecida à temperatura de 350 °C são apresentadas entre as Figuras 5.19 e 5.24. De modo geral, em todas as imagens obtidas por microscopia ótica percebe-se a presença de uma estrutura na forma acicular repleta de um emaranhado de fases que se entrelaçam. Conforme citado anteriormente, essa estrutura é característica da formação de bandas de deslizamento e da fase martensita α '', resultado do alto nível de deformação empregado por laminação a frio. Os grãos primários da fase β se apresentam na forma achatada devido ao processo de laminação a frio e ainda, observa-se que o envelhecimento reduziu a quantidade de defeitos relacionados à presença de bandas de deformação, entretanto a microestrutura ainda se encontra repleta de grãos desordenados da fase β primária e bandas de deformação formando subgrãos em conjunto a uma microestrutura predominantemente entrelaçada característica da fase α ''.



Figura 5.19 - Microestrutura da liga Ti35Nb2,5Sn laminada a frio e envelhecida a temperatura de 350 °C por 2 h. A, B, C = 70%, 80%, 90%, respectivamente e E = envelhecida.

De uma forma geral, a organização da morfologia entre as diferentes condições de laminação e após aplicação dos diferentes tempos de envelhecimento é bem semelhante. Os grãos das fases presentes encontram-se orientados na direção paralela à realização da laminação. É visível a presença de grãos formados por agulhas de α '' dentro de grãos da fase β , conforme pode ser observado na condição CE6h (Figura 5.20). Em meio a essa estrutura, pelo histórico associado ao envelhecimento, há indícios de que a transformação reversa na qual a fase martensita α '' se transforma em β também pode ter acontecido. A literatura reporta indicações de que grãos menores da fase β são nucleados a partir de subgrãos da fase α ''

induzidos por deformação e presentes no interior da matriz β de ligas que sofreram deformação severa (MATSUMOTO et al, 2007), dessa forma, o desenvolvimento de novos grãos da fase β pode ter sido alcançado durante o envelhecimento.



Figura 5.20 - Microestrutura da liga Ti35Nb2,5Sn laminada a frio e envelhecida a temperatura de 350 °C por 6 h. A, B, C = 70%, 80%, 90%, respectivamente e E = envelhecida.

Ao acompanhar a evolução da microestrutura no decorrer tempo de envelhecimento, verifica-se a partir das imagens metalográficas que as placas lamelares mais escuras, regiões nas quais foi sugerida a presença da fase α '', se tornam mais espessas. Esse engrossamento pode estar associado ao crescimento da fração volumétrica das fases metaestáveis. O que corrobora com os resultados de dureza Vickers apresentados pelas curvas de envelhecimento que aumentam em função do tempo de envelhecimento.



Figura 5.21 - Microestrutura da liga Ti35Nb2,5Sn laminada a frio e envelhecida a temperatura de 350 °C por 24 h. A, B, C = 70%, 80%, 90%, respectivamente e E = envelhecida.

A caracterização microestrutural por difração de raios X confirma a presença das fases $\beta \in \alpha$ '' em todas as amostras laminadas a frio e envelhecidas. Há um único pico de difração referente fase ω , para as condições (A, B, C)E-24h, conforme pode ser visualizado na Figura 5.21. Ao avançar do tempo de envelhecimento este pico referente à fase ω desaparece e é também verificado que ocorre o surgimento do pico de difração em aproximadamente 55,5° que corresponde à fase β (200). Este pico começa a ser notado já nas condições envelhecidas por 6h, ganhando destaque no mesmo tempo em que ocorre o surgimento da fase ω . Este fato corrobora com a afirmação de que durante o envelhecimento pode ocorrer transformação reversa da fase α '' para β , visto que antes do tempo de envelhecimento em 6h não há

indicativo do pico de difração próximo a 55°. Além disso, comparando-se os difratogramas para as condições AE-24h, AE-44h e AE-72h (Figuras 5.21, 5.22 e 5.23, respectivamente), verifica-se que o pico citado está presente em 24h, não aparece em 44h e surge novamente para 72h de envelhecimento.



Figura 5.22 - Microestrutura da liga Ti35Nb2,5Sn laminada a frio e envelhecida a temperatura de 350 °C por 44 h. A, B, C = 70%, 80%, 90%, respectivamente e E = envelhecida.

Embora o processo de têmpera possa conduzir a presença de tensões internas na microestrutura e, consequentemente, formação de fases metaestáveis, a fração volumétrica destas fases provavelmente é encontrada em quantidades menores. Essa hipótese parte do princípio que os valores de dureza Vickers são menores para todas as amostras nas condições laminadas a frio e após aplicação do tratamento de solubilização, têmpera e envelhecimento

(A,B,C)SE quando comparadas às amostras laminadas a frio e apenas envelhecidas (A,B,C)E, mesmo sendo que a caracterização por difração de raios X mostra a ocorrência predominante das mesmas fases β , α '' e ω .



Figura 5.23 - Microestrutura da liga Ti35Nb2,5Sn laminada a frio e envelhecida a temperatura de 350 °C por 72 h. A, B, C = 70%, 80%, 90%, respectivamente e E = envelhecida.



Figura 5.24 - Microestrutura da liga Ti35Nb2,5Sn laminada a frio e envelhecida a temperatura de 350 °C por 96 h. A, B, C = 70%, 80%, 90%, respectivamente e E = envelhecida.

Os resultados da difração de raios X indicam que as mudanças de fases apresentadas não se configuram como fator decisivo para determinação dos valores de dureza Vickers nas condições laminadas a frio e seguida de envelhecimento. Para os casos aqui estudados outros fatores são relevantes, como o histórico de processamento termomecânico do material. Assim, a variação de dureza pode estar associada ao terceiro estágio da curva – que representa a taxa de endurecimento por deformação, no qual o comportamento é parabólico e há competição entre o aumento do número de discordâncias e o efeito de aniquilação de discordâncias (HETZBERG, 1996). Isto é, o material ganha dureza até o limite em que sua microestrutura permite acomodar discordâncias (defeitos) seja atingido. Quando a quantidade de discordância atinge tal limite, o efeito de aniquilação de discordâncias ganha protagonismo e

faz com que o número de defeitos presentes na microestrutura seja reduzido. Assim, a dureza da liga metálica pode ser diminuída mesmo que se tenha feito um incremento de deformação ao nível macroscópico.

5.5. Análise química

Análise Elementar é uma técnica utilizada para determinar quantitativamente a presença de C, H, N, O e S nos mais diversos materiais (ATKINS et al, 2010). Para determinação de tais elementos é realizada uma combustão da amostra sob condições controladas e na presença de um catalisador. Após a combustão da amostra, os produtos gerados são analisados por meio de detectores, adequados para definir a quantidade de cada elemento, que se encontram instalados em série em diferentes câmaras do equipamento.

Uma vez que todos os processos termomecânicos aplicados à liga Ti35Nb2,5Sn foram executados em atmosfera ambiente, rica em O e N (elementos estabilizadores da fase α , em ligas de titânio) que em alta temperatura podem difundir para o interior da liga a partir da superfície e promover a estabilização da fase α , a fragilização do material ou ainda, em maiores quantidades formar óxidos e nitretos, foi executada uma análise química (Análise Elementar CHNS-O) com o intuito de determinar a quantidade de N presente no interior da liga Ti35Nb2,5Sn. Esta análise foi realizada em duas diferentes amostras para o maior tempo de exposição ao tratamento térmico de envelhecimento (96h) e os resultados são apresentados na Tabela 5.1. É importante indicar que em razão de problemas com o detector de oxigênio do equipamento utilizado para realizar a análise elementar, não foi possível quantificar o teor de oxigênio.

Tabela 5.1 - Teor de nitrogênio presente na liga Ti35Nb2,5Sn para diferentes condições de trabalho afrio e maior tempo envelhecimento.

Amostra	Nitrogênio (%)
AE96h	0,014
CE96h	0,027

Ao comparar estes resultados com o valor do teor máximo permitido de nitrogênio (0,03%) para o titânio grau 2 definido pela ASTM B348, observa-se que apesar dos tratamentos termomecânicos terem sido realizados em atmosfera ao ar, não ocorreu difusão de quantidade significativa de nitrogênio para o interior da liga Ti35Nb2,5Sn nas condições analisadas. Assim, supõe-se que os tratamentos térmicos empregados não permitiu a difusão de nitrogênio para o interior da liga. O mesmo espera-se para o oxigênio. Esta constatação também foi proposta e observada empiricamente em estudos anteriores (GRIZA et al, 2014;

AZEVEDO et al, 2015) nos quais as ligas foram produzidas por meio dos mesmos processos e utilizando-se os mesmos equipamentos e os teores dos elementos químicos N e O se mantiveram abaixo do limite indicado pela norma, conforme dados apresentados em tais estudos.

Uma vez que o teor de nitrogênio se encontrou com o valor dentro da faixa permitida para o titânio grau 2, sugere-se que o teor de oxigênio também se manteve dentro da faixa permitida, pois ele é um átomo com características próximas às características do nitrogênio em termos de difusividade. Além disso, a incorporação desses elementos provoca a fragilização das ligas por excesso de oxigênio e nitrogênio resultando em grande dificuldade na laminação, principal parâmetro de nosso estudo. Destaca-se ainda que não foi constatado nenhum problema com a realização da laminação e que mesmo após o envelhecimento à temperatura de 350 °C por um tempo de 96 h, conforme observa-se na Figura 5.24 a análise por difração de raios X não evidenciou presença da fase α que é estabilizada para teores elevados de oxigênio e nitrogênio especialmente quando encontram-se acima dos valores permitidos. Estes fatos reforçam a ideia apresentada de que não ocorre difusão de oxigênio e nitrogênio para o interior da liga Ti35Nb2,5Sn.

5.6. Ensaio de Tração

Conforme indicado na metodologia, vale lembrar que os ensaios de tração foram realizados considerando duas condições de laminação a frio 70 % e 90 % (condições A e C, respectivamente), um tempo de envelhecimento (24h) à temperatura de 350 °C e as direções longitudinal e transversal, tomando-se por referência a direção de laminação como variáveis. Tais parâmetros foram definidos com base nos resultados apresentados nas avaliações anteriores, considerando especialmente os resultados do ensaio de dureza Vickers.

O ensaio de tração é realizado com a finalidade de medir um conjunto de propriedades do material que está sendo ensaiado. Dentre as principais propriedades medidas são citados os limites de escoamento e de resistência à tração e o alongamento. É também por meio desse ensaio que se faz a avaliação e determinação (ou estimativa) do módulo de elasticidade e da ductilidade. Para determinação dessas propriedades faz-se necessário aquisição de dados (carga e deslocamento) referentes a um esforço axial em tração que é aplicado num corpo de prova com dimensões conhecidas.

Com base nos dados de carga, deslocamento e também da geometria do corpo de prova, previamente definida, são realizados cálculos de tensão e deformação que são utilizados para a montagem de gráficos e então, a partir destes se realizam as determinações das propriedades já citadas. Nas Figuras 5.25 e 5.26 são apresentadas as curvas tensãodeformação representativas do ensaio de tração aplicado nas oito condições de processamento. Para efeito de melhor visualização, as curvas estão apresentadas em dois grupos de corpos de prova, apenas laminadas a frio (AL, AT, CL e CT) e laminados a frio e envelhecidos à temperatura de 350 °C por 24h (ALE, ATE, CLE e CTE) nas direções longitudinal e transversal, Figuras 5.25 e 5.26, respectivamente.

Uma análise visual comparativa entre os diferentes grupos de processamento termomecânico aponta que o tratamento de envelhecimento melhora a resistência mecânica e promove à redução da capacidade de deformação da liga Ti35Nb2,5Sn, quando se compara os níveis de tensão e de deformação atingidos pelas amostras antes e após aplicação do envelhecimento, Figura 5.25 e 5.26, respectivamente. Como exemplo, ao serem comparadas as condições CT e CTE (C = 90 % de redução na laminação; T = direção transversal; E = envelhecida), a deformação sofrida até a ruptura para a condição CTE chega a ser aproximadamente 40 % menor.



Figura 5.25 - Curvas representativas do ensaio de tração da liga Ti35Nb2,5Sn laminada a frio para amostras deformadas a 70 % nas direções longitudinal e transversal (AL e AT) e deformadas a 90 % nas direções longitudinal e transversal (CL e CT).



Figura 5.26 - Curvas representativas do ensaio de tração da liga Ti35Nb2,5Sn, laminada a frio e envelhecida a temperatura de 350 °C por 24 h, para amostras deformadas a 70 % nas direções longitudinal e transversal (ALE e ATE) e deformadas a 90 % nas direções longitudinal e transversal (CLE e CTE).

A avaliação das características geométricas dos corpos de prova em conjunto com a análise das curvas tensão – deformação obtidas a partir do ensaio de tração, permitiu determinar os valores das propriedades mecânicas referentes aos limites de escoamento (σ_y) e de resistência à tração ($\sigma_{máx}$), ao alongamento (*Al*) e a redução de área (*Ra*), conforme pode ser visualizado na Tabela 5.2. Cabe informar as seguintes ressalvas: o limite de escoamento foi determinado para as condições sem a aplicação do tratamento de envelhecimento, considerando 0,2% de deformação. Já para as amostras envelhecidas, os limites de escoamento foram definidos adotando-se 0,1% de deformação que é indicado quando a liga metálica apresenta dureza elevada e baixa zona de deformação plástica.

Considerando apenas o nível de redução na laminação, de acordo com os resultados apresentados observa-se que quanto maior o nível de deformação aplicado maiores são os valores dos limites de escoamento e de resistência à tração. Nota-se também uma discreta tendência na diminuição do alongamento e da estricção (redução de área) provida pelo empescoçamento durante a fase final do ensaio de tração que conduz o corpo de prova à ruptura.

Ao se avaliar a direção de aplicação do carregamento durante a tração em função da direção de laminação antes do envelhecimento, os resultados sugerem que não há alterações expressivas dessas propriedades entre as amostras ensaiadas. Um ponto a ser destacado é

apenas a leve tendência no aumento da σ_y para as amostras em que os corpos de prova foram retirados na direção longitudinal à laminação. Todavia, nota-se que após aplicação do envelhecimento o ganho de resistência mecânica nas amostras ensaiadas na direção transversal é mais significativo que para as amostras na direção longitudinal conforme dados apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Propriedades mecânicas da liga Ti35Nb2,5Sn laminada a frio e após tratamento térmico de envelhecimento a 350 °C por 24 h, obtidas a partir do ensaio de tração. Os valores entre parênteses referem-se ao desvio padrão.

Amostra	σy (MPa)	σ _{máx} (MPa)	Al (%)	<i>Ra</i> (%)
AL	713,3 (11,9)	793,9 (19,0)	13,0 (0,9)	52,9 (5,1)
AT	670,3 (18,6)	770,7 (20,6)	9,1 (1,2)	44,2 (12,1)
CL	756,5 (26,2)	830,3 (6,7)	12,3 (4,3)	43,0 (3,0)
СТ	733,7 (17,2)	842,4 (5,6)	8,8 (1,0)	33,2 (8,9)
ALE*	1095,5 (29,7)	1160,6 (23,3)	1,8 (0,4)	3,6 (2,9)
ATE*	1206,5 (31,8)	1247,5 (38,4)	0,7 (0,5)	2,3 (1,5)
CLE*	1157,5 (47,4)	1230,3 (28,3)	1,4 (1,3)	2,3 (0,5)
CTE*	1261,5 (6,4)	1323,4 (11,6)	0,6 (0,4)	2,1 (0,9)

(*) Os valores de limite de escoamento destas amostras foram definidos adotando-se 0,1% de deformação que é indicado quando a liga metálica apresenta dureza elevada e baixa zona de deformação plástica.

É identificado que o aumento dos limites de escoamento e de resistência à tração são expressivos quando se comparam os resultados antes e após o tratamento de envelhecimento à temperatura de 350 °C, por 24h. É observada ainda uma redução drástica no alongamento e na redução de área que é característica da perda de ductilidade. Estes efeitos podem então estarem associados a presença das fases metaestáveis α '' e ω , conforme observado pelos difratogramas apresentados na Figura 5.21. Estes dados estão coerentes com publicações encontradas na literatura (AZEVEDO et al, 2017; REN et al, 2018) que evidenciam o aumento da resistência mecânica e a diminuição da ductilidade em função da aplicação de tratamento térmico de envelhecimento.

Ao confrontar os dados de dureza Vickers aos resultados do ensaio de tração para os grupos (A, C) e (A, C)E-24h, Figuras 5.10 e 5.18, percebe-se um significativo ganho de dureza após o emprego do tratamento de envelhecimento. Sendo que o aumento de dureza reduz a ductilidade do material, os resultados do ensaio de tração são coerentes com a caracterização e a resposta a deformação plástica localizada.

Quando comparados apenas os níveis de redução de 70 % e 90 % (A e C, respectivamente), para o ensaio de tração, é possível notar uma tendência de que quanto maior o nível de deformação empregado maior são os limites de escoamento e de resistência à tração e consequentemente, menores são o alongamento e a ductilidade.

5.7. Módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade é uma propriedade do material baseada na força de ligação entre os átomos que depende da distância de ligação interatômica sendo então influenciada pela estrutura cristalina. Conforme descrito na metodologia o módulo de elasticidade foi obtido com auxílio de *strain gauges*. A Tabela 5.3 apresenta os valores do módulo de elasticidade (E) da liga Ti35Nb2,5Sn medido após laminação a frio aos níveis de 70 % e 90 % nas direções longitudinal e transversal à direção de laminação e após realização de tratamento térmico de envelhecimento a 350 °C por 24 h.

Tabela 5.3 - Resultados do módulo de elasticidade (E) para a liga Ti35Nb2,5Sn laminada a frio e após tratamento térmico de envelhecimento a 350 °C por 24 h.

Amostra	E (GPa) médio	Desvio padrão
AL	49,28	9,74
AT	68,80	7,62
CL	44,31	2,97
СТ	58,29	8,23
ALE	59,46	3,55
ATE	86,37	6,94
CLE	68,67	8,32
СТЕ	90,93	8,03

É conhecido que o módulo de elasticidade caracteriza-se como sendo uma das propriedades dos metais que praticamente não sofre variação, embora possa ser levemente influenciado pela adição de elementos de liga. No entanto, a literatura vem apontando que em certos casos o módulo de elasticidade pode sofrer mudanças devido às variações alotrópicas promovidas por meio da aplicação de tratamentos térmicos e pelo emprego de trabalho mecânico a quente ou a frio que altere a estrutura atômica da liga metálica (MATSUMOTO, WATANABE e HANADA, 2007; GRIZA et al, 2014) condicionando-a a apresentar alterações no valor da referida propriedade. Conforme pode ser verificado na Tabela 5.3, os resultados apresentados neste trabalho estão coerentes com estas informações, uma vez que os

valores do módulo variaram em função do nível de deformação, da direção da laminação e da aplicação do tratamento de envelhecimento.

A partir da Tabela 5.3, observa-se que a orientação longitudinal confere à liga um menor valor de módulo de elasticidade. A explicação para isso baseia-se no fato de que o processo de laminação promove a formação de uma textura capaz de modificar o parâmetro de rede da célula unitária, conforme demonstrado em alguns trabalhos encontrados na literatura (MATSUMOTO, WATANABE e HANADA, 2007; SAVADOR et al, 2016). Além disso, Hanada e colaboradores (2014) relataram ainda que a fase α '' apresenta baixo módulo de elasticidade e que quanto maior a fração volumétrica dessa fase, menor será o valor desse módulo (HANADA et al, 2014). Para os autores este foi o principal fator responsável pelo baixo módulo de elasticidade. Faz-se necessário indicar que no trabalho de Hanada foi estudada a liga Ti-33,6Nb-4Sn e o método de deformação empregado foi o forjamento, obtendo-se os valores de *E* variando entre 44 GPa e 56 GPa. Ao se analisar a direção transversal, observa-se que o valor no módulo de elasticidade é maior. A esse aumento é atribuído uma textura desenvolvida nas direções (220) α ''[001] α '' que aumenta o módulo em função do parâmetro de rede *c* ser o menor para a célula unitária da fase α '' (MATSUMOTO, WATANABE e HANADA, 2007).

Analisando a ótica de que uma maior fração volumétrica da fase α '' irá apresentar baixo módulo de elasticidade, o aumento nos valores desta propriedade após aplicação do envelhecimento já é esperado, avaliando que este tratamento térmico fornece energia à nucleação e crescimento de fases para que ocorra a transformação da fase α '' em novas fases e assim haja uma diminuição da fração volumétrica de α ''. Percebe-se ainda que, mesmo após aplicação do tratamento térmico de envelhecimento, o efeito da direção de laminação ainda é significativo uma vez que as condições ALE e CLE apresentam valores menores de *E* quando comparada às amostras ATE e CTE. Outro fator que contribuiu para o aumento do módulo de elasticidade é a presença da fase ω que é detectada, por meio da técnica de difração de raios X, nas amostras AE24h e CE24h (Figura 5.21).

Os dados referentes ao módulo de elasticidade estão em acordo com os resultados do ensaio de tração. Uma vez que o módulo de elasticidade na direção transversal é maior, já era esperado que a resistência mecânica do material fosse maior. Entretanto, para o caso das amostras não envelhecidas, (AL, AT) e (CL, CT), esta regra não é válida. Como já visto anteriormente, a texturização da estrutura da liga interferiu significativamente no resultado do módulo.

5.8. Ensaio de flexão

Os ensaios de dobramento e flexão diferem entre si pelo fato de que naquele é produzida deformação plástica permanente com o objetivo de avaliar a ductilidade e capacidade de deformação do material sem que necessariamente ocorra fratura do corpo de prova. Em relação ao ensaio de flexão, há ruptura do corpo de prova e este ensaio é aplicado em materiais frágeis ou com elevado limite de resistência e dureza. A finalidade deste ensaio é medir a resistência máxima à flexão em condições de carregamento em que o principal esforço é de flexão.

Conforme descrito na metodologia estes ensaios foram aplicados considerando apenas a direção longitudinal de laminação. As Figuras 5.27 e 5.28 apresentam as curvas tensãodeflexão para os ensaios de dobramento, sendo este interrompido (sem ocorrência de ruptura das amostras FAL e FCL) no momento em que a deflexão do corpo de prova atingiu 6 mm (Figura 5.27) e de flexão (Figura 5.28). A partir do ensaio de dobramento é possível notar que o aumento no nível de deformação melhora o módulo de resistência na flexão que é caracterizado como a tensão máxima de flexão – valores desta propriedade são apresentados na Tabela 5.4. Já o ensaio de flexão, realizado nas amostras envelhecidas, evidenciou que o nível de deformação não influencia o módulo de ruptura e o módulo de elasticidade na flexão conforme valores contidos na Tabela 5.4.



Figura 5.27 - Curvas representativas do ensaio de dobramento da liga Ti35Nb2,5Sn laminada a frio com redução de 70 % (FAL) e 90 % (FCL). Corpos de prova retirados na direção de laminação.



Figura 5.28 - Curvas representativas do ensaio de flexão da liga Ti35Nb2,5Sn laminada a frio e envelhecida a temperatura de 350 °C por 24h, com redução de 70 % (FALE) e 90 % (FCLE). Corpos de prova retirados na direção de laminação.

Estes ensaios são utilizados para obter valores de máxima resistência à flexão, de módulo de elasticidade na flexão, Tabela 5.4, que são usados em projeto com a finalidade de determinar a deflexão máxima permitida. É importante destacar que a resistência à flexão determinada por este método não é igual ao limite de resistência obtido por meio do ensaio de tração. O ensaio de flexão é bem prático pela facilidade com a qual se produz corpos de prova e especialmente quanto mais duro for o material ensaiado, pela dificuldade de se usinar corpos de prova para o ensaio de tração. Utilizando aquele ensaio é possível ainda detectar de forma prática mudanças nas propriedades mecânicas provocados por alterações na composição química da liga, por rotas de tratamentos térmicos e também pela aplicação de diferentes etapas de trabalho mecânico ao qual o material foi submetido (HSU et al, 2013; ASTM E 855, 2013).

Ao comparar os resultados apresentados pela liga Ti35Nb2,5Sn contidos na Tabela 5.4 com a resistência à flexão do titânio comercialmente puro, equivalente à 844 MPa (HSU et al, 2013), observa-se que a liga possui maior resistência à flexão, que é significativamente melhorada após aplicação do tratamento de envelhecimento, chegando a atingir aproximadamente 2,3 vezes a resistência à flexão do titânio puro. O aumento de resistência à flexão está associado à formação de solução sólida causada pela adição de Nb e Sn ao titânio

puro, pelo emprego de deformação plástica aplicada durante a laminação a frio e também ao efeito do tratamento de envelhecimento que promoveu a precipitação de fases metaestáveis causando o efeito de endurecimento da liga, conforme caracterização da liga Ti35Nb2,5Sn e dos valores de dureza Vickers já apresentados.

Tabela 5.4 - Módulo de ruptura (σ_R) e módulo de elasticidade na flexão (E_f) da liga Ti35Nb2,5Sn laminada a frio obtidos a partir do ensaio de dobramento e flexão. Os valores entre parênteses referem-se aos desvios padrão de cada condição.

Ensaio	Amostra	σ_R (MPa)	$E_f(\mathbf{GPa})$
Dobramento	FAL	1392,6 (57,7)	44,5 (2,4)
	FCL	1480,5 (34,7)	40,8 (3,2)
Flexão	FALE	1961,2 (49,3)	47,4 (3,7)
	FCLE	1951,5 (27,5)	46,9 (4,8)

Valores de módulo de elasticidade para a liga Ti-5Nb-xMo, x = 1, 3, 5, 7, 5, 10, 12, 5 e15 wt%, foram obtidos em estudo desenvolvido por Hsu e colaboradores para condições similares de execução do ensaio e cálculo de E_f . O estudo mostrou valores do módulo de elasticidade na flexão variando entre 62 GPa e 94 GPa (HSU et al, 2013). Destaca-se que a liga Ti35Nb2,5Sn apresentou menores valores de módulo elástico conforme pode ser visto na Tabela 5.4. Em aplicações ortopédicas valores menores de módulo de elasticidade são preferíveis para que haja distribuição mais efetiva das cargas entre o implante e o tecido ósseo e assim seja evitado o fenômeno de *stress shielding* (reabsorção óssea).

5.9. Ensaio de fadiga

As falhas por fadiga em materiais metálicos representam cerca de 90 % das falhas em serviço, acontecem abaixo da tensão de escoamento e geralmente ocorrem de forma inesperada e catastrófica. Este fenômeno se deve ao fato de que a aplicação de tensões cíclicas abaixo da tensão de escoamento faz com que ocorram deformações plásticas localizadas e estas levam o material a iniciar um processo de deterioração progressiva dando origem a uma trinca que cresce e provoca aumento contínuo das tensões locais, pois atua como um concentrador de tensões. No momento em que a trinca atinge o chamado tamanho crítico e, consequentemente, um valor crítico de intensidade de tensão na ponta da trinca, ocorre a ruptura do material de maneira catastrófica (REN et al, 2018). Do ponto de vista da aplicação da liga Ti35Nb2,5Sn torna-se importante realizar este ensaio para que seja identificado o

limite de resistência à fadiga, representado por um valor de tensão abaixo da qual o material poderá sofrer um número infinito de ciclos sem que haja a ocorrência de falha.

O método básico de apresentação dos resultados deste ensaio é através da curva S-N, sendo que S refere-se ao valor tensão máxima aplicada ao corpo de prova durante o carregamento cíclico e N se refere ao número de ciclos que é normalmente apresentado em escala logarítmica. Nas Figuras 5.29 a 5.32 são apresentadas as curvas S-N ensaiadas com apoio em três pontos, conforme definido na metodologia. As curvas foram montadas a partir de corpos de prova retirados na direção de laminação para as condições de deformação na laminação de 70 % e 90 % e considerando aplicação ou não do tratamento de envelhecimento. Assim, as condições são nomeadas como WAL, WALE, WCL e WCLE.

Os gráficos são apresentados indicando que cada ponto representado por um marcador preenchido representa corpos de provas que romperam durante o ensaio, já os pontos indicados por marcadores sem preenchimento acompanhado de uma seta referem-se a corpos de provas que atingiu a considerada vida infinita. Geralmente adota-se o número de 10⁷ ciclos como vida infinita para o ensaio de fadiga em baixas tensões e no caso de um corpo de prova atingir este número de ciclos sem que ocorra ruptura, o ensaio é interrompido. Nas curvas apresentada a seguir, as indicações 1x, 2x e/ou 3x indicam o número de corpos de prova que atingiu vida infinita. Os resultados são apresentados para valores de tensões nominais calculados a partir da Equação 4.5. Destaca-se que não são considerados efeitos de concentradores de tensão durante a realização dos ensaios, uma vez que eles podem surgir a partir de defeitos microestruturais ou de superfície à medida que se aumenta o tempo de ensaio e consequentemente o número de ciclos.

A vida em fadiga é definida pelo número de ciclos que o corpo de prova resiste até ocorrência da falha e é bastante influenciada por fatores metalúrgicos, microestruturais e de superfície. Mesmo quando se controla estes fatores há uma grande dispersão nos resultados que pode chegar a uma ordem de grandeza em escala logarítmica entre os valores máximo e mínimo. Neste contexto, analisando-se os gráficos contidos nas Figuras 5.29 e 5.30, condições WAL e WCL, corpos de prova laminados com redução de 70 % e 90 %, respectivamente na direção longitudinal, sugere-se que não há divergências significativas para a vida em fadiga das amostras ensaiadas às tensões nominais equivalentes a 750 MPa, 700MPa e 650 MPa, uma vez que para este tipo de ensaio pode ocorrer variação da vida em fadiga de até uma ordem de grandeza em escala logarítmica.

Para definir o limite de resistência à fadiga é necessário que ao menos 3 corpos de prova atinjam vida infinita sendo ensaiados num mesmo nível de tensão, dessa forma observase que o limite de resistência à fadiga em flexão, considerando os parâmetros de ensaio definidos na metodologia, para ambas condições WAL e WCL é equivalente à 600 MPa, isso sugere que o nível de deformação não interferiu nesta propriedade, mesmo o módulo de ruptura (σ_R) na flexão sendo ligeiramente maior para a condição em que a liga Ti35Nb2,5Sn foi laminada à 90 % de deformação (FCL), conforme pode ser visto na Tabela 5.4.



Figura 5.29 - Curva S-N, obtidas aplicando o carregamento em flexão 3 pontos, para a liga Ti35Nb2,5Sn laminada a frio com 70 % de deformação. Foram ensaiados 3 corpos de prova para cada nível de tensão.



Figura 5.30 - Curva S-N, obtidas aplicando o carregamento em flexão 3 pontos, para a liga Ti35Nb2,5Sn laminada a frio com 90 % de deformação. Foram ensaiados 3 corpos de prova para cada nível de tensão.

Os efeitos do tratamento de envelhecimento sobre a resistência à fadiga são apresentados nas Figuras 5.31 e 5.32, condições WALE e WCLE, respectivamente. Ao analisarmos os níveis de tensão utilizados para determinar a vida em fadiga nestas condições com os níveis de tensão aos quais foram ensaiados os corpos de prova das condições WAL e WCL é constatado que não se permite fazer uma comparação entre a vida em fadiga de corpos de prova envelhecidos e de corpos de prova antes do envelhecimento, pois estes não são ensaiados em nenhum dos níveis de tensão utilizados para ensaiar aqueles. O menor nível de tensão utilizado nas condições envelhecidas foi 800 MPa enquanto que para as condições antes do envelhecimento o maior nível de tensão foi 750 MPa.

No contexto apresentado é evidente que a vida em fadiga e a resistência à fadiga das condições envelhecidas são superiores as das condições apenas laminadas, visto que os níveis de tensão utilizados para ensaiar os corpos de prova nas condições WALE e WCLE são superiores. Para as condições WALE e WCLE, 3 corpos de prova atingiram vida infinita nas tensões de 850 MPa e 950 MPa, respectivamente. Estes então são os valores de tensão limite de resistência à fadiga dessas condições. Uma análise sobre as condições WALE e WALE mostra que o envelhecimento promoveu um aumento de 41,7% do limite de resistência à fadiga. Já entre as condições WCL e WCLE houve aumento de 58,3%.



Figura 5.31 - Curva S-N, obtidas aplicando o carregamento em flexão 3 pontos, para a liga Ti35Nb2,5Sn laminada a frio com 70 % de deformação e envelhecida à temperatura de 350 °C por 24h. Foram ensaiados 3 corpos de prova para cada nível de tensão.


Figura 5.32 - Curva S-N, obtidas aplicando o carregamento em flexão 3 pontos, para a liga Ti35Nb2,5Sn laminada a frio com 90 % de deformação e envelhecida à temperatura de 350 °C por 24h. Foram ensaiados 3 corpos de prova para cada nível de tensão.

Para as condições envelhecidas é possível notar ainda uma diferença de 100 MPa associadas aos respectivos limites de resistência à fadiga. A maior resistência à fadiga é apresentada pelo grupo WCLE que sofreu maior deformação durante a laminação, e que apresenta maior módulo de elasticidade em comparação à condição WALE. Os valores dos módulos de elasticidade para as condições ALE e CLE foram apresentados na Tabela 5.3. Para esforços em flexão e repetitivos, uma maior rigidez interna do material deve contribuir para que o material se mantenha resistente ao carregamento externo.

5.10. Análise de superfícies de fratura

Os mecanismos que resultaram em falhas dos copos de prova pelo ensaio de tração foram investigados por meio de imagens das superfícies de fraturas obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Nas Figuras 5.33, 5.34 e 5.35, pode-se observar fractografias das superfícies de fratura de alguns dos corpos de prova ensaiados em tração da liga Ti35Nb2,5Sn para condições apenas laminadas a frio e também após emprego do envelhecimento. As imagens apresentadas são representativas para o conjunto de corpos de prova analisados.

Em baixo aumento, Figura 5.33, é possível notar a ocorrência da estricção (redução da área de seção transversal do corpo de prova) para as amostras AT e CL, além disso, é visível que a morfologia na superfície destas amostras apresenta coalescimento de microcavidades

(*dimples*) largos e profundos, evidenciados na Figura 5.34, que são característicos na fratura de materiais dúcteis. Ao analisar as amostras ATE e CLE, nota-se que a ruptura destes corpos de prova se deu sem ocorrência do fenômeno de estricção, pois como se pode verificar nas fractografias os corpos de prova não apresentam empescoçamento.



Figura 5.33 - Fractografias, em baixo aumento, de amostras da liga Ti35Nb2,5Sn após ensaio de tração. Condições antes (AT e CL) e após (ATE e CLE) o envelhecimento.

Ainda para as condições envelhecida ATE e CLE apresentadas na Figura 5.33, a morfologia apresenta o modo de fratura plana de característica frágil, na qual a superfície de fratura que resulta na separação do corpo de prova ocorre principalmente de forma transgranular (HE, LI, CHENG e WANG, 2017). Dessa forma, evidencia-se por meio destes mecanismos fratura que o tratamento térmico de envelhecimento reduziu de significativamente a ductilidade da liga Ti35Nb2,5Sn e esta evidência está em conformidade com os resultados do ensaio de tração apresentados na Tabela 5.2. É apontado ainda na literatura que o envelhecimento conduz a formação da fase ω e/ou da fase α que provocam o aumento de dureza em ligas de titânio (CHEN et al, 2016; HE, LI, CHENG e WANG, 2017).



Figura 5.34 - Fractografias de amostras da liga Ti35Nb2,5Sn após ensaio de tração apresentando os micromecanismos de coalescimento de microcavidades para as condições AT e CL.

Conforme apresentado anteriormente, a microestrutura da liga Ti35Nb2,5Sn é composta por grãos primários da fase β dentro dos quais há um emaranhado de bandas de deformação e fases metaestáveis como α '' e ω , confirmadas por meio de difração de raios X. Ao serem analisadas as superfícies de fratura em maiores aumentos para as amostras ATE e CLE observa-se a presença de diferentes micromecanismos de fratura. Isso pode ser verificado, a partir da Figura 5.35, na qual a morfologia apresenta formação de áreas de quase clivagem e clivagem, sugerindo que o desenvolvimento deste micromecanismo ocorre a partir dos grãos primários da fase β , e com maiores aumentos nota-se que no interior dos grãos primários de β há formação de *dimples* estreitos e rasos.

A formação dos micromecanismos de quase clivagem e clivagem ocorre em materiais de elevada dureza e baixa ductilidade. Já foi demonstrado que a liga Ti35Nb2,5Sn na condição laminada e envelhecida possui alta resistência e dureza, assim, é comum a presença destes micromecanismos. Um fato interessante é que *dimples* estreitos e rasos são encontrados nas regiões em que é encontrada a quase clivagem conforme detalhe do retângulo para a condição CLE. Uma vez que a microestrutura da liga é formada pela fase β , como matriz dúctil, e que no interior encontram-se as fases metaestáveis α '' e ω com elevada dureza, é possível sugerir que os mecanismos associados ao *dimples* e à clivagem é uma resposta à fratura da fase β e das fases α '' e ω , respectivamente.



Figura 5.35 - Fractografias de amostras da liga Ti35Nb2,5Sn envelhecida e após ensaio de tração apresentando os mecanismos de quase clivagem e fino coalescimento de microcavidades para as condições ATE e CLE.

Amostras provenientes do ensaio de flexão também foram analisadas por MEV e por meio da análise notou-se que as características morfológicas apresentadas pelos micromecanismos de suas respectivas fraturas são análogas às características das superfícies de fratura de corpos de prova avaliados que foram provenientes do ensaio de tração. Dessa forma, fractografias de corpos de provas ensaiados em flexão não são apresentadas aqui neste estudo.

A análise da superfície de fratura de amostras originadas a partir do ensaio de fadiga mostra que houve a formação de distintos pontos de nucleação e propagação de trincas, conforme pode ser visualizado na Figura 5.36. Em baixo aumento é possível observar que a superfície de fratura é dividida basicamente na região de início e propagação de trincas por fadiga, geradas a partir do lado que corresponde à face do corpo de prova oposta ao ponto em que é aplicado o carregamento em flexão, e na região de fratura final que corresponde à parte em que há ruptura final do corpo de prova, ou seja, a região em que a trinca se propaga de maneira catastrófica. Para grandes aumentos, conforme detalhes apresentados na Figura 5.36, verificam-se estrias de fadiga que são os micromecanismos que evidenciam a ocorrência da propagação de trincas por fadiga.





A análise da região em que a trinca se propaga de maneira catastrófica apresentaram características semelhantes àquelas presentes nas superfícies de fratura de corpos de prova após ensaio de tração, conforme já fora apresentado nas Figuras 5.33 a 5.35.

6 CONCLUSÕES

O presente estudo teve como principal objetivo avaliar a relação entre deformação a frio, microestrutura e propriedades mecânicas da liga Ti35Nb2,5Sn após emprego de diferentes rotas de processamento mecânico. Com base nos dados apresentados são listadas as seguintes conclusões:

- ✓ Os dados preliminares de deformação por compressão mostrou viabilidade para realização de deformação a frio na liga Ti35Nb2,5Sn à níveis de redução até 90 % de deformação verdadeira e assim foi constatada a viabilidade da aplicação do processo de laminação a frio;
- ✓ A aplicação do tratamento de solubilização seguido de têmpera em água com gelo elimina as bandas de deformação e promove recristalização da microestrutura do material que adquire novo formato dos grãos.
- A caracterização microestrutural por difração de raios X da liga Ti35Nb2,5Sn, confirmou a presença das fases β, α'' e ω, sendo que a existência e proporção de cada fase depende do histórico de processamento do material. Percebeu-se que a presença destas fases em algumas das condições estudadas não se apresenta como fator decisivo no aumento de dureza Vickers;
- ✓ O valor do módulo de elasticidade da liga Ti35Nb2,5Sn sofre interferência significativa da direção e do nível de deformação aplicado e da realização do tratamento térmico de envelhecimento. Considerando a deformação por laminação a frio na direção longitudinal, constatou-se que quanto maior a deformação, menor é o módulo de elasticidade. Para a direção transversal à laminação, foi percebido um aumento dessa propriedade que é mais significativo ao ser aplicado o tratamento térmico de envelhecimento;
- ✓ Ao serem considerados os diferentes níveis de redução na laminação a frio, constatou-se que os valores de dureza Vickers não obtiveram diferenças significativas. Já pelo ensaio de tração foi verificado que quanto maior o nível de deformação, maior é o limite de resistência do material e que esse aumento de resistência é mais intenso quando há aplicação do tratamento de envelhecimento especificado. Além disso, foi percebido que o aumento de resistência atingido pelo envelhecimento ocorreu às custas da redução drástica da ductilidade;

- ✓ Dados referentes aos ensaios de dobramento e flexão reforçam as observações feitas para o ensaio de tração, especialmente no que se refere ao aumento de resistência em detrimento da redução da ductilidade, e deram suporte para realização dos ensaios de fadiga em flexão três pontos;
- ✓ O ensaio de fadiga demostrou que não ocorreram mudanças para esta propriedade entre os diferentes níveis de redução na laminação antes da aplicação do envelhecimento. Entretanto, após aplicação do tratamento de envelhecimento especificado, houve aumento de 41,7 % e 58,3 % nos limites de resistência à fadiga entre os respectivos níveis de deformação;
- ✓ A análise das superfícies de fratura reforçam as informações sobre o efeito do tratamento térmico de envelhecimento, uma vez que nas amostras envelhecidas são encontrados micromecanismos de fratura frágil (quase clivagem, clivagem e *dimples* rasos e estreitos) e conforme foi observado nas amostras apenas laminadas são encontrados *dimples* largos e profundos.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Aplicar o envelhecimento para outras temperaturas e investigar as transformações de fases por meio de técnicas de caracterização mais avançadas que auxiliem ao melhor entendimento das transformações de fases.
- Realizar a deformação por forjamento ou por deformação severa do tipo ECAP e fazer a comparação com os parâmetros utilizados neste estudo.
- ✓ Estudar os efeitos da variação de parâmetros de laminação a frio tais como velocidade, dimensões dos cilindros laminadores, lubrificação, dentre outros, na microestrutura da liga Ti35Nb2,5Sn, com o objetivo de otimizá-los.

8 REFERÊNCIAS

AFONSO, C. R. M., ALEIXO, G. T., RAMIREZ A. J. E CARAM, R. Influence of cooling rate on microstructure of Ti-Nb alloy for orthopedic implants. Materials Science Engineering, C, 27, (2007) 908-913.

ASTM 384-11, Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials, (2011).

ASTM B348. Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Bars and Billets. (2008).

ASTM E466-15. Standard Practice for Conducting Force Controlled Constant Amplitude Axial Fatigue Tests of Metallic Materials, (2015).

ASTM E8/E8M-11. Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials, (2011).

ASTM E855-13. Standard Test Methods for Bend Testing of Metallic Flat Materials for Spring Applications Involving Static Loading, (2013).

ATKINS, P.W., OVERTON, T.L., ROURKE, J.P., WELLER, M.T., ARMSTRONG, F.A. Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry, (2010).

AZEVEDO, T. F., DE ANDRADE, C. E. C., DOS SANTOS, S. V., SILVA, A. S., GRIZA, S. Fatigue and corrosion-fatigue strength of hot rolled Ti35Nb2.5Sn alloy. Materials and Design 85 (2015) 607–612.

AZEVEDO, T. F., LIMA, T. N., DE BLAS, J. G., PEREIRA, L. C., GRIZA, S. The mechanical behavior of TiNbSn alloys according to alloying contents, cold rolling and aging. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials 75 (2017) 33–40.

BOYER, R., WILLIAMS, J. Developments in research and application in the titanium industry in the USA. In: Proceedings of the 12th World Conference on Titanium, Beijing, (2011), 10-19.

CARDOSO, F. F., FERRANDINI, P. L., LOPES, E. S.N., CREMASCO, A., CARAM, R., Ti–Mo alloys employed as biomaterials: Effects of composition and aging heat treatment on microstructure and mechanical behavior, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 32 (2014) 31-38.

CHEN, W., ZHANG, J., CAO, S., PAN, Y., HUANG, M., HU, Q., SUN, Q., XIAO, L. SUN, J. Strong deformation anisotropies of ω -precipitates and strengthening mechanisms in Ti-10V-2Fe-3Al alloy micropillars: precipitates shearing vs precipitates disordering, Acta Materialia. 117 (2016) 68–80.

CREMASCO, A., ANDRADE, P. N., CONTIERI, R. J., LOPES, E. S. N., AFONSO, C. R. M., CARAM, R. Correlations between aging heat treatment, ω phase precipitation and mechanical properties of a cast Ti–Nb alloy, Materials and Design 32 (2011) 2387–2390.

CREMASCO, A., LOPES, E.S.N., CARDOSO, F.F., CONTIERI, R.J., FERREIRA, I., CARAM, R., Effects of the microstructural characteristics of a metastable β Ti alloy on its corrosion fatigue properties, International Journal of Fatigue 54 (2013) 32–37.

CUI CHUNXIANG, HU BAOMIN, ZHAO LICHEN, LIU SHUANGJIN, Titanium allov production technology, market prospects and industry development. Materials and Design 32, (2011) 1684–1691.

CUI, W.F., GUO, A.H., Microstructures and properties of biomedical TiNbZrFe β-titanium alloy under aging conditions. Materials Science and Engineering A, v.527, (2009) 258-262.

DIETER, G. E. Mechanical Metallurgy. New York: McGraw-Hill, (1981).

DU, Z., XIAO, S., XU, L, TIAN, J., KONG, F., CHEN, Y. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of a new b high strength titanium alloy. Materials and Design 55 (2014) 183-190.

FERRANDINI, P. L. et al.; Aging response of the Ti-35Nb-7Zr-5Ta and Ti-35Nb-7Ta alloys; Journal of Alloys and Compounds Vol. 433; (2007) 207-210.

FERRERO, J. G. Candidate Materials for High-Strength Fastener Applications in Both the Aerospace and Automotive Industries. Journal of Materials Engineering and Performance vol. 14(6), (2005) 691 – 696.

FU, J., YAMAMOTO, A, KIM, H. Y., HOSODA, H, MIYAZAKI, S. Novel Ti-base superelastic alloys with large recovery strain and excellent biocompatibility. Acta Biomaterialia 17 (2015) 56-67.

GRIZA, S., DE SOUZA SÁ, D. H. G., BATISTA, W. W., DE BLAS, J. C. G., PEREIRA, L. C., Microstructure and mechanical properties of hot rolled TiNbSn alloys Materials and Design 56, (2014), 200-208.

GUO, Q., ZHAN, Y., MO, H., ZHANG, G. Aging response of Ti-Nb system biomaterials with β stabilizers elements. Materials and Design, v.31, (2010) 4842-4846.

HAGHIGHI, S. E.; LU, H.B.; JIAN, G.Y.; CAO, G.H.; HABIBI, D.; ZHANG, L.C. Effect of α '' martensite on the microstructure and mechanical properties of beta-type Ti–Fe–Ta alloys. Materials and Design 76 (2015) 47-54.

HANADA, S., MASAHASHI, N., JUNG, T. K., MIYAKE, M., SATO, Y. S., KOKAWA, H. Effect of swaging on Young's modulus of β Ti-33.6Nb-4Sn alloy. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 32, (2014) 310 – 320.

HANADA, S., MASAHASHI, N., JUNG, T.-K., YAMADA, N., YAMAKO, G. ITOI, E. Fabrication of high-performance hip prosthetic stem using β Ti-33.6Nb-4Sn. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials 30, (2014) 140-149.

HANADA, S., MATSUMOTO, H. E WATANABE, S. Mechanical compatibility of titanium implants in hard tissues. International Congress Series, v.1284, (2005) 239 - 247.

HE, B., LI, J., CHENG, X., WANG, H.-M.. Brittle fracture behavior of a laser additive manufactured near- β titanium alloy after low temperature aging. Materials Science & Engineering A 699 (2017) 229–238.

HELTH, A., PILZ, S., KIRSTEN, T., GIEBELER, L., FREUDENBERGER, J., CALIN, M., ECKERT, J., GEBERT, A. Effect of thermomechanical processing on the mechanical biofunctionality of a low modulus Ti-40Nb alloy. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials 65 (2017) 137 – 150.

HERTZBERG, R. W. Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials, Jhon Wiley and Sons, (1996).

HSU, H.-C., WU, S.-C., HSU, S.-K., KAO, W.-H., HO,W.-F.. Structure and mechanical properties of as-cast Ti-5Nb-based alloy with Mo addition. Materials Science e Engineering A 579 (2013) 86-91.

HUANG, L. J., GENG, L., ZHENG, P. Q., LI, A. B., CUI, X. P. Hot tensile characterization of Ti–6.5Al–3.5Mo–1.5Zr–0.3Si alloy with an equiaxed microstructure, Materials and Design 30, (2009) 838 – 841.

IJAZ, M. F., KIM, H. Y, HOSODA, H, MIYAZAKI, S. Superelastic properties of biomedical (Ti–Zr)–Mo–Sn alloys. Materials Science and Engineering C 48 (2015) 11–20.

IKEDA, M., KOMATSU, S., SUGIMOTO, T., HASEGAWA, M. Effect of two phase warm rolling on aging behavior and mechanical properties of Ti-15Mo-5Zr-3Al alloy. Materials Science and Engineering A, v.243, (1998) 140-145.

INFOMET, (2019) <https://www.infomet.com.br/site/metais-e-ligas-conteudoler.php?codAssunto=100> Acesso em 04 de Janeiro de 2019.

JAROSLAV MÁLEK, FRANTIŠEK HNILICA, JAROSLAV VESELÝ, BOHUMIL SMOLA. Heat treatment and mechanical properties of powder metallurgy processed Ti– 35.5Nb–5.7Ta beta-titanium alloy. Materials Characterization 84, (2013) 225 – 231.

JIA, W., ZENG, W., YU, H. Effect of aging on the tensile properties and microstructures of a near-alpha titanium alloy. Materials and Design 58 (2014) 108–115.

JOSHI, S., PAWAR, P., TEWARI, A., JOSHI, S. S., Effect of β phase fraction in titanium alloys on chip segmentation in their orthogonal machining. CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology 7, (2014), 191–201.

JUNG, T.-K., SEMBOSHI, S., MASAHASHI, N., HANADA, S. Mechanical properties and microstructures of β Ti–25Nb–11Sn ternary alloy for biomedical applications. Materials Science and Engineering C 33 (2013) 1629–1635.

KENT, D., WANG, G., DARGUSCH, M. Effects of phase stability and processing on the mechanical properties of Ti–Nb based β Ti alloys. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials. 28 (2013) 15 – 25.

LOPES, E. S. N., CREMASCO, A., AFONSO, C. R. M., CARAM, R., Effects of double aging heat treatment on the microstructure, Vickers hardness and elastic modulus of Ti–Nb alloys, Materials Characterization, 62 (2011) 673-680.

LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. Titanium. 2^a. ed. Berlin: Springer, (2007).

MANTANI, Y.; TAJIMA, M. Phase transformation of quenched α '' martensite by aging in Ti–Nb alloys. Materials Science and Engineering A 438–440 (2006) 315–319.

MATSUMOTO, H., WATANABE, S., HANADA, S., Microstructures and mechanical properties of metastable TiNbSn alloys cold rolled and heat treated. Journal of Alloys and Compounds 439 (2007) 146–155.

MORAES, P.E.L., CONTIERI, R.J., LOPES, E.S.N. ROBIN, A., CARAM, R. Effects of Sn addition on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Ti–Nb–Sn alloys. Materials Characterization, vol. 96 (2014) 273–281.

MUSSOT-HOINARD, G., ELMAY, W., PELTIER, L., LAHEURT, P. Fatigue performance evaluation of a Nickel-free titanium-based alloy for biomedical application - Effect of thermomechanical treatments. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials 71 (2017) 32–42.

NUNES, R. *et al.* ASM HANDBOOK METALS VOL. 2, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, ASM International, 10th Edition Metals Handbook, published in (1992).

PANIGRAHI, A., BÖNISCH, M., WAITZ, T., SCHAFLER, E., CALIN, M., ECKERT, J., SKROTZKI, W., ZEHETBAUER, W. Phase transformations and mechanical properties of biocompatible Ti–16.1Nb processed by severe plastic deformation. Journal of Alloys and Compounds 628 (2015) 434–441.

PAVÓN, L. L.; KIM, L. H.; HOSODA, H.; MIYAZAKI, S. Effect of Nb content and heat treatment temperature on superelastic properties of Ti–24Zr–(8–12)Nb–2Sn alloys. Scripta Materialia 95 (2015) 46–49.

POPOV, V. V., POPOVA, E. N., STOLBOVSKIY, A. V. Nanostructuring Nb by various techniques of severe plastic deformation, Materials Science and Engineering A 539, (2012) 22–29.

QINGHUA, G., ZHAN, Y., MO, H., ZHANG, G. Aging response of the Ti–Nb system biomaterials with β -stabilizing elements; Materials & Design, V. 31, p. (2010) 4842-4846.

RAABE, D., SANDER, B., FRIÁK, M., MA, D., NEUGEBAUER, J. Theory-guided bottomup design of β -titanium alloys as biomaterials based on first principles calculations: Theory and experiments, Acta Materialia, v. 55, (2007) 12 -23.

RAMALOHARY, A., CASTANY, P., LAHEURTE, P., PRIMA, F. AND GLORIANT, T. Superelastic property induced by low-temperature heating of a shape memory Ti–24Nb–0.5Si biomedical alloy. Scripta Materialia 88 (2014) 25–28.

REN, L., XIAO, W., CHANG, H., ZHAO, Y., MA, C., ZHOU, L. Microstructural tailoring and mechanical properties of a multi-alloyed near β titanium alloy Ti-5321 with various heat treatment. Materials Science & Engineering A 711 (2018) 553–561.

SÁ, D. H. G., Caracterização Metalúrgica e Mecânica de Ligas de Ti-Nb-Sn Laminadas a Quente para uso Biomédico. Tese de Doutorado, P2CEM/Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, SE, Brasil, (2013).

SALVADOR, C. A. F., LOPES, E. S. N., OSPINA, C. A., CARAM, R. Orthorhombic martensite formation upon aging in a Ti-30Nb-4Sn alloy. Materials Chemistry and Physics 183 (2016) 238 - 246

SANDER, B., RAABE, D., Texture inhomogeneity in a Ti-Nb-based β -titanium alloy after warm rolling and recrystallization, Materials Science and Engineering A, v. 479, (2008) 122-130.

SHASHIKANT J., PAWAR, P. TEWARI, A., SUHAS S. J. Effect of β phase fraction in titanium alloys on chip segmentation in their orthogonal machining. CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology v. 7, (2014) 191–201.

SINGH, P., PUNGOTRA, H., KALSI, N. S. On the characteristics of titanium alloys for the aircraft applications. Materials Today: Proceedings 4 (2017) 8971–8982.

SRINIVASU G, NATRAJ Y, BHATTACHARJEE A, NANDY TK, NAGESWARA RAO GVS. Tensile and fracture toughness of high strength β Titanium alloy, Ti–10V–2Fe–3Al, as a function of rolling and solution treatment temperatures. Materials Design, 47, (2013) 323–330.

SUKUMAR G., SINGH B. B.; BHATTACHARJEE A, KUMAR K. S, GOGIA A. K. Ballistic impact behaviour of b-CEZ Ti alloy against 7.62 mm armour piercing projectiles. Int J Impact Eng 54, (2013) 149 – 160.

SUN, F., HAOC, Y.L., NOWAKB, S., GLORIANTD, T., LAHEURTEE, P., PRIMA, F. A thermo-mechanical treatment to improve the superelastic performances of biomedical Ti–26Nb and Ti–20Nb–6Zr (at.%) alloys Journal of the mechanical behavior of biomedical materials. 4 (2011) 1864 – 1872.

SUN, F., ZHANG, J. Y., MARTELEUR, M., BROZEK, C., RAUCH, E.F., VERON, M., VERMAUT, P., JACQUES P.J., PRIMA, F. A new titanium alloy with a combination of high strength, high strain hardening and improved ductility. Scripta Materialia 94 (2015) 17–20.

WANG, K. L., FU, M. W., LU, S.Q., LI, X. Study of the dynamic recrystallization of Ti– 6.5Al–3.5Mo–1.5Zr–0.3Si alloy in b-forging process via Finite Element Method modeling and microstructure characterization, Materials and Design 32, (2011) 1283–1291.

WANG, L., LU, W., QIN, J., ZHANG, F., ZHANG, D.I. "Effect of precipitation phase on microstructure and superelasticity of cold-rolled beta titanium alloy during heat treatment". Materials and Design, v.30, (2009) 3873-3878.

YAN, J.-Y., OLSON, G. B. Computational thermodynamics and kinetics of displacive transformations in titanium-based alloys. Journal of Alloys and Compounds 673 (2016) 441-454.

YANG, H., GAO, P.F., FAN, X.G., LI, H.W., SUN, Z.C., LI, H. GUO, L.G., ZHAN, M., LIU, Y.L. Some advances in plastic forming technologies of titanium alloys. Procedia Engineering 81 (2014) 44 – 53.

YANG, Y.; CASTANY, P.; CORNEN, M.; PRIMA, F.; LI, S.J.; HAO, Y.L.; GLORIANT, T. Characterization of the martensitic transformation in the superelastic Ti–24Nb–4Zr–8Sn alloy by in situ synchrotron X-ray diffraction and dynamic mechanical analysis. Acta Materialia 88 (2015) 25–33.

YANG, Y.; CASTANY, P.; CORNEN, M.; THIBON, I.; PRIMA, F.; GLORIANT, T. Texture investigation of the superelastic Ti–24Nb–4Zr–8Sn alloy. Journal of Alloys and Compounds 591 (2014) 85–90.

YE, X. X., CHEN, B., SHEN, J. H., UMEDA, J. KONDOH, K. Microstructure and strengthening mechanism of ultrastrong and ductile Ti-xSn alloy processed by powder metallurgy. Journal of Alloys and Compounds. Vol. 709, (2017), 381-393.

ZHANG, D.C., YANG, S., WEI, M., MAO, Y.F., TAN, C.G., LIN, J.G. Effect of Sn addition on the Microstructure and Superelasticity in Ti-Nb-Mo-Sn Alloys. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, v.13, (2012) 156-165.

ZHU, Y., ZENG, W., FENG, F., SUN, Y., HAN, Y., ZHOU, Y. Characterization of hot deformation behavior of as-cast TC21 titanium alloy using processing map, Materials Science and Engineering A 528, (2011) 1757–1763.

Anexo: Dados Cristalográficos

44-1288								Wave	elength= 1.540598
β-Ti					2 0	Int	\mathbf{h}	k	1
Titanium					38.482 55.543 69.607 82.447 94.927	100 12 17 4 5	1 2 2 3	1 0 1 2 1	0 0 1 0
Rad.: CuKa1	λ: 1.540598	Filter:	d-sp:	Calculated	107.628	1	2	$\hat{2}$	2
Cut off:	Int.: Calc	ulated	I/Icor.: 8.679		121.308	6	3	2	1
Ref: Calvert, I Communicatio	rance, Victoria	137.462 162.567	1 4	4 4	0 1	0 1			
Sys.: Cubic		S.G.: I:	n3m (229)						
a: 3.3065	b:	c:	A:	C :					
α:	β:	γ:	Z: 2	mp:					
Ref: Eppelshei (1950)	mer, D., Per	man, R., Natur	e (London), 166,	960					
Dx: 4.401	Dm:	SS/F	$OM: F_9 = 66(.01)$.52 , 9)					
High tempera Mwt: 47.90. Vo	ture phase, blume[CD]: 3	stable above 1 6.15.	153 K. W type. PS	SC: cI2.					

• 1998 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved PCPDFWIN v. 2.00

44-1294								Wave	elength= 1.54056
Ti					2_{θ}	Int	h	k	1
Titanium					35.093	25	1	0	0
					38.421	30	0	0	2
					40.170	100	1	0	1
					53.004	13	1	0	2
Rad.: CuKa1	λ: 1.54056	Filter: Graph Mo	ono d-s	p: Diff.	- 62.949	11	1	1	0
0.1.15.0	T-L DIG				70.661	11	1	0	3
Cut on: 15.0	Int.: Diffi	ract. 1/	lcor.: 0.9		74.107	1	1	1	0
Ref: Sailer, R.,	McCarthy,	G., North Dakota S	tate Univer	rsity,	77 368	9	- 5	ĥ.	с 1
Fargo, North 1	Dakota, USA,	ICDD Grant-in-Ai	d. (1993)		82 290	1	õ	ŏ	4
					- 86.759	1	2	ŏ	2
Sys.: Hexagona	92,729	1	ĩ	õ	4				
- 2.0505(1)	ъ.			0. 1.5001	102.361	2	2	0	3
a: 2.9505(1)	D:	c: 4.6826(3)	A:	C: 1.5871	105.798	1	2	1	0
α:	β:	7:	Z: 2	mp:	109.042	4	2	1	1
Rof: Ibid					114.278	3	1	1	4
nei. ibid.					119.256	1	2	1	2
Dx: 4.506	Dm:	SS/FOM:	$F_{17} = 387$	(.0026 , 17)	_				
Color: Gray Peak height in Inc. CAS #: 7	ntensity. Sar 7440-32-6.	nple was obtained Average relative s	from A.D. tandard de	Mackay viation in					

Peak height intensity. Sample was obtained from A.D. Mackay Inc. CAS #: 7440-32-6. Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen mounts = 6.7%. Component of pyrotechnic boom powders. Mg type. Silicon used as an internal stand. PSC: hP2. Validated by calculated pattern. To replace 5-682. Mwt: 47.90. Volume[CD]: 35.30.

ICDD^{®1} @ 1998 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved PCPDFWIN v. 2.00

Ti-Al	pha	"-O	rthorombic	Mart	ensite		0	4	2	1.0684	4	92.370
(Mate	eria	ls F	rop. Handb	ook-	Titanium A	lloys)	1	1	4	1.0523	8	94.208
							2	1	3	1.0505	8	94.424
LATI	ICE	T	YPE: ORTH	IORH	HOMBIC		1	3	3	1.0429	8	95.328
							0	2	4	1.0416	4	95.490
INITI	AL	DIF	RECTLATT	ICE	PARAMET	ERS	1	4	2	1.0068	8	99.936
	A	=	3.01000	AL	PHA = 90	0.00000	3	0	0	1.0033	2	100.413
	В	=	4.82000	B	=1A = 90.0	00000	2	3	2	0.9920	8	102.005
	C	-	4.62000	G	AMMA = 3	0.00000	2	2	4	0.9843	8	103.112
			v			4	ŝ	1	ñ	0.0020	4	103.334
			v	1 54	194		3	6	1	0.9023	4	103.410
н	к		D(CALC)	1.54 MI	IT 2TH		0	5		0.9640	2	106 205
	1	0	4 8200	2	18 407	(OALO)	ă	ĭ	1	0.9608	8	106.714
ŏ	ò	ĭ	4.6200	2	19.211		ŏ	ż	3	0.9490	4	108.651
õ	1	1	3.3353	4	26.728		0	5	1	0.9437	4	109.558
1	ò	ò	3.0100	2	29.680		2	4	0	0.9406	4	110.083
1	1	0	2.5531	4	35,150		0	3	4	0.9378	4	110.578
1	Ó	1	2.5220	4	35.598		3	2	0	0.9263	4	112.669
0	2	0	2.4100	2	37.312		0	0	5	0.9240	2	113.092
0	0	2	2.3100	2	38.991		2	4	1	0.9217	8	113.520
1	1	1	2.2346	8	40.363		3	Ô	2	0.9203	4	113.797
0	2	1	2.1368	4	42.298		1	5	0	0.9181	4	114.221
0	1	2	2.0831	4	43.441		2	0	4	0.9163	4	114.569
1	2	0	1.8813	4	48.383		3	2	1	0.9082	8	116.173
1	0	2	1.8325	4	49,755		0	1	5	0.9075	4	116.319
1	2	1	1.7424	8	52.521		1	4	3	0.9051	8	116.808
1	1	2	1.7129	8	53,495		3	1	2	0.9039	8	117.044
ò	2	2	1.6676	4	55,069		1	5	1	0.9005	8	117.772
0	3	0	1.6067	2	57.348		2	1	4	0.9002	8	117.837
0	0	3	1.5400	2	60.079		1	3	4	0.8954	8	118.860
0	3	1	1.5175	4	61.063		2	3	3	0.8942	8	119.107
2	0	0	1.5050	2	61.626		0	5	2	0.8896	4	120.121
0	1	3	1.4669	4	63.408		1	0	5	0.8833	4	121.561
1	2	2	1.4587	8	63.807		2	4	2	0.8712	8	124.481
2	1	0	1.4366	4	64.909		1	1	5	0.8688	8	125.069
2	0	1	1.4310	4	65.195		0	2	5	0.8628	4	126.645
1	3	0	1.4174	4	65.899		3	2	2	0.8597	8	127.456
2	1	1	1.3718	8	68.385		2	2	4	0.8565	8	128.349
1	0	з	1.3710	4	68.432		1	5	2	0.8532	8	129.273
1	3	1	1.3550	8	69.350		з	з	0	0.8510	4	129.883
0	3	2	1.3190	4	71.532		3	0	3	0.8407	4	132.996
1	1	з	1.3187	8	71.552		3	3	1	0.8369	8	134.179
0	2	з	1.2977	4	72.893		0	4	4	0.8338	4	135.204
2	2	0	1.2765	4	74.302		1	2	5	0.8294	8	136.724
2	0	2	1.2610	4	75.376		3	1	3	0.8282	8	137.148
2	2	1	1.2304	8	77.591		0	5	3	0.8171	4	141.285
2	1	2	1.2199	8	78.387		2	5	0	0.8118	4	143.499
1	3	2	1.2081	8	79. 30 5		1	4	4	0.8036	8	147.226
0	4	0	1.2050	2	79.549		0	6	0	0.8033	2	147.337
1	2	з	1.1917	8	80.621		2	4	з	0.8027	8	147.627
0	4	1	1.1660	4	82.778		0	3	5	0.8010	4	148.504
0	0	4	1.1550	2	83.743		2	5	1	0.7995	8	149.265
0	1	4	1.1232	4	86.685		3	3	2	0.7986	8	149.765
1	4	0	1.1187	4	87.123		2	з	4	0.7959	8	151.194
2	2	2	1.1173	8	87.259		3	2	3	0.7938	8	152.449
0	3	з	1.1118	4	87.803		0	6	1	0.7915	4	153.838
2	3	0	1.0984	4	89.154		1	5	3	0.7886	8	155.708
1	4	1	1.0873	8	90.314		2	0	5	0.7874	4	156.490
1	0	4	1.0783	4	91.273		2	1	5	0.7771	8	165.501
2	0	3	1.0764	4	91.488		1	6	0	0.7762	4	166.669
2	3	1	1.0686	8	92.346		1	з	5	0.7740	8	169.695

PDF # 510631, Wavelength = 1.54056 Å

51-0631 Quality:	ω-Ti												
CAS Number:	Titanium												
Molecular Weight: 47.90 Volume (CD): 52.72 Dx: 4.527 Dm:	Ref: Ming	, Lc.	, Mang	ghnar	ni, M., Katal	hara, K.,	Acta	Meta	II., 29, 479 (1981)			
S. G.: P6/mmm (191) Cell Parameters: a 4.646 b c 2.820 α β γ	xed Slit tensity									9.70			
SS/FOM: F16=3(0.108, 54) Meor: Rad: MoKa Lambda: 0.7107		0	25		50	75	10		125	- 14	20		
Filter:	20	Int	h	kΙ	20	Int	h	kΙ	20	Int	h	k	Т
a-sp:	31.715 39.010 51.314 56.327	50 100 50 75	0 1 1 2	0 1 0 1 1 1 0 1	70.236 79.549 83.042 94.496	75 80 5 35	3 1 2 3	0 0 1 2 2 0 1 1	109.88 114.47 119.43 122.40	5 5 35	0 1 2 2	0 0 2 3	3 3 2 1