



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Mecânica

Felipe de Oliveira Palácio

**EFEITO DA ADIÇÃO DE ESTANHO NA MICROESTRUTURA
E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS Ti-35Nb-5Ta-xSn**

CAMPINAS

2023

Felipe de Oliveira Palácio

**EFEITO DA ADIÇÃO DE ESTANHO NA MICROESTRUTURA
E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS Ti-35Nb-5Ta-xSn**

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica na área de Materiais e Processos de Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Rubens Caram Junior

Coorientador: Prof. Dr. Rodrigo José Contieri

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO FELIPE DE OLIVEIRA PALÁCIO, E ORIENTADA PELO PROF. DR. RUBENS CARAM JUNIOR

CAMPINAS

2023

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

P171e Palácio, Felipe de Oliveira, 1983-
Efeito da adição de estanho na microestrutura e propriedades mecânicas de ligas Ti-35Nb-5Ta-xSn / Felipe de Oliveira Palácio. – Campinas, SP : [s.n.], 2023.

Orientador: Rubens Caram Junior.
Coorientador: Rodrigo José Contieri.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Ligas de titânio. 2. Biomateriais. 3. Módulo de elasticidade. 4. Propriedades mecânicas. I. Caram Junior, Rubens, 1958-. II. Contieri, Rodrigo José, 1979-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

Informações Complementares

Título em outro idioma: Effect of tin addition on microstructure and mechanical properties of Ti-35Nb-5Ta-xSn alloys

Palavras-chave em inglês:

Titanium alloys

Biomaterials

Elastic modulus

Mechanical properties

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Títuloção: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora:

Rubens Caram Junior [Orientador]

João Batista Fogagnolo

Juliano Soyama

Carlos Triveño Rios

Ricardo Riso Chaves

Data de defesa: 14-11-2023

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0009-0000-9712-295X>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/3806219460397491>

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

TESE DE DOUTORADO ACADÊMICO

**EFEITO DA ADIÇÃO DE ESTANHO NA MICROESTRUTURA
E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS Ti-35Nb-5Ta-xSn**

Autor: Felipe de Oliveira Palácio

Orientador: Prof. Dr. Rubens Caram Junior

Coorientador: Prof. Dr Rodrigo José Contieri

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:

Prof. Dr. Rubens Caram Junior, Presidente
Universidade Estadual de Campinas / Faculdade de Engenharia Mecânica

Prof. Dr. João Batista Fogagnolo, Membro
Universidade Estadual de Campinas / Faculdade de Engenharia Mecânica

Prof. Dr. Juliano Soyama, Membro
Universidade Estadual de Campinas / Faculdade de Engenharia Mecânica

Prof. Dr. Carlos Triveño Rios, Membro
Universidade Federal do ABC / Faculdade de Engenharia de Materiais

Prof. Dr. Ricardo Risso Chaves, Membro
Universidade Federal de Itajubá / Instituto de Engenharia Mecânica

A Ata de Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Campinas, 14 de novembro de 2023

Dedicatória

A minha amada esposa Vanessa e aos meus amados filhos Caio e Luan.

Aos meus queridos pais e irmãos, Darci, Lígia, Wagner e Murilo.

Ao meu sogro e minha sogra, Valter e Édina.

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço a Deus pela força imprescindível diante de todos os obstáculos enfrentados neste trabalho.

Agradeço imensamente a minha esposa Vanessa pela paciência e aos meus filhos Caio e Luan que foram grandes incentivadores.

Aos meus pais Darci e Lígia que proporcionaram toda minha educação e total apoio em minhas escolhas. Aos meus irmãos Wagner e Murilo pelo incentivo, exemplo e força. As minhas cunhadas Ana e Georgina e aos meus sobrinhos por todo incentivo.

Ao professor e orientador desta tese, Rubens Caram Junior, pela oportunidade, confiança, direcionamento, ensinamentos, paciência e amizade.

Ao professor e coorientador Rodrigo José Contieri pela atenção, confiança, amizade e apoio.

A minha sogra Édina Maria e ao meu sogro Valter pela total colaboração quando estive ausente neste período. Aos familiares da minha esposa Thiago, Daniele e Ana Luisa pelo apoio e compreensão.

Aos amigos Josimar Grippa, Hermes Vazzoler, Heiter Ewald, Renam e Gueder que além de partilhar conselhos foram grandes motivadores durante todo o trabalho.

A Mariana Gerardi e a professora Alessandra Cremasco pela amizade, pelos conselhos e ensinamentos no uso dos equipamentos e procedimentos experimentais.

Ao grupo de trabalho Caio Chaussê, Marcio Sangalli, Kleanny Gama, Alberto, Kaio, Matheus, Letícia, Maria Fernanda, Gilberto, João e Gustavo por toda ajuda nos experimentos, pelas diversas conversas divertidas e troca de conhecimentos.

Aos técnicos de laboratório, em especial ao João Pollis e a Márcia que foram grandes colaboradores para a realização de ensaios e análises.

Aos colegas e amigos de trabalho do IFES pela força e colaboração durante essa jornada.

Ao IFES e a UNICAMP pelo acordo interinstitucional de doutoramento em Engenharia Mecânica.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES)- Código de financiamento 001.

“As dificuldades crescem à medida que nos aproximamos do nosso objetivo”

Johann Goethe

Resumo

A aplicabilidade do titânio e suas ligas abrange diversas áreas, como aeroespacial, química, e naval e, mais recentemente, sua importância cresceu no contexto de biomateriais. A eliminação de elementos de liga prejudiciais à saúde humana, como alumínio e vanádio, é amplamente debatida na literatura. O desenvolvimento de novas ligas isentas desses elementos, especialmente quando são de custo acessível, ganha relevância significativa. Diante deste contexto, este estudo tem como objetivo desenvolver ligas de Ti com aplicabilidade em biomateriais, utilizando elementos de liga que não apresentam riscos à saúde humana. Foram investigadas as ligas Ti-35Nb-5Ta-xSn (onde x representa 2%, 4% e 8% em peso de estanho), que foram preparadas por fusão a arco voltaico, seguida de homogeneização em tubos de quartzo a 1000°C por 12 horas, forjamento a quente, solubilização a 900°C por 1 hora e resfriamento em água. Além disso, as ligas foram submetidas a tratamentos térmicos de envelhecimento para aumentar sua resistência mecânica, resultando na precipitação de nova fase. A caracterização microestrutural foi realizada por meio de técnicas como microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e análises de difração de raios-X. As propriedades mecânicas das ligas foram determinadas por testes de dureza Vickers, medição do módulo de elasticidade utilizando a técnica de ultrassom, e ensaios de tração. O aumento da concentração de estanho nas ligas resultou em endurecimento por solução sólida e, conseqüentemente, um aumento na resistência mecânica, bem como mudanças na cinética de transformação de fases. Importante notar que a fase ω não foi identificada por meio de análises de DRX em nenhuma das amostras das composições estudadas. As ligas desenvolvidas demonstraram ser promissoras para aplicações como implantes biomédicos. Por exemplo, a amostra solubilizada da liga Ti-35Nb-5Ta-2Sn apresentou um módulo de elasticidade de 58 GPa, limite de resistência à tração de 437 MPa e alongamento de 28%. Após o envelhecimento a 400 °C por 24 horas, essa mesma liga exibiu um módulo de elasticidade de 93 GPa, limite de resistência à tração de 632 MPa com um alongamento próximo a 10%.

Palavras-chave: ligas de titânio; biomateriais; módulo de elasticidade; propriedades mecânicas

Abstract

The applicability of titanium and its alloys covers various areas such as aerospace, chemical, and naval, and more recently, their importance has increased in the context of biomaterials. The removal of alloying elements harmful to human health, such as aluminum and vanadium, is widely discussed in the literature. The development of new alloys free of these elements, especially when they are cost-effective, gains significant relevance. In this context, this study aims to develop Ti alloys for biomaterial applications, using alloying elements that do not pose risks to human health. The Ti-35Nb-5Ta-xSn alloys (where x represents 2%, 4%, and 8% by weight of tin) were investigated, prepared by arc melting, followed by homogenization in quartz tubes at 1000°C for 12 hours, hot forging, solubilization at 900°C for 1 hour, and water cooling. Furthermore, the alloys underwent aging heat treatments to increase their mechanical strength, resulting in the precipitation of a new phase. Microstructural characterization was carried out using techniques such as optical microscopy, scanning electron microscopy, and X-ray diffraction analysis. The mechanical properties of the alloys were determined through Vickers hardness tests, measurement of the elastic modulus using the ultrasonic technique, and tensile tests. The increase in tin concentration in the alloys resulted in solid solution strengthening, and consequently, an increase in mechanical strength, as well as changes in the kinetics of phase transformation. It is important to note that the ω phase was not identified through XRD analysis in any of the samples of the compositions studied. The developed alloys have shown promise for applications such as biomedical implants. For example, the solubilized sample of the Ti-35Nb-5Ta-2Sn alloy showed an elastic modulus of 58 GPa, an ultimate tensile strength of 437 MPa, and an elongation of 28%. After aging at 400 °C for 24 hours, the same alloy exhibited an elastic modulus of 93 GPa, an ultimate tensile strength of 632 MPa with an elongation close to 10%.

Keywords: titanium alloys; biomaterials; elastic modulus; mechanical properties

Lista de figuras

Figura 1.1. Estimativa do número de procedimentos anual de artroplastia total de quadril e artroplastia total de joelho nos EUA, adaptado de (Kurtz et al., 2007).....	24
Figura 1.2. Exemplos de aplicações de materiais metálicos como biomateriais; adaptado de (Radenković & Petković, 2018).	24
Figura 1.3. Radiografia de revisão pós operatório de 5 anos mostrando detalhe do modelo de uma prótese implantada no joelho de um paciente: a) radiografia lateral; b) radiografia frontal. Adaptação de (Guglielmetti et al., 2015).....	25
Figura 2.1. Elementos α -estabilizadores e β -estabilizadores (Leyens & Peters, 2005).....	30
Figura 2.2. Representação da célula unitária da fase α (Banerjee & Williams, 2013).....	31
Figura 2.3. Microscopia ótica da liga Ti-6Al-4V solubilizada a 1020 °C/20 minutos e resfriada em forno mostrando a estrutura α (Widmanstätten) (Ralph, 2008).....	32
Figura 2.4. Representação da célula unitária da fase β (Banerjee & Williams, 2013).....	32
Figura 2.5. Imagens de microscópio eletrônico de transmissão (campo escuro); (a) liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta-0,06O envelhecida a 427 °C por 8h;(b) liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta-0,46O envelhecida a 427 °C por 8h; (c) liga à base de Zr envelhecida.(adaptação de (Banerjee et al., 2006) e (Qazi et al., 2005)).....	34
Figura 2.6. Microscopia ótica da liga Ti-6Al-4V solubilizada a 1020 °C/20min seguida de resfriamento em água. A martensita é observada em formato de agulhas (Ralph, 2008).	35
Figura 2.7. Classificação de ligas de Ti em função do teor de elementos de liga. Adaptada de (G. Mello, 2004).....	37
Figura 2.8. Diagrama de fases ilustrando fases estáveis e metaestáveis em ligas de Ti com a adição de elementos β estabilizadores isomorfos. Linhas contínuas indicam fases estáveis e as descontínuas indicam fases metaestáveis. Adaptação de (Nag, 2008).	38
Figura 2.9. DRX utilizando radiação síncroton (a); Detalhe do interior do grão mostrando as fases β (preta) e β' (branca). Adaptação de (Afonso et al., 2010).....	39
Figura 2.10. Transformação $\beta \rightarrow \alpha$ de acordo com a relação de Burgers (Leyens & Peters, 2005)	41

Figura 2.11. Microestrutura lamelar da liga Ti-6Al-4V (basket-weave) ilustrando diferentes orientações das lamelas da fase α .	41
Figura 2.12. (a) Estrutura hexagonal (α') destacando uma célula unitária ortorrômbica (α'') em linhas tracejadas; (b) estrutura ortorrômbica (α'') com átomos no plano $(002)_{\alpha''}$ posicionados em função da variável y na direção $[010]_{\alpha''}$; (c) duas células unitárias CCC (β) com linhas tracejadas delineando arestas da estrutura ortorrômbica (α'') (Bönisch et al., 2014)	43
Figura 2.13. Ilustração esquemática da formação ideal de ω a partir da estrutura CCC. (a) estrutura cúbica de corpo centrado; (b) a fase ω idealizada no modelo do colapso de um par de planos de $(111)_{\beta}$. A camada número 1 se desloca para cima em $1/2 \times 1/6[111]$, e a de número 2 se desloca para baixo em $1/2 \times 1/6[111]$, formando a estrutura ω ; (c) estrutura hexagonal de ω ideal (Ping, 2014)	44
Figura 2.14. Microscopia eletrônica de transmissão (campo escuro) de uma liga à base de Zr mostrando o arranjo de ω elipsoidal com eixos principais das partículas alinhadas ao longo $\langle 111 \rangle_{\beta}$. (Banerjee et al., 2006)	46
Figura 2.15. Arranjo atômico no plano $(0001)_{\alpha}$. Os átomos a-d mudam de posição ($a'-d'$) para gerar a célula de ω (hachurada) (Sikka et al., 1982)	46
Figura 2.16. Módulos de elasticidade do osso cortical, de liga Co-Cr, do aço inoxidável 316L) e ligas de Ti experimentais e comercialmente usadas em implantes ortopédicos. Adaptada de (Kolli & Devaraj, 2018)	47
Figura 2.17. Comparação dos módulos de elasticidade das ligas produzidas por Kuroda e ligas convencionais nas condições solubilizada e envelhecida a $400^{\circ}\text{C} / 3 \text{ h}$. Adaptada de (Kuroda et al., 2000)	48
Figura 2.18. Variação do módulo de elasticidade em função da concentração dos elementos nas ligas: (a) Ti-xNb-10Ta-5Zr, (b) Ti-30Nb-xTa-5Zr e (c) Ti-30Nb-10Ta-xZr. Adaptada de (Sakaguchi et al., 2004)	49
Figura 2.19. Dependência do módulo de elasticidade em função da concentração de Sn nas ligas Ti-40Nb e Ti-45Nb (Hanada et al., 2005)	50
Figura 2.20. Variação do módulo de elasticidade em função da concentração de Sn na liga Ti-20V-xSn submetida a resfriamento rápido (Ozaki et al., 2004)	51

Figura 2.21. Variação do módulo de elasticidade em função da concentração de Sn nas ligas temperadas e laminadas a frio (a) Ti-8V-xSn, (b) Ti-20V-xSn (Matsumoto et al., 2007).....	52
Figura 2.22. Variação do módulo de elasticidade com o teor de Sn na liga Ti-30Nb (Moraes et al., 2014).....	53
Figura 2.23. Diagrama expandido dos parâmetros B_o e M_d , adaptado de Abdel 2006 (Abdel-Hady et al., 2006).	55
Figura 3.1. Fluxogramas das etapas de preparação e processamento de amostras.....	58
Figura 3.2. Forno de fusão a arco: a) visor e manípulo para movimentação do eletrodo; b) eletrodo de tungstênio e cadinho; c) fonte e bomba de vácuo.....	60
Figura 3.3. Liga Ti-35Nb-5Ta-8Sn: a) encapsulada; b) forjada; c) formato das amostras.....	61
Figura 3.4. a) Forno resistivo tipo mufla (EDG 7000); b) Forja rotativa.....	62
Figura 3.5. Diagrama esquemático do ciclo térmico utilizado para tratamentos térmicos de 1 h.	63
Figura 3.6. Diagrama esquemático do ciclo térmico utilizado para tratamentos térmicos de 24 h.	63
Figura 3.7. Equipamento de fluorescência de raios-X (Shimadzu EDX-7000).	64
Figura 3.8. Equipamento utilizado para medição dos teores de oxigênio e nitrogênio.....	65
Figura 3.9. Desenho esquemático da relação entre o parâmetro de rede (d_{hkl}) e o ângulo θ (Lei de Bragg).	67
Figura 3.10. Analisador térmico NETZSCH STA 449F3.....	67
Figura 3.11. Representação de uma indentação com penetrador Vickers.....	68
Figura 3.12. (a) Desenho do corpo de prova de tração;(b) Projeção do corpo de prova em 3D; (c) corpos de prova usinados.....	70
Figura 3.13. Máquina de Tração EMIC com célula de carga de 30 KN com detalhe de um corpo de prova sendo ensaiado.....	70
Figura 4.1. Localização das ligas Ti-35Nb-5Ta-xSn ($x=2, 4$ e 8% em peso) no diagrama B_o x M_d . Adaptado de (Abdel-Hady et al., 2006).	72

Figura 4.2. Microestrutura obtida por MO das amostras homogeneizadas a 1000 °C/12h e resfriadas em forno. (a) 2% Sn (b) 4% Sn e (c) 8% Sn.	74
Figura 4.3. Imagens das amostras das ligas solubilizadas a 900 °C/1h obtidas por MO com valores da dureza e do módulo de elasticidade, imagens de MEV utilizando detector de elétrons retroespalhados, e respectivos difratogramas de raios-X; (a)TNTS-2, (b)TNTS-4 e (c)TNTS-8.	75
Figura 4.4. Efeito da adição de Sn na dureza e no Módulo de elasticidade das ligas Ti-35Nb-5Ta-xSn solubilizadas em 900 °C/1 h e resfriadas em água.	76
Figura 4.5. Termograma obtido por DSC (aquecimento com taxa de 10 °C/min) da amostra da liga TNTS-2 solubilizada e resfriada em água.	79
Figura 4.6. Termograma obtido por DSC (aquecimento com taxa de 10 °C/min) da amostra da liga TNTS-4 solubilizada e resfriada em água.	80
Figura 4.7. Termograma obtido por DSC (aquecimento com taxa de 10 °C/min) da amostra da liga TNTS-8 solubilizada e resfriada em água.	81
Figura 4.8. Sobreposição das curvas de fluxo de calor de DSC de aquecimento das amostras das ligas TNTS-2, TNTS-4 e TNTS-8 solubilizadas e resfriadas em água.	82
Figura 4.9. Imagens de MEV (elétrons retroespalhados), difratogramas de raios-X, módulo de elasticidade e dureza Vickers das amostras da liga TNTS-2 envelhecidas com taxa de aquecimento de 2 °C/min nas temperaturas de 400, 500 e 550 °C por 1 h, seguidas de resfriamento em água.....	84
Figura 4.10. Imagens de MEV (elétrons retroespalhados), difratogramas de raios-X, módulo de elasticidade e dureza Vickers das amostras da liga TNTS-2 envelhecidas com taxa de aquecimento de 10 °C/min nas temperaturas de 400, 500 e 550 °C por 1 h, seguidas de resfriamento em água.....	87
Figura 4.11. Imagens de MEV (elétrons retroespalhados), difratogramas de raios-X, módulo de elasticidade e dureza Vickers das amostras da liga TNTS-2 envelhecidas com taxa de aquecimento de 30 °C/min nas temperaturas de 400, 500 e 550 °C por 1 h, seguidas de resfriamento em água.....	88

Figura 4.12. Imagens de MEV (elétrons retroespalhados) das amostras da liga TNTS-2 envelhecidas com taxas de aquecimento de 2, 10 e 30 °C/min nas temperaturas de 400, 500 e 550 °C por 1 h, seguidas de resfriamento em água.....	90
Figura 4.13. Influência da taxa de aquecimento na dureza das amostras da liga TNTS-2 solubilizada e tratadas termicamente a 400, 500 e 550 °C por 1h.....	92
Figura 4.14. Influência da taxa de aquecimento no módulo de elasticidade das amostras da liga TNTS-2 solubilizada e tratadas termicamente a 400, 500 e 550 °C por 1h.	93
Figura 4.15. Imagens de MEV (elétrons retroespalhados), difratogramas de raios-X, módulo de elasticidade e dureza Vickers das amostras da liga TNTS-4 envelhecidas com taxa de aquecimento de 2 °C/min nas temperaturas de 400, 500 e 550 °C por 1 h, seguidas de resfriamento em água.....	94
Figura 4.16. Imagens de MEV (elétrons retroespalhados), difratogramas de raios-X, módulo de elasticidade e dureza Vickers das amostras da liga TNTS-4 envelhecidas com taxa de aquecimento de 10 °C/min nas temperaturas de 400, 500 e 550 °C por 1 h, seguidas de resfriamento em água.....	96
Figura 4.17. Imagens de MEV (elétrons retroespalhados), difratogramas de raios-X, módulo de elasticidade e dureza Vickers das amostras da liga TNTS-4 envelhecidas com taxa de aquecimento de 30 °C/min nas temperaturas de 400, 500 e 550 °C por 1 h, seguidas de resfriamento em água.....	98
Figura 4.18. Imagens de MEV (elétrons retroespalhados) das amostras da liga TNTS-4 envelhecidas com taxas de aquecimento de 2, 10 e 30 °C/min nas temperaturas de 400, 500 e 550 °C por 1 h, seguidas de resfriamento em água.....	100
Figura 4.19. Influência da taxa de aquecimento na dureza das amostras da liga TNTS-4 (Ti-35Nb-5Ta-4Sn) solubilizada e tratadas termicamente a 400, 500 e 550 °C por 1h.	101
Figura 4.20. Influência da taxa de aquecimento no módulo de elasticidade das amostras da liga TNTS-4 solubilizada e tratadas termicamente a 400, 500 e 550 °C por 1h.	102
Figura 4.21. Imagens de MEV (elétrons retroespalhados), difratogramas de raios-X, módulo de elasticidade e dureza Vickers das amostras da liga TNTS-8 envelhecidas com taxa de aquecimento de 2 °C/min nas temperaturas de 400, 500 e 550 °C por 1 h, seguidas de resfriamento em água.....	103

Figura 4.22. Imagens de MEV (elétrons retroespalhados), difratogramas de raios-X, módulo de elasticidade e dureza Vickers das amostras da liga TNTS-8 envelhecidas com taxa de aquecimento de 10 °C/min nas temperaturas de 400, 500 e 550 °C por 1 h, seguidas de resfriamento em água.....	105
Figura 4.23. Imagens de MEV (elétrons retroespalhados), difratogramas de raios-X, módulo de elasticidade e dureza Vickers das amostras da liga TNTS-8 envelhecidas com taxa de aquecimento de 30 °C/min nas temperaturas de 400, 500 e 550 °C por 1 h, seguidas de resfriamento em água.....	106
Figura 4.24. Imagens de MEV (elétrons retroespalhados) das amostras da liga TNTS-8 envelhecidas com taxas de aquecimento de 2, 10 e 30 °C/min nas temperaturas de 400, 500 e 550 °C por 1 h, seguidas de resfriamento em água.....	108
Figura 4.25. Influência da taxa de aquecimento na dureza das amostras da liga TNTS-8 solubilizada e tratadas termicamente a 400, 500 e 550 °C por 1h.....	109
Figura 4.26. Influência da taxa de aquecimento no módulo de elasticidade das amostras da liga TNTS-8 solubilizada e tratadas termicamente a 400, 500 e 550 °C por 1h.	110
Figura 4.27. Perfil de dureza das ligas Ti-35Nb-5Ta-xSn (x= 2, 4 e 8 % em peso): (a) taxa de aquecimento de 2 °C/min; (b) taxa de aquecimento de 10 °C/min e (c) taxa de aquecimento de 30 °C/min.....	111
Figura 4.28. Imagens de MO e MEV das amostras da liga TNTS-2 envelhecidas a 400, 500 e 600 °C por 24 h seguidas de resfriamento em água.	114
Figura 4.29. Liga Ti-35Nb-7Ta envelhecida a 700°C por 4 horas: (a) MO; (b) MEV. As setas pretas indicam zonas livres de precipitação ricas em Nb e Ta (Ferrandini et al., 2007).	115
Figura 4.30. Difratogramas de raios-x das amostras da liga TNTS-2 solubilizada e envelhecidas a 400, 500 e 600 °C por 24 h seguidas de resfriamento em água.....	116
Figura 4.31. Dureza e módulo de elasticidade das amostras da liga TNTS-2 submetidas a solubilização e envelhecimentos a 400, 500 e 600 °C por 24 h seguidas de resfriamento em água.....	117
Figura 4.32. Imagens de MO e MEV das amostras da liga TNTS-4 envelhecidas a 400, 500 e 600 °C por 24 h seguidas de resfriamento em água.	119

Figura 4.33. Difratogramas de raios-x das amostras da liga TNTS-4 solubilizada e envelhecidas a 400, 500 e 600 °C por 24 h seguidas de resfriamento em água.....	120
Figura 4.34. Dureza e módulo de elasticidade das amostras da liga TNTS-4 submetidas a solubilização e envelhecimentos a 400, 500 e 600 °C por 24 h seguidas de resfriamento em água.....	121
Figura 4.35. Imagens de MO e MEV das amostras da liga TNTS-8 envelhecidas a 400, 500 e 600 °C por 24 h seguidas de resfriamento em água.	122
Figura 4.36. Difratogramas de raios-x das amostras da liga TNTS-8 solubilizada e envelhecidas a 400, 500 e 600 °C por 24 h seguidas de resfriamento em água.....	124
Figura 4.37. Dureza e módulo de elasticidade das amostras da liga TNTS-8 submetidas a solubilização e envelhecimentos a 400, 500 e 600 °C por 24 h seguidas de resfriamento em água.....	124
Figura 4.38. Micrografias feitas em MEV das amostras das ligas TNTS-2, TNTS-4 e TNTS-8 envelhecidas a 400, 500 e 600 °C por 24h e resfriadas em água.....	126
Figura 4.39. Curvas de tensão-deformação dos ensaios de tração nos corpos de prova (Cps) da liga Ti-35Nb-5Ta-2Sn (TNTS-2) solubilizados e resfriados em água.	128
Figura 4.40. Detalhe de um duplo escoamento em um corpo de prova de tração da liga TNTS-2 solubilizada e resfriada em água.....	128
Figura 4.41. Curvas de tensão-deformação dos ensaios de tração nos corpos de prova (Cps) da liga Ti-35Nb-5Ta-2Sn (TNTS-2) tratada termicamente a 400°C/24h e resfriadas em água..	131
Figura 4.42. Detalhe da região de escoamento convencional (0,2% de deformação) da curva tensão-deformação da liga TNTS-2 envelhecida a 400 °C/ 24 h e resfriada em água.	131
Figura 4.43. Superfície fraturada dos corpos de prova da liga TNTS-2; a) solubilizado a 900°C/ 1h e resfriado em água; b) envelhecido a 400 °C/ 24h e resfriado em água; c-d) detalhe da borda mostrando as regiões da estrição e da superfície fraturada das condições solubilizada e envelhecida, respectivamente.	133
Figura 4.44. Superfície fraturada do corpo de prova da liga TNTS-2 envelhecido a 400 °C por 24h ilustrando a fase α precipitada nos dimples do interior do grão.	134

Figura 4.45: Curvas de tensão-deformação dos ensaios de tração nos corpos de prova (Cps) da liga Ti-35Nb-5Ta-8Sn (TNTS-8) solubilizados e resfriados em água.	135
Figura 4.46: Curvas de tensão-deformação dos ensaios de tração nos corpos de prova (Cps) da liga Ti-35Nb-5Ta-8Sn (TNTS-8) tratada termicamente a 400°C/24 h e resfriadas em água.	136
Figura 4.47. Superfície fraturada dos corpos de prova da liga TNTS-8; a) solubilizado a 900°C/ 1h e resfriado em água; b) envelhecido a 400 °C/ 24h e resfriado em água; c-d) detalhe da borda mostrando as regiões da estrição e da superfície fraturada das condições solubilizada e envelhecida, respectivamente.	138

Lista de tabelas

Tabela 2.1. Valores dos parâmetros B_0 e M_d dos elementos de liga do Ti (CCC) (Morinaga et al., 1993).....	55
Tabela 2.2. Concentração mínima de β -estabilizador necessária para reter a fase β em temperatura ambiente em ligas binárias de Ti (Lütjering & Williams, 2006)	56
Tabela 3.1 Pureza e procedência dos materiais utilizados na produção das ligas.	59
Tabela 3.2. Designação das ligas em função da composição química nominal.	59
Tabela 4.1. Valores de B_0 , M_d e $[Mo]_{eq}$ das ligas estudadas.	72
Tabela 4.2. Composições químicas nominais e das amostras.	73
Tabela 4.3. Microestruturas detectadas por difração de raios-x e/ou microscopia óptica nas amostras das ligas Ti-35Nb-5Ta-xSn ($x= 2, 4$ e 8 % em peso) submetidas a tratamentos térmicos de envelhecimento.	111
Tabela 4.4. Resultados dos ensaios de tração da liga TNTS-2 solubilizada e resfriada em água.	129
Tabela 4.5. Resultados dos ensaios de tração da liga Ti-35Nb-5Ta-2Sn envelhecida a 400 °C por 24 h e resfriada em água.....	132
Tabela 4.6: Resultados dos ensaios de tração dos corpos de prova da liga Ti-35Nb-5Ta-8Sn solubilizados a 900 °C por 1 h e resfriados em água.....	136
Tabela 4.7. Resultados dos ensaios de tração dos corpos de prova da liga Ti-35Nb-5Ta-8Sn envelhecida a 400 °C por 24 h e resfriados em água.....	137

Lista de Abreviaturas e Siglas

Letras gregas

α – fase do tipo hexagonal compacta

β – fase do tipo cúbica de corpo centrado

ω – fase metaestável do tipo hexagonal compacta ou trigonal

ω_{ate} – fase metaestável de estrutura hexagonal (formada sem difusão atômica)

ω_{iso} – fase metaestável de estrutura hexagonal (formada com difusão atômica)

α' – fase martensítica com estrutura hexagonal

α'' – fase martensítica com estrutura ortorrômbica

λ – comprimento de onda de difração de raios-X (Å)

θ – ângulo de incidência de raios-X (graus)

σ_e – tensão limite de escoamento (MPa)

σ_t – tensão de resistência à tração (MPa)

σ_r – tensão de ruptura (MPa)

Abreviações

CCC- estrutura cristalina cúbica de corpo centrado

HC – estrutura cristalina hexagonal compacta

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MET – microscopia eletrônica de transmissão

MO – microscopia óptica

DRX – difração de raio-x

FRX – fluorescência de raio-x

DSC – calorimetria exploratória diferencial (*differential scanning calorimetry*)

TMIT – transformação martensítica induzida por tensão

HV – dureza Vickers (*Hardness Vickers*)

TNZT – Sistema Ti-Nb-Zr-Ta

TNTS – Sistema Ti-Nb-Ta-Sn

E – módulo de elasticidade

UNICAMP- Universidade Estadual de Campinas

IFES- Instituto Federal do Espírito Santo

Bo- *Bond order* (força de ligação entre o Ti e outro elemento)

Md- *d-orbital energy level* (nível de energia do orbital *d* do elemento químico)

Sumário

1	INTRODUÇÃO	23
1.1.	Considerações Gerais	23
1.2.	Objetivos	27
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
2.1.	Metalurgia física do Titânio	28
2.2.	Fases do Titânio	30
2.2.1.	Fase α	30
2.2.2.	Fase β	32
2.2.3.	Fase ω	33
2.2.4.	Fase α'	34
2.2.5.	Fase α''	34
2.3.	Classificação das ligas de Titânio	35
2.4.	Transformações de fases em ligas de Ti	37
2.4.1.	Decomposição da fase $\beta \rightarrow \beta'$	38
2.4.2.	Transformação $\beta \rightarrow \alpha$	40
2.4.3.	Transformações martensíticas $\beta \rightarrow \alpha'$ e $\beta \rightarrow \alpha''$	41
2.4.4.	Transformação $\beta \rightarrow \omega$	43
2.5.	Ligas de Titânio para aplicações em biomateriais	46
3	MATERIAIS E MÉTODOS	57
3.1.	Preparação das ligas	58
3.2.	Fusão a arco das ligas	60
3.3.	Tratamentos termomecânicos	61
3.4.	Caracterização das ligas	64
3.4.1.	Avaliação da composição química	64
3.4.2.	Avaliação microestrutural	65
3.4.3.	Propriedades mecânicas	67

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
4.1.	Considerações iniciais	71
4.2.	Avaliação e desenvolvimento das ligas de baixo módulo de elasticidade	71
4.3.	Investigação da microestrutura dos lingotes homogeneizados	73
4.4.	Investigação microestrutural das amostras solubilizadas	74
4.4.1.	Análise por Calorimetria exploratória diferencial (DSC) das amostras solubilizadas	78
4.5.	Efeito dos parâmetros de tratamento térmico nas microestruturas e propriedades mecânicas	82
4.5.1	Tratamentos térmicos de 1 hora nas ligas TNTS-2, TNTS-4 e TNTS-8	82
4.5.2	Tratamentos térmicos de 24 horas	113
4.6.	Ensaio de tração	126
5	CONCLUSÕES	140
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	141
7	REFERÊNCIAS	142

1 INTRODUÇÃO

1.1. Considerações Gerais

Com o aumento da longevidade e da expectativa de vida da população mundial, faz-se necessário o desenvolvimento de biomateriais aplicados em medicina, em particular aqueles aplicados em ortopedia. De acordo com os dados das *United Nations*, a porcentagem da população mundial acima de 65 anos em 2020 era de 9,3% e será de 15,9% em 2050 sem considerar a pandemia de Covid-19 (United Nations, Department of Economic and Social Affairs, 2019). Quando se analisa a distribuição etária no Brasil, esses números correspondem a 9,6% e 22,7%, respectivamente.

Sabe-se que a população idosa é a mais susceptível a diversas enfermidades, como é o caso da osteoporose, que é a grande causadora de fraturas devido à baixa densidade óssea. Assim, é de suma importância observar o aumento nos números de casos clínicos associados a fraturas e aos desgastes de articulações. Por exemplo, nos EUA, cerca de 230.000 artroplastias totais de quadril e 470.000 artroplastias de joelho foram realizadas no ano de 2005. Segundo Kurtz e coautores (2007), estes números aumentarão nas próximas décadas tendo destaque a artroplastia total de joelho que crescerá de forma mais abrupta, chegando a alcançar 3,5 milhões de procedimentos até o ano de 2030 (Figura 1.1). Estima-se que o número de cirurgias de revisão associadas ao quadril deve dobrar até o ano de 2026 (Kurtz et al., 2007). É importante frisar que estudos posteriores à pandemia de Covid-19 ainda não foram avaliados.

Os materiais metálicos têm ampla aplicabilidade e são indispensáveis em cirurgias ortopédicas, seja em implantes temporários (pinos, parafusos ou placas ósseas) e permanentes (substituição total da articulação do quadril e joelhos) (Radenković & Petković, 2018). A utilização de biomateriais inclui diversas partes do corpo humano como válvulas cardíacas artificiais, implantes de quadris, ombros, joelhos, cotovelos e estruturas bucais assim como os *stents* em vasos sanguíneos (Geetha et al., 2009). A Figura 1.2 ilustra alguns exemplos de utilização de biomateriais implantados no corpo humano.

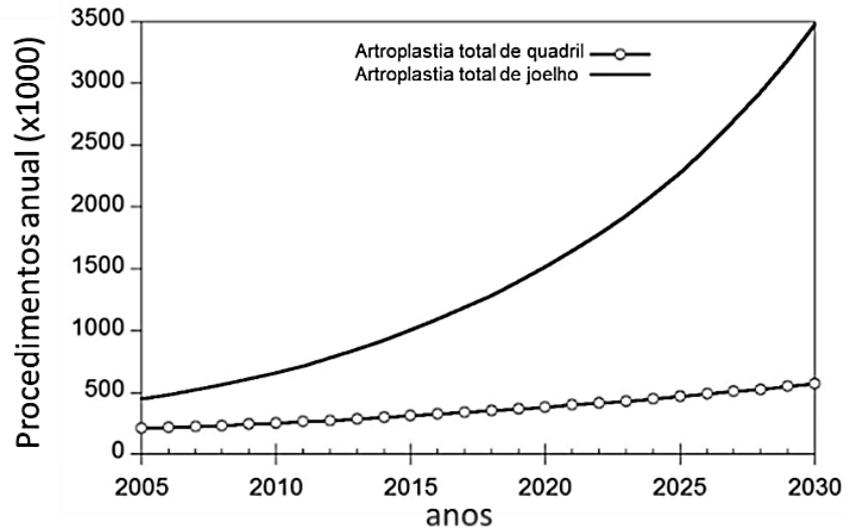


Figura 1.1. Estimativa do número de procedimentos anual de artroplastia total de quadril e artroplastia total de joelho nos EUA, adaptado de (Kurtz et al., 2007).

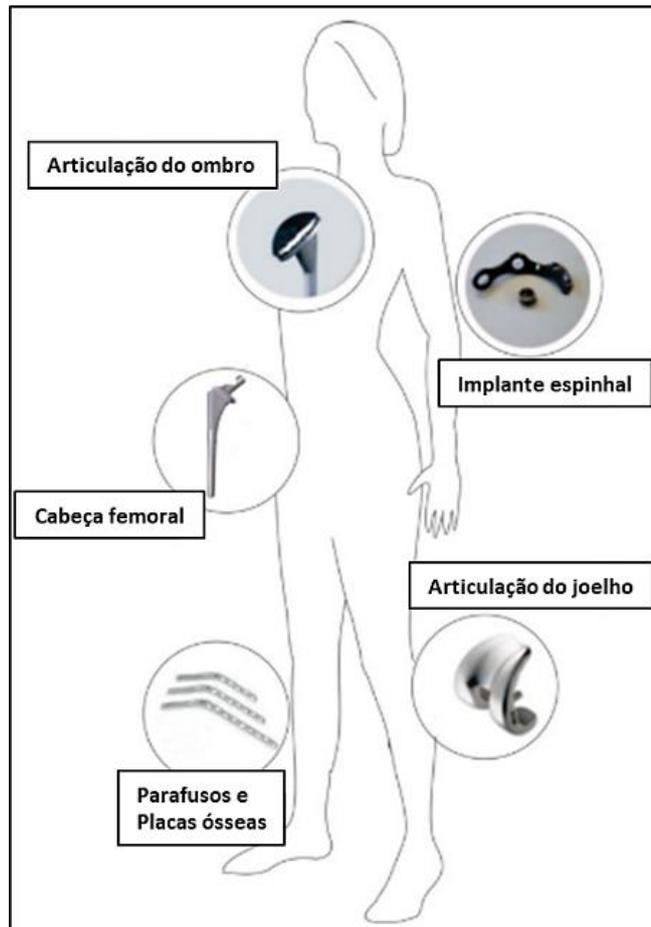


Figura 1.2. Exemplos de aplicações de materiais metálicos como biomateriais; adaptado de (Radenković & Petković, 2018).

A artroplastia de quadril é normalmente indicada para pessoas com problemas relacionados ao desgaste excessivo do acetábulo (cavidade da pelve com formato côncavo, que aloja a cabeça do fêmur para formar a articulação), a acidentes e a enfermidades ligadas à idade avançada (Khorasani et al., 2015). Além da população mais idosas, é necessário também avaliar o elevado índice de acidentes de trânsito com politraumatismo, que no Brasil envolve principalmente motociclistas, assim como acidentes de trabalho que podem levar à incapacidade motora de se exercer determinadas funções.

A Figura 1.3 ilustra duas radiografias de revisão pós-operatória de 5 anos mostrando o resultado de uma artroplastia total de joelho em um dos pacientes avaliados no estudo de Guglielmetti e coautores (Guglielmetti et al., 2015).

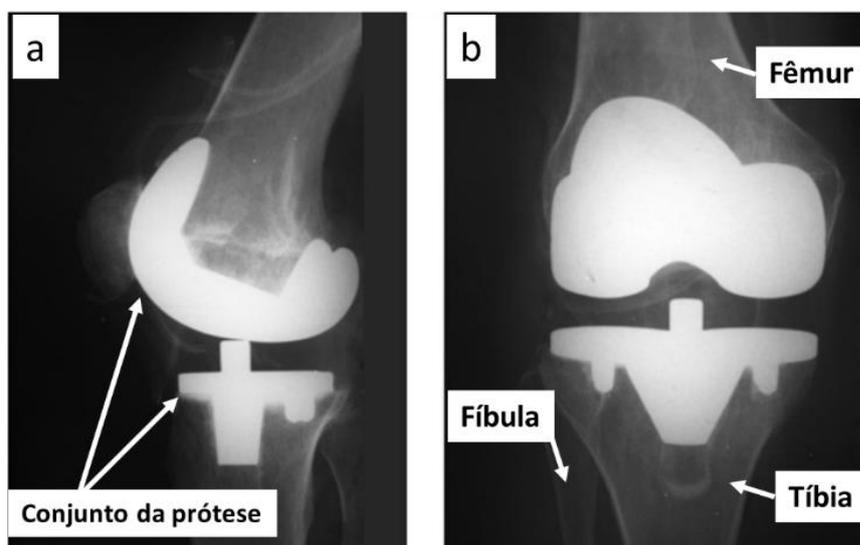


Figura 1.3. Radiografia de revisão pós operatório de 5 anos mostrando detalhe do modelo de uma prótese implantada no joelho de um paciente: a) radiografia lateral; b) radiografia frontal. Adaptação de (Guglielmetti et al., 2015)

Neste breve, mas preocupante contexto, há a necessidade de investimentos em estudos associados à inovação e ao desenvolvimento de novos biomateriais aplicados como implantes que permitam recuperar a capacidade produtiva humana, juntamente com redução no tempo de recuperação e reabilitação do paciente.

Em termos de biomateriais metálicos, a liga Ti-6Al-4V é ainda bastante utilizada em implantes. Porém, ela contém os elementos Al e V, que são considerados nocivos à saúde humana (Geetha et al., 2009; Silva et al., 2004). O Al possui forte relação com o

desenvolvimento de distúrbios neurológicos, como a doença de Alzheimer (Atapour et al., 2011; Perl & Good, 1990). O vanádio é tóxico em seu estado elementar e na forma de óxido (V_2O_5) (Geetha et al., 2009). A literatura apresenta que a substituição desses elementos por outros com maior biocompatibilidade, como o Nb, Ta, Zr, Sn, Mo e Fe, constitui alternativa interessante no desenvolvimento de biomateriais metálicos (Delvat et al., 2008; Khorasani et al., 2015; Kuroda et al., 1998; Majumdar, 2012; Matsuno et al., 2001; Sakaguchi et al., 2004; Silva et al., 2004).

É importante salientar que além da biocompatibilidade, os implantes para reparo ou substituição de tecidos duros no corpo humano devem apresentar comportamento mecânico compatível ao do osso. Além de resistência mecânica elevada, devem também exibir módulo de elasticidade reduzido.

Implantes com módulo de elasticidade elevado tendem a blindar mecanicamente o tecido ósseo ao redor dos implantes, inibindo suas deformações elásticas e causando reabsorção óssea. Nesse contexto, a concepção de ligas de Ti do tipo β isentas de elementos tóxicos ao tecido humano e com comportamento mecânico otimizado figura-se como importante alternativa no desenvolvimento de biomateriais metálicos estruturais aplicados na restauração de ossos e articulações (Niinomi, 2003, 2008).

As ligas de Ti do tipo β podem ser obtidas a partir de elementos biocompatíveis. Através de processamentos termomecânicos, podem apresentar alta resistência mecânica, elevada resistência à corrosão, baixo módulo de elasticidade e resistência a esforços cíclicos (fadiga).

Nas últimas décadas, inúmeras pesquisas foram direcionadas ao desenvolvimento de novas ligas de Ti para fins biomédicos. Estes esforços visaram sobretudo a substituição da liga Ti-6Al-4V por outras contendo elementos menos nocivos ao corpo humano. O desenvolvimento de ligas com elementos de maior biocompatibilidade se faz presente em vários estudos (Delvat et al., 2008; Kuroda et al., 1998; Matsuno et al., 2001; Niinomi et al., 2002; Sakaguchi et al., 2004; Silva et al., 2004). Por exemplo, em resposta à possível citotoxicidade do V, as ligas Ti-6Al-7Nb e Ti-5Al-2,5Fe foram desenvolvidas e elas apresentam propriedades mecânicas similares às da liga Ti-6Al-4V (Long & Rack, 1998). Posteriormente, surgiu uma nova geração de ligas para emprego em materiais ortopédicos, que inclui as ligas Ti-15Mo-5Zr-3Al, Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF), Ti-15Mo-3Nb-0.3O (21SRx), Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0,2Pd, Ti-

15Sn-4Nb-2Ta-0,2Pd e Ti-13Nb-13Zr, cujos módulos de elasticidade se encontram entre 74 e 88 GPa (Long & Rack, 1998; Nag & Banerjee, 2012; Schuh et al., 2007).

Outras duas ligas se destacam por apresentarem módulos de elasticidade ainda menores. Nag e coautores (2012) fazem referência às ligas desenvolvidas por Rack e coautores (1998) (Ti-35Nb-7Zr-5Ta), que ficou conhecida como TNZT e por Kuroda e coautores (1998) (Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr), denominada por TNTZ (Kuroda et al., 1998; Long & Rack, 1998; Nag & Banerjee, 2012). Dependendo das condições de processamento, estas ligas podem atingir valores bem reduzidos em seu módulo de elasticidade, entre 40 e 50 GPa, que são valores mais próximos ao módulo de elasticidade do osso humano, tornando-as fortes candidatas a serem aplicadas na fabricação de dispositivos para implantes (Boyer, 2010). A adição de 0,4% O em peso à liga TNZT proporcionou aumento da resistência à tração de 530 para 976 MPa e elevou o módulo de elasticidade de 55 para 66 GPa (Nag & Banerjee, 2012). Já a liga TNTZ, trabalhada a frio, com redução de 85% pode atingir limite de resistência próximo a 850 MPa, com módulo de elasticidade de 60 GPa (Niinomi, 2003).

Diante do exposto, este trabalho está associado ao desenvolvimento de ligas de Ti do tipo β para aplicações em biomateriais. O foco do trabalho é investigar o efeito da adição do elemento Sn na microestrutura e nas propriedades mecânicas em ligas similares à liga TNZT, que contém Nb e Ta como elementos β estabilizadores. A adição de Sn aos sistemas Ti-Nb e Ti-Ta já foi investigada na literatura (Cremasco, 2012; Salvador, 2015). Estudos relatam que a adição deste elemento às ligas de Ti, em quantidades apropriadas, permite reduzir o módulo de elasticidade, suprimindo a fase ω , além de aumentar a resistência à corrosão sem prejudicar a citotoxicidade (Ehtemam-Haghighi et al., 2016; Guo et al., 2012; G. Mello, 2004; Miura et al., 2011; Moraes et al., 2014; Nazari et al., 2015; Ozaki et al., 2004; Utomo et al., 2018).

O Ta, quando empregado como elemento de liga em ligas de Ti, permite reduzir o módulo de elasticidade mantendo a resistência mecânica da liga (Geetha et al., 2009). Por outro lado, seu custo é elevado, e pode deixar a liga mais onerosa dependendo da concentração utilizada.

1.2. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é investigar o efeito da adição de Sn nas transformações de fases, microestrutura e propriedades mecânicas de ligas do sistema Ti-35Nb-

5Ta-xSn, (x=2, 4 e 8% em peso). Para isso, o trabalho foi dividido nos seguintes objetivos específicos:

1. Avaliar a estabilidade e metaestabilidade de fases no sistema Ti-35Nb-5Ta-xSn;
2. Avaliar a microestrutura sob o efeito da aplicação de diferentes taxas de aquecimento em diferentes condições de tratamentos térmicos de envelhecimento.
3. Analisar propriedades mecânicas das ligas Ti-35Nb-5Ta-xSn submetidas a diferentes tratamentos térmicos.

A descrição deste estudo foi dividida em cinco capítulos. O primeiro capítulo descreve a introdução ao tema proposto, enquanto o segundo faz uma abordagem à revisão bibliográfica, mostrando características do Ti e suas ligas, apresentando suas fases, assim como as propriedades mecânicas de algumas ligas comerciais. O terceiro apresenta detalhadamente a metodologia e os equipamentos utilizados no trabalho. Já no quarto capítulo são apresentados e discutidos os resultados alcançados, comparando diferentes condições de envelhecimentos e as microestruturas resultantes. Também são discutidas as propriedades mecânicas alcançadas, com o objetivo de correlacioná-las com a microestrutura. O quinto capítulo apresenta as conclusões desta pesquisa.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Metalurgia física do Titânio

O titânio (Ti) é o quarto metal em abundância na crosta terrestre, após o alumínio, o ferro e o magnésio. Trata-se de um elemento altamente reativo com o oxigênio, o que torna sua produção muito onerosa. O Ti quando puro apresenta elevada resistência à corrosão, satisfatória resistência mecânica, baixa densidade e boa biocompatibilidade.

Descoberto pelo mineralogista inglês Willian Justin Gregor no ano de 1791, o Ti foi inicialmente encontrado na forma do mineral conhecido como ilmenita (FeTiO_3). Poucos anos após sua descoberta, em 1795, o químico alemão, Martin Heinrich Klaproth, identificou um óxido conhecido como rutilo (TiO_2). Tal mineral se assemelhava ao encontrado por Gregor anos antes. Então, Klaproth reconheceu a descoberta do inglês e o nomeou como titânio em

referência aos Titãs, filhos poderosos da terra, segundo a mitologia grega (Leyens & Peters, 2005; Lütjering & Williams, 2006).

Desde então diversas foram as tentativas de extrair o titânio de seus minérios de forma economicamente viável. Após várias tentativas, apenas em 1910, Matthew Albert Hunter conseguiu isolar o metal com o aquecimento do TiCl_4 (tetracloroeto de titânio) com adição de sódio (Kroll, 1955; Leyens & Peters, 2005). Após duas décadas, em 1932, Wilhelm Justin Kroll, em Luxemburgo, produziu quantidades significativas do metal com a combinação do TiCl_4 e cálcio. Após o início da Segunda Guerra Mundial (1940), Kroll emigrou para os Estados Unidos, onde conseguiu produzir o Ti de forma economicamente viável pelo processo de redução do TiCl_4 com magnésio, em atmosfera inerte. O resultado desse processo é o metal Ti na forma de “esponja de titânio” (Leyens & Peters, 2005). Esse processo é o mais conhecido e adotado até o momento e é denominado como processo Kroll.

Classificado como metal de transição, com coloração prateada e brilhante, o Ti possui massa atômica de 47,867 u.m.a, número atômico 22 e raio atômico de 140 pm. Possui densidade de 4,51 g/cm³, pertence ao grupo 4 da tabela periódica, com distribuição eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ (Lütjering & Williams, 2006). Semelhante a outros metais (Co, Fe, Sn), o Ti apresenta transformação alotrópica, ou seja, sua estrutura cristalina altera-se à temperatura de 882,3 °C (β -*transus*). A fase estável encontrada acima da temperatura β -*transus* é conhecida como fase β e possui estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC). Abaixo dessa temperatura, o Ti apresenta estrutura hexagonal compacta (HC), conhecida como fase α . Essas fases, com características bem distintas, quando juntas e em determinadas proporções, podem resultar em propriedades interessantes. Nas ligas de Ti, a temperatura β -*transus* pode ser alterada pela adição de elementos de liga. Alguns elementos, como o Al, N, C e O, ampliam o campo de estabilidade da fase α e são conhecidos como α -estabilizadores. Esses elementos aumentam a temperatura alotrópica do Ti. Por outro lado, os elementos β -estabilizadores tendem a diminuir a temperatura β -*transus*, aumentando assim o campo de estabilidade da fase β . A Figura 2.1 ilustra o efeito dos principais elementos de ligas do Ti.

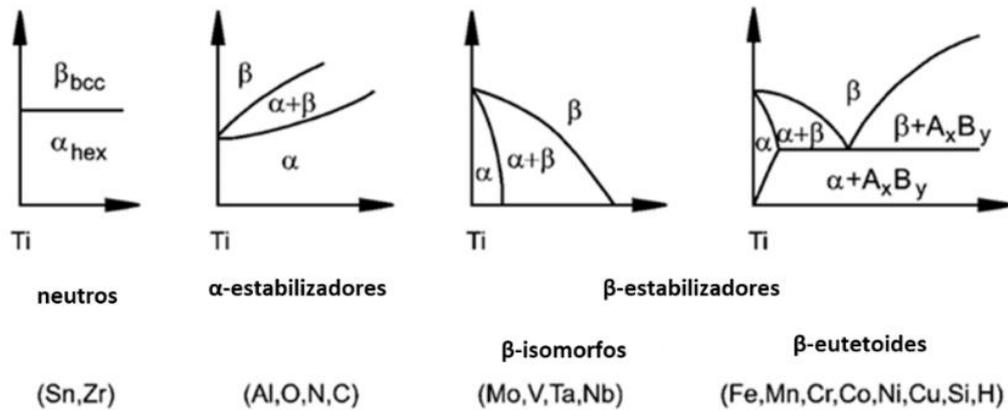


Figura 2.1. Elementos α -estabilizadores e β -estabilizadores (Leyens & Peters, 2005)

As ligas de Ti podem exibir grande variedade de microestruturas, o que depende da composição química e do processamento termomecânico aplicado (Ralph, 2008). As fases estáveis em ligas de Ti correspondem às fases α e β :

2.2. Fases do Titânio

2.2.1. Fase α

Como mencionado anteriormente, a fase α é encontrada no Ti à temperatura ambiente e possui estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) (Figura 2.2). A fase α possui propriedades anisotrópicas, por exemplo, seu módulo de elasticidade varia de acordo com a direção cristalográfica da sollicitação mecânica. O valor de 145 GPa é encontrado na direção do eixo c e 100 GPa, quando a tensão mecânica é aplicada transversalmente ao mesmo eixo (Banerjee & Williams, 2013; Nag, 2008). A estrutura cristalina da fase α pertence ao grupo espacial P63/mmc com parâmetros de rede: $a=0,295$ nm e $c=0,468$ nm, com uma razão c/a igual a 1,587 (Leyens & Peters, 2005).

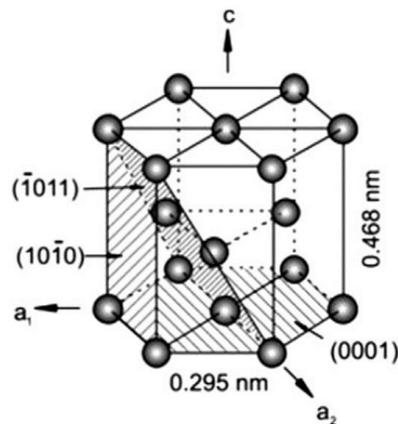


Figura 2.2. Representação da célula unitária da fase α (Banerjee & Williams, 2013)

A nucleação da fase α a partir da fase β pode ocorrer de diferentes maneiras. Dependendo dos locais de nucleação, a fase α pode ser classificada em α intergranular (Widmanstätten), onde a nucleação ocorre em contornos de grãos da fase β ou a partir de precipitados da fase α . A fase α pode também ser do tipo alotriomórfica, que nucleia-se e cresce ao longo dos contornos de grãos da fase β . Finalmente, existe também a fase α intragranular, que nucleia-se em defeitos da microestrutura e/ou em fases metaestáveis (ω e β') presentes na liga (Zheng, 2013). Em geral, a morfologia da fase α depende de fatores como a morfologia da fase que a originou, taxa de resfriamento, tratamentos termomecânico e/ou tratamentos térmicos, bem como teores de elementos existentes na liga (Nag, 2008). A formação da fase α em quantidades significativas e tamanhos adequados pode levar à otimização de propriedades mecânicas das ligas de Ti.

Sob resfriamento lento, a fase α se precipita primeiramente no contorno de grão com crescimento em forma de ripas, se direcionando para o interior dos grãos.

Quando a extração de calor é mais lenta, β pode se transformar por nucleação e crescimento para a fase α de Widmanstätten. A Figura 2.3 ilustra a liga Ti-6Al-4V (tipo $\alpha+\beta$) resfriada em forno.



Figura 2.3. Microscopia ótica da liga Ti-6Al-4V solubilizada a 1020 °C/20 minutos e resfriada em forno mostrando a estrutura α (Widmanstätten) (Ralph, 2008).

A morfologia da fase α de Widmanstätten pode mudar de colônia de ripas α alinhadas para um arranjo de cesta-trançada (*basket-weave*) com o aumento na taxa de resfriamento ou na concentração de elementos de liga (Ralph, 2008).

2.2.2. Fase β

A fase β possui estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), com parâmetro de rede $a = 0,332$ nm a 900 °C (Banerjee & Williams, 2013; Leyens & Peters, 2005). A estrutura CCC possui dois átomos por célula unitária pertencente ao grupo espacial $Im\bar{3}m$ (Figura 2.4) e pode ser obtida posicionando-se átomos nas posições $(0,0,0)$ e $(1/2,1/2,1/2)$. O módulo de elasticidade da fase β é próximo de 58 GPa (Lütjering & Williams, 2006; Nag, 2008).

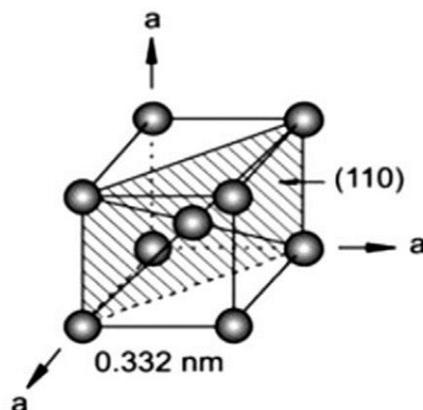


Figura 2.4. Representação da célula unitária da fase β (Banerjee & Williams, 2013)

Elementos como Nb, Ta, Mo, V, Fe, Si, Mn, Cu e Cr estabilizam a fase β . Por exemplo, adições de Nb próximas a 36% em peso permitem reter a fase β em condição metaestável à temperatura ambiente, após resfriamento rápido (Ralph, 2008).

Fases metaestáveis também podem ser encontradas em ligas de Ti e dentre elas, as mais comuns são a fase ω e as fases martensíticas α' (hexagonal) e α'' (ortorrômbica). É bem conhecido que estas fases metaestáveis, são formadas por têmpera, envelhecimento ou deformação (Mantani & Tajima, 2006).

2.2.3. Fase ω

Segundo Sikka e coautores (1982), a fase ω foi identificada pela primeira vez por Frost em 1954. Tal fase é encontrada em algumas ligas de Ti contendo a fase β metastável e sua presença torna essas ligas frágeis (Sikka et al., 1982). Geralmente, a fase ω precipita-se na forma de partículas nanométricas, provocando o aumento da resistência mecânica da liga. No entanto, quando essas partículas da fase ω aumentam de tamanho, a ductilidade do material se reduz significativamente (Ping, 2014).

A precipitação de fase ω pode ocorrer com morfologia elipsoidal, cuboidal, granular ou em placas. Sua morfologia é influenciada por alguns fatores como o cisalhamento de planos atômicos, difusão de longo alcance de átomos de soluto e mudança de volume durante as transformações de fases (Banerjee et al., 2006).

Também é fato conhecido que a adição de determinados elementos de liga como Nb, Ta, Mo em quantidades apropriadas são capazes de reter a fase β em temperatura ambiente inibindo a formação da fase ω (Aleixo, 2009). A fase ω é uma transição entre as fases β e α (Banerjee & Williams, 2013; Nag, 2008).

A Figura 2.5 ilustra morfologias da fase ω precipitada em diferentes ligas. Nas imagens (a) e (b), os autores observaram e sugeriram que a morfologia da fase ω foi modificada de granular para elipsoidal devido ao aumento no teor de oxigênio de 0,06% para 0,46% na liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta (Qazi et al., 2005). Já a imagem (c) ilustra o resultado do trabalho de Banerjee e coautores (2006) onde a precipitação da fase ω se encontra com morfologia cuboidal, típica de ω isotérmica onde as arestas dos cuboides obedecem determinadas direções (Banerjee et al., 2006).

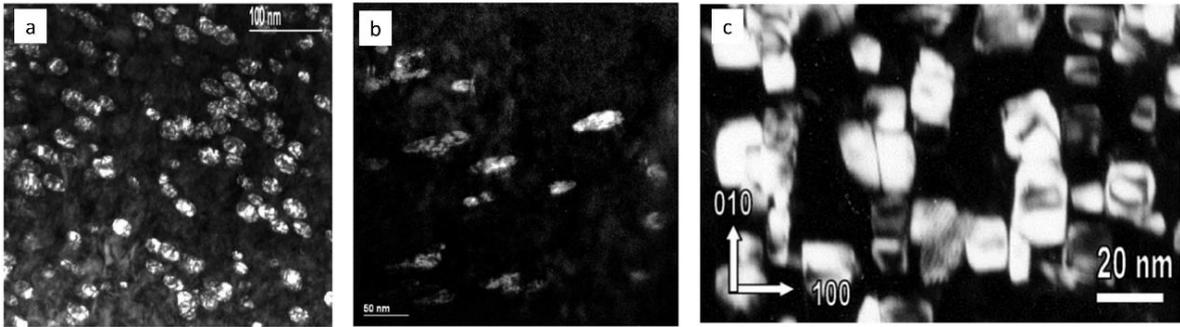


Figura 2.5. Imagens de microscópio eletrônico de transmissão (campo escuro); (a) liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta-0,06O envelhecida a 427 °C por 8h; (b) liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta-0,46O envelhecida a 427 °C por 8h; (c) liga à base de Zr envelhecida. (adaptação de (Banerjee et al., 2006) e (Qazi et al., 2005)).

2.2.4. Fase α'

Conhecida como martensita hexagonal, a fase α' é metaestável e pode ser encontrada em ligas com baixo e moderado teor de elementos β -estabilizadores (Opini, 2016). O resfriamento rápido a partir do campo de estabilidade da fase β torna o rearranjo atômico mais difícil e a fase α' é formada por meio de transformação martensítica, ou seja, sem difusão atômica. Ocorre prioritariamente o cisalhamento de planos atômicos em sua formação. A fase α' possui estrutura cristalina análoga à da fase α , o que torna a interpretação de resultados de difratometria muito difícil (Lopes, 2013). Essa fase pertence ao mesmo grupo espacial da fase α (P63/mmc).

2.2.5. Fase α''

As fases martensíticas normalmente são formadas através de resfriamento rápido da fase β (Figura 2.6) por razão do tempo insuficiente para que ocorra a difusão em longo alcance dos átomos, que conduziria a formação da fase α . Outra possibilidade em sua formação seria pela transformação martensítica induzida por tensão (TMIT). Essa transformação envolve movimento cooperativo entre átomos preservando um plano invariante, que está atrelado à interface entre a fase “mãe” e a fase martensítica (Salvador, 2015).

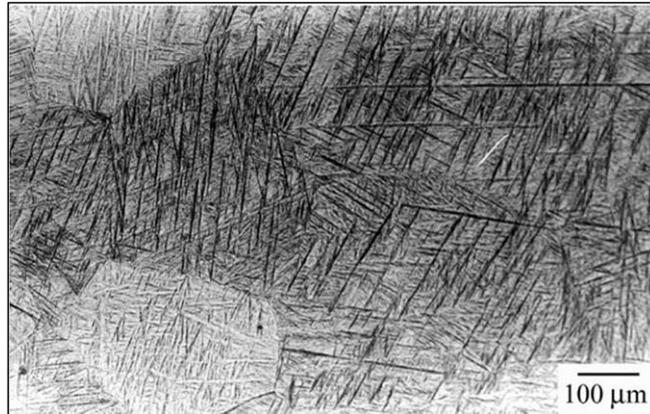


Figura 2.6. Microscopia ótica da liga Ti-6Al-4V solubilizada a 1020 °C/20min seguida de resfriamento em água. A martensita é observada em formato de agulhas (Ralph, 2008).

A fase martensítica α'' possui estrutura cristalina ortorrômbica e pode ser considerada como uma estrutura supersaturada e distorcida da fase α' (Lopes, 2013). A fase α'' pertence ao grupo espacial Cmc_m com parâmetros de rede $a=0,29800$ nm ; $b=0,50761$ nm e $c=0,46949$ nm (Banumathy et al., 2009). Teores altos de elementos β -estabilizadores resultam na formação de α'' em efeito à formação da fase α' . Seus parâmetros de rede variam de acordo com a quantidade de β -estabilizadores, e quanto maiores os teores desses elementos, mais próximas serão as dimensões da célula unitária ortorrômbica com a da fase β (Salvador, 2015).

O estudo da formação da martensita ortorrômbica é bastante discutido na literatura. Tendo como principal motivo o efeito da memória de forma (*shape memory*) que está associado à transformação reversa da fase $\alpha'' \rightarrow \beta$ nas ligas de Ti do tipo β (Wang et al., 2008).

2.3. Classificação das ligas de Titânio

A classificação das ligas de Ti é baseada na concentração de elementos de liga e na microestrutura resultante à temperatura ambiente. Elas são classificadas em três tipos básicos: ligas α , ligas $\alpha + \beta$ e ligas β (Boyer, 1996; Lütjering & Williams, 2006).

As ligas do tipo α , que também envolve o Ti (cp), são usadas em uma variedade de aplicações onde a resistência à corrosão é importante. São competitivas quando comparadas ao aço inoxidável austenítico, pois permitem redução de 40% na densidade em determinadas aplicações (Lütjering & Williams, 2006). Outra característica importante desse tipo de liga é

que não são tratáveis termicamente e, dessa forma, apresentam boa soldabilidade quando comparada às ligas do tipo $\alpha+\beta$ (Boyer, 1996). Por não apresentarem variações microestruturais em temperaturas elevadas, essas ligas são adotadas em motores aeronáuticos ou em aplicações onde a temperatura de trabalho é relativamente elevada. Além disso, pequenas adições de silício podem elevar a resistência à fluência dessas ligas (Boyer, 1996; Ralph, 2008).

Ligas do tipo α podem apresentar pequenas quantidades de fase β em sua microestrutura (2-5% em volume), o que ocorre quando são adicionadas pequenas quantidades de elementos β -estabilizadores. Mesmo em quantidades reduzidas, esses elementos são capazes de ampliar o campo $\alpha+\beta$, favorecendo a precipitação e retenção da fase β em temperatura ambiente, em equilíbrio metaestável. Entretanto, após resfriamento rápido, pode ocorrer a transformação martensítica da fase β em α' (Aleixo, 2009). Essas ligas com baixa fração volumétrica de fase β são chamadas de *near- α* .

As ligas $\alpha+\beta$ apresentam microestrutura formada pela mistura das fases α e β , com frações volumétricas próximas à 0,5. Essa classe de ligas é obtida por meio da adição de elementos α e β -estabilizadores. A combinação dessas duas fases proporciona ótima resistência mecânica associada à trabalhabilidade. Uma liga do tipo $\alpha+\beta$ considerada clássica refere-se à composição Ti-6Al-4V (% em peso). Nas últimas décadas, essa liga foi bastante utilizada na fabricação de dispositivos para implante no corpo humano por possuir excelente resistência mecânica.

As ligas do tipo β subdividem-se em ligas β -estáveis, β -metaestáveis e *near- β* . As duas últimas são atraentes para uso em componentes estruturais de grandes seções, como trens de pouso e são obtidas por meio da solubilização no campo β e resfriamento rápido até a temperatura ambiente, o que permite reter a fase β em condição metaestável. Os componentes fabricados com essas ligas podem ter sua resistência mecânica aumentada por meio da precipitação de novas fases na matriz de fase β usando tratamentos térmicos de envelhecimento. Fatores como fração volumétrica, tamanho, morfologia e distribuição da fase α definem a resistência mecânica e a ductilidade da liga (Kent et al., 2012). A classificação das ligas de Ti em função da microestrutura e teores de elementos de liga pode ser observada na Figura 2.7.

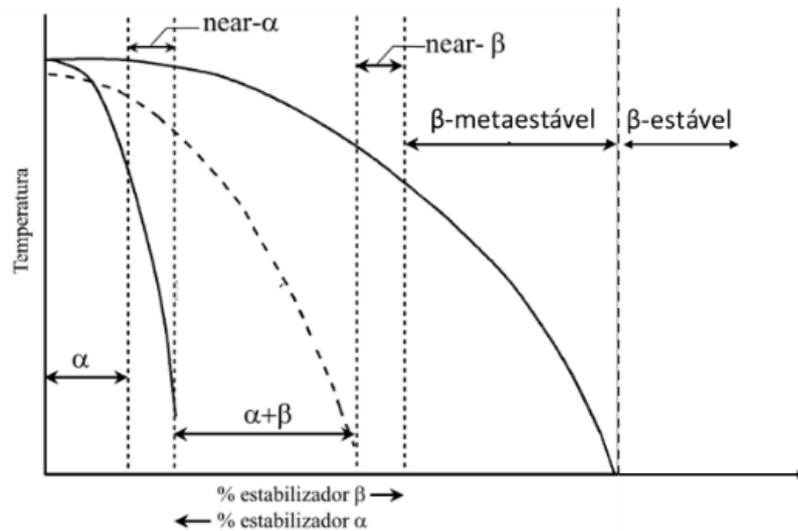


Figura 2.7. Classificação de ligas de Ti em função do teor de elementos de liga. Adaptada de (G. Mello, 2004)

2.4. Transformações de fases em ligas de Ti

As transformações de fases nas ligas de Ti, no estado sólido, geralmente são provenientes da aplicação de ciclos térmicos ou por aplicação de tensões mecânicas (Lopes, 2013). O uso de tratamentos térmicos em ligas de Ti é uma ferramenta bastante utilizada e que podem proporcionar à liga maior resistência mecânica com adequada ductilidade para determinadas aplicações, como por exemplo, o uso em biomateriais. Dentre as diversas possibilidades de precipitações, aqui serão apresentadas as comumente encontradas nas ligas de Ti.

O diagrama de fases representado pela Figura 2.8 exibe as possíveis fases encontradas nas ligas de Ti com adição de elementos β -estabilizadores isomorfos. O diagrama representa condições de estabilidade e metaestabilidade. Através do diagrama é possível identificar a formação das fases β , α , α' , α'' , ω_{ate} , ω_{iso} e β' em função da concentração do elemento β -estabilizador.

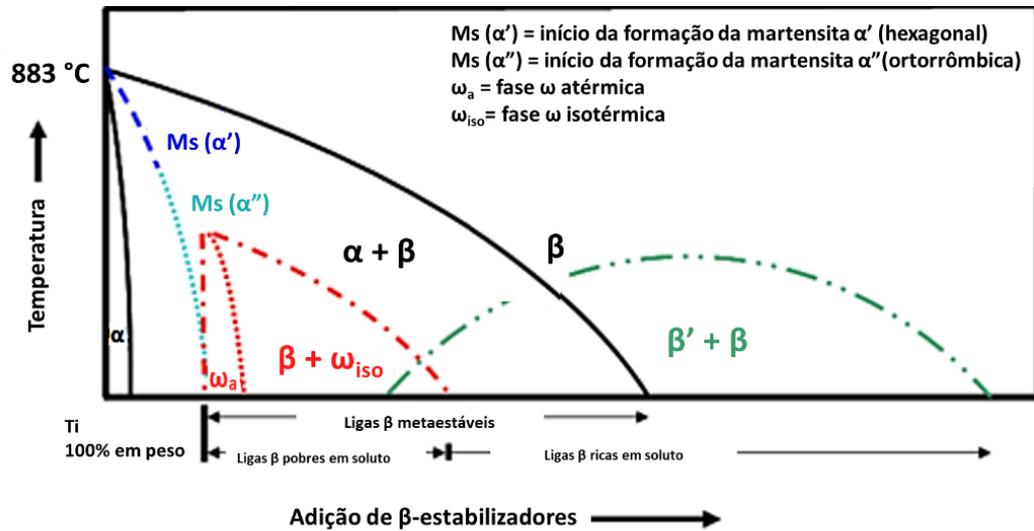


Figura 2.8. Diagrama de fases ilustrando fases estáveis e metaestáveis em ligas de Ti com a adição de elementos β estabilizadores isomorfos. Linhas contínuas indicam fases estáveis e as descontínuas indicam fases metaestáveis. Adaptação de (Nag, 2008).

2.4.1. Decomposição da fase $\beta \rightarrow \beta'$

Nas ligas de Ti do tipo β (ricas em soluto), a fase ω torna-se instável e não se precipita. Como resultado, a própria fase β sofre uma reação de separação de fases para formar β_1 (rica em soluto) e β_2 (pobre em soluto). Esta denominação é adotada simplesmente para diferenciar as duas fases que possuem a mesma estrutura da fase β (CCC), mas com concentração de soluto e parâmetros de rede diferentes (Nag, 2008). Na literatura normalmente são encontradas as nomenclaturas β' e β para β_1 e β_2 respectivamente.

Segundo Narayanan (1971) a reação de separação de fases $\beta \rightarrow \beta'$ observada em ligas de Ti β -metaestáveis com alto teor de soluto é avaliada como uma reação de transição que precede a precipitação das fases ω e α (Narayanan et al., 1971). A separação dessas duas fases (β_1 e β_2) pode ser observada em vários sistemas, tais como Ti-Cr, Ti-V, Ti-Mo e Ti-Nb. Esta separação acontece quando o teor de soluto ou a temperatura são elevadas o suficiente para evitar a precipitação da fase ω_{iso} , ou seja, impedindo que a transformação $\beta \rightarrow \omega_{iso}$ aconteça (Lopes, 2009).

A adição de elementos ternários (Al, Zr e Sn) às ligas binárias Ti-V e Ti-Mo, a formação da fase ω é suprimida e a decomposição de β ocorre por meio de uma reação de separação de fases (Narayanan et al., 1971).

Yang e coautores (2005) observaram a separação da fase β na liga Ti-30Zr-10Nb-10Ta envelhecida por 4 horas entre as temperaturas de 350 e 650 °C. A identificação ocorreu devido a separação dos picos da fase β em análises de DRX, onde denominaram tais picos como β -Ti e β -Zr (rica em Zr) (Yang & Zhang, 2005).

Estudos mais recentes e aprofundados identificaram diferença estrutural entre as fases β e β' . Afonso e coautores (2010) identificaram a separação da fase β na amostra da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta solubilizada e envelhecida a 400 °C por 4 horas. Em análise de DRX utilizando radiação síncrotron, os autores observaram dois picos referentes as fases β e β' (Figura 2.9-a). Ainda evidenciaram a ausência das fases α e ω após análise feitas em microscópio eletrônico de transmissão. Os autores puderam confirmar a coexistência das fases β e β' utilizando transformada de Fourier nas imagens obtidas por microscópio eletrônico de transmissão (MET) de alta definição juntamente com *software* específico. Os resultados mostraram que houve ligeira variação de composição entre as fases β (rica em Nb) e a fase β' (rica em Ta-Zr) (Figura 2.9-b). Além dessas constatações, observaram boa coerência entre as microestruturas das fases β (CCC) e β' (tetragonal de corpo centrado), obedecendo a relação de orientação $[111]\beta // [111]\beta'$; $(10\bar{1})\beta // (10\bar{1})\beta'$ (Afonso et al., 2010).

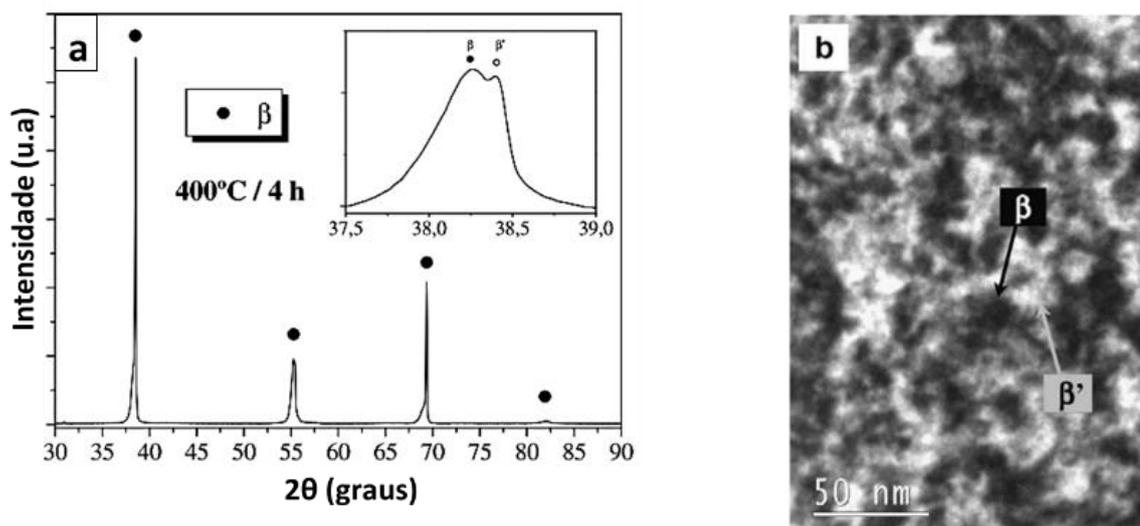


Figura 2.9. DRX utilizando radiação síncrotron (a); Detalhe do interior do grão mostrando as fases β (preta) e β' (branca). Adaptação de (Afonso et al., 2010)

2.4.2. Transformação $\beta \rightarrow \alpha$

As propriedades das ligas de Ti estão associadas ao tamanho, distribuição e a morfologia da fase α precipitada na matriz β . No entanto, essa transformação é considerada a mais importante e é estudada desde da década de 1970 na busca de um melhor entendimento da precipitação da fase α (Zheng, 2013).

A fase β pode transformar-se na fase α hexagonal no Ti (CP) ou em ligas de Ti de maneira martensítica ou por um processo de nucleação e crescimento controlado por difusão, dependendo da composição da liga e da taxa de resfriamento (Lütjering & Williams, 2006).

Por meio da Figura 2.8 é possível observar que a precipitação da fase α pode ocorrer em algumas situações como, por exemplo, quando determinada liga é aquecida até o campo de estabilidade da fase β e seguida de resfriamento lento passando para o campo de estabilidade da fase α . Neste caso, a fase α se precipita preferencialmente nos contornos de grãos primários da fase β . Dando seguimento ao resfriamento, após o crescimento da fase α ao longo dos contornos de grãos β , a fase α cresce em direção ao interior dos grãos β primários em formas de placas (colônias de α). Geralmente, a orientação no crescimento das placas obedece a relação de Burgers existente entre as fases β e α , cujas estruturas cristalinas são cúbica de corpo centrado e hexagonal compacta respectivamente.

Após o resfriamento do Ti partindo do campo β , os planos mais densamente compactos da fase β $\{110\}$ transformam-se nos planos basais $\{0001\}$ da fase α hexagonal (Figura 2.10). A transformação equivalente dos planos de deslizamento da estrutura cúbica de corpo centrada (fase β) nos planos basais da estrutura hexagonal compacta (α) do Ti e as respectivas orientações das direções de deslizamento são dadas pela seguinte relação de orientação $\{0001\}_\alpha // \{110\}_\beta$; $\langle 1120 \rangle_\alpha // \langle 111 \rangle_\beta$. Como resultado há uma ligeira contração no eixo c em relação ao eixo a da estrutura hexagonal compacta, causando uma redução na relação c/a (1,587), abaixo do valor de estruturas atômicas hexagonais idealmente compactadas (1,633). É possível observar leve aumento de volume durante o resfriamento através da temperatura β -*transus* (Leyens & Peters, 2005).

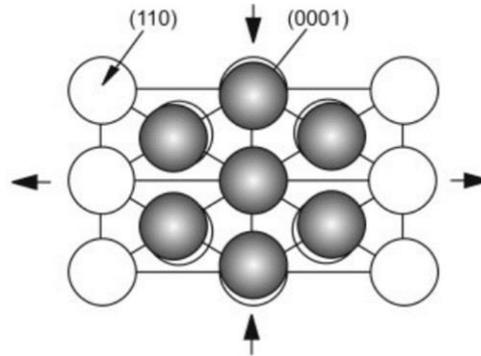


Figura 2.10. Transformação $\beta \rightarrow \alpha$ de acordo com a relação de Burgers (Leyens & Peters, 2005)

Os seis planos de deslizamento e as duas direções de deslizamento da estrutura cúbica de corpo centrado possibilitam no máximo 12 variantes de orientação à célula unitária hexagonal compacta. A diversidade dessas direções se manifesta na microestrutura (setas pretas), evidenciada de forma acessível por meio de microscopia ótica, conforme indicado na Figura 2.11. A relação de Burgers é mantida tanto durante a transformação da martensita quanto no processo convencional de nucleação e crescimento (Lütjering & Williams, 2006).

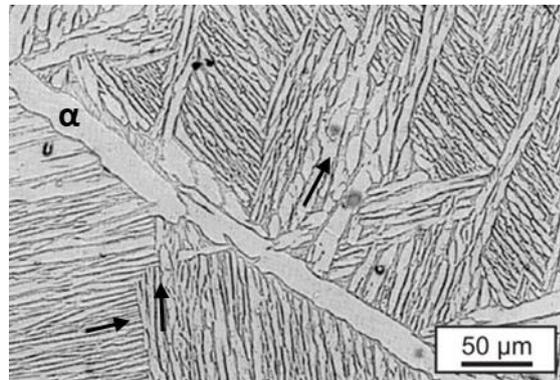


Figura 2.11. Microestrutura lamelar da liga Ti-6Al-4V (basket-weave) ilustrando diferentes orientações das lamelas da fase α .

É amplamente reconhecido que as partículas da fase ω desempenham um papel fundamental como locais de nucleação para a formação de ripas da fase α . Entretanto, persistem debates sobre se as próprias partículas da fase ω se convertem em ripas de α ou se as ripas têm origem nas interfaces ω/β (Ohmori et al., 2001).

2.4.3. Transformações martensíticas $\beta \rightarrow \alpha'$ e $\beta \rightarrow \alpha''$

Nos últimos anos, houve uma atenção crescente em estudos envolvendo a natureza reversível da transformação $\beta \leftrightarrow \alpha''$ buscando a memória de forma em ligas de Ti sem adição de Ni e ligas com elevada elasticidade (Bönisch et al., 2014).

A transformação martensítica ocorre quando determinada liga de Ti é resfriada rapidamente do campo β para temperaturas abaixo da $M_s(\alpha')$ e $M_s(\alpha'')$ (Figura 2.8). Com o aumento de elementos β -estabilizadores, a estrutura de α' (hexagonal) transforma-se na estrutura de α'' (ortorrômbica). Essas transformações não envolvem difusão, ou seja, não existe mudança composicional entre a fase β e as fases α' ou α'' (Zheng, 2013). Outra característica dessa transformação é não levar à fragilização; proporcionando leve aumento na resistência em comparação ao Ti (Leyens & Peters, 2005). A martensita ortorrômbica (α'') possui boa deformabilidade, enquanto a martensita hexagonal (α') possui relação de orientação semelhante ao da fase β como a de α .

A orientação de α' e a matriz β comumente obedecem a relação de Burgers: $\{0001\}_{\alpha'} // \{011\}_{\beta}$ e $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha'} \langle 111 \rangle_{\beta}$. A transformação β para α' pode ser completada pela expansão e contração da fase parental seguindo: 10% de contração na direção $[100]_{\beta}$ ou $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\alpha'}$, 10% de expansão ao longo de $[01\bar{1}]_{\beta}$ ou $[01\bar{1}0]_{\alpha'}$, e 1% de expansão ao longo de $[001]_{\beta}$ ou $[0001]_{\alpha'}$. A martensita ortorrômbica (α'') e a matriz β seguem a relação de orientação $[001]_{\alpha''} // [100]_{\beta}$, $[010]_{\alpha''} // [110]_{\beta}$, e $[100]_{\alpha''} // [1\bar{1}0]_{\beta}$ (Zheng, 2013).

Bönisch e coautores (2014) estudaram várias ligas do sistema Ti-Nb para verificação da influência do Nb na formação das fases martensíticas e analisar as mudanças nos parâmetros de rede das estruturas cristalinas. Todas as amostras partiram do campo de estabilidade da fase β seguidas de resfriamento rápido. Os autores avaliaram 14 ligas variando a concentração de Nb entre 9,1 a 39,3%. Observaram que a fase α' foi formada com adição de até 13,7% de Nb mantendo constantes os parâmetros de rede a e c com razão c/a próxima a 1,57 Å. Em concentrações entre 16,1 a 38,2% de Nb foi observada a formação da fase α'' com mudança nos parâmetros de rede. Foi constatado crescente aumento no parâmetro de rede a acompanhado da redução nos parâmetros b e c . Ou seja, houve tendência de convergência entre os parâmetros de rede da estrutura cristalina ortorrômbica (α'') com o aumento da concentração do elemento β -estabilizador (Nb) até 38,2%. A estabilização da fase β ocorreu na liga contendo 39,3% de Nb com parâmetro a próximo a 3,32 Å (Bönisch et al., 2014).

A relação estrutural de ambas as martensitas, α' e α'' , com a fase β pode ser descrita na estrutura comum de transformações martensíticas ortohexagonais. A Figura 2.12 mostra as células unitárias das fases β , α' e α'' . Com o arranjo atômico das células unitárias das fases β e α' é possível observar a estrutura da fase α'' . A variável y na célula unitária da martensita α'' (Figura 2.12-b) indica a posição dos átomos no plano $(002)_{\alpha''}$ na direção $[010]_{\alpha''}$. A estrutura de α'' possui 4 átomos localizados em $(0, y, \frac{1}{4})$, $(0, -y, \frac{3}{4})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4})$ e $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4})$ (Bönisch et al., 2014).

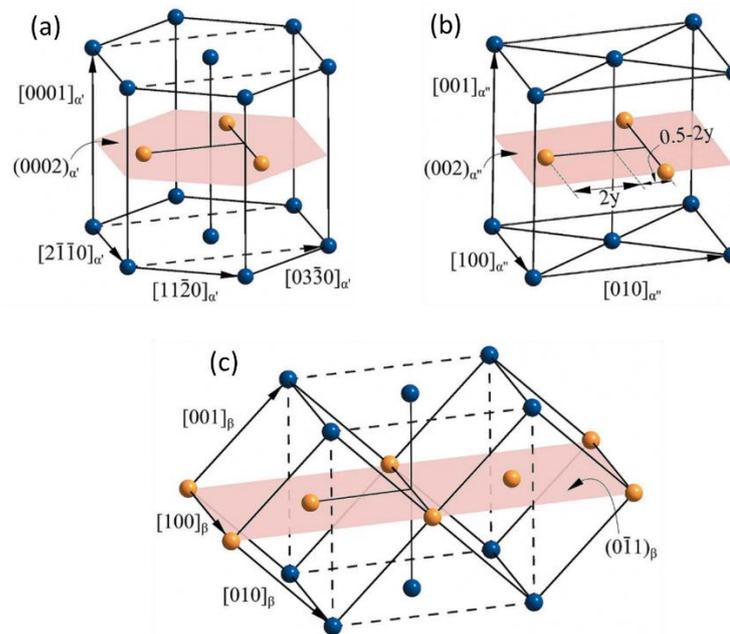


Figura 2.12. (a) Estrutura hexagonal (α') destacando uma célula unitária ortorrômbica (α'') em linhas tracejadas; (b) estrutura ortorrômbica (α'') com átomos no plano $(002)_{\alpha''}$ posicionados em função da variável y na direção $[010]_{\alpha''}$; (c) duas células unitárias CCC (β) com linhas tracejadas delineando arestas da estrutura ortorrômbica (α'') (Bönisch et al., 2014)

A microestrutura martensítica é, portanto, também caracterizada por uma estrutura de cesta trançada muito fina com caráter de agulha devido ao seu processo de nucleação sem difusão.

2.4.4. Transformação $\beta \rightarrow \omega$

Transformações de fases envolvendo os mecanismos de formação da fase ω em ligas de Ti β -metaestáveis tem sido investigadas extensivamente (Ohmori et al., 1998). Como mencionado anteriormente, a precipitação desta fase geralmente eleva a resistência mecânica da liga causando redução na ductilidade.

A transformação da fase β para fase ω inicia-se por meio de mecanismo envolvendo o colapso de planos da estrutura cúbica de corpo centrado (fase β), como indica a Figura 2.13. Quando o colapso destes planos é completo, é formada a fase ω com estrutura hexagonal com parâmetros de rede $a = 0,460$ nm e $c = 0,282$ nm pertencente ao grupo espacial P6/mmm. Quando ocorre um colapso parcial dos planos, sua estrutura possui simetria trigonal (Banerjee & Williams, 2013).

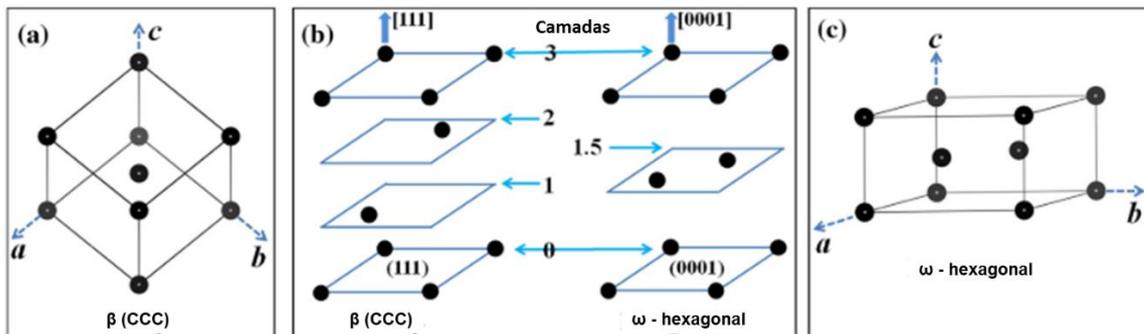


Figura 2.13. Ilustração esquemática da formação ideal de ω a partir da estrutura CCC. (a) estrutura cúbica de corpo centrado; (b) a fase ω idealizada no modelo do colapso de um par de planos de $(111)_\beta$. A camada número 1 se desloca para cima em $1/2 \times 1/6[111]$, e a de número 2 se desloca para baixo em $1/2 \times 1/6[111]$, formando a estrutura ω ; (c) estrutura hexagonal de ω ideal (Ping, 2014)

A fase ω pode precipitar-se de duas maneiras: fase ω atérmica (ω_{ate}) e fase ω isotérmica (ω_{iso}). A fase ω_{ate} precipita-se durante resfriamento rápido, partindo de temperaturas acima da β -transus, sem a ocorrência de difusão atômica durante a transformação ou também, por meio de processos de deformação plástica. Neste caso, a deformação plástica provavelmente induzirá à formação e distribuição de ω em formas de placas (Ping, 2014). Esta fase possui a mesma composição química da fase β , ou seja, não há segregação de solutos por difusão durante o resfriamento rápido. Geralmente, a fase ω_{ate} se apresenta com morfologia elipsoidal com

partículas alinhadas ao longo de uma das direções $\langle 111 \rangle_{\beta}$ com tamanhos que variam entre 2 a 10 nm, distanciadas uma das outras na mesma ordem de grandeza (Figura 2.14) (Banerjee et al., 2006; Zheng, 2013).

A fase ω_{iso} pode se precipitar em diferentes ligas de Ti quando submetidas a tratamentos térmicos de envelhecimento em temperaturas intermediárias, abaixo da temperatura ω -*solvus* (~ 430 °C). A formação de ω_{iso} envolve difusão e, portanto, requer tempo e temperatura suficientes para redistribuição de soluto na matriz. Portanto, espera-se que com o aumento do tempo de envelhecimento a fase ω cresça e a quantidade da fase ω_{iso} aumente (Majumdar, 2012). Sua precipitação acontece pela combinação do colapso de planos da fase β com um certo grau de difusão atômica. Geralmente, a fase ω_{iso} possui dimensões superiores às da fase ω_{ate} , ou seja, acima de 10 nm e pode atingir centenas de nanômetros (M. G. de Mello, 2018). O envelhecimento de ligas contendo a fase ω_{ate} pode levar ao surgimento e crescimento acentuado da fase ω_{iso} devido à rejeição de elementos β -estabilizadores (Banerjee & Williams, 2013). A fase ω_{iso} apresenta diferença composicional quando comparada à composição da fase β .

A morfologia dos precipitados de ω são dependentes da coerência entre β e ω . Tipicamente ω se apresenta na forma elipsoidal em ligas com alta coerência (*low misfit*) entre as duas fases, como ocorre normalmente em sistemas Ti-Nb e Ti-Mo. Quando há baixa coerência (*high misfit*) a fase ω se apresenta na forma cuboidal (Zheng et al., 2016). Alguns sistemas como Ti-V, Ti-Cr, Ti-Mn e Ti-Fe estão propensos à precipitação da fase ω com morfologia cuboidal devido à baixa coerência entre a fase ω e a matriz (Lopes, 2013).

A fase ω geralmente acompanha a fase matriz quando a rede CCC se torna instável em alguns metais de transição e ligas do grupo IV. Seus parâmetros de rede são dependentes da fase da matriz CCC: $a_{\omega} = \sqrt{2} \times a_{\beta}$ e $c_{\omega} = \sqrt{3}/2 \times a_{\beta}$, com as seguintes relações de orientação, $[\bar{1}13]_{\beta} // [1\bar{2}13]_{\omega}$; $(110)_{\beta} // (0\bar{1}1\bar{1})_{\omega}$; $(\bar{2}1\bar{1})_{\beta} // (10\bar{1}0)_{\omega}$ (Ping, 2014).

Em resfriamentos rápidos partindo do campo β , algumas ligas como a do sistema Ti-Nb, a formação de ω é suprimida em decorrência de outra transformação concorrente, a da martensítica ortorrômbica (α''), (Sikka et al., 1982).

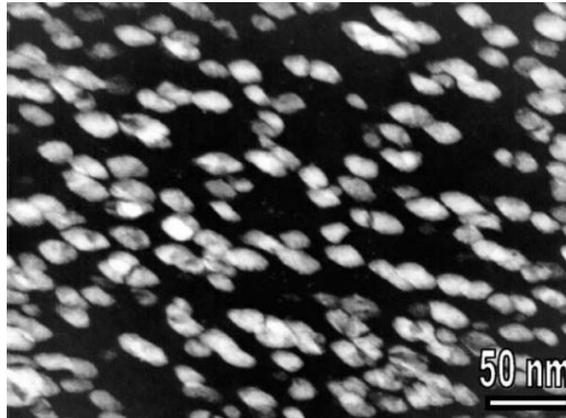


Figura 2.14. Microscopia eletrônica de transmissão (campo escuro) de uma liga à base de Zr mostrando o arranjo de ω elipsoidal com eixos principais das partículas alinhadas ao longo $\langle 111 \rangle_{\beta}$. (Banerjee et al., 2006)

Silcock (1958) foi o primeiro a propor um modelo para a formação da rede ω a partir da rede α . Esse modelo, que não envolve estágio intermediário, é exemplificado pela Figura 2.15, que mostra os planos $(0001)_{\alpha}$ e $(11\bar{2}0)_{\omega}$ (Sikka et al., 1982; Silcock, 1958).

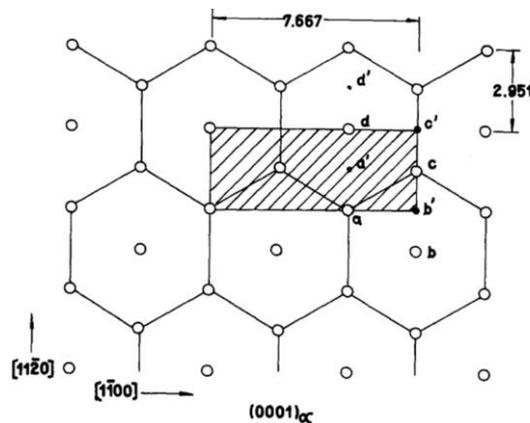


Figura 2.15. Arranjo atômico no plano $(0001)_{\alpha}$. Os átomos $a-d$ mudam de posição ($a'-d'$) para gerar a célula de ω (hachurada) (Sikka et al., 1982)

2.5. Ligas de Titânio para aplicações em biomateriais

Em 1999, Ahmed e Rack (1999) desenvolveram diversas ligas quaternárias constituídas pelos elementos Ti, Nb, Zr e Ta. Dessas ligas, destaca-se aquela com composição Ti-35,3Nb-

5,7Ta-7,3Zr, designada por TA22. Ela exibe baixo módulo de elasticidade e é conhecida como TNZT. A adição de elementos intersticiais (O, N e C) em até 0,5% em peso permite o aumento da resistência mecânica, mantendo seu módulo de elasticidade relativamente baixo (Ahmed & Rack, 1999).

A Erro! Fonte de referência não encontrada. Figura 2.16 ilustra ligas de Ti reportadas na literatura e recebem destaque as ligas TNTZ e a TNZT, representadas pelos números 17 e 20 respectivamente. Vale ressaltar que as ligas 15, 16 e 18 do sistema quaternário Ti-Nb-Ta-Sn (mesmo sistema proposto neste trabalho) possuem módulos de elasticidade equivalentes às ligas citadas (Kolli & Devaraj, 2018). Apesar da liga Ni-Ti possuir o módulo de elasticidade muito próximo ao do osso cortical, esta liga contém o elemento Ni, e quando usado em concentração elevada em biomateriais pode potencializar o fator alergênico e até mesmo a rejeição do implante (Niinomi, 2003).

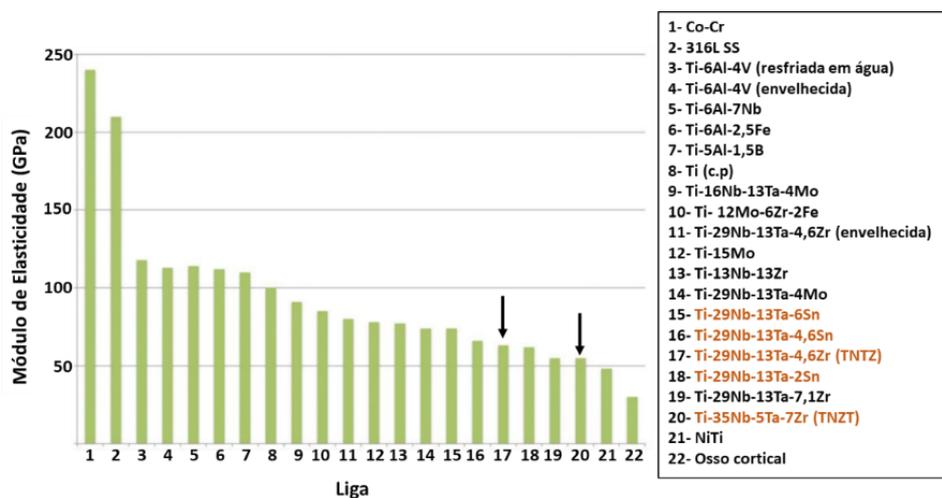


Figura 2.16. Módulos de elasticidade do osso cortical, de liga Co-Cr, do aço inoxidável 316L) e ligas de Ti experimentais e comercialmente usadas em implantes ortopédicos.

Adaptada de (Kolli & Devaraj, 2018).

Em outro estudo, Niinomi e coautores (2002) analisaram três tipos de ligas aplicadas em fraturas na tíbia de coelhos. Foram implantadas hastes das ligas TNTZ (Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr), Ti-6Al-4V ELI e do aço inoxidável SUS 316L com módulos de elasticidade de 60 GPa, 110 GPa e 160 GPa, respectivamente. A liga TNTZ apresentou melhor biocompatibilidade com

maior adesão da haste ao osso. Devido ao seu módulo de elasticidade reduzido, proporcionou melhor interação entre os esforços do osso e implante, facilitando assim a regeneração óssea (Niinomi et al., 2002).

Kuroda e colaboradores (2000) estudaram as ligas Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr (TNTZ) e a liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Sn que apresentaram propriedades semelhantes e com as mesmas quantidades em peso do Zr e Sn. É possível verificar, por exemplo, a semelhança entre os módulos de elasticidade destas ligas no estado solubilizado (ligas indicadas pelas setas) (Figura 2.17). Pela mesma ilustração é possível observar que a adição de Sn à liga Ti-29Nb-13Ta-xSn (x= 2, 4,6 e 6 % em peso) solubilizada apresentou leve tendência no aumento do módulo de elasticidade (Kuroda et al., 2000).

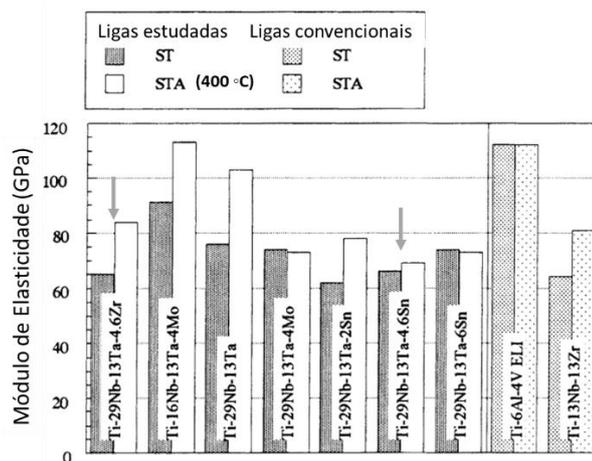


Figura 2.17. Comparação dos módulos de elasticidade das ligas produzidas por Kuroda e ligas convencionais nas condições solubilizada e envelhecida a 400°C / 3 h. Adaptada de (Kuroda et al., 2000).

Sakaguchi e coautores (2004) estudaram diversas composições do sistema quaternário Ti-Nb-Ta-Zr. Os autores procuraram uma proporção ótima de elementos de liga com objetivo de reduzir o módulo de elasticidade. A Figura 2.18 mostra a variação do módulo de elasticidade com a variação dos elementos Nb, Ta e Zr para uma liga específica. Foi observado que o teor de 30 % em peso de Nb na liga Ti-xNb-10Ta-5Zr (Figura 2.18 (a)) permitiu obter o menor módulo de elasticidade. Da mesma forma, foram analisados os teores de Ta e Zr nas ligas Ti-30Nb-xTa-5Zr e Ti-30Nb-10Ta-xZr, respectivamente. Em relação ao teor de Ta, o menor módulo de elasticidade encontrado foi na liga contendo 10 % (Figura 2.18 (b)). O Zr não

modificou consideravelmente o módulo de elasticidade e o seu valor ótimo foi considerado o de 5% (Figura 2.18 (c)) (Sakaguchi et al., 2004).

Recentemente, Hybasek e coautores (2020) analisaram as propriedades mecânicas, a resistência à corrosão e a biocompatibilidade da liga Ti-25Nb-4Ta-xSn (x=4, 6, 8 e 10% em peso) deformada a frio (50 a 60 %). Nos ensaios relativos à corrosão, as ligas foram comparadas ao Ti (c.p). Nos três tipos de soluções empregadas no trabalho, todas as ligas mostraram desempenho superior ao do Ti (c.p). Além disso, os resultados mostraram módulos de elasticidade abaixo de 70 GPa, tendo destaque a liga com 8 % de Sn que apresentou 32 GPa (Hybasek et al., 2020). A substituição do Zr pelo Sn nas ligas TNZT e TNTZ tem se mostrado promissora, mas ainda há pouca discussão sobre o sistema quaternário Ti-Nb-Ta-Sn na literatura.

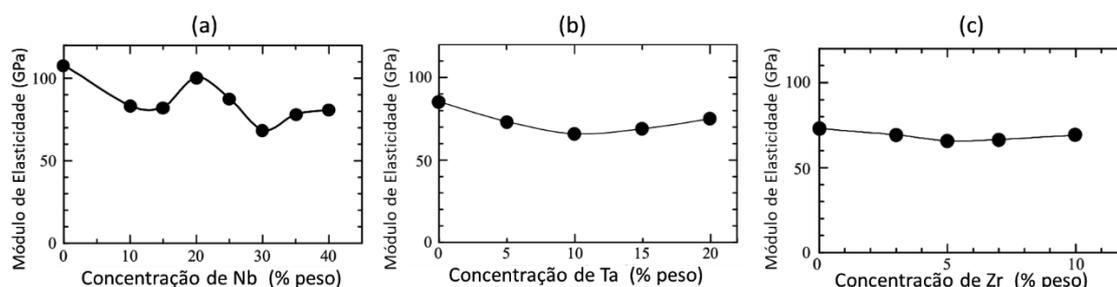


Figura 2.18. Variação do módulo de elasticidade em função da concentração dos elementos nas ligas: (a) Ti-xNb-10Ta-5Zr, (b) Ti-30Nb-xTa-5Zr e (c) Ti-30Nb-10Ta-xZr. Adaptada de (Sakaguchi et al., 2004)

Neste contexto, observa-se que as ligas conhecidas como TNZT e TNTZ apresentam propriedades interessantes para utilização como biomaterial e que a substituição do Zr pelo Sn nessas ligas leva a características semelhantes e muito atraentes. Vale destacar que o Brasil detém as maiores reservas mundiais conhecidas de Nb, sendo o principal produtor, representando mais de 90% da produção mundial. Outro elemento abundante no país é o Sn, que exibe a quarta maior reserva mundial e sendo o sexto maior produtor. Além desses dois elementos, ocupando a terceira posição, o Brasil se destaca na produção de Ta com 18% da produção mundial (Júnior, 2017; Pontes, 2018b, 2018a).

A adição de Sn pode reduzir a temperatura de fusão da liga de Ti, facilitando assim o seu processo de obtenção. Além disso, o Sn quando adicionado às ligas do sistema Ti-Nb favorece a estabilização da fase β e, portanto, ligas do tipo β metaestáveis podem ser obtidas com

menores concentrações de Nb quando quantidades adequadas de Sn são adicionadas (Hanada et al., 2005).

Na literatura, há vários estudos sobre o efeito do Sn em ligas de Ti. O Sn quando adicionado a determinadas composições, em concentrações adequadas, é capaz de proporcionar a redução do módulo de elasticidade, aumento da resistência à corrosão e redução do grau de citotoxicidade da liga (Moraes et al., 2014).

A Figura 2.19 ilustra a variação do módulo de elasticidade em função da concentração de Sn de duas ligas temperadas a partir do campo β (Ti-40Nb-xSn e Ti-45Nb-xSn; x=0, 2, 4 e 6% em peso) (Hanada et al., 2005). Se observa que a liga contendo 40% de Nb reduziu o módulo de elasticidade quando foram adicionados 2 e 4% de Sn (linha pontilhada). Por outro lado, se observa a elevação no módulo de elasticidade, de forma quase linear, em concentrações acima de 2% de Sn em ambas as ligas.

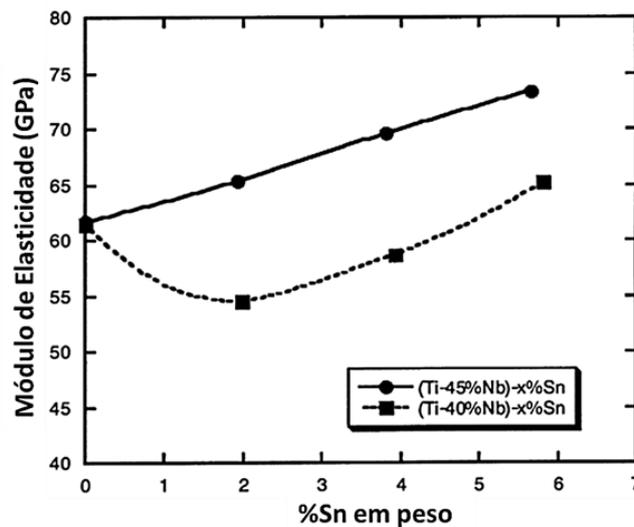


Figura 2.19. Dependência do módulo de elasticidade em função da concentração de Sn nas ligas Ti-40Nb e Ti-45Nb (Hanada et al., 2005).

Ozaki e coautores (2004) verificaram que a adição de Sn aos sistemas binários Ti-Nb e Ti-V permitiu reduzir o módulo de elasticidade da liga devido à supressão ou retardamento da formação da fase ω . Nesse estudo, uma das ligas do sistema ternário Ti-Nb-Sn apresentou baixíssimo módulo de elasticidade (40 GPa), atingindo valores próximos ao do módulo de elasticidade do osso humano (Ozaki et al., 2004). Jung e coautores (2010) também encontraram baixo módulo de elasticidade na liga Ti-35Nb-4Sn (40 GPa) (Jung et al., 2010).

A Figura 2.20 mostra um dos resultados obtidos por Ozaki (2004) quando estudou o sistema Ti-V-Sn variando a concentração de Sn na liga Ti-20V-xSn (% em peso) (Ozaki et al., 2004). É possível observar redução do módulo de elasticidade decorrente da adição de Sn.

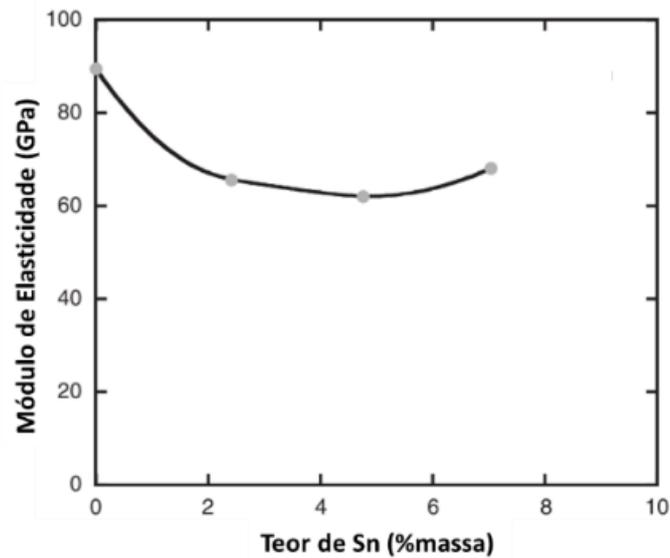


Figura 2.20. Variação do módulo de elasticidade em função da concentração de Sn na liga Ti-20V-xSn submetida a resfriamento rápido (Ozaki et al., 2004).

Matsumoto e coautores (2007) também estudaram o sistema ternário Ti-V-Sn, e constataram que o módulo de elasticidade diminuiu com o aumento do teor de Sn. O estudo se baseou em ligas temperadas e laminadas a frio (Figura 2.21). O aumento no teor de Sn nas ligas Ti-V também se mostrou eficaz para aumentar a ductilidade, mantendo o baixo módulo de elasticidade e a alta resistência mecânica (Matsumoto et al., 2007).

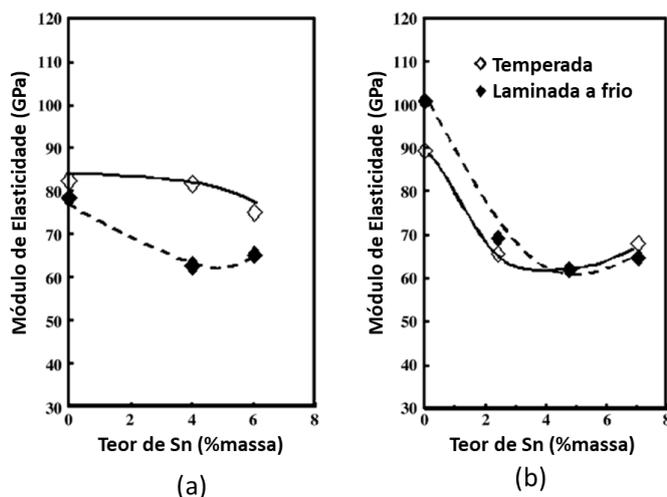


Figura 2.21. Variação do módulo de elasticidade em função da concentração de Sn nas ligas temperadas e laminadas a frio (a) Ti-8V-xSn, (b) Ti-20V-xSn (Matsumoto et al., 2007).

Aleixo (2009) estudou a adição de Sn (2, 4 e 8% em peso) em ligas do sistema Ti-xNb (x=25, 30 e 35% em peso) e concluiu que ligas com alto teor de Nb e Sn há reduzida precipitação das fases α' e ω . O autor também afirma que o Sn, quando combinado com o Nb, pode atuar como elemento β -estabilizador. Os módulos de elasticidade e dureza encontrados nas amostras das ligas solubilizadas variaram de 64 a 87 GPa, e de 183 a 232 HV, respectivamente. Foi observado que a variação da concentração Sn nas ligas com 25% Nb resultou na redução do módulo de elasticidade, enquanto nas ligas com 30% Nb não se observou mudanças significativas. Por outro lado, as ligas com 35% de Nb resultou em aumento do módulo de elasticidade com o aumento da concentração de Sn (Aleixo, 2009).

Wang e coautores (2008) verificaram que o aumento da concentração de Sn no sistema Ti-16Nb provocou a retenção da fase β em temperatura ambiente após solubilização (Wang et al., 2008). Em outro sistema ternário, Tong e coautores (2011) também observaram que a adição de Sn na liga Ti-(67-x)Ta-xSn (x=0, 1 e 7% em peso) permite estabilizar a fase β quando atingido o valor de 7% de Sn. Além disso, o Sn causou aumento no parâmetro de rede da fase β , assim como, na resistência à corrosão (Tong et al., 2011). O aumento no parâmetro de rede e a estabilidade da fase β também foram observados por Guo e coautores (2012), quando estudaram a mesma liga (Guo et al., 2012).

O aumento no parâmetro de rede da fase β e a redução na precipitação da fase ω também foram mencionados por Moraes e coautores (2014) quando estudaram as ligas do tipo Ti-30Nb-xSn ($x=0, 2, 4, 6, 8$ e 10% em peso). A liga contendo 6% de Sn apresentou o menor módulo de elasticidade e maior resistência à corrosão (Moraes et al., 2014). Os autores atribuíram que o aumento na resistência à corrosão nas ligas até 6 % de Sn ocorreu devido à diminuição da presença das fases ω e α' . A redução no módulo de elasticidade foi explicado pela maior distância interatômica. A Figura 2.22 ilustra a variação do módulo de elasticidade em função do teor de Sn na liga Ti-30Nb-xSn.

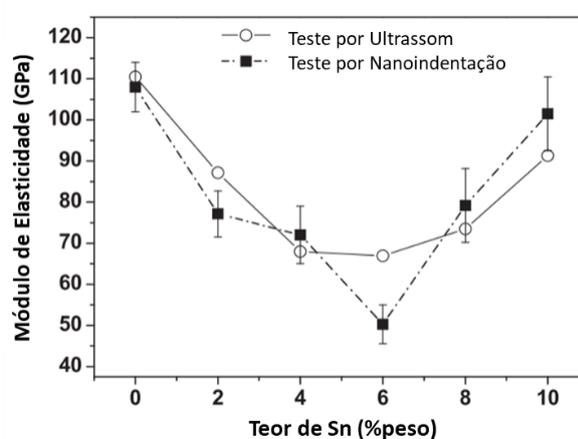


Figura 2.22. Variação do módulo de elasticidade com o teor de Sn na liga Ti-30Nb (Moraes et al., 2014).

Bahl e coautores (2018) avaliaram o efeito da adição de Sn (2 e 4% em peso) na liga Ti-32Nb com leve adição do elemento oxigênio. Um dos resultados da pesquisa foi uma liga envelhecida (500 °C/6h) com microestrutura constituída pelas fases α e β , com módulo de elasticidade abaixo de 100 GPa e tensão de ruptura de 900 MPa, com boa resistência à corrosão. A essa liga foi atribuído grande potencial para uso em aplicações ortopédicas (Bahl et al., 2018). Em 2017, Bahl que já havia estudado a liga Ti-32Nb-2Sn, obteve resultados muito interessantes com tratamentos térmicos a 500 °C, que resultou na precipitação de nanopartículas da fase α na matriz β . A liga apresentou comportamento mecânico satisfatório, com resistência mecânica e módulo de elasticidade próximos a 1070 MPa e 82 GPa, respectivamente (Bahl et al., 2017).

Recentemente, Bartáková e coautores (2020) estudaram o efeito da adição de Sn (4, 6, 8 e 10% em peso) e de O (0,2, 0,4, 0,6 e 0,8% em peso) em ligas do sistema Ti-25Nb-4Ta. A liga Ti-25Nb-4Ta-8Sn-0,4O, deformada à frio (80%), apresentou melhor combinação de propriedades, tais como, resistência à tração (1150 MPa), módulo de elasticidade (68 GPa) e

alongamento (8%). Os autores acreditam que essa liga, com excelentes propriedades, possa ser adotada como biomaterial (Bartáková et al., 2020).

É notório que o Sn é um elemento de grande relevância para o desenvolvimento de ligas de Ti. Como abordado anteriormente a aplicação deste elemento como elemento de liga mostra resultados interessantes como a redução no módulo de elasticidade, aumento na resistência à corrosão e melhora na ductilidade.

Nas últimas três décadas, diversos estudos associados ao desenvolvimento de novas ligas de Ti do tipo β foram realizados baseando-se principalmente em dados experimentais. No geral, busca-se composição que apresente elevada resistência mecânica, baixo módulo de elasticidade e boa resistência à corrosão e à fadiga.

A utilização de ferramentas teóricas no projeto dessas ligas tem sido empregada por inúmeros pesquisadores e um método bastante conhecido foi proposto por Morinaga e coautores (1993). Seu conceito se baseia na teoria dos orbitais moleculares e envolve dois parâmetros principais. O primeiro parâmetro, Bo (*bond order*), está associado à intensidade da ligação covalente entre o Ti e outro elemento de liga. Quanto maior o valor de Bo mais forte será a ligação química entre os elementos. Para obtenção dos valores dos parâmetros, os autores consideraram uma liga binária, com a substituição do átomo original de Ti na estrutura CCC por outro átomo do elemento de liga (Morinaga, 2018). O segundo parâmetro proposto foi o Md , que se baseia no nível energético do orbital d de determinado elemento (M), relacionando o raio atômico e a eletronegatividade. Os parâmetros Bo e Md já foram calculados para diversos elementos de ligas e são mostrados na Tabela 2.1. Para uma liga com vários elementos, os valores médios do \overline{Bo} e \overline{Md} devem ser calculados pelas equações 1 e 2, respectivamente (Morinaga, 2018). São considerados no cálculo, a porcentagem atômica de todos os elementos contidos na liga.

$$\overline{Bo} = \sum_{i=1}^n X_i \times (Bo)_i \quad \text{Equação 1}$$

$$\overline{Md} = \sum_{i=1}^n X_i \times (Md)_i \quad \text{Equação 2}$$

onde X_i é a fração em átomos do elemento i na liga, $(Bo)_i$ e $(Md)_i$ são os valores do Bo e Md do elemento i , respectivamente.

Tabela 2.1. Valores dos parâmetros B_o e M_d dos elementos de liga do Ti (CCC) (Morinaga et al., 1993).

3d	B_o	M_d (eV)	4d	B_o	M_d (eV)	5d	B_o	M_d (eV)	Outro	B_o	M_d (eV)
Ti	2.790	2.447	Zr	3.086	2.934	Hf	3.110	2.975	Al	2.426	2.200
V	2.805	1.872	Nb	3.099	2.424	Ta	3.144	2.531	Si	2.561	2.200
Cr	2.779	1.478	Mo	3.063	1.961	W	3.125	2.072	Sn	2.283	2.100
Mn	2.723	1.194	Tc	3.026	1.294	Re	3.061	1.490			
Fe	2.651	0.969	Ru	2.704	0.859	Os	2.98	1.018			
Co	2.529	0.807	Rh	2.736	0.561	Ir	3.168	0.677			
Ni	2.412	0.724	Pd	2.208	0.347	Pt	2.252	0.146			
Cu	2.114	0.567	Ag	2.094	0.196	Au	1.953	0.258			

A Figura 2.23 mostra o diagrama $\overline{B_o} \times \overline{M_d}$ expandido, proposto por Abdel-Hady (2006), que prevê as possíveis fases presentes em uma liga de Ti à temperatura ambiente (Abdel-Hady et al., 2006).

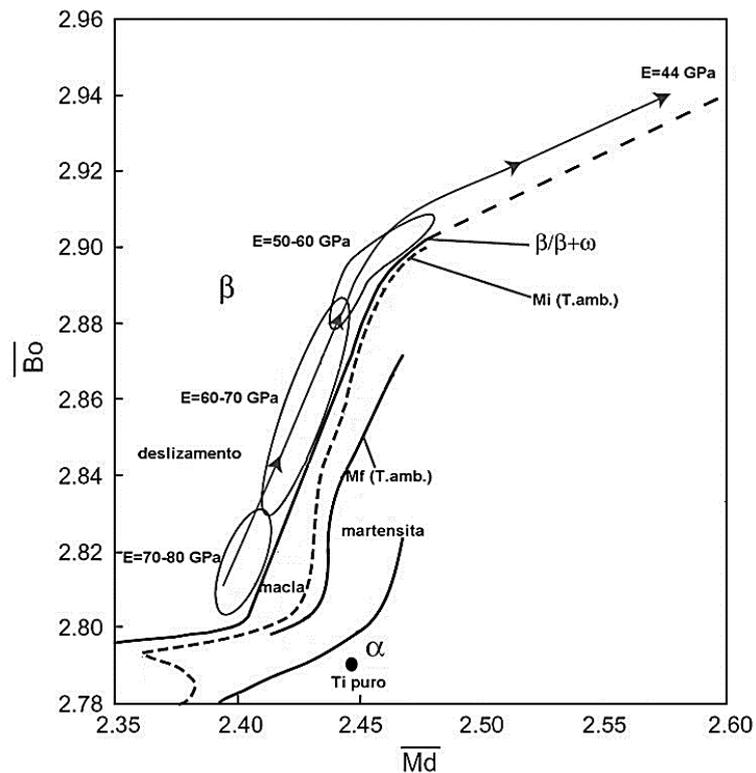


Figura 2.23. Diagrama expandido dos parâmetros $\overline{B_o}$ e $\overline{M_d}$, adaptado de Abdel 2006 (Abdel-Hady et al., 2006).

Por outro lado, é muito comum correlacionar a quantidade de elementos β -estabilizadores com o teor de Mo equivalente ($[Mo]_{eq}$), que pode ser calculado pela equação 3 (Leyens & Peters, 2005; Lütjering & Williams, 2006). A Tabela 2.2 apresenta a concentração (% em

massa) mínima necessária de alguns elementos β -estabilizadores para reter totalmente a fase β após solubilização com resfriamento rápido.

$$[Mo]_{eq} = 1[Mo] + 0,2[Ta] + 0,28[Nb] + 0,4[W] + 0,67[V] + 1,25[Cr] + 1,25[Ni] + 1,7[Mn]$$

Equação 3

Tabela 2.2. Concentração mínima de β -estabilizador necessária para reter a fase β em temperatura ambiente em ligas binárias de Ti (Lütjering & Williams, 2006) .

V%	Nb%	Ta%	Cr%	Mo%	W%	Mn%	Fe%	Co%	Ni%
15	36	50	8	10	25	6	4	6	8

Em um estudo detalhado, Souza (2008) analisou a influência da taxa de resfriamento (em forno, óleo e água) em ligas do sistema Ti-Nb-Ta. A autora desenvolveu ligas variando o teor de Nb (25, 30 e 35% em peso) e o teor de Ta (0, 2,5, 5 e 7,5 % em peso). Apesar da autora não ter avaliado a influência do Sn no conjunto das ligas, serão comparadas propriedades mecânicas com as das ligas desenvolvidas neste trabalho. A similaridade nos processos adotados pela autora permitem tal comparação.

Optou-se por estabelecer uma correlação com uma das ligas desenvolvidas por Souza (Ti-35Nb-5Ta), a qual apresentou resultados satisfatórios, em consonância com as referências bibliográficas. Somente a condição solubilizada e resfriada rapidamente em água do trabalho da autora é utilizada como referência para comparação entre as ligas solubilizadas e resfriadas em água deste trabalho. Após o forjamento da liga realizado a 1000 °C por 24h, a autora solubilizou a amostra a 1000 °C por 1h com resfriamento em água.

É possível observar que o Sn, apesar de ser considerado um elemento de liga neutro, pode ser utilizado como um elemento diferencial apropriado para potencializar as propriedades mecânicas de ligas de Ti. Possibilitando a manutenção da redução do módulo de elasticidade, assim como o aumento da resistência mecânica e da resistência à corrosão entre outras propriedades necessárias para aplicações como biomateriais.

Buscou-se avaliar a influência da adição de Sn no sistema Ti-35Nb-5Ta através da microestrutura e propriedades mecânicas. Foram examinadas amostras das ligas Ti-35Nb-5Ta-2Sn, Ti-35Nb-5Ta-4Sn e Ti-35Nb-5Ta-8Sn (% em peso) submetidas a tratamentos térmicos de envelhecimento em diferentes temperaturas com aplicação de diferentes taxas de aquecimento.

Objetivou-se encontrar condições que aprimorem as propriedades mecânicas destas ligas com a finalidade de aplicações em biomateriais. Foram analisadas as propriedades mecânicas como módulo de elasticidade, dureza e resistência mecânica.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O objetivo principal deste trabalho é avaliar os efeitos da adição de Sn na microestrutura e propriedades mecânicas no sistema ternário Ti-Nb-Ta. Para alcançar esse objetivo, ligas com composições Ti-35Nb-5Ta-2Sn (TNTS-2), Ti-35Nb-5Ta-4Sn (TNTS-4) e Ti-35Nb-5Ta-8Sn (TNTS-8) (% em peso) foram preparadas em forno a arco voltaico, com atmosfera controlada por sistema de vácuo e injeção de argônio. Os lingotes produzidos foram submetidos a tratamento térmico de homogeneização química a 1000 °C por 12 h e resfriados em forno. Na sequência, foram feitas análises de composição química com posterior forjamento rotativo a quente (~1000°C). Após forjamento de barras circulares, as mesmas foram usinadas até atingirem aproximadamente 11,5 mm de diâmetro, objetivando a retirada dos óxidos formados na superfície. Em continuidade, para obtenção das amostras as barras foram seccionadas em discos com 2 mm de espessura. Após seccionadas, as amostras foram submetidas à solubilização a 900 °C por 1 h em forno resistivo com atmosfera de argônio e resfriadas rapidamente em água. Realizada a solubilização, amostras de cada liga foram analisadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) para identificação de possíveis temperaturas que apontem mudanças microestruturais, e então escolher as temperaturas adequadas para os tratamentos térmicos de envelhecimento. Em princípio, foram adotadas três taxas de aquecimento (2, 10 e 30 °C/min), onde as amostras permaneceram em diferentes patamares de temperatura (400, 500 e 550 °C) por 1 h seguidas de resfriamento em água. Também foram realizados tratamentos térmicos de 24 horas com aplicação da taxa de aquecimento de 30 °C/min em temperaturas de 400, 500 e 600 °C seguidos de resfriamento rápido em água. Para análise microestrutural, foram empregadas as técnicas de microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difratometria de raios-x (DRX). Para correlacionar microestrutura com propriedades mecânicas, foram utilizadas medidas de dureza, do módulo de elasticidade e ensaios de resistência mecânica à tração. A metodologia empregada

no trabalho está descrita pela Figura 3.1. Os detalhes de cada etapa utilizada no trabalho estão descritos a seguir.

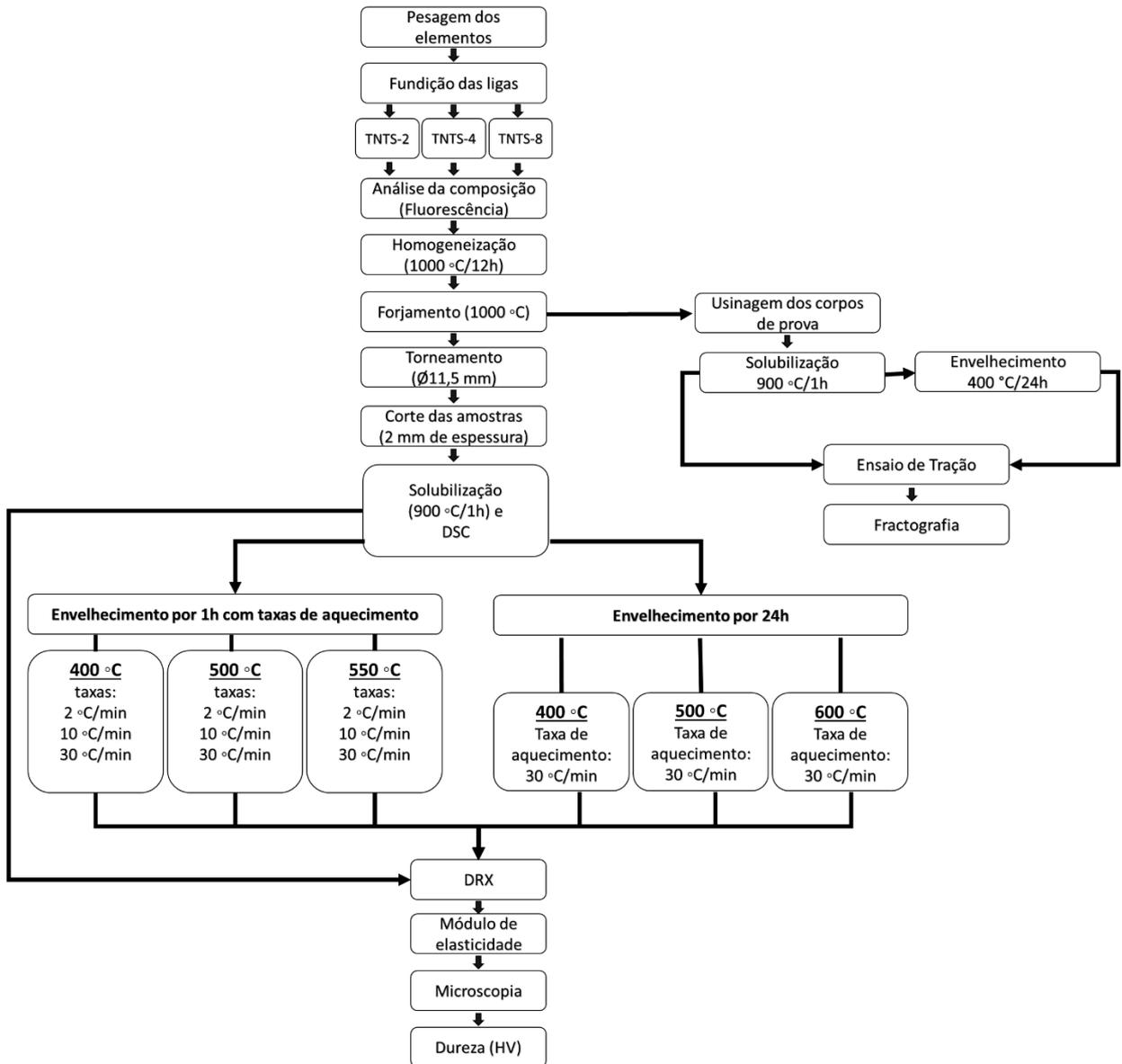


Figura 3.1. Fluxogramas das etapas de preparação e processamento de amostras.

3.1. Preparação das ligas

Na preparação das ligas, foram utilizados os elementos Ti, Nb, Ta e Sn com elevado teor de pureza, como mostrado na Tabela 3.1. Mesmo sendo elementos de elevada pureza, o Ti e o Nb foram decapados para remoção de óxidos e resíduos superficiais. O Ti foi decapado por

imersão em solução com proporção (1:1:1) contendo ácido fluorídrico (HF), água destilada e ácido nítrico (HNO₃), por aproximadamente 20 segundos. O mesmo procedimento foi feito para as chapas de Nb, utilizando-se solução com proporção de (1:2:2:2) de água destilada, ácido fluorídrico (HF), ácido nítrico (HNO₃) e ácido sulfúrico (H₂SO₄). A limpeza dos óxidos superficiais do Ta foi obtida por lixamento e limpeza por ultrassom. O Sn estava na forma de grânulos e, assim, não foi possível realizar procedimentos para retirada de impurezas superficiais.

Após os cuidados mencionados acima os elementos foram pesados em balança analítica digital (Sartorius CPA124S).

Tabela 3.1 Pureza e procedência dos materiais utilizados na produção das ligas.

Elemento	Pureza (%)	Procedência
Ti	99,81	Titânio Brasil LTDA
Nb	99,98	CBMM
Ta	99,95	Alfa Aesar
Sn	99,99	Alfa Aesar

Os elementos foram colocados no cadinho do forno de fusão a arco obedecendo alguns critérios. O Sn por estar na forma de pequenos grãos, foi colocado no fundo do cadinho entre pequenas chapas de Ti e Nb para evitar evaporação e possível dispersão de partículas para fora do cadinho, motivada pela abertura do arco voltaico. O Ta foi cortado e colocado em pequenos pedaços ao longo do cadinho. O elemento foi o último a ser depositado no cadinho por possuir maior ponto de fusão (3017 °C). A abertura do arco voltaico foi realizada propositalmente em algum destes pedaços com o objetivo de fundir o elemento nos primeiros passes da fundição, contribuindo para a homogeneidade química das ligas.

A Tabela 3.2 apresenta a composição nominal das ligas em estudo, das quais foram produzidos lingotes de 100 g. A perda de massa dos lingotes após fusão foi inferior a 0,3% e foi desconsiderada quanto à alteração na composição química final das ligas. As ligas foram denominadas de acordo com a concentração de Sn.

Tabela 3.2. Designação das ligas em função da composição química nominal.

Denominação da Liga	Composição nominal (% em peso)
TNTS-2	Ti-35Nb-5Ta-2Sn
TNTS-4	Ti-35Nb-5Ta-4Sn
TNTS-8	Ti-35Nb-5Ta-8Sn

3.2. Fusão a arco das ligas

Antes de começar o processo de fusão das ligas, efetuou-se a limpeza com álcool do interior do forno, para retirada de resíduos oriundos de fusões anteriores. Cuidados foram necessários no momento de se colocar os elementos devidamente pesados no cadinho de cobre (Figura 3.2). Como mencionado anteriormente, o Sn foi inserido entre as lâminas de titânio e nióbio visando evitar evaporação e, conseqüentemente, perda considerável de massa desse elemento, devido ao seu baixo ponto de fusão (231,93 °C) quando comparado aos outros elementos de liga. Após acomodação dos componentes no cadinho, três purgas com injeção de argônio de alta pureza foram realizadas antes de começar o processo de fusão dos lingotes. Cada purga com duração de 10 minutos foi intercalada com imposição de vácuo. Por fim, o ambiente interno do forno permaneceu inerte com argônio, a uma pressão próxima de -0,2 bar.

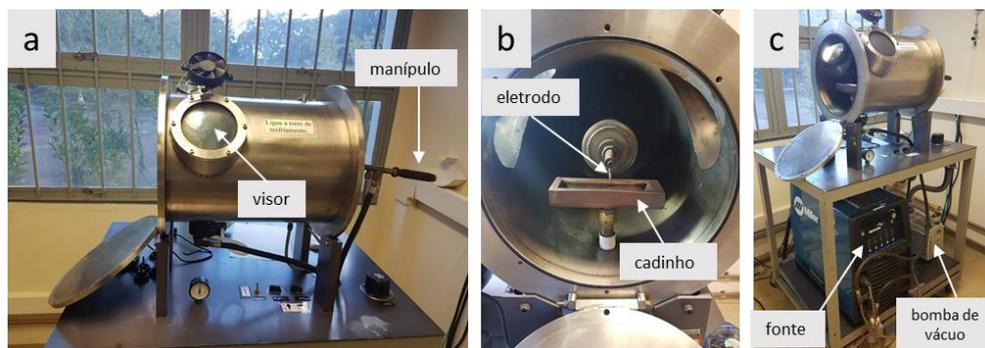


Figura 3.2. Forno de fusão a arco: a) visor e manípulo para movimentação do eletrodo; b) eletrodo de tungstênio e cadinho; c) fonte e bomba de vácuo.

O forno possui um sistema de resfriamento com circulação de água entre duas paredes de aço inoxidável, assim como no cadinho de cobre e fole/manípulo. A fusão dos metais é feita pela abertura de um arco elétrico por meio de fonte, que ioniza o gás argônio, entre um eletrodo de tungstênio não consumível (polo negativo) e os metais da liga dentro do cadinho (polo positivo). O eletrodo é movimentado com o manípulo/fole. Para garantir a homogeneidade dos elementos da liga, realizou-se no mínimo dez passes para a produção de cada lingote. Entre aberturas e fechamentos do arco elétrico (passes), o lingote foi girado (tombado) no cadinho. Além dos giros do lingote no cadinho, foram realizadas pequenas rotações no forno em torno de seu eixo longitudinal, quando ainda a liga encontrava-se no estado líquido. A retirada dos lingotes aconteceu somente após a temperatura do forno se igualar à temperatura ambiente, para

inibir qualquer tipo de oxidação em alta temperatura. Após resfriamento dos lingotes, foi realizada análise química composicional por fluorescência de raios-x (FRX) para verificação da homogeneidade química composicional.

3.3. Tratamentos termomecânicos

Após verificação da composição química, os lingotes foram encapsulados em tubos de quartzo com atmosfera de argônio (Figura 3.3-a) para tratamento térmico de homogeneização, por 12 h em forno resistivo tipo mufla (Figura 3.4-a). A homogeneização foi realizada em temperatura acima da β -*transus* (1000 °C), que objetiva a difusão atômica, conferindo assim, homogeneidade química aos lingotes. Em seguida, foi realizado o processo de forjamento a quente (~1000 °C) por forja rotativa (Figura 3.4b). Nesse processo, os lingotes forjados com 12,5 mm de diâmetro foram resfriados ao ar (Figura 3.3b). Em seguida, retirou-se a camada de óxidos formada na superfície de cada barra cilíndrica, finalizando-as com diâmetros próximos a 11,5 mm. As amostras foram obtidas em cortes transversais, de aproximadamente 2 mm de espessura (Figura 3.3c). Para realização dos cortes das amostras, foi utilizada a cortadora Struers Accutom-10, disco diamantado sob fluxo contínuo de líquido refrigerante.

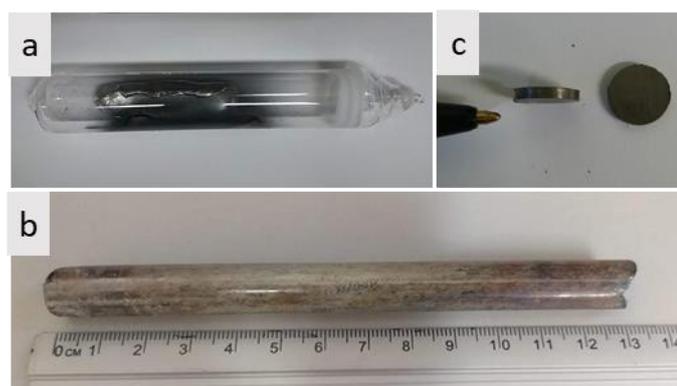


Figura 3.3. Liga Ti-35Nb-5Ta-8Sn: a) encapsulada; b) forjada; c) formato das amostras

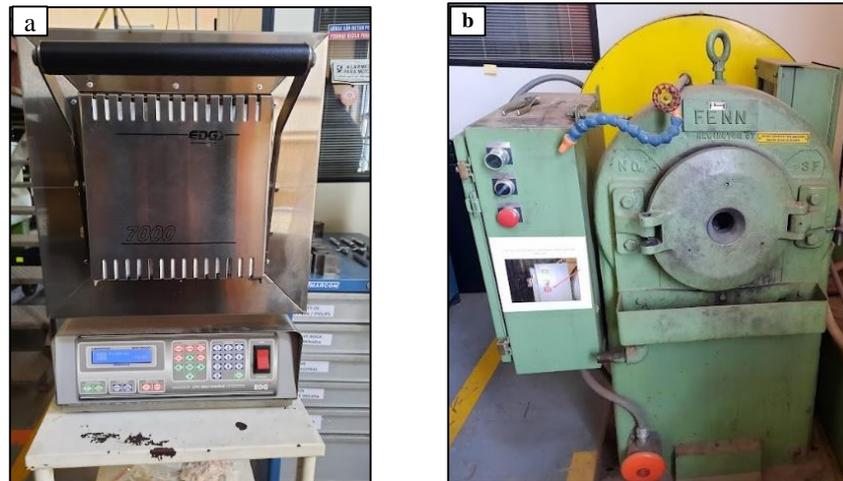


Figura 3.4. a) Forno resistivo tipo mufla (EDG 7000); b) Forja rotativa

Três amostras de cada liga foram escolhidas ao acaso para nova verificação (por Fluorescência de Raios-X) da homogeneidade da composição química no interior das barras cilíndricas. Dessas amostras, também foram retirados três pequenos pedaços de aproximadamente 100 mg para análise química de elementos intersticiais (O e N).

Ao final destas etapas, as amostras cortadas encontravam-se prontas para início dos tratamentos térmicos. As amostras foram solubilizadas a 900 °C por 1 h, com resfriamento rápido em água. Esse processo foi realizado em todas as amostras deste trabalho, e adotado como condição inicial para início dos tratamentos térmicos. A temperatura de solubilização provoca a mudança alotrópica do Ti, com a finalidade de que toda a microestrutura se transforme em fase β . Com o resfriamento rápido em água é possível reter a fase β em temperatura ambiente na forma metaestável. Os tratamentos térmicos geralmente promovem mudanças na microestrutura da liga, por exemplo, a precipitação das fases metaestáveis α e ω , que são fundamentais para o aumento da resistência mecânica nas ligas de Ti.

Para melhor entendimento, foram idealizados dois diagramas que representam os ciclos térmicos utilizados para obtenção das amostras das ligas (Figura 3.5 e Figura 3.6).

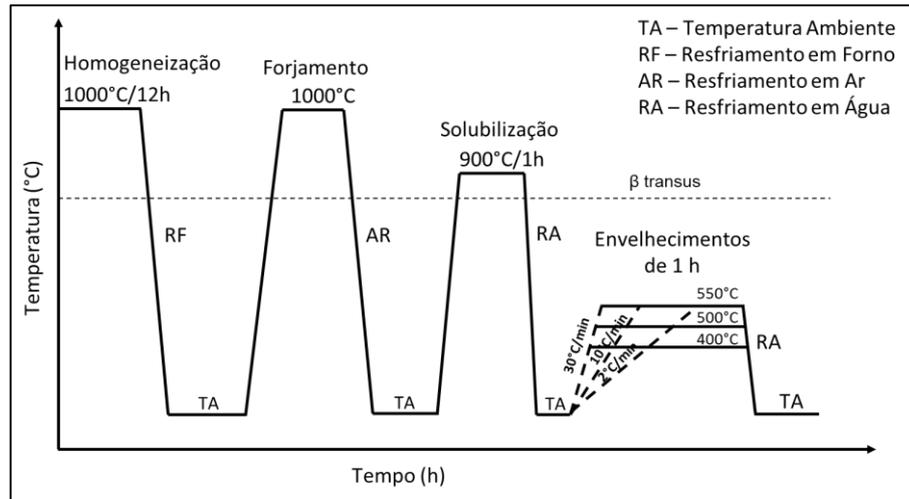


Figura 3.5. Diagrama esquemático do ciclo térmico utilizado para tratamentos térmicos de 1 h.

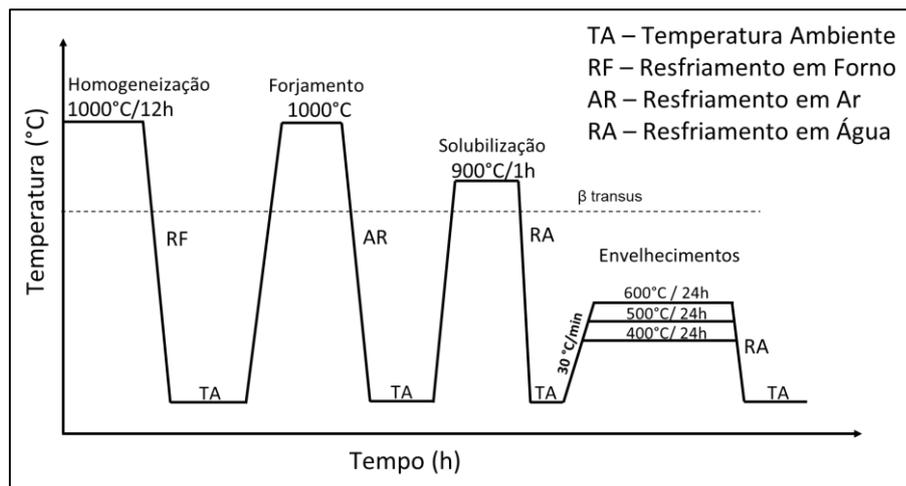


Figura 3.6. Diagrama esquemático do ciclo térmico utilizado para tratamentos térmicos de 24 h.

Para ligas do tipo β fortemente estabilizadas, a principal característica é possuir a temperatura β -transus próxima a 800 °C. As temperaturas de tratamento térmico de envelhecimento costumam ser realizadas entre 500°C e 600°C, acima da ω -solvus (~430 °C). Deformação a quente em temperaturas onde coexistam as fases α e β é geralmente evitado devido à presença da fase α . Tempos curtos para a recristalização acima da β -transus podem ser usados porque não é preciso dissolver nenhuma fase α (Lütjering & Williams, 2006).

3.4. Caracterização das ligas

3.4.1. Avaliação da composição química

A avaliação da composição química das amostras foi realizada por meio de espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX) em equipamento Shimadzu EDX-7000 (Figura 3.7). Cada lingote foi examinado em cinco partes diferentes para verificação da homogeneidade composicional. Amostras (após forjamento) também foram analisadas para verificação da homogeneidade interna nos lingotes. Neste processo, os fótons de raios-X de cada elemento químico são contabilizados por possuírem comprimento de onda e energia específicas.



Figura 3.7. Equipamento de fluorescência de raios-X (Shimadzu EDX-7000).

Para completa análise composicional, foram realizadas medidas de oxigênio e nitrogênio intersticiais em equipamento LECO TC400 (Figura 3.8). Nesse processo de medição, o oxigênio é medido por radiação infravermelha e o nitrogênio por meio de condutividade térmica. Para cada liga, foram utilizados três pedaços de aproximadamente 100 mg, onde se obteve a média aritmética dos resultados. A necessidade de se medir os teores desses dois elementos é justificada por influenciarem fortemente as propriedades mecânicas das ligas de Ti. Vale ressaltar que ambos, podem atuar como elementos intersticiais, levando à possível fragilização da liga.



Figura 3.8. Equipamento utilizado para medição dos teores de oxigênio e nitrogênio.

3.4.2. Avaliação microestrutural

Para análise microestrutural, primeiramente as amostras passaram por preparação metalográfica padrão, adotando-se os seguintes procedimentos:

- Embutimento utilizando baquelite não condutora, com alto fator de compactação, na embutidora PRE-Mi30 da marca Arotec;
- Lixamento utilizando lixas d'água com granulometrias 200, 400, 600, 1200 e 2000;
- Limpeza com banho de água e utilização do equipamento de ultrassom Bransonic 220 por 5 min;
- Polimento em politriz usando pasta de diamante de 6 μm ;
- Polimento em politriz usando pasta de diamante de 3 μm ;
- Polimento em politriz automática (Phoenix Beta Buheler), utilizando sílica em suspensão coloidal, com granulometria de 0,04 μm ;
- Limpeza em água corrente com esfregões leves na superfície polida para retirada de resíduos oriundos do polimento seguido de secagem com ar;
- Ataque químico com reagente Kroll (65 ml de H_2O destilada, 30 ml de HNO_3 e 5 ml de HF).

- Microscopia óptica (MO)

Após a preparação metalográfica, as amostras foram analisadas em microscópio óptico Olympus BX60M, com magnificação máxima de 1000 vezes. Em análise preliminar, foi possível obter imagens da microestrutura com fases β e α .

- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Algumas das funcionalidades do microscópio eletrônico de varredura (MEV) permitem adquirir imagens que identificam aspectos morfológicos de topografia e de composição química de um material. Seu princípio de funcionamento é complexo, mas pode ser explicado de uma forma não aprofundada. Para se obter as imagens, o MEV emite feixes de elétrons concentrados e direcionados, fazendo varreduras continuamente e interagindo com a amostra. O sinal desses elétrons após a interação com a amostra é captado pelos detectores, que processam os sinais por meio de algoritmos computacionais, fornecendo a imagem de acordo com o detector utilizado.

Foram utilizados os microscópios Hitachi (TM 1000), Zeiss (EVO MA15) e FEI (Inspect F50) aplicando-se o detector de elétrons retroespalhados.

- Difração de raios-X

A análise por difração de raios-X (DRX) foi realizada à temperatura ambiente em difratômetro X'Pert PRO (PANalytical). A tensão empregada foi de 40 kV e corrente de 30 mA, com variação de ângulo $30 \leq 2\theta \leq 90$. Utilizou-se Cu-K α como alvo, que possui comprimento de onda $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$. A Figura 3.9 representa a Lei de Bragg, que relaciona o ângulo de difração com a distância interplanar, fornecendo informações de fases presentes na microestrutura.

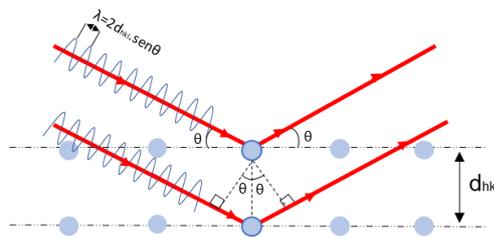


Figura 3.9. Desenho esquemático da relação entre o parâmetro de rede (d_{hkl}) e o ângulo θ (Lei de Bragg).

- Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise por Calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica muito utilizada para identificar faixas de temperaturas e/ou tempos de transformações de fases em um material. Seu princípio se baseia na medição do calor absorvido ou liberado nestas transformações. Cada ensaio é feito com a utilização de dois cadinhos, um inerte tomado como padrão e outro contendo o material a ser ensaiado. O equipamento de DSC (*differential scanning calorimetry*) é capaz de medir fluxo de energia absorvida ou liberada entre os cadinhos, e com isso é possível identificar o tipo de transformação, seja ela exotérmica (com liberação de calor) ou endotérmica (com absorção de calor), além da faixa de temperatura a qual ocorre. Para essa análise foi utilizado o equipamento NETZSCH STA 449F3 (Figura 3.10) usando cadinhos de alumina (Al_2O_3), empregando-se taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e vazão de gás inerte (He) de $50\text{ ml}/\text{min}$. Nessa análise, foram utilizados pedaços das amostras solubilizadas com massa aproximada de 150 mg .



Figura 3.10. Analisador térmico NETZSCH STA 449F3

3.4.3. Propriedades mecânicas

Dureza Vickers

Para medição de dureza Vickers foi utilizado durômetro Buehler 2100, com carga de 200 gf por 15 s (ASTM E384-05a, 2005). Foram realizadas 10 medidas em locais aleatórios na superfície de cada amostra. A dureza da amostra foi obtida pela média aritmética das 10 medidas.

Nesse ensaio, utilizou-se indentador com forma piramidal de base quadrada, com ângulo entre as faces de 136°. Após cada indentação, as diagonais impressas na superfície da amostra são medidas para obtenção da dureza. O diagrama esquemático mostrado na Figura 3.11 representa uma indentação e o cálculo da dureza é definida pela equação 4.

$$HV = 1854,4 P / d^2 \quad \text{Equação 4}$$

onde:

P é a força aplicada em gf;

d é a média do comprimento das diagonais impressas no material (μm).

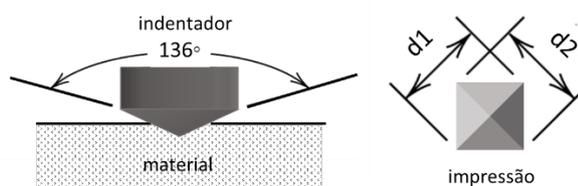


Figura 3.11. Representação de uma indentação com penetrador Vickers.

- Módulo de Elasticidade

Foi utilizada a técnica da emissão de pulso-eco para medidas do módulo de elasticidade das amostras submetidas aos diferentes tratamentos térmicos adotados neste trabalho. Foram usados transdutores específicos de pulso-eco longitudinais e transversais de 6 mm de diâmetro. Os transdutores são construídos com cristais piezoelétricos que emitem pulsos e recebem ecos como resposta. As velocidades do som de ondas longitudinais (V_l) e transversais (V_s) foram medidas. Com auxílio de um osciloscópio esses sinais são interpretados em função do tempo

(ΔT) entre o pulso e eco. Essa variação de tempo permite calcular a velocidade do som no meio ($V=2d/\Delta T$), onde d é a espessura da amostra. Com as medidas de densidade (ρ) e das velocidades V_l e V_s calcula-se o coeficiente de Poisson (ν) e o módulo de elasticidade (E) usando as equações 5 e 6, respectivamente.

$$\nu = \frac{1-2\left(\frac{V_s}{V_l}\right)^2}{2-2\left(\frac{V_s}{V_l}\right)^2} \quad \text{Equação 5}$$

$$E = 2\rho V_s^2(1 + \nu) \quad \text{Equação 6}$$

Antes de iniciar as medições, as amostras foram polidas usando pasta de diamante de 6 μm para se obter melhor contato entre as superfícies do transdutor e da amostra. O valor do módulo de elasticidade calculado corresponde à média de três medidas.

O equipamento Panametrics-NDT, modelo 5072 PR, foi utilizado para medição do tempo de propagação do som. Utilizou-se transdutores que operam na frequência de 5 MHz. Para melhorar o contato e o sinal recebido pelos transdutores, foram adicionados líquidos viscosos entre os transdutores e a amostra durante as medições. Para a medição da densidade, utilizou-se a balança semi-analítica (Gehaka modelo BK400II), baseando-se no princípio de Arquimedes.

-Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram conduzidos seguindo a norma ASTM E8-2010. Os corpos de prova para os ensaios de tração (Figura 3.12) foram confeccionados das barras cilíndricas procedentes do forjamento a quente ($\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$).



Figura 3.12. (a) Desenho do corpo de prova de tração; (b) Projeção do corpo de prova em 3D; (c) corpos de prova usinados

Os ensaios de tração foram efetivados em temperatura ambiente na máquina de tração EMIC (Figura 3.13). A máquina está aparelhada com célula de carga com capacidade de 30 kN e um computador integrado para aquisição dos dados das respectivas cargas e deformações sofridas pelos corpos de prova. Os ensaios foram conduzidos com velocidade de 2 mm/min com um extensômetro de comprimento útil de ensaio de 25 mm acoplado ao corpo de prova (detalhe da Figura 3.13).



Figura 3.13. Máquina de Tração EMIC com célula de carga de 30 KN com detalhe de um corpo de prova sendo ensaiado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Considerações iniciais

São apresentados e discutidos os resultados obtidos de diversos ensaios visando o estudo da precipitação de fases em função da composição química decorrente da adição de Sn nas ligas Ti-35Nb-5Ta-xSn (x= 2, 4 e 8% em peso). Foram avaliadas a evolução microestrutural e de propriedades mecânicas em diferentes condições de tratamentos térmicos de envelhecimento. Para isso, foram realizadas as seguintes etapas:

- i. Avaliação dos parâmetros B_0 e M_d ;
- ii. Avaliação inicial das ligas após homogeneização;
- iii. Avaliação microestrutural das amostras submetidas a diferentes tratamentos térmicos de envelhecimento;
- iv. Avaliação de propriedades mecânicas.

4.2. Avaliação e desenvolvimento das ligas de baixo módulo de elasticidade

Como mencionado anteriormente, foram calculados os valores de $\overline{B_0}$ e $\overline{M_d}$ de acordo com o diagrama proposto por Abdel-Hady e colaboradores (2006). As ligas projetadas e estudadas encontram-se destacadas no diagrama da Figura 4.1 (Abdel-Hady et al., 2006). As três ligas pertencem a uma região onde os módulos de elasticidade variam entre 60 e 70 GPa e estão próximas à linha que caracteriza microestruturas com as fases $\beta/\beta+\omega$. A Tabela 4.1 contém os valores de $\overline{B_0}$, $\overline{M_d}$ e $[Mo]_{eq}$ para as composições estudadas, calculados através das equações 1, 2 e 3.

As ligas foram projetadas segundo a teoria dos orbitais moleculares e respeitando o valor mínimo de Mo equivalente para reter a fase β à temperatura ambiente, ou seja, foi adotado $[Mo]_{eq}$ superior a 10.

Entre os vários elementos de liga utilizados para obtenção das ligas de Ti, a adição de pequenas quantidades de O e Sn é particularmente eficaz na redução do módulo de elasticidade, embora a razão ainda permaneça desconhecida (Abdel-Hady et al., 2006). Em ligas de Ti do

tipo β com altos valores de \overline{Bo} , os elementos O e Sn não atuam como elementos estabilizadores da fase α , mas sim como elementos β estabilizadores (Morinaga, 2018).

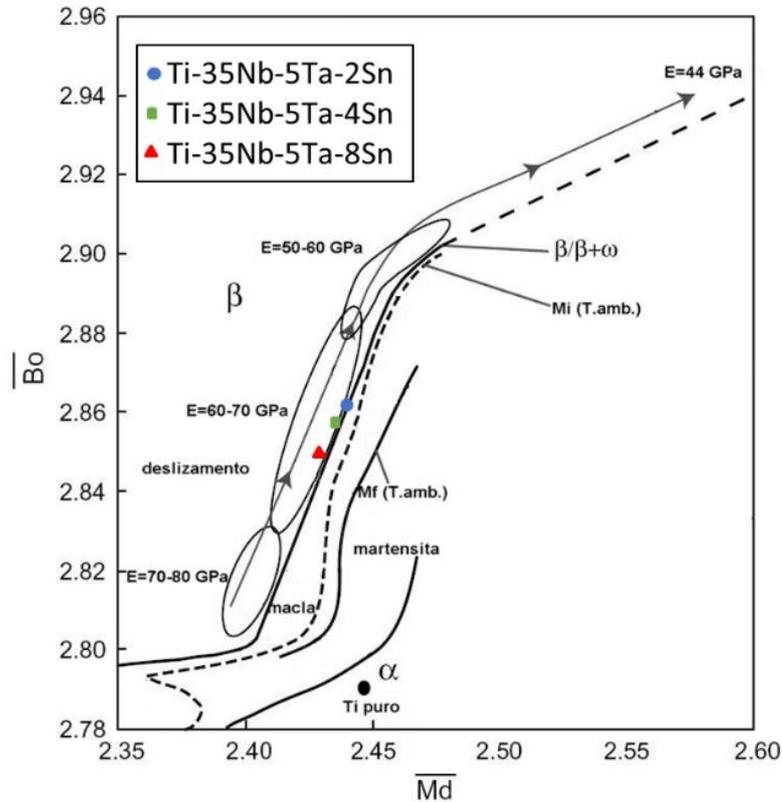


Figura 4.1. Localização das ligas Ti-35Nb-5Ta-xSn ($x=2, 4$ e 8% em peso) no diagrama $\overline{Bo} \times \overline{Md}$. Adaptado de (Abdel-Hady et al., 2006).

Tabela 4.1. Valores de \overline{Bo} , \overline{Md} e $[Mo]_{eq}$ das ligas estudadas.

Ligas	Denominação	\overline{Bo}	\overline{Md}	$[Mo]_{eq}$
Ti-35Nb-5Ta-2Sn	TNTS-2	2,862	2,440	10,80
Ti-35Nb-5Ta-4Sn	TNTS-4	2,858	2,436	10,80
Ti-35Nb-5Ta-8Sn	TNTS-8	2,849	2,428	10,80

Os resultados das análises por espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX) e análises de teores de oxigênio e nitrogênio são apresentados na

Tabela 4.2. Os teores de N e O permaneceram dentro dos limites toleráveis da classificação do Ti c.p grau 2, e estão de acordo com a norma ASTM-F67. Diante desses resultados é possível afirmar que o processo de fusão a arco é confiável e indicado para manutenção de ligas com alto ponto de fusão. Os teores dos elementos Ti, Nb e Ta se mantiveram apropriados para os fins desta pesquisa.

Optou-se por adotar as denominações TNTS-2, TNTS-4 e TNTS-8 para as ligas contendo 2, 4 e 8% de Sn, respectivamente.

Tabela 4.2. Composições químicas nominais e das amostras.

Composição nominal (% em peso)	Ti	Nb	Ta	Sn	O	N
Ti-35Nb-5Ta-2Sn	balanço	33,77 ± 1,01	5,02 ± 0,18	2,01 ± 0,05	0,199 ± 0,003	0,0065 ± 0,0008
Ti-35Nb-5Ta-4Sn	balanço	33,91 ± 0,14	5,08 ± 0,02	3,88 ± 0,02	0,239 ± 0,009	0,0056 ± 0,0016
Ti-35Nb-5Ta-8Sn	balanço	34,87 ± 0,51	4,99 ± 0,12	7,94 ± 0,11	0,207 ± 0,007	0,0274 ± 0,001

4.3. Investigação da microestrutura dos lingotes homogeneizados

Foram realizadas análises da microestrutura dos lingotes das ligas homogeneizados por 12 h a 1000 °C, seguido de resfriamento lento em forno resistivo tipo mufla, conforme mostra a Figura 4.2. É de conhecimento que resfriamento lento favorece a formação de novas fases, como as fases α e ω .

É possível visualizar a precipitação da fase α através das micrografias das amostras das ligas TNTS-2, TNTS-4 e TNTS-8. Os contornos de grãos são regiões favorecidas para a precipitação de novas fases.

Na microestrutura da amostra da liga TNTS-8 (Figura 4.2-c), são observados, com menor intensidade, pontos escuros, arredondados e não contínuos nos contornos dos grãos, talvez por menor precipitação de fase devido à adição de Sn. Os subgrãos da amostra da liga TNTS-8 aparecem menos evidentes que nas amostras das ligas TNTS-2 e TNTS-4. É razoável afirmar que a adição de Sn tenha contribuído para aumentar a fração volumétrica da fase β em

temperatura ambiente. Este fato é observado pela menor reação da liga TNTS-8 ao ataque químico, sendo que todas as amostras foram atacadas por 30 segundos aproximadamente. Em ligas contendo altos teores de elementos β -estabilizadores como o Nb e Ta, o Sn também pode comportar-se de maneira semelhante.

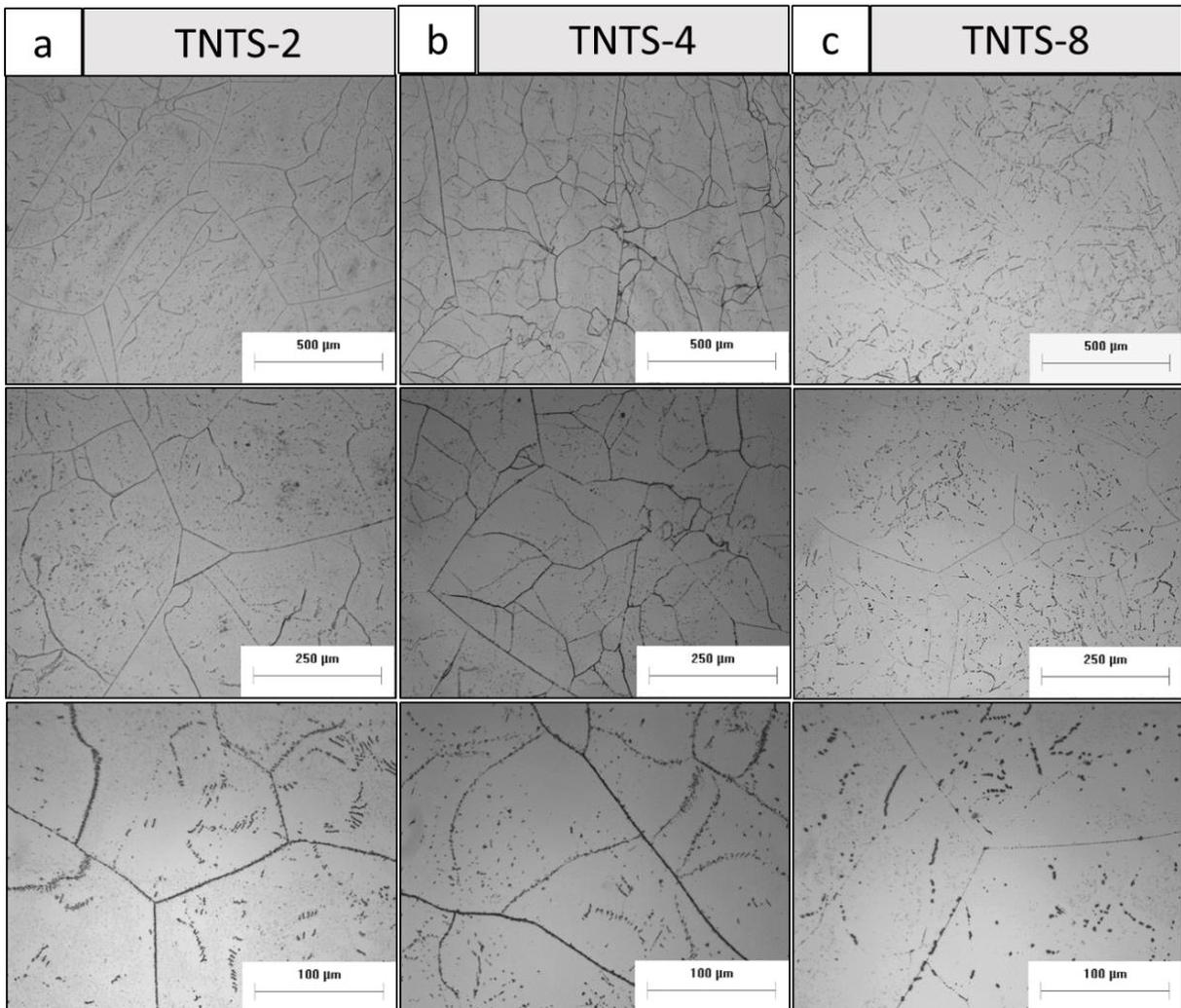


Figura 4.2. Microestrutura obtida por MO das amostras homogeneizadas a 1000 °C/12h e resfriadas em forno. (a) 2% Sn (b) 4% Sn e (c) 8% Sn.

4.4. Investigação microestrutural das amostras solubilizadas

AErro! Fonte de referência não encontrada. Figura 4.3 ilustra as micrografias das amostras das ligas TNTS-2, TNTS-4 e TNTS-8 solubilizadas (900 °C/1h resfriadas em água), os difratogramas de raio-X e as respectivas durezas Vickers e módulos de elasticidade (E).

Quando são comparadas as amostras solubilizadas com as homogêneas se observa o desaparecimento das precipitações. Por meio da Figura 4.3 (a), (b) e (c), é possível constatar que as amostras apresentam somente a fase β .

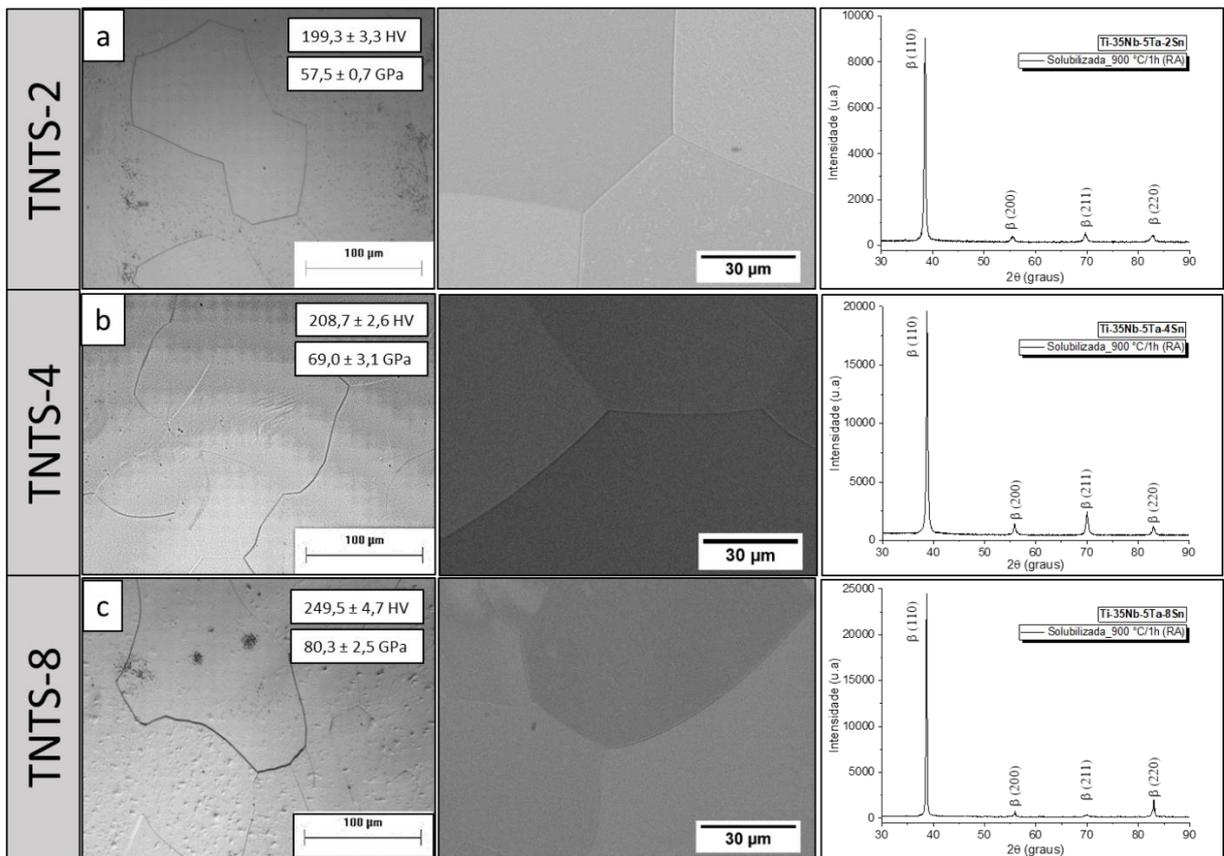


Figura 4.3. Imagens das amostras das ligas solubilizadas a 900 °C/1h obtidas por MO com valores da dureza e do módulo de elasticidade, imagens de MEV utilizando detector de elétrons retroespalhados, e respectivos difratogramas de raios-X; (a)TNTS-2, (b)TNTS-4 e (c)TNTS-8.

Foi observado que a dureza e o módulo de elasticidade nas amostras solubilizadas aumentaram com a adição de Sn. A menor dureza foi observada na amostra da liga TNTS-2 (199 HV), seguida das durezas das amostras das ligas TNTS-4 (209 HV) e da liga TNTS-8 (250 HV). Os módulos de elasticidade resultantes das amostras solubilizadas das ligas TNTS-2, TNTS-4 e TNTS-8 são de 58 GPa, 69 GPa e 80 GPa, respectivamente. Esses resultados são equivalentes ou se encontram abaixo dos materiais convencionais usados em biomateriais,

sendo que os difratogramas correspondentes das amostras solubilizadas indicam somente a presença da fase β . Kuroda e coautores (2000), quando estudaram as ligas Ti-29Nb-13Ta-xSn ($x= 2, 4,6$ e 6 % em peso), também observaram aumento no módulo de elasticidade com o aumento da concentração de Sn para as amostras deformadas a frio (73%) e solubilizadas a 844 °C por 30 minutos. Os módulos de elasticidade encontrados pelos autores permaneceram entre 45 e 70 GPa e as durezas entre 200 e 215 HV. (Kuroda et al., 2000). Vale destacar que os valores encontrados por Kuroda se encontram próximos aos observados neste trabalho.

Ferrandini e coautores estudaram as ligas Ti-35Nb-5Zr-7Ta (TNZT) e Ti-35Nb-7Ta submetidas a solubilização e forjamento à quente (~ 1000 °C) com posterior tratamentos de envelhecimento a 200, 300, 400, 500, 600 e 700 °C por 4 horas. Os autores observaram que a precipitação da fase α só ocorreu em temperaturas acima de 400 °C. Somente em tratamentos térmicos de longa duração (90h) nas temperaturas de 300 e 400 °C as fases α e ω foram observadas (Ferrandini et al., 2007).

Por meio da Figura 4.4, observa-se que a dureza e o módulo de elasticidade também aumentam com o teor de Sn. É possível afirmar que esse efeito está associado ao endurecimento por solução sólida. Contudo, o endurecimento por solução sólida depende de fatores como a diferença entre tamanhos atômicos do soluto e do solvente, além da quantidade do elemento contido na liga.

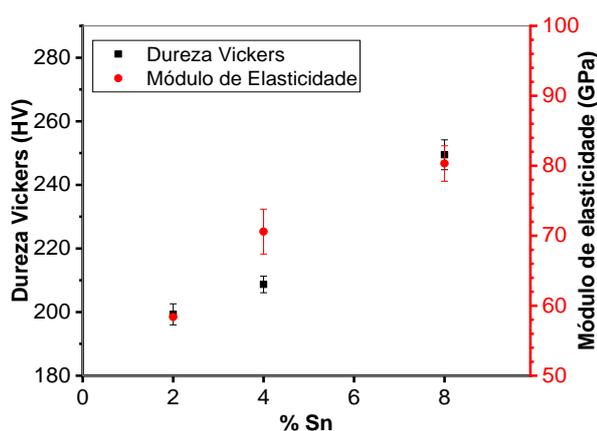


Figura 4.4. Efeito da adição de Sn na dureza e no Módulo de elasticidade das ligas Ti-35Nb-5Ta-xSn solubilizadas em 900 °C/1 h e resfriadas em água.

Souza (2008) avaliou a influência da taxa de resfriamento nas propriedades mecânicas em diversas ligas dos sistemas Ti-Nb e Ti-Nb-Ta. A autora observou elevada resistência mecânica na liga Ti-35Nb-5Ta forjada a quente e solubilizada a 1000 °C por 1h seguida de resfriamento rápido em água. Para essa condição, a autora identificou a precipitação das fases β , α'' e ω (Souza, 2008). Vale destacar que, em seu trabalho, Souza só identificou a fase ω por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Quando são comparados os resultados da condição solubilizada e resfriada em água estudada por Souza (2008) com as amostras solubilizadas deste trabalho, percebe-se que a adição de Sn interfere na formação da martensita (α'') com forte indício da supressão da fase ω , as quais não foram identificadas pelos meios adotados neste trabalho (MO, MEV e DRX). Logo, acredita-se que o Sn atuou como agente β estabilizador retendo a fase β em temperatura ambiente.

Ao comparar os resultados da liga TNTS-2 com os resultados de Souza (2008), percebe-se redução significativa no módulo de elasticidade da amostra da liga TNTS-2 (58 GPa) e aumento na dureza de aproximadamente 30 HV quando comparados à amostra da liga Ti-35Nb-5Ta (72 GPa e 160 HV) solubilizada e resfriada em água. É aceitável afirmar que a redução do módulo de elasticidade da liga TNTS-2 tenha sido ocasionada pela adição de Sn, que atuou estabilizando a fase β com supressão da fase α'' . Por outro lado, o aumento da dureza foi decorrente do mecanismo de endurecimento por solução sólida.

Desconsiderando os respectivos desvios, foi observado que o módulo de elasticidade da liga TNTS-4 (69 GPa) se aproximou ao da liga (Ti-35Nb-5Ta) estudada por Souza (2008). A dureza da amostra da liga TNTS-4 na condição solubilizada foi de 209 HV, que é particularidade de uma liga de Ti contendo unicamente a fase β em sua microestrutura.

Zhang e coautores (2012) estudaram o efeito da adição de Sn na liga Ti-7,5Nb-4Mo-xSn (x=0, 1, 2, 3 e 4% em peso) e observaram que o Sn teve um forte impacto na estabilização da fase β suprimindo a formação das fases α'' e ω . Também foi observado que concentrações de Sn acima de 2% elevaram a dureza das ligas devido ao forte efeito de endurecimento causado pelo Sn em solução sólida (Zhang et al., 2012).

Recentemente, Sutowo e coautores (2019) compararam as durezas de amostras das ligas Ti-6Mo-6Nb-xSn (x= 0, 4, 8 e 12% em peso) no estado bruta de solidificação com amostras homogêneas. Os resultados mostraram que houve redução na dureza para adições de 4% de

Sn nas amostras homogeneizadas e de 8% de Sn na bruta de solidificação. Foi observado o efeito de endurecimento causado pela adição de Sn nas ligas em concentrações acima das citadas (Sutowo et al., 2019).

Moraes e coautores (2014) investigaram o efeito da adição de Sn nas ligas Ti-30Nb-xSn ($x=0, 2, 4, 6$ e 10% em peso). Os autores identificaram redução na dureza com adição de Sn até 6% e afirmaram que essa redução foi causada pela supressão da precipitação da fase ω e aumento do parâmetro de rede da fase β . Teores de Sn acima de 6% indicaram uma possível estabilização na dureza (Moraes et al., 2014).

Ao estudar a adição de Sn ao sistema Ti-30Nb, Salvador (2015) observou uma redução considerável na dureza e no módulo de elasticidade em ligas solubilizadas e resfriadas em água. O Sn foi adicionado nas concentrações de 2 e 4% em peso. O autor indicou a adição de Sn como um fator significativo para possível redução no módulo de elasticidade em ligas de Ti, por outro lado ressaltou que os seus resultados divergiram segundo a teoria do cálculo do Bo e Md. Onde a adição de Sn como elemento de liga nas ligas de Ti tende a deslocar o módulo de elasticidade para valores mais elevados (Salvador, 2015).

De maneira geral, a adição de Sn nas ligas Ti-35Nb-5Ta-xSn submetidas à solubilização a 900 °C /1 h com resfriamento em água (RA), resultou no aumento da dureza e no módulo de elasticidade. Vale ressaltar que os resultados obtidos corroboram com o método da teoria do cálculo do Bo e Md proposto por Morinaga e coautores. Sabe-se que o raio atômico dos elementos titânio, nióbio, tântalo e estanho são 140, 146, 200 e 140 pm respectivamente. É razoável dizer que, devido à proximidade do raio atômico entre os elementos contidos nas ligas em estudo, o Sn atuou como elemento substitucional causando o endurecimento por solução sólida.

Outros resultados referentes às propriedades mecânicas foram obtidos por meio de ensaios de tração convencional em temperatura ambiente, e serão discutidos mais adiante ao final deste capítulo.

4.4.1. Análise por Calorimetria exploratória diferencial (DSC) das amostras solubilizadas.

Com o objetivo de identificar mudanças de fases e suas respectivas faixas de temperaturas de formação e dissolução, as amostras das ligas TNTS-2, TNTS-4 e TNTS-8 solubilizadas foram submetidas à análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC). As curvas de fluxo de calor resultantes durante o primeiro ciclo de aquecimento das amostras são apresentadas na Figura 4.5, Figura 4.6 e Figura 4.7. Durante o resfriamento não foram identificadas mudanças relacionadas à alguma transformação de fase, e por isso não estão apresentadas. Este fato é um indicativo da ausência da transformação martensítica na faixa de temperatura analisada. Na literatura os picos referentes as transformações martensíticas normalmente são identificados através do ciclo de resfriamento.

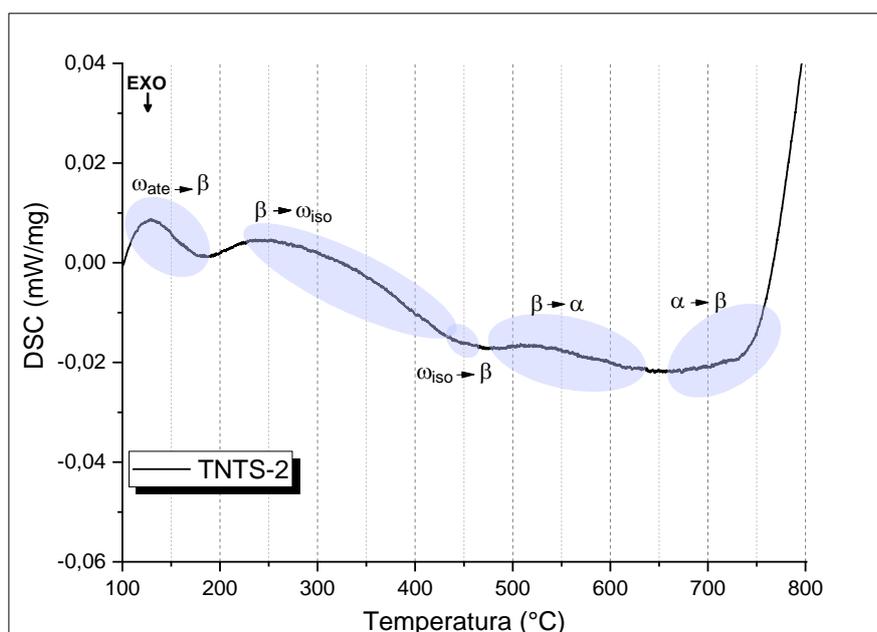


Figura 4.5. Termograma obtido por DSC (aquecimento com taxa de 10 °C/min) da amostra da liga TNTS-2 solubilizada e resfriada em água.

Analisando as prováveis transformações ocorridas na amostra da liga TNTS-2 (Figura 4.5), é possível sugerir que o pico de dissolução de ω_{ate} (endotérmico) ocorreu próximo à temperatura de 129 °C. O pico da transformação da fase β para a fase ω_{iso} se inicia na temperatura próxima a 246 °C. Não se identificou a temperatura exata referente ao pico de dissolução da fase ω_{iso} , mas estima-se estar próximo a 430 °C. Acredita-se que a formação e dissolução da fase α esteja na faixa de temperatura de 470 °C a 650 °C. Contudo, foram

adotados tratamentos térmicos de envelhecimento nas temperaturas de 400 °C, 500 °C, 550 °C e 600 °C para todas as ligas deste trabalho.

A Figura 4.6 mostra as estimadas transformações ocorridas na amostra da liga TNTS-4 quando submetida a aquecimento. A curva de fluxo de calor apresentou semelhança com a da amostra da liga TNTS-2 e pode ser afirmado que a dissolução da fase ω_{ate} e o pico da precipitação da fase ω_{iso} aparentemente não sofreram alterações com a adição de Sn. Comparando as curvas das ligas TNTS-2 e TNTS-4 é aceitável dizer que há indícios que a adição de Sn causou pequeno atraso na dissolução da fase ω_{iso} . A faixa de precipitação da fase α se manteve entre 450 °C e 630 °C aproximadamente. Não foi possível garantir com exatidão, mas acredita-se que a β -*transus* da liga TNTS-4 esteja próxima de 650°C.

A curva de fluxo de calor da amostra da liga TNTS-8 apresentou mesmo comportamento que as outras amostras mencionadas anteriormente. Entretanto, percebe-se um prolongamento da dissolução da fase ω_{iso} , levando à hipótese de maior demora em sua dissolução (Figura 4.7).

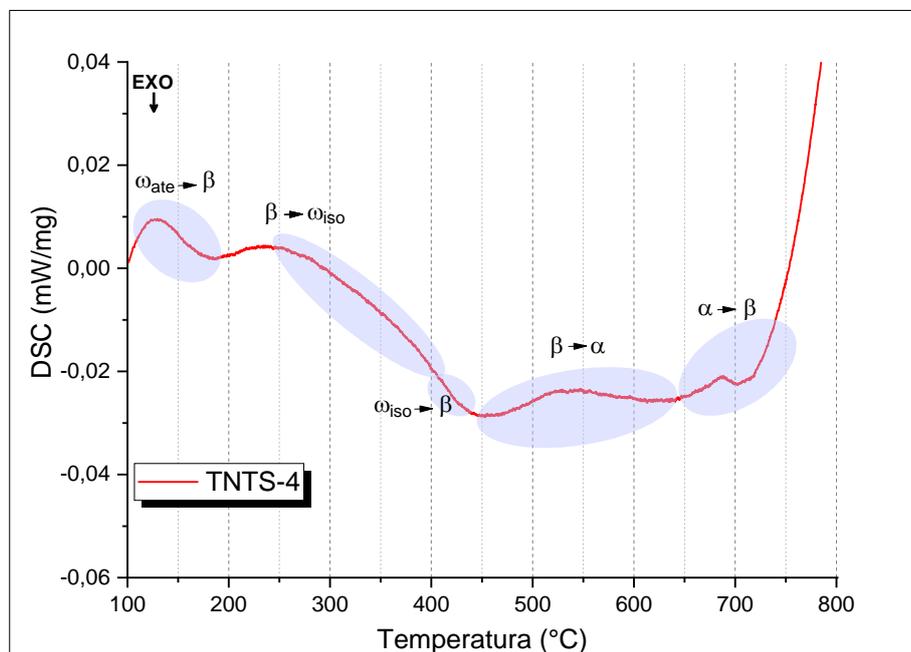


Figura 4.6. Termograma obtido por DSC (aquecimento com taxa de 10 °C/min) da amostra da liga TNTS-4 solubilizada e resfriada em água.

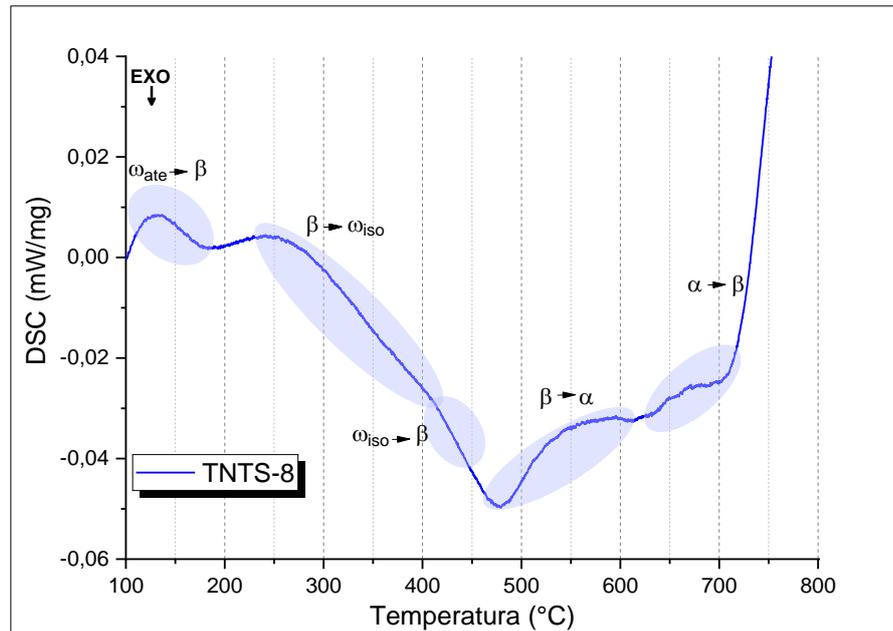


Figura 4.7. Termograma obtido por DSC (aquecimento com taxa de 10 °C/min) da amostra da liga TNTS-8 solubilizada e resfriada em água.

Com a sobreposição dos termogramas das amostras das ligas solubilizadas é possível observar que a adição de Sn provocou algumas variações (Figura 4.8), possibilitando fazer as seguintes observações: 1- os picos relacionados à dissolução da fase ω_{ate} aparentam não mudar com o teor de Sn; 2- a temperatura de precipitação da fase ω_{iso} não muda com o acréscimo de Sn. Por outro lado, é possível sugerir que há razoável atraso na dissolução desta fase; 3- a precipitação da fase α aparenta ser retardada; 4- a β -*transus* é diminuída com a adição de Sn.

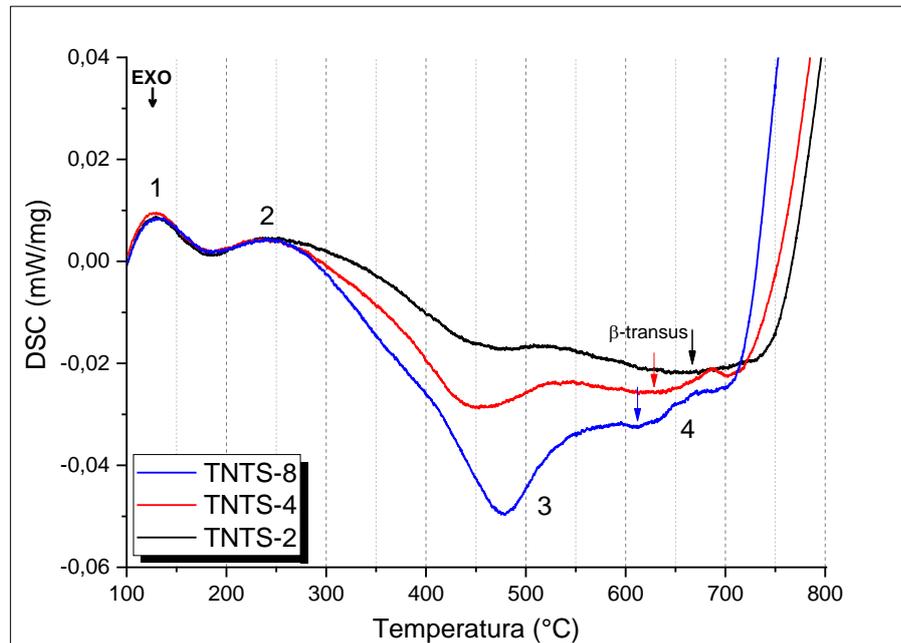


Figura 4.8. Sobreposição das curvas de fluxo de calor de DSC de aquecimento das amostras das ligas TNTS-2, TNTS-4 e TNTS-8 solubilizadas e resfriadas em água.

4.5. Efeito dos parâmetros de tratamento térmico nas microestruturas e propriedades mecânicas.

4.5.1 Tratamentos térmicos de 1 hora nas ligas TNTS-2, TNTS-4 e TNTS-8

Com base nas curvas de fluxo de calor, foram selecionadas três temperaturas para tratamentos térmicos de envelhecimento com duração de 1 hora. A temperatura de 400 °C foi escolhida para potencialmente intensificar a formação da fase ω , com o objetivo de alcançar um aumento substancial na resistência mecânica. Inicialmente, a ênfase foi na intensificação da precipitação da fase α nas temperaturas de 500 e 550°C, com a finalidade de correlacionar as propriedades mecânicas com a microestrutura. Em cada temperatura, foram aplicadas três taxas de aquecimento, com o propósito de obter diferentes tamanhos e/ou morfologias para a fase α .

Ivasishin e coautores (2005) afirmaram que a aplicação de taxas de aquecimento lentas até a temperatura de envelhecimento propiciam a formação da fase ω , onde as mesmas atuam como sítios de nucleação da fase α (IVASISHIN et al., 2005). Por outro lado, os autores afirmam que taxa de aquecimento mais elevada até atingir as temperaturas de envelhecimento evita a formação da fase ω e, portanto, leva à precipitação direta da fase α de forma grosseira (placas).

Em decorrência da grande quantidade de elementos β -estabilizadores, as ligas aqui investigadas alcançaram alto grau de estabilidade da fase β , proporcionando, possivelmente, que as respectivas β -*transus* estejam acima da temperatura de 600 °C.

Amostras solubilizadas foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos. Foram utilizadas três taxas de aquecimento (2, 10 e 30 °C/min) para alcançar três patamares de temperatura de envelhecimento (400, 500 e 550 °C) com duração de 1 h. O resfriamento de todas as amostras das ligas TNTS-2, TNTS-4 e TNTS-8 foi realizado em água (RA).

Os resultados serão apresentados de acordo com as ligas, ou seja, primeiro será apresentado o resultado da liga TNTS-2 seguida das ligas TNTS-4 e TNTS-8, respectivamente. Para uma melhor abordagem os resultados obtidos nos tratamentos térmicos de 1 h estão organizados por taxa de aquecimento e temperaturas de envelhecimentos.

Liga TNTS-2

- Taxa de aquecimento de 2 °C/min

A Figura 4.9 ilustra as micrografias, os difratogramas de raios-X, e os resultados do módulo de elasticidade e dureza das amostras envelhecidas por 1 hora às temperaturas de 400, 500 e 550 °C. Esta representação gráfica é de suma importância para a compreensão das transformações microestruturais que ocorrem na liga TNTS-2 em diferentes condições de envelhecimento com aplicação da taxa de aquecimento de 2 °C/min.

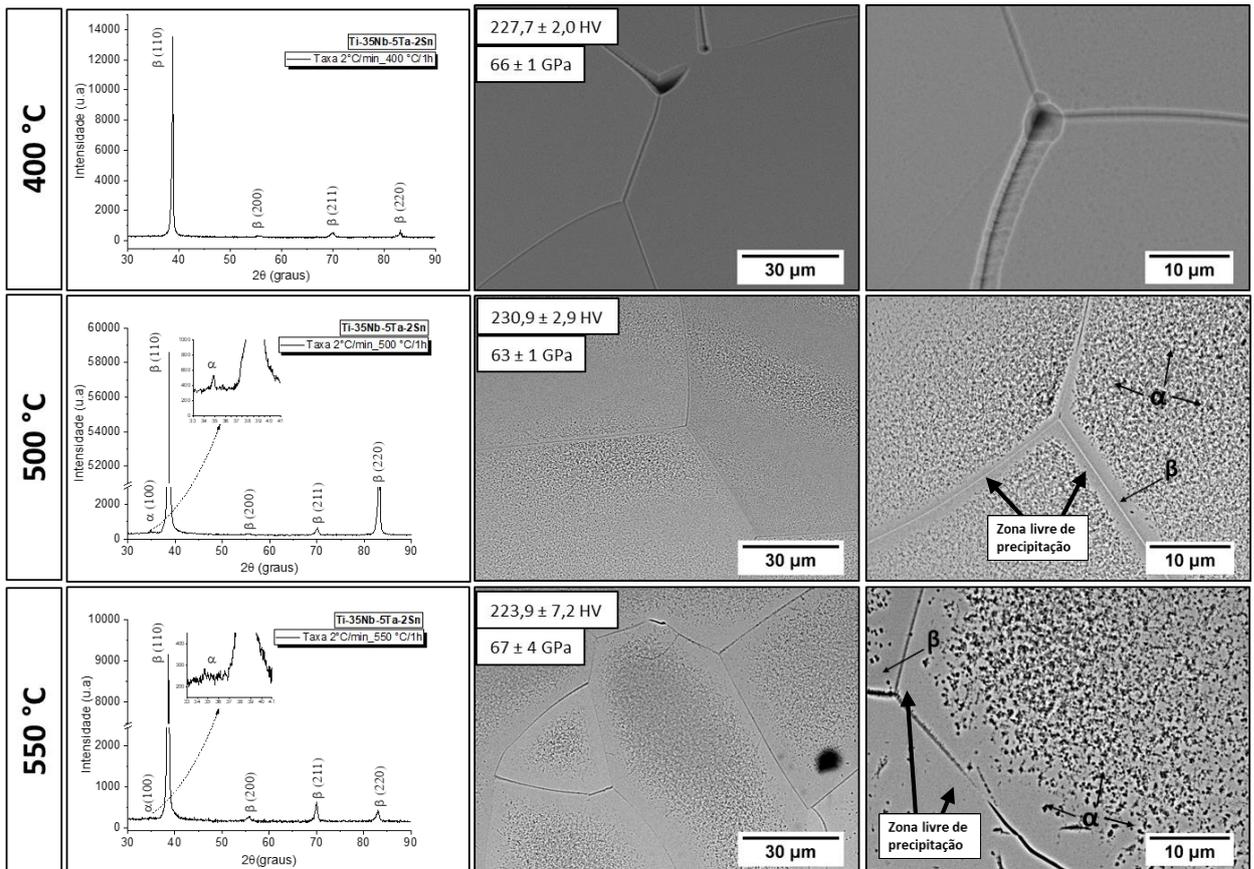


Figura 4.9. Imagens de MEV (elétrons retroespalhados), difratogramas de raios-X, módulo de elasticidade e dureza Vickers das amostras da liga TNTS-2 envelhecidas com taxa de aquecimento de 2 °C/min nas temperaturas de 400, 500 e 550 °C por 1 h, seguidas de resfriamento em água.

Não foi observada a presença da fase α na amostra da liga TNTS-2 envelhecida a 400 °C. Pelas micrografias é possível notar grãos da fase β sem a precipitação da fase α , assim como nos contornos de grãos. Através do difratograma de raios-x foi possível identificar apenas a fase β , ou seja, nenhum pico característico de outras fases foram observados. A dureza da amostra estabeleceu-se em 227 HV, com módulo de elasticidade de 66 GPa.

No envelhecimento a 500 °C foi observada a precipitação de fase α no interior dos grãos. Foi possível visualizar a fase α com aspecto bem refinado, característica de quando se aplica taxas de aquecimento mais lentas, no caso 2 °C/min. Adicionalmente, pelas micrografias foram observadas regiões livre de precipitação ao entorno dos contornos de grão. A comprovação de traços da fase α por DRX fundamenta-se no pico relativo ao plano $\alpha(100)$. A dureza da amostra foi de 230 HV, com módulo de 63 GPa.

Comparativamente, através das micrografias, observou-se que em temperatura mais elevada, no caso 550 °C, a fase α precipitou-se em maior tamanho de maneira mais uniforme no interior dos grãos. Por outro lado, ocorreu alargamento da zona livre de precipitação. As fases α e β foram identificadas pela análise de DRX e novamente o pico da fase α com maior intensidade foi observado através do pico relativo ao plano $\alpha(100)$. A dureza resultante foi de 224 HV com módulo de elasticidade de 67 GPa.

Acredita-se que o crescimento da fase α ocorreu em consequência do maior tempo de exposição da amostra em temperatura intermediária até chegar ao patamar de temperatura desejado. Outro ponto a ser considerado é a possibilidade da dissolução da fase ω , como sugerido no termograma apresentado anteriormente (Figura 4.5). Outro fato que corrobora com o termograma é a precipitação da fase α na temperatura de 550 °C.

Na literatura, estudos mostram que a formação da fase ω é favorecida em temperaturas próximas à 400 °C. Essa temperatura pode variar de acordo com a quantidade e tipos de elementos contidos na liga. Este resultado era esperado pois, uma vez que a curva de fluxo de calor sugere a presença das fases β e ω nessa temperatura. A fase ω não foi identificada pela análise de DRX, talvez por apresentar-se em volume muito reduzido. No entanto, acredita-se que a sua precipitação tenha ocorrido, mas de forma discreta devido a pequena elevação na dureza da amostra, passando de 199 HV na condição solubilizada para 227 HV. O módulo de elasticidade resultante foi de 66 GPa, ou seja, um pequeno aumento foi observado quando comparado à amostra solubilizada (58 GPa), contribuindo novamente para a possibilidade de nucleação dessa fase.

Adicionalmente, foi possível verificar o aumento da zona livre de precipitação entre as amostras envelhecidas a 500 e 550 °C. Sabe-se que este aumento na zona livre de precipitação deve-se à rejeição de soluto para a precipitação da fase α no interior dos grãos. O aumento de tamanho da fase α com a elevação da temperatura de envelhecimento foi constatado. Com o aumento da zona livre de precipitação e a provável dissolução da fase ω , observou-se leve diminuição da dureza. A redução da dureza com o aumento da temperatura de envelhecimento também são encontrados na literatura (Bahl et al., 2017; Ikeda et al., 2005; Li et al., 2015; Málek et al., 2013; Yang & Zhang, 2005).

- Taxa de aquecimento de 10 °C/min

A Figura 4.10 ilustra as micrografias, os difratogramas de raios-X, e os resultados do módulo de elasticidade e dureza das amostras envelhecidas por 1 hora nas temperaturas de 400, 500 e 550 °C. Diferenças microestruturais e de propriedades mecânicas foram observadas com a aplicação da taxa de aquecimento de 10°C/min.

Foi observado através das micrografias que a amostra envelhecida a 400 °C apresentou somente a fase β , assim como pelas análises de DRX, onde foram observados somente picos referentes à fase β . Quando confrontamos estes resultados com as análises de DSC (Figura 4.5) é possível presumir a possibilidade da precipitação da fase ω . Esta afirmação também é tomada como base para o aumento da dureza da amostra envelhecida em relação ao estado solubilizado que foram de 242 HV e 198 HV respectivamente. Assim como a dureza, o módulo de elasticidade da amostra também sofreu alteração chegando a valores de 71 GPa.

A precipitação da fase α ocorreu na amostra envelhecida a 500 °C de forma mais refinada, sendo notável que o pico $\alpha(100)$ apresentou considerável intensidade, permitindo a sua identificação através da análise de DRX. Observou-se a inexistência de áreas livres de precipitação, com a fase α visível por toda a extensão dos grãos, entretanto, não foi observado a precipitação da fase α nos contornos. Na microestrutura da amostra submetida ao envelhecimento a 550 °C, também foi observada a presença da fase α refinada, embora não tenham sido identificados picos característicos desta fase no difratograma de raios-x. As durezas de ambas as amostras foram de 232 HV e 219 HV com módulos de elasticidade de 70 GPa e 73 GPa, respectivamente.

De maneira geral, foi observado comportamento distinto entre as durezas, onde os resultados mostram que na temperatura de 400 °C foi obtida a maior dureza, seguida das amostras envelhecidas a 500 °C e 550 °C. O menor nível de dureza encontrado na amostra envelhecida a 550 °C pode ser atribuído ao surgimento de estreita zona livre de precipitação, assim como a suspeita dissolução da fase ω . No que tange ao módulo de elasticidade, não foram observadas variações expressivas entre as amostras envelhecidas, mantendo seus valores entre 70 GPa e 73 GPa, dentro da faixa de erro.

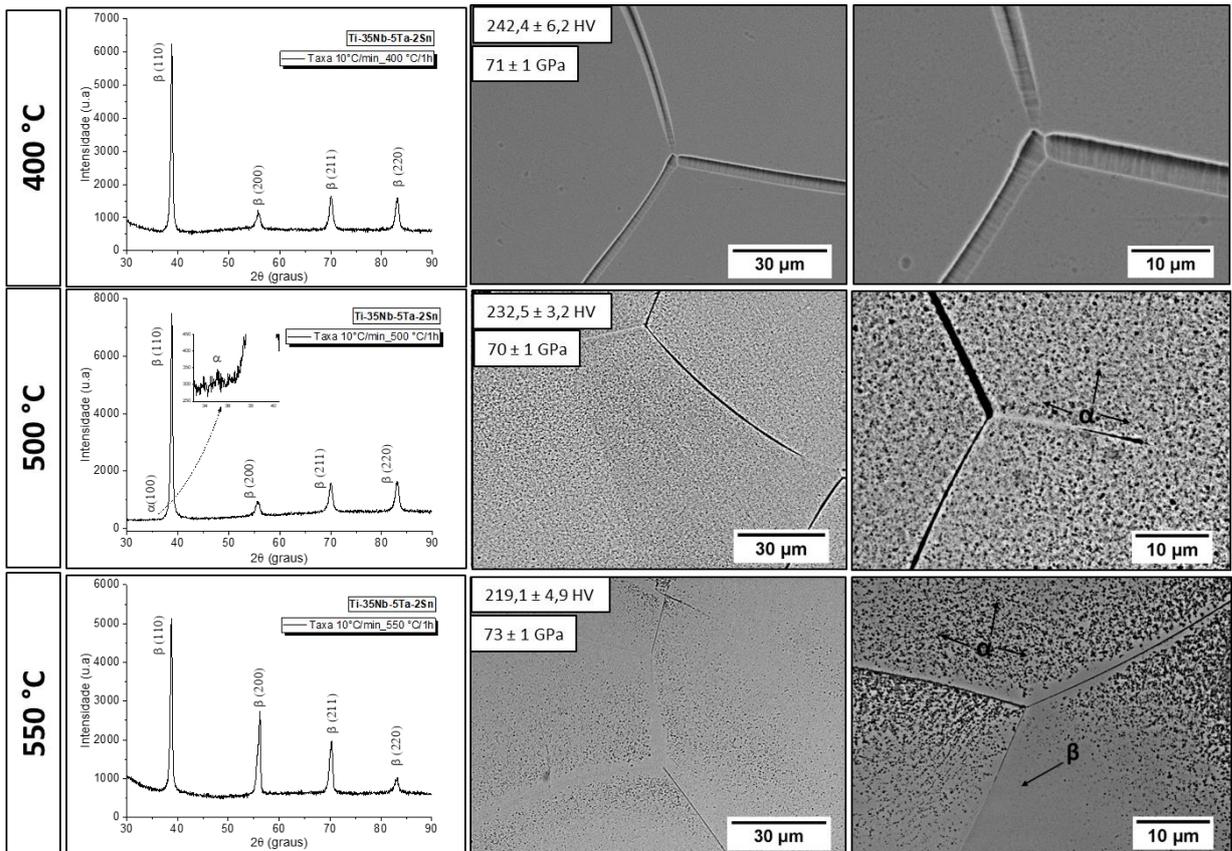


Figura 4.10. Imagens de MEV (elétrons retroespalhados), difratogramas de raios-X, módulo de elasticidade e dureza Vickers das amostras da liga TNTS-2 envelhecidas com taxa de aquecimento de 10 °C/min nas temperaturas de 400, 500 e 550 °C por 1 h, seguidas de resfriamento em água.

- Taxa de aquecimento de 30 °C/min

A Figura 4.11 ilustra as micrografias, os difratogramas de raios-X, e os resultados do módulo de elasticidade e dureza das amostras envelhecidas por 1 hora nas temperaturas de 400, 500 e 550 °C. Todos os envelhecimentos foram idealizados com taxa de aquecimento de 30°C/min buscando a precipitação de novas fases como α e ω , objetivando otimizar as propriedades mecânicas.

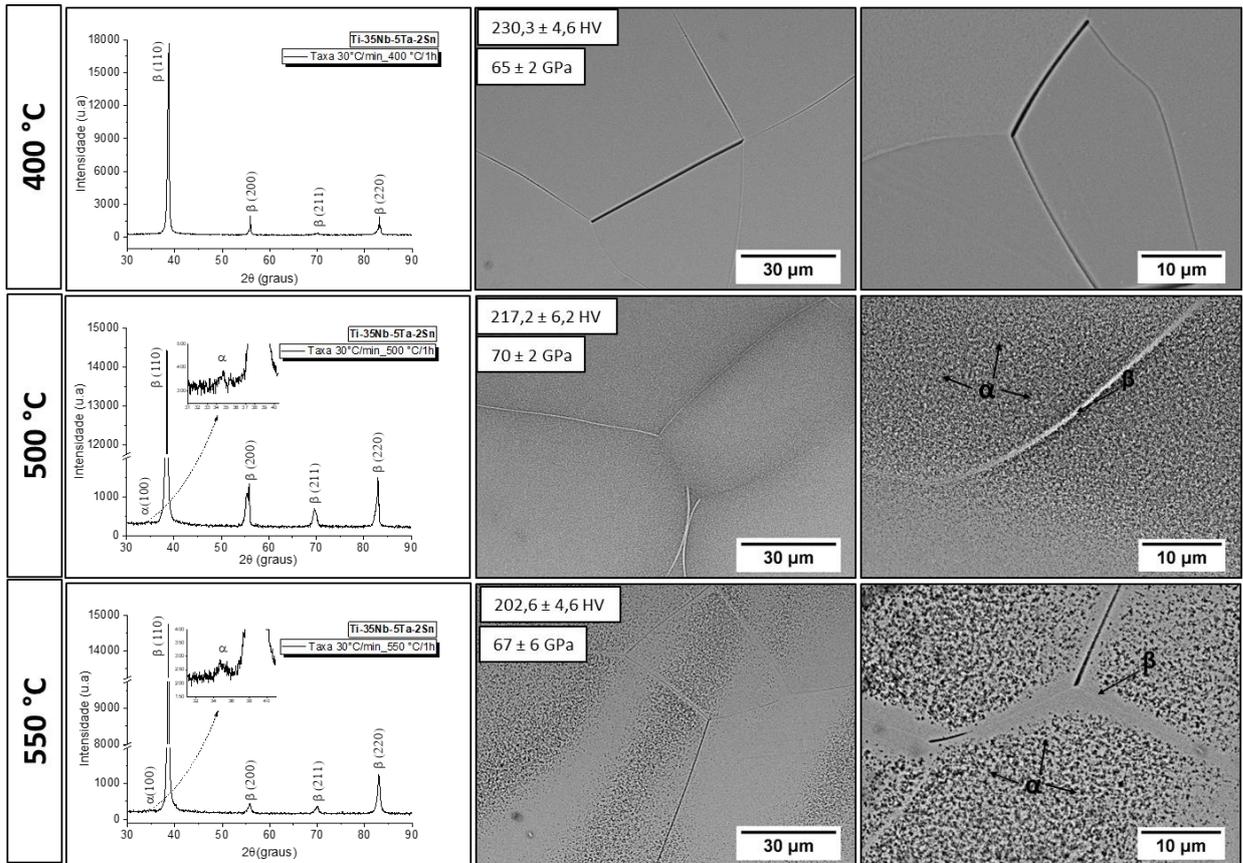


Figura 4.11. Imagens de MEV (elétrons retroespalhados), difratogramas de raios-X, módulo de elasticidade e dureza Vickers das amostras da liga TNTS-2 envelhecidas com taxa de aquecimento de 30 °C/min nas temperaturas de 400, 500 e 550 °C por 1 h, seguidas de resfriamento em água.

Na amostra envelhecida a 400 °C, os grãos da fase β se apresentaram com tamanhos superiores a 30 μm , isentos de precipitações da fase α em seu interior e em seus contornos. A comprovação da microestrutura foi observada nas micrografias realizadas em MEV e através de difratogramas de raios-x, onde somente picos característicos da fase β foram observados. Essa microestrutura era pressuposta pela curva de DSC (Figura 4.5) da liga TNTS-2, a qual condiz com os resultados aqui apresentados. Mesmo não identificada pelos métodos utilizados, talvez pelo seu baixo volume, acredita-se que a fase ω tenha causado o endurecimento na amostra envelhecida a 400 °C elevando a dureza para 230 HV quando comparada à amostra solubilizada. Tratando-se do módulo de elasticidade, não foi observado grande elevação e o seu valor foi efetivado em 65 GPa.

As fases α e β foram identificadas na amostra envelhecida a 500 °C. Nessa condição foi observada zona livre de precipitação muito estreita e a fase α bem refinada. Sua precipitação ocorreu preferencialmente no interior dos grão da fase β . Na análise por difração de raios-x, a presença da fase α foi constatada pela identificação do pico $\alpha(100)$. A dureza e o módulo de elasticidade resultantes foram de 217 HV e 70 GPa respectivamente.

A partir do envelhecimento à temperatura mais elevada (550 °C), observou-se a precipitação da fase α no interior dos grãos de fase β . A fase α precipitou-se de forma refinada com tamanhos inferiores a 1 μm . Por meio da análise do difratograma de raios-X, foi notado apenas um pico característico associado à fase α , embora sua intensidade tenha sido relativamente baixa. A dureza da amostra não apresentou grande elevação em relação à amostra solubilizada, manteve-se em 202 HV, já o módulo de elasticidade resultante foi de 67 GPa.

Quando são comparadas as amostras com aplicação da taxa de 30 °C/min é possível observar que o aumento da temperatura de envelhecimento provocou a precipitação e crescimento da fase α . A 400 °C, não se constatou a presença desta fase, enquanto a 500 °C, notou-se a existência da fase α , a qual apresentou granulação muito refinada. Já na temperatura mais elevada, ocorreu o subsequente crescimento desta fase. As análises de DRX mostraram a presença da fase α pelo pico $\alpha(100)$ com intensidade relativamente baixa, quando comparado com os referentes à fase β . Foi observado que a dureza apresentou comportamento decrescente em relação às temperaturas de envelhecimento, ou seja, em temperatura de envelhecimento mais baixas, a dureza foi mais elevada e em temperatura de envelhecimento maiores, os valores de dureza observados foram relativamente inferiores. A redução da dureza pode estar vinculada à possível dissolução da fase ω em temperaturas superiores a 400 °C, ao crescimento da fase α no interior dos grãos juntamente com o crescimento de zonas livres de precipitação. Os valores dos módulos de elasticidade permaneceram consistentes, apesar da diminuição na dureza observada nas amostras tratadas termicamente a 500 e 550 °C.

A Figura 4.12 ilustra um comparativo entre as microestruturas resultantes dos envelhecimentos após aplicação das taxas de aquecimento de 2, 10 e 30 °C/min. É possível observar que as amostras envelhecidas a 400 °C sob diferentes taxas de aquecimento apresentaram microestrutura isenta da fase α . Este resultado corrobora com possíveis transformações identificadas na curva de DSC (Figura 4.5). Mesmo não sendo identificada por análises de DRX, é razoável dizer que além da fase β , a fase ω está presente nas microestruturas devido à variação de dureza encontrada nas amostras em relação à amostra solubilizada.

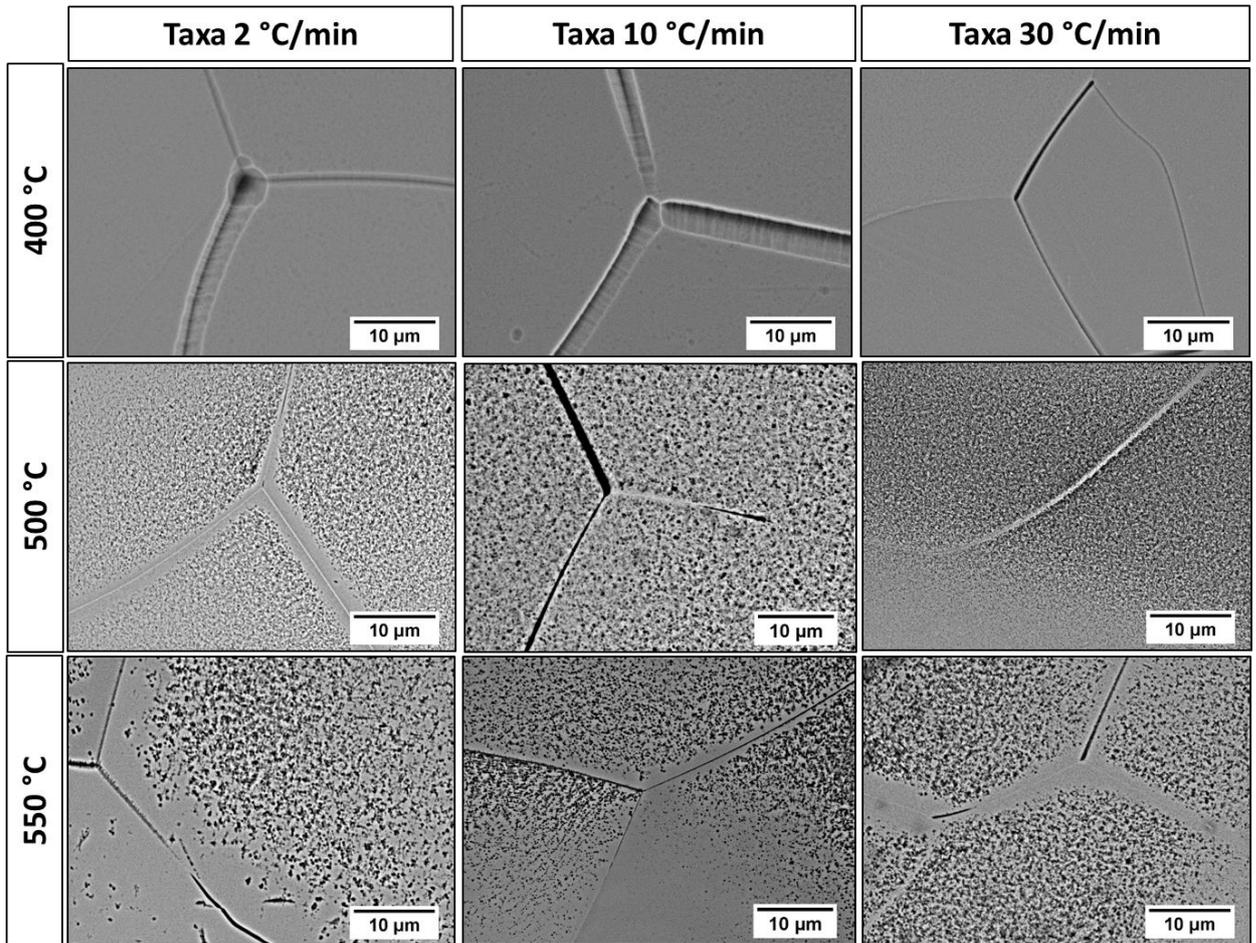


Figura 4.12. Imagens de MEV (elétrons retroespalhados) das amostras da liga TNTS-2 envelhecidas com taxas de aquecimento de 2, 10 e 30 °C/min nas temperaturas de 400, 500 e 550 °C por 1 h, seguidas de resfriamento em água.

Quando são analisados os envelhecimentos realizados a 500 °C, foi observado que a aplicação da menor taxa de aquecimento (2 °C/min) gerou regiões livres de precipitação muito estreitas no entorno dos contornos dos grãos e que as amostra submetidas as maiores taxas de aquecimento (10 e 30 °C/min) causaram a precipitação da fase α em toda a extensão dos grãos. Não foi observada uma diferença substancial no tamanho da fase α precipitada, independentemente da taxa de aquecimento aplicada a este conjunto de amostras.

Ao serem submetidas ao envelhecimento a 550 °C, independentemente da taxa de aquecimento aplicada, observou-se um ligeiro aumento no tamanho das partículas da fase α , bem como o surgimento de áreas livres de precipitação. A aplicação de taxas de aquecimento

de 10 e 30 °C/min não revelou diferenças significativas no tamanho da fase α nas microestruturas. Também não foram detectadas precipitações da fase α em forma de placas.

A elevação na temperatura de envelhecimento para 550 °C resultou no surgimento de zonas livres de precipitação no entorno dos contornos dos grãos, principalmente na amostra submetida a taxa de aquecimento de 2 °C/min. Este fato também foi observado por Qazi e coautores (2005) quando estudaram a liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta com teores de oxigênio variando de 0,06 a 0,68% (Qazi et al., 2005) nas temperaturas de 427 °C e 593 °C. Também foi observado aumento no tamanho da fase α . A presença de zonas livres de precipitação nas amostras envelhecidas a 550 °C é uma possível justificativa na redução da dureza encontrada nesse conjunto de amostras. Independentemente da taxa de aquecimento aplicada houve ligeiro engrossamento na precipitação da fase α e não foi notado diferenças significativas em seu tamanho com a aplicação das taxas de aquecimento de 10 e 30 °C/min.

Maury e coautores (2018) estudaram a liga Ti-17 (Ti-5Al-4Mo-4Cr-2Sn-2Zr-0,2O % em massa) em diversas rotas de tratamentos térmicos. De acordo com o tipo de rota de envelhecimento adotado, foram obtidas diferentes morfologias de precipitação da fase α . Os autores aplicaram taxas de aquecimento de 3, 6 e 60 °C/min em amostras composta unicamente pela fase β e em amostras com proporção das fases α -primária e β de 35% e 65%, respectivamente. Os resultados mostraram que menores taxas de aquecimento promoveram refinamento na precipitação da fase α (Maury et al., 2018).

Embora taxas de aquecimento mais baixas tenham favorecido a formação de partículas mais finas da fase α , um resultado intrigante foi observado na amostra envelhecida a 550 °C, onde o aquecimento a 2 °C/min resultou na precipitação da fase α com uma granulação um pouco menos refinada em comparação às amostras submetidas à maiores taxas de aquecimento. Por outro lado, notou-se que essa mesma amostra apresentou a zona livre de precipitação mais extensa.

A Figura 4.13 mostra o comportamento da dureza para as diferentes taxas de aquecimento aplicadas nas amostras da liga TNTS-2. Devido à elevação da dureza nas amostras envelhecidas na temperatura de 400 °C é possível sugerir que houve precipitação da fase ω , já que nesta temperatura não se identificou a presença de outra fase além da fase β . Independentemente das taxas de aquecimento impostas percebe-se um comportamento muito similar entre as durezas.

É muito comum observar redução da dureza em ligas de Ti quando envelhecidas acima da temperatura ω -*solvus* (~ 430 °C).

Mesmo com a aplicação de um curto período de envelhecimento (1 h), foi claramente visível a tendência no comportamento do perfil de dureza.

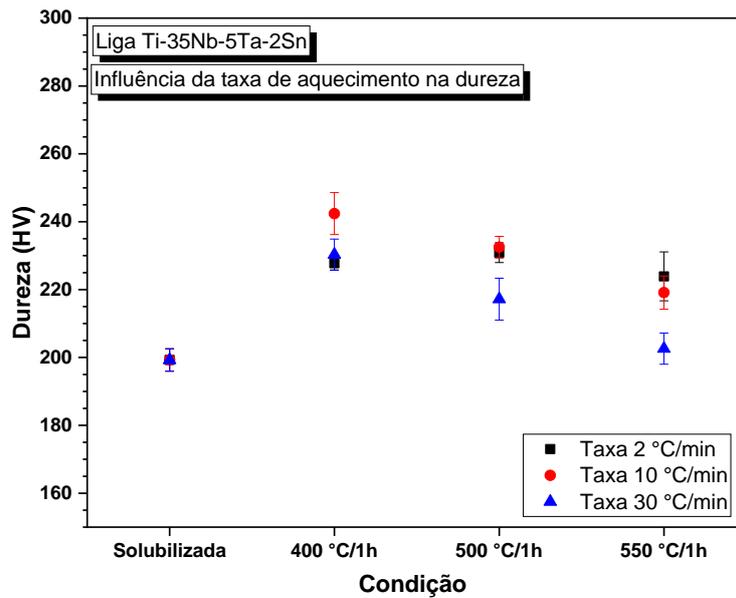


Figura 4.13. Influência da taxa de aquecimento na dureza das amostras da liga TNTS-2 solubilizada e tratadas termicamente a 400, 500 e 550 °C por 1h.

Houve elevação nos módulos de elasticidade nas amostras envelhecidas. Contudo, não foi possível identificar perfis com comportamentos análogos aos padrões observados nas medidas de dureza (Figura 4.14). O incremento nos módulos de elasticidade, em comparação com a amostra solubilizada, deveu-se à precipitação da fase α nas temperaturas de 500 °C e 550 °C, além da potencial precipitação da fase ω na condição de envelhecimento a 400 °C.

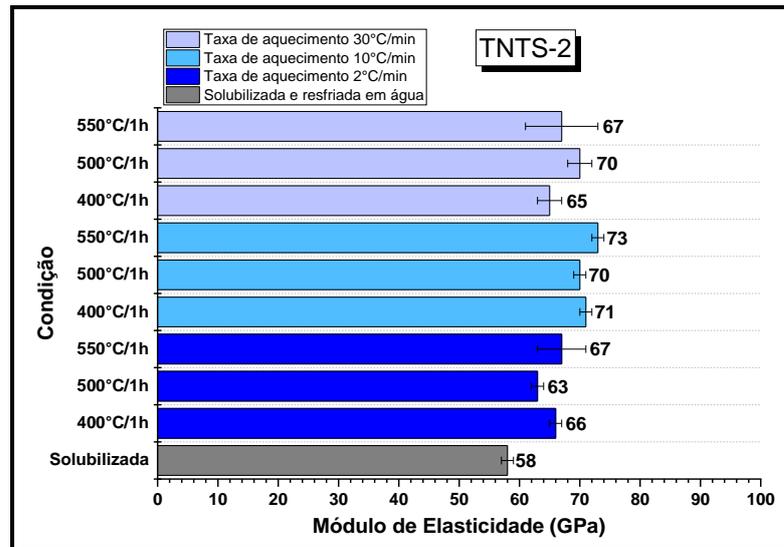


Figura 4.14. Influência da taxa de aquecimento no módulo de elasticidade das amostras da liga TNTS-2 solubilizada e tratadas termicamente a 400, 500 e 550 °C por 1h.

Liga TNTS-4

- Taxa de aquecimento de 2 °C/min

A Figura 4.15 ilustra as micrografias, os difratogramas de raios-x, e os resultados do módulo de elasticidade e dureza das amostras envelhecidas por 1 hora nas temperaturas de 400, 500 e 550 °C. Os processos de envelhecimento foram planejados com uma taxa de aquecimento de 2°C/min, visando promover a precipitação de novas fases, tais como a α e a ω , com o intuito de otimizar as propriedades mecânicas.

Foi possível constatar, por meio das micrografias, que tanto os grãos quanto seus contornos não revelaram evidências de precipitação da fase α durante o envelhecimento a 400 °C. A identificação da fase β foi evidenciada por análise de DRX, onde somente picos característicos dessa fase foram observados. Houve aumento na dureza de aproximadamente 50 HV em relação à amostra solubilizada enquanto o módulo de elasticidade não foi observado diferença significativa, mantendo-se em 73 GPa.

No envelhecimento a 500 °C, foi notada a presença da fase α no interior dos grãos em tamanhos inferiores a 1 μ m. A amostra apresentou regiões livres de precipitação ao entorno dos grãos. A identificação da fase α também foi constatada por meio da análise de DRX,

destacando-se a identificação discreta do pico $\alpha(100)$. A dureza resultante foi de 233 HV e módulo de elasticidade de 71 GPa.

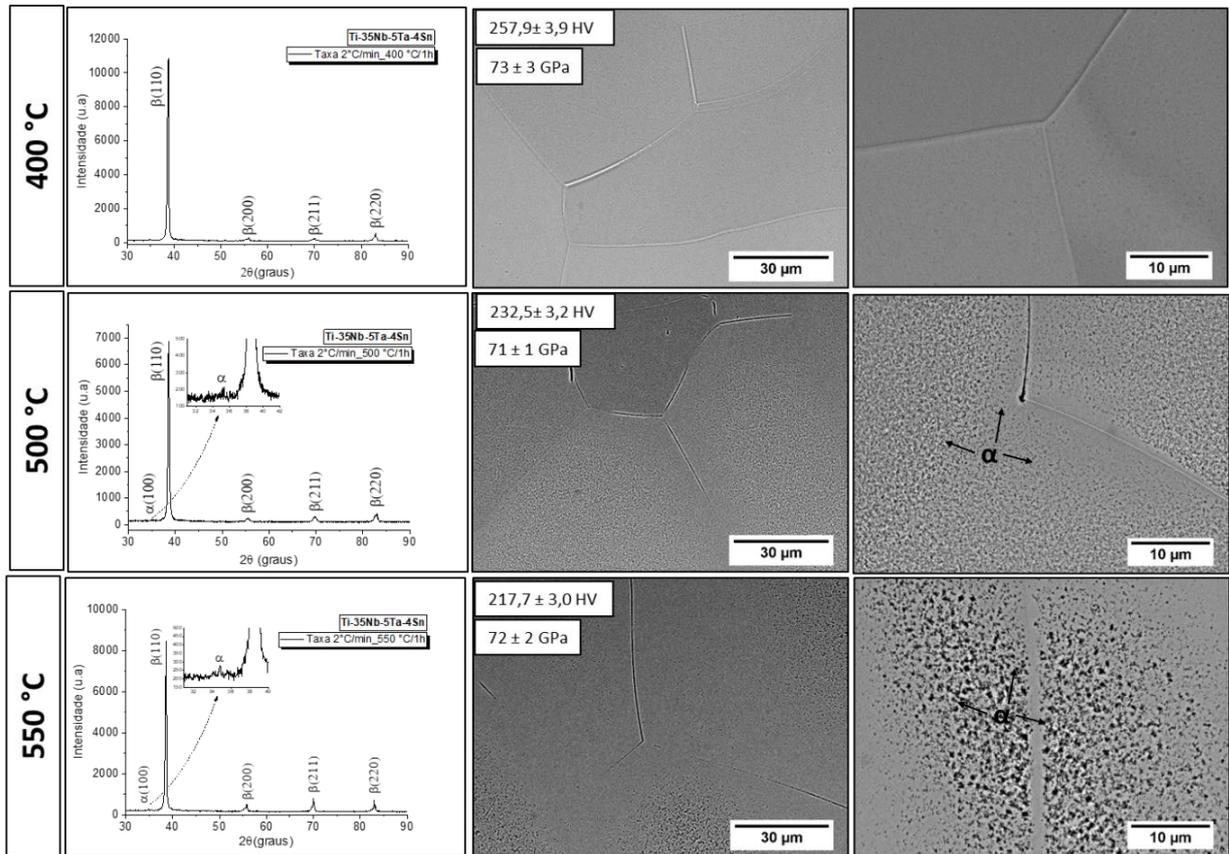


Figura 4.15. Imagens de MEV (elétrons retroespalhados), difratogramas de raios-X, módulo de elasticidade e dureza Vickers das amostras da liga TNTS-4 envelhecidas com taxa de aquecimento de 2 °C/min nas temperaturas de 400, 500 e 550 °C por 1 h, seguidas de resfriamento em água.

Quando se observam as micrografias da amostra na condição envelhecida a 550 °C é possível identificar a fase α no interior dos grãos de forma um pouco mais grosseira com zonas livres de precipitação extensas. A identificação da fase α foi comprovada pelo difratograma de raios-x. A dureza manteve-se superior à da amostra solubilizada, adquirindo o valor de 218 HV com módulo de elasticidade de 72 GPa.

Devido ao aumento da dureza provocado pelo envelhecimento realizado a 400 °C, é possível sugerir a presença da fase ω , já que a única fase encontrada pelas técnicas utilizadas

foi a fase β . Este fato corrobora com as análises feitas por DSC da liga TNTS-4 (Figura 4.6). É frequente que a fase ω não seja detectada por DRX quando está presente em baixas concentrações e/ou tamanho muito pequeno.

Quando são comparadas as amostras envelhecidas em temperaturas superiores, 500 e 550°C, se observa o aumento do tamanho da fase α com a elevação da temperatura de envelhecimento, assim como o alargamento das zonas livres de precipitação. Por outro lado, com o surgimento e engrossamento da fase α , ocorreu a redução da dureza com o aumento do patamar de temperatura de envelhecimento. Tal fato reforça a hipótese da dissolução da fase ω ao ultrapassar a temperatura de 430 °C, que é considerada a ω -*solvus* para várias ligas de Ti do sistema Ti-Nb. É importante frisar que os resultados corroboram com as possíveis fases encontradas em análises de DSC da liga (Figura 4.6).

Em contrapartida, os módulos de elasticidade das amostras mostraram pouca variação, mantendo-se próximos aos valores da amostra em sua condição solubilizada. Este resultado é bastante interessante, pois, houve aumento na dureza com pequena elevação no módulo de elasticidade. É importante notar que, nas ligas de Ti, o aumento na resistência mecânica geralmente está associado a um aumento no módulo de elasticidade.

- Taxa de aquecimento de 10 °C/min

A Figura 4.16 ilustra as micrografias, os difratogramas de raios-X, e os resultados do módulo de elasticidade e dureza das amostras envelhecidas por 1 hora nas temperaturas de 400, 500 e 550 °C. A aplicação da taxa de 10 °C/min resultou em mudanças microestruturais e como consequência, em variações nas propriedades mecânicas da liga TNTS-4.

Na microestrutura da amostra envelhecida a 400 °C não foi identificada a presença da fase α . Grãos com tamanhos superiores à 30 μm puderam ser observados pelas micrografias. A comprovação da presença única da fase β na amostra foi revelada pelo difratograma de raios-X, onde somente picos referentes à fase β foram difratados. A dureza resultante da amostra foi de 258 HV com módulo de elasticidade de 78 GPa.

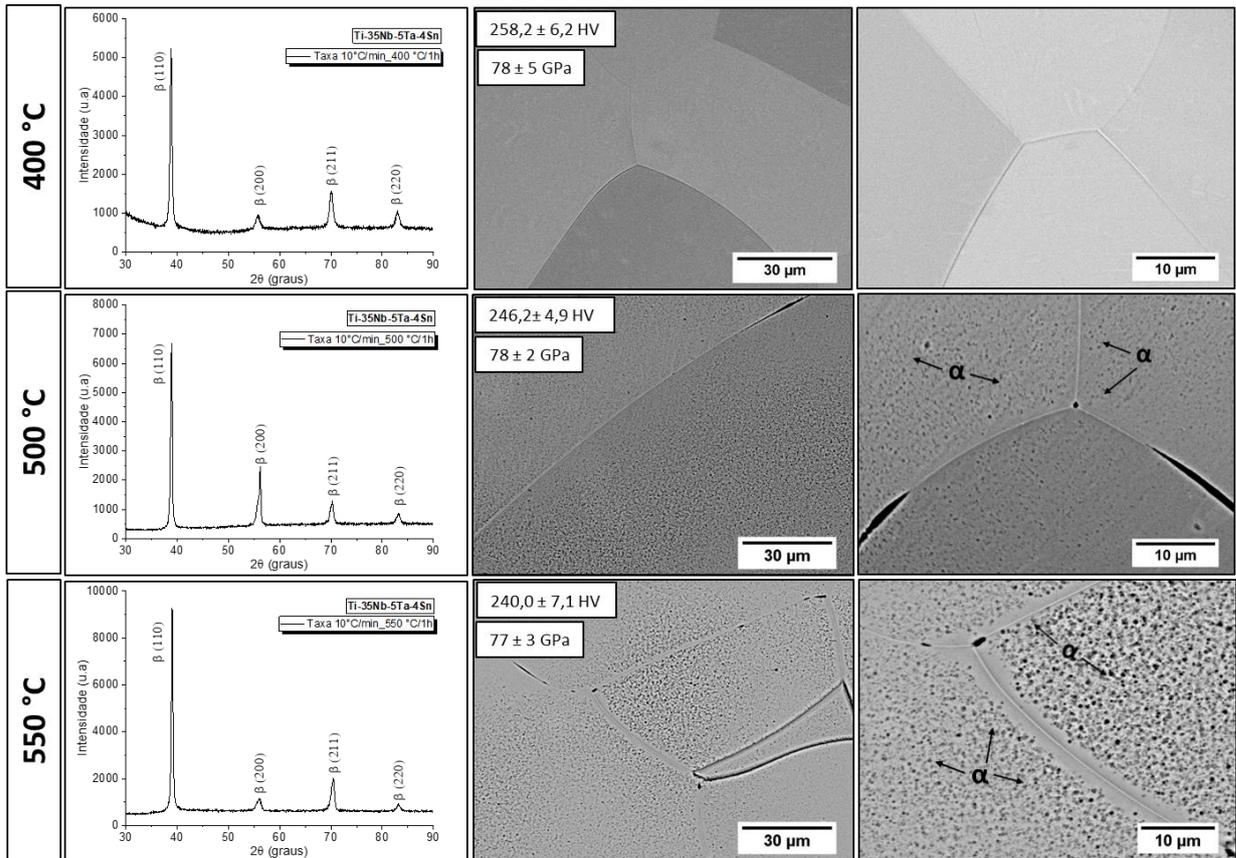


Figura 4.16. Imagens de MEV (elétrons retroespalhados), difratogramas de raios-X, módulo de elasticidade e dureza Vickers das amostras da liga TNTS-4 envelhecidas com taxa de aquecimento de 10 °C/min nas temperaturas de 400, 500 e 550 °C por 1 h, seguidas de resfriamento em água.

Nos envelhecimentos realizados em 500 e 550 °C foi possível notar que a precipitação da fase α ocorreu em partículas inferiores a 1 μm no interior dos grãos. Foi observado ligeiro incremento entre as partículas da fase α , assim como estreita zona livre de precipitação entre os envelhecimentos de 500 e 550 °C. A observação direta dessa fase foi feita por microscopia eletrônica de varredura e, curiosamente, não se constatou a presença dela por meio da análise de DRX, onde foram identificados somente picos da fase β em ambos os difratogramas. As durezas das amostras obtidas após tratamentos de envelhecimentos a 500 e 550 °C foram de 246 HV e 240 HV, enquanto os módulos de elasticidade alcançaram os valores de 78 GPa e 77 GPa, respectivamente.

Os resultados evidenciam que a precipitação da fase α no envelhecimento à 400 °C por 1h não é favorecida. Talvez, tratamentos de envelhecimentos mais prolongados resultem na combinação da fase β e outras fases como a α e ω .

O aumento discreto da fase α que ocorreu entre amostras envelhecidas a 500 e 550 °C resultou em pequena redução na dureza de 6 HV. É condizente dizer que a pequena diferença entre os valores de dureza possa estar relacionada à semelhança entre as microestruturas resultantes destes envelhecimentos. Além disso, os módulos de elasticidade permaneceram praticamente iguais, no entanto, foram superiores ao encontrado na amostra solubilizada.

As microestruturas resultantes após os tratamentos térmicos de envelhecimento nas diferentes temperaturas corroboram com as fases sugeridas através da curva de DSC representada anteriormente pela Figura 4.6.

- Taxa de aquecimento de 30 °C/min

A Figura 4.17 ilustra as micrografias, os difratogramas de raios-X, e os resultados do módulo de elasticidade e dureza das amostras envelhecidas por 1 hora nas temperaturas de 400, 500 e 550 °C. A utilização de taxas de aquecimento mais elevadas, como 30 °C/min, ocasionou a precipitação da fase α em temperaturas de envelhecimento superiores a 400 °C.

Apenas grãos da fase β com tamanhos superiores a 30 μm foram observados na amostra envelhecida a 400 °C. Os contornos de grãos estão bem visíveis e sem indícios de precipitação de outra fase. O difratograma de raios-x evidenciou somente picos referentes a fase β . A dureza da amostra resultou em 243 HV com módulo de elasticidade de 71 GPa.

A amostra envelhecida a 500 °C exibiu as fases β e α . Observou-se a precipitação da fase α de forma refinada e uniforme na extensão dos grãos, sem apresentar regiões livres de precipitação notáveis. As fases β e α foram identificadas com clareza pela análise de DRX, onde a fase α exibiu uma reflexão sutil do pico $\alpha(100)$. A amostra exibiu uma dureza de 245 HV e módulo de elasticidade de 72 GPa.

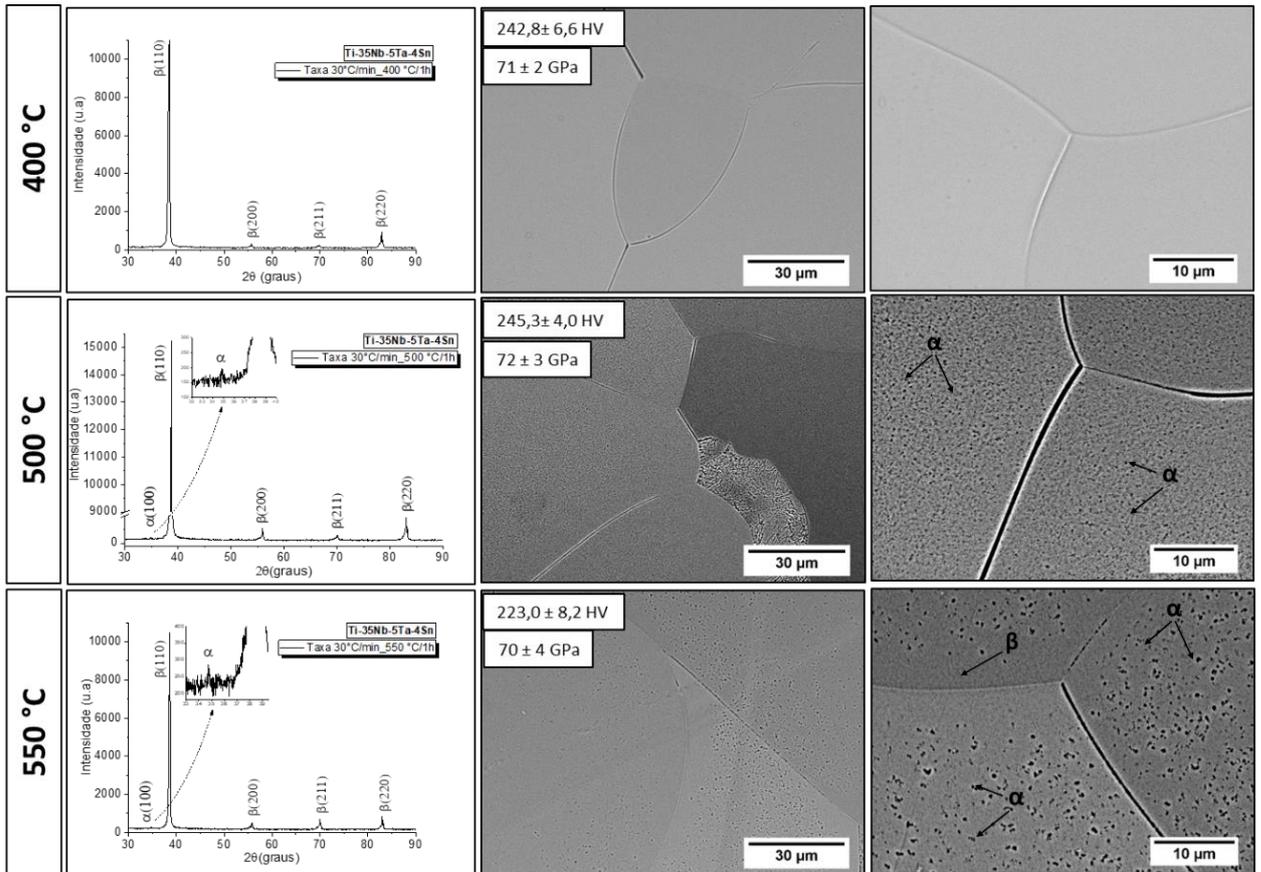


Figura 4.17. Imagens de MEV (elétrons retroespalhados), difratogramas de raios-X, módulo de elasticidade e dureza Vickers das amostras da liga TNTS-4 envelhecidas com taxa de aquecimento de 30 °C/min nas temperaturas de 400, 500 e 550 °C por 1 h, seguidas de resfriamento em água.

Com o aumento da temperatura de envelhecimento para 550 °C observou-se a precipitação da fase α no interior dos grãos da fase β em maior tamanho e mais espaçadas entre si. Outro ponto observado foi a presença de zonas livres de precipitação ao entorno dos contornos de grãos. O tamanho da fase α atingiu cerca de 1 μm , apresentando formas em "V" ou arredondadas. A detecção dessa fase por DRX foi observada através do pico $\alpha(100)$, diferente dos picos associados à fase β , que em geral mostraram uma maior intensidade. O valor da dureza obtido para a amostra foi de 223 HV com módulo de elasticidade de 70 GPa.

Neste conjunto de amostras, a precipitação da fase α foi revelada com tratamentos térmicos de 500 e 550 °C. Essa fase apresentou-se com formas e tamanhos distintos. Na amostra envelhecida a 500 °C notou-se a fase α mais intensa e refinada por toda a extensão dos grãos, o

que pode justificar a não redução da dureza como era esperado. Por outro lado, na amostra envelhecida a 550 °C, a dureza sofreu uma redução devido à precipitação da fase α em tamanhos maiores e mais espaçados, juntamente com o surgimento de áreas livres de precipitação. Os módulos de elasticidade deste conjunto de amostras demonstraram um leve aumento em comparação com a amostra solubilizada.

A Figura 4.18 ilustra as micrografias das amostras da liga TNTS-4 submetidas a diferentes taxas de aquecimento e temperaturas de envelhecimento.

Em uma análise geral das amostras da liga TNTS-4, observou-se que envelhecimentos a 400 °C, utilizando as diferentes taxas de aquecimento, não resultou na precipitação da fase α . A hipótese da coexistência das fases β e ω é respaldada pela elevação da dureza quando comparada à amostra solubilizada, a qual igualmente apresenta microestrutura β . A elevação dos módulos de elasticidade das amostras envelhecidas na temperatura de 400 °C fortalecem a hipótese do surgimento da fase ω .

Os processos de envelhecimento a 500 °C resultaram na precipitação da fase α em toda a extensão dos grãos, acompanhada por uma estreita zona livre de precipitação. Com a aplicação da taxa de aquecimento de 2°C/min a fase α precipitou-se de forma mais intensa e de tamanho menor quando comparada as outras amostras. Quando são comparadas as amostras aquecidas a 10 °C/min com as de 30 °C/min observa-se a fase α precipitada com mesmo tamanho, porém com intensidades diferentes. Pela análise de DSC a precipitação da fase α era esperada nestas condições.

Observa-se um aumento na dimensão da fase α entre as amostras envelhecidas a 500 e 550°C, independentemente da taxa de aquecimento utilizada.

Os envelhecimentos a 550 °C provocaram engrossamento na fase α para todas as taxas de aquecimento empregada. Destaca-se a utilização da taxa de aquecimento de 30 °C/min, onde a fase α se encontrou em maior tamanho e dispersa no interior dos grãos. Segundo Ivasishin (2005), taxas de aquecimento elevadas podem provocar a precipitação da fase α de maneira mais grosseira por não haver tempo para o desenvolvimento e crescimento da fase ω (Ivasishin et al., 2005).

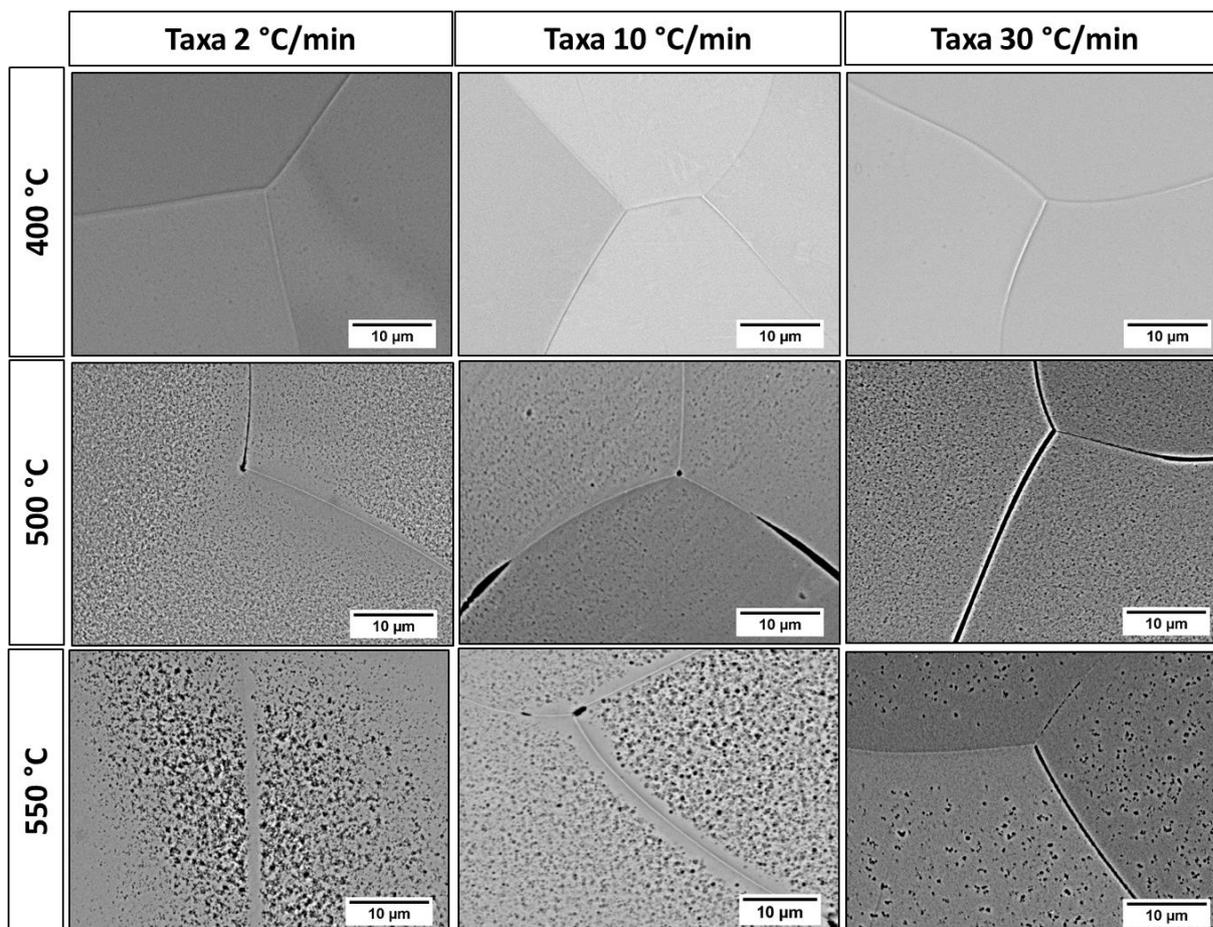


Figura 4.18. Imagens de MEV (elétrons retroespalhados) das amostras da liga TNTS-4 envelhecidas com taxas de aquecimento de 2, 10 e 30 °C/min nas temperaturas de 400, 500 e 550 °C por 1 h, seguidas de resfriamento em água.

A Figura 4.19 mostra o comportamento do perfil de dureza das amostras da liga TNTS-4 submetidas à solubilização e envelhecimentos a 400, 500 e 550 °C com a aplicação de diferentes taxas de aquecimento. É possível visualizar semelhança no comportamento das durezas independentemente da taxa de aquecimento aplicada. Conforme apontado por Kent e coautores, quando estudaram a liga Ti-6Cr-5Mo-5V-4Al, verificou-se que o nível de endurecimento diminuiu à medida que as temperaturas de envelhecimento aumentaram, resultando na formação de morfologias de precipitados mais grosseiras (Kent et al., 2012). Os resultados apresentados corroboram com o trabalho dos autores.

Por outro lado, não foi evidenciada nenhuma relação significativa entre a dureza e a variação da taxa de aquecimento. De acordo com o estudo conduzido por Kent e coautores, a

aplicação de maiores taxas de aquecimento geralmente resulta em menores valores de dureza. Entretanto, essa relação específica foi observada somente após 2,5 horas de envelhecimento a 560 °C na liga Ti-6Cr-5Mo-5V-4Al.

A liga possui elevado grau de estabilidade da fase β , dificultando a precipitação e o crescimento acentuado da fase α no interior e nos contornos dos grãos. A maior diferença entre as durezas foram observadas entre as amostras solubilizadas e envelhecidas a 400 °C para todas as taxas de aquecimento (aproximadamente 40 HV com aplicação da taxa de 2 °C/min). Esperava-se que a utilização da taxa de 2 °C/min proporcionasse a precipitação da fase α mais refinada devido à precipitação da fase ω impulsionada pela baixa taxa de aquecimento, as quais atuariam como sítios nucleadores da fase α . No entanto, acredita-se que envelhecimentos mais prolongados permitam melhor comportamento entre dureza e módulo de elasticidade.

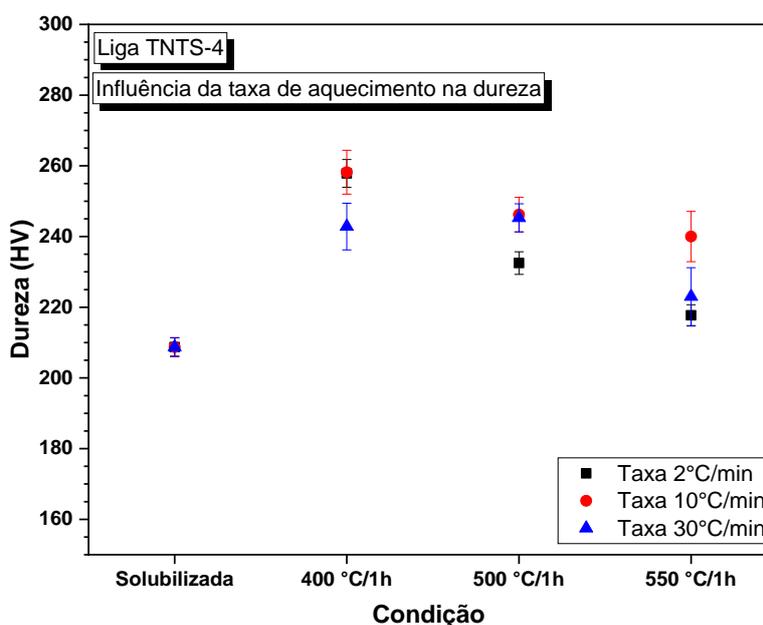


Figura 4.19. Influência da taxa de aquecimento na dureza das amostras da liga TNTS-4 (Ti-35Nb-5Ta-4Sn) solubilizada e tratadas termicamente a 400, 500 e 550 °C por 1h.

Os módulos de elasticidade para as diferentes condições impostas nas amostras da liga TNTS-4 são mostrados na Figura 4.20.

A aplicação das diferentes taxas de aquecimento não resultou em diferenças substanciais entre os módulos de elasticidade, quando se consideram os desvios.

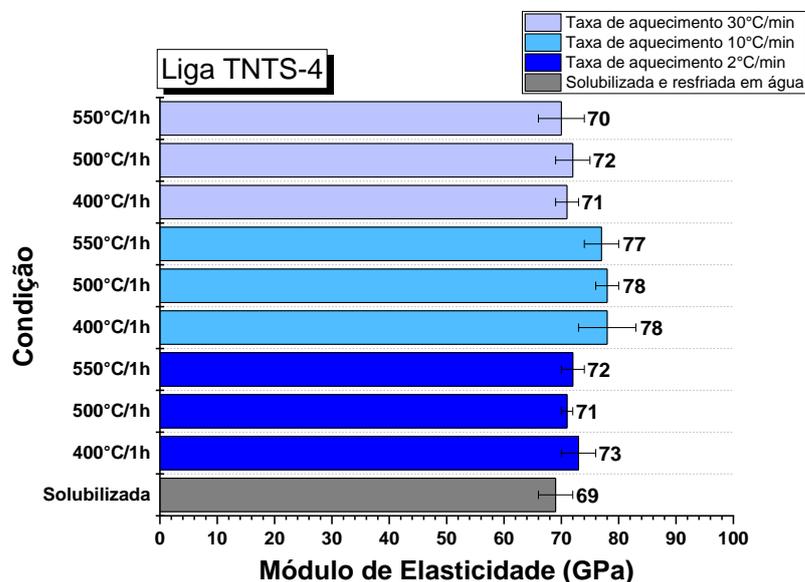


Figura 4.20. Influência da taxa de aquecimento no módulo de elasticidade das amostras da liga TNTS-4 solubilizada e tratadas termicamente a 400, 500 e 550 °C por 1h.

Liga TNTS-8

- Taxa de aquecimento de 2 °C/min

A Figura 4.21 ilustra as micrografias, os difratogramas de raios-X, e os resultados do módulo de elasticidade e dureza das amostras envelhecidas por 1 hora às temperaturas de 400, 500 e 550 °C. As amostras da liga TNTS-8 sofreram alterações microestruturais em patamares de temperaturas mais elevadas.

Somente grãos da fase β puderam ser vistos no envelhecimento a 400 °C. Os contornos de grãos apresentaram efeito de contraste, denotando relevos em formas de “degraus”. A análise de DRX mostrou com clareza somente picos referentes à fase β . A dureza desta amostra foi a que apresentou maior valor (276 HV), com módulo de elasticidade de 82 GPa.

Nas amostras envelhecidas a 500 e 550 °C foram observadas as fases α e β . Em particular, no envelhecimento a 500 °C, a fase α precipitou-se em grãos aleatórios mantendo-se outros grãos isentos da precipitação. Por outro lado, no envelhecimento realizado a 550 °C, a precipitação da fase α apresentou-se dispersa e de forma heterogênea entre os grãos. Pelos

difratogramas de raios-X foi possível identificar as fases α e β em ambas as amostras. As durezas resultantes das amostras envelhecidas a 500 e 550 °C foram de 272 HV e 252 HV, com módulos de elasticidade de 83 GPa e 79 GPa, respectivamente.

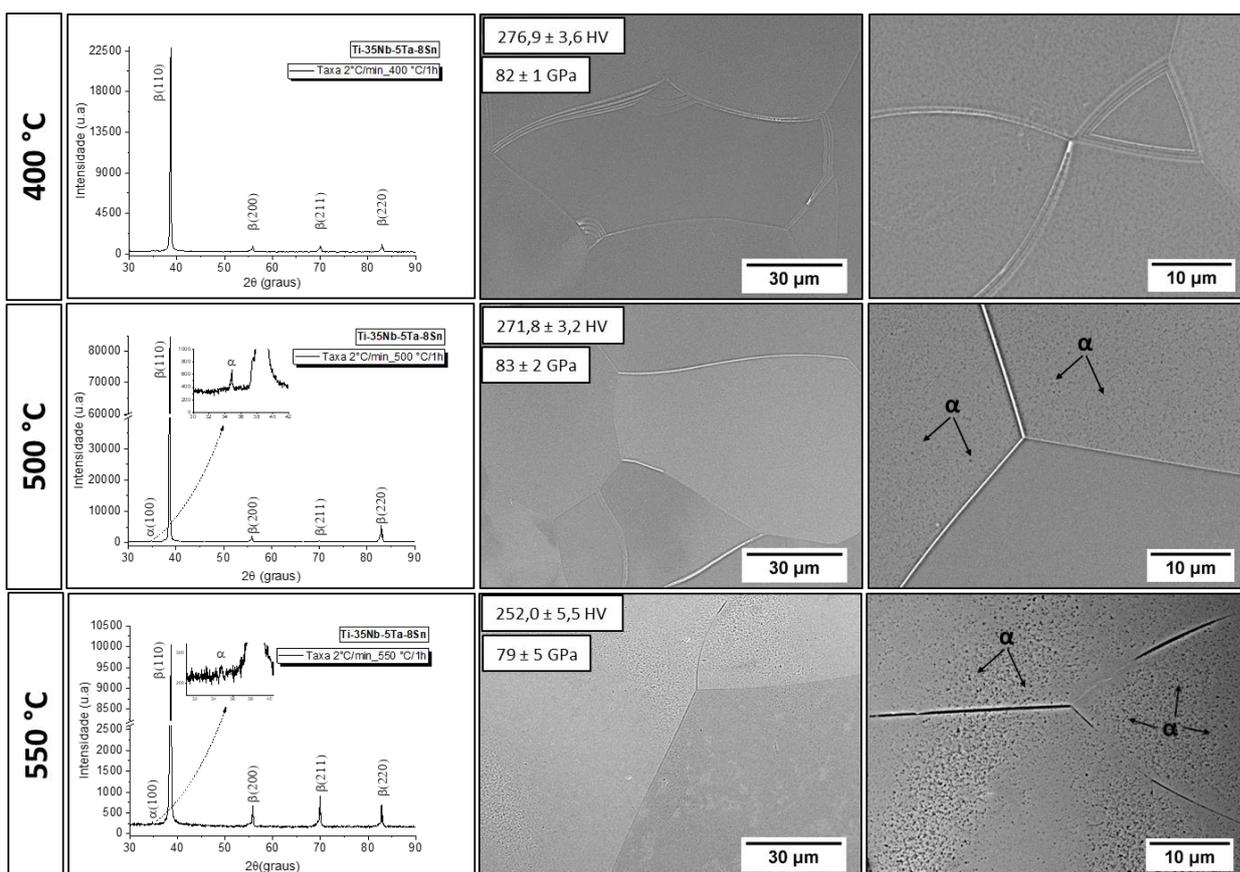


Figura 4.21. Imagens de MEV (elétrons retroespalhados), difratogramas de raios-X, módulo de elasticidade e dureza Vickers das amostras da liga TNTS-8 envelhecidas com taxa de aquecimento de 2 °C/min nas temperaturas de 400, 500 e 550 °C por 1 h, seguidas de resfriamento em água.

Comparativamente, na amostra envelhecida a 400 °C, foi observada exclusivamente a presença da fase β em sua microestrutura, acompanhada de um aumento notável na dureza, aproximadamente 27 HV superior à amostra solubilizada. Tal aumento pode estar associado à precipitação da fase ω . A redução de dureza foi observada nos envelhecimentos a 500 e 550 °C, contudo, não foi identificada a presença de regiões livres de precipitação. Apesar da precipitação heterogênea, foi possível visualizar a fase α em maior tamanho na amostra

envelhecida a 550 °C. Entretanto, é possível afirmar que a redução da dureza ocorreu pelo engrossamento das partículas da fase α , assim como possível dissolução da suposta fase ω . Esses resultados corroboram com as possíveis transformações apresentadas no termograma na Figura 4.7. Não se observou variação do módulo de elasticidade entre as amostras envelhecidas. Vale destacar que a precipitação da fase α na liga foi pouco acentuada e sem uniformidade entre os grãos. Talvez a elevada concentração Sn esteja dando maior estabilidade à fase β .

- Taxa de aquecimento de 10 °C/min

A Figura 4.22 ilustra as micrografias, os difratogramas de raios-X, e os resultados do módulo de elasticidade e dureza das amostras envelhecidas por 1 hora às temperaturas de 400, 500 e 550 °C. A amostra sofreu alterações em sua microestrutura com a aplicação de envelhecimentos nas temperaturas de 500 e 550 °C.

Através das micrografias foi possível observar que as microestruturas resultantes das amostras após os envelhecimentos a 400 e 500 °C foram completamente composta pela fase β . Em ambas as amostras foi possível perceber grãos com tamanhos superiores a 30 μm sem qualquer precipitação de outras fases. Os contornos de grãos apresentaram, assim como em outras condições, um maior contraste, denotando aspecto de baixo relevo em relação ao interior dos grãos, possivelmente decorrente do ataque químico. As análises de DRX mostraram somente os picos característicos da fase β . As durezas obtidas foram de 264 e 258, com módulos de elasticidade de 83 GPa e 85 GPa.

A precipitação da fase α ocorreu na amostra envelhecida a 550 °C. A presença desta fase foi observada claramente pelas micrografias, apresentando tamanhos inferiores a 1 μm . Sua precipitação ocorreu de forma homogênea no interior dos grãos com zonas livres de precipitação ao entorno dos grãos. Pelo difratograma de raios-X foi possível visualizar os picos referentes à fase β e um discreto pico referente à fase α , identificado pela difração do plano $\alpha(100)$.

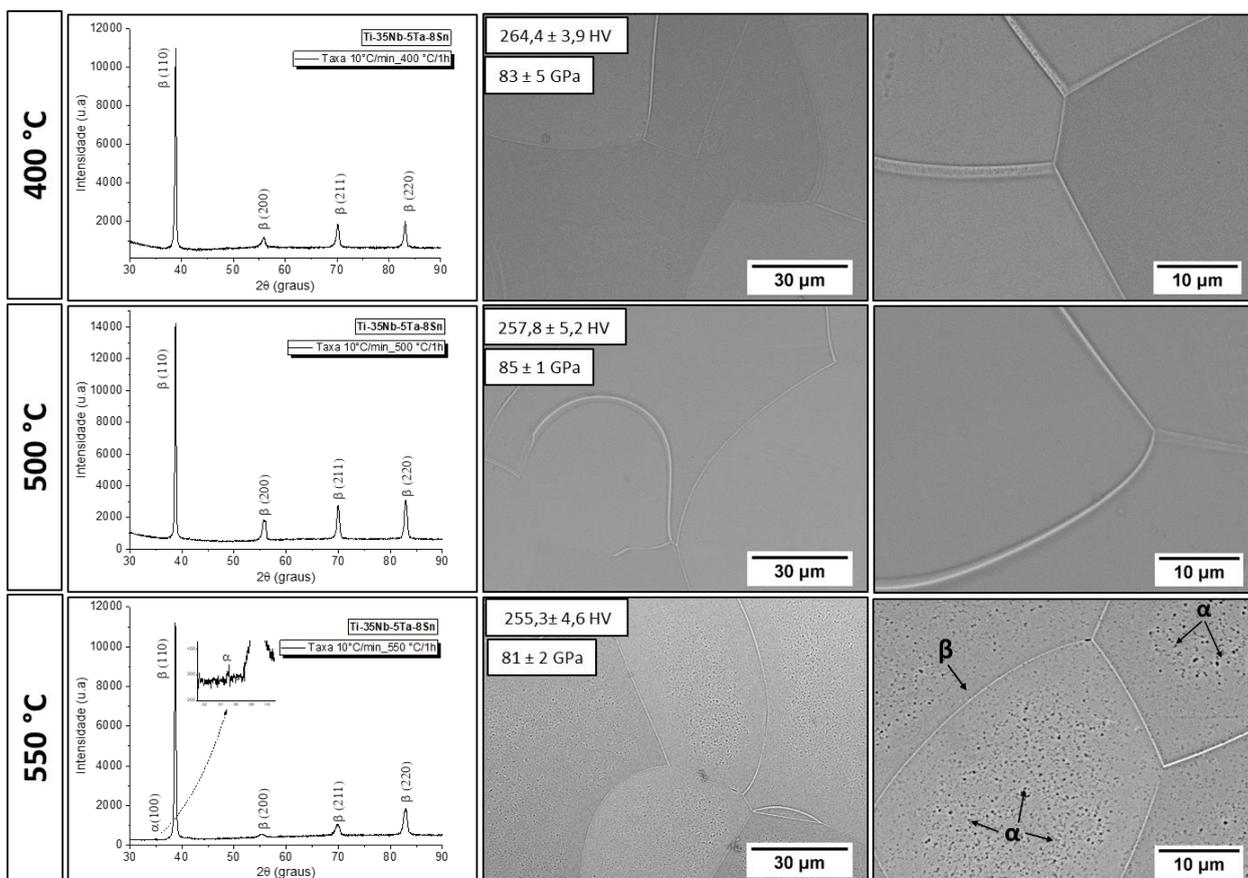


Figura 4.22. Imagens de MEV (elétrons retroespalhados), difratogramas de raios-X, módulo de elasticidade e dureza Vickers das amostras da liga TNTS-8 envelhecidas com taxa de aquecimento de 10 °C/min nas temperaturas de 400, 500 e 550 °C por 1 h, seguidas de resfriamento em água.

A presença exclusiva da fase β foi observada nas amostras envelhecidas a 400 e 500 °C, porém pequeno aumento nas durezas em relação à amostra solubilizada foi observado. É possível supor que a fase ω tenha sido formada, em quantidades muito reduzidas, e que foi a responsável pela elevação das durezas. Por outro lado, no envelhecimento a 550 °C, sugere-se que a precipitação da fase α de forma espaçada, com regiões livre de precipitação e a possível dissolução da fase ω foram os responsáveis pela diminuição da dureza. Acredita-se que devido à alta estabilidade que a liga possui, os módulos de elasticidade para este conjunto de amostras não resultaram em aumentos elevados, permanecendo entre 81 e 85 GPa.

- Taxa de aquecimento de 30 °C/min

A Figura 4.23 ilustra as micrografias, os difratogramas de raios-X, e os resultados do módulo de elasticidade e dureza das amostras envelhecidas por 1 hora nas temperaturas de 400, 500 e 550 °C. Somente em uma das temperaturas de envelhecimento ocorreu a precipitação da fase α .

A presença única da fase β pôde ser observada nos envelhecimentos realizados a 400 °C e 500 °C. Através das micrografias foram observados grãos com tamanhos superiores a 30 μm em ambas as amostras. Nos difratogramas de raios-X só foram identificados picos referentes à fase β . As durezas e os módulos de elasticidade entre as duas amostras permaneceram muito próximos, atingindo os valores de 263 HV e 261 HV com módulos de elasticidade de 82 GPa e 80 GPa, respectivamente.

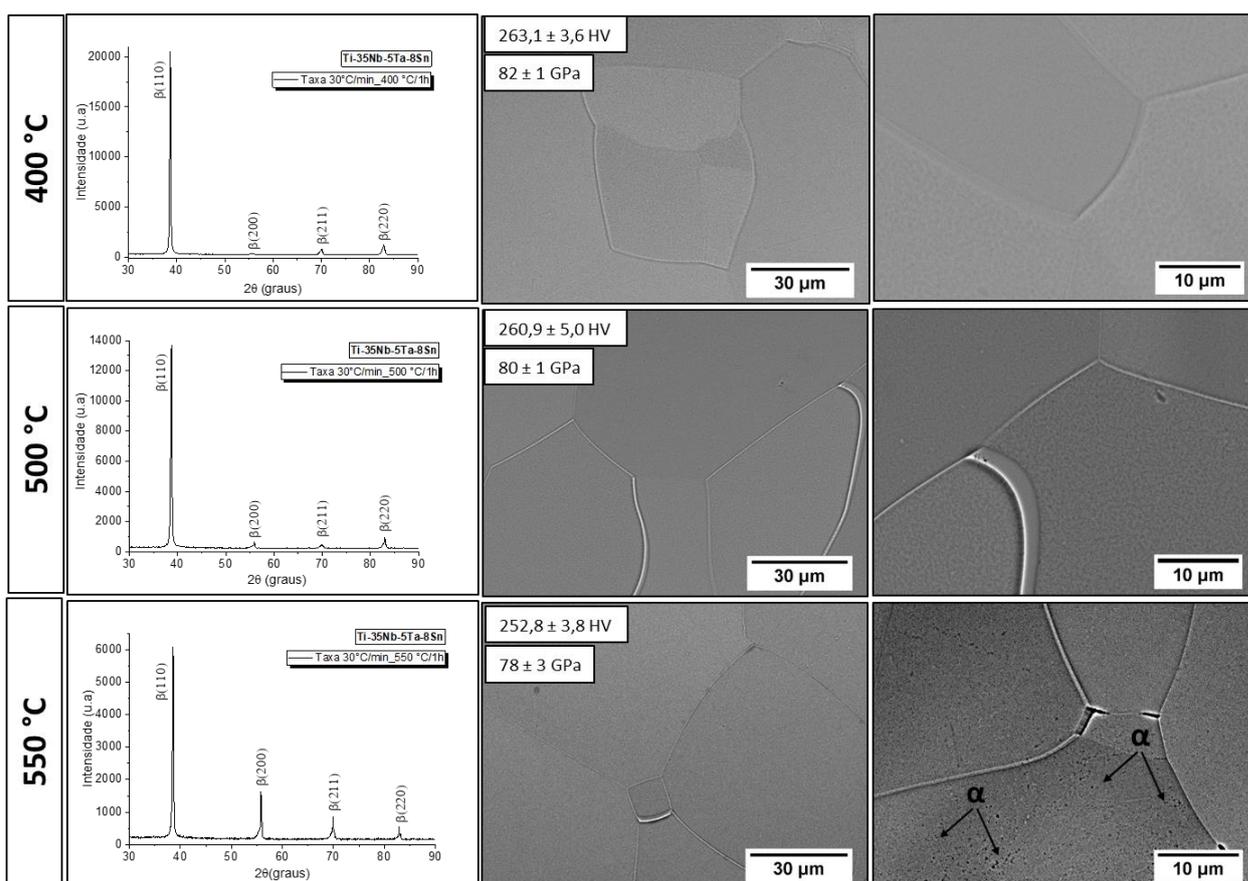


Figura 4.23. Imagens de MEV (elétrons retroespalhados), difratogramas de raios-X, módulo de elasticidade e dureza Vickers das amostras da liga TNTS-8 envelhecidas com taxa de aquecimento de 30 °C/min nas temperaturas de 400, 500 e 550 °C por 1 h, seguidas de resfriamento em água.

Na amostra envelhecida a 550 °C, por micrografia, se observou discreta precipitação da fase α , mas nenhum pico referente a esta fase foi identificado no difratograma de raios-x, talvez por apresentar volume reduzido.

As amostras da liga TNTS-8 envelhecidas não apresentaram elevação acentuada na dureza. Portanto, os resultados mostraram que as durezas e os módulos de elasticidade se mantiveram próximos aos da amostra solubilizada (250 HV e 80 GPa respectivamente). Também, foi observado leve redução da dureza entre as amostras com o aumento das temperaturas de envelhecimento.

É importante frisar que, independentemente da taxa de aquecimento aplicada, a fase β foi observada em todas as condições em que as amostras foram aquecidas até a temperatura de envelhecimento de 400 °C, corroborando com a curva de DSC da liga TNTS-8 apresentada.

De maneira geral, a precipitação da fase α à temperatura de envelhecimento de 500 °C ocorreu somente com a aplicação da taxa de aquecimento de 2 °C/min. No envelhecimento a 550 °C, as fases α e β foram observadas em todas as amostras com a aplicação das diferentes taxas de aquecimento. Se observou volume reduzido da fase α quando aplicada a taxa de 30 °C/min.

Diante dos resultados encontrados é possível afirmar que a adição de Sn provocou maior estabilidade da fase β na liga TNTS-8.

A Figura 4.24 ilustra as micrografias das amostras da liga TNTS-8 submetidas à diferentes taxas de aquecimento e temperaturas de envelhecimento.

No envelhecimento a 400 °C foi observado somente a fase β nas amostras submetidas as três taxas de aquecimento. Este evento corrobora com as indicações de transformações observadas na curva de DSC (Figura 4.7).

No envelhecimento a 500 °C, quando aplicada taxa de aquecimento de 2 °C/min, a fase α foi precipitada na matriz β , enquanto nas maiores taxas de aquecimento, as amostra apresentaram exclusivamente a fase β . O tamanho da fase α presente na amostra aquecida a 2 °C/min apresentou-se muito reduzido e a sua identificação nas micrografias tornou-se mais difícil. A presença exclusiva da fase β foi observado nas amostras aquecidas com taxas de 10 °C/min e 30 °C/min.

Em temperatura mais elevada (550 °C) a presença da fase α e β foi evidenciada em todas as amostras. As partículas da fase α não alteraram de tamanho com a imposição das diferentes taxas de aquecimento, e mantiveram-se menores que 1 μm . Observou-se menor quantidade e dispersão da precipitação da fase α com a aplicação da taxa de 30 °C/min.

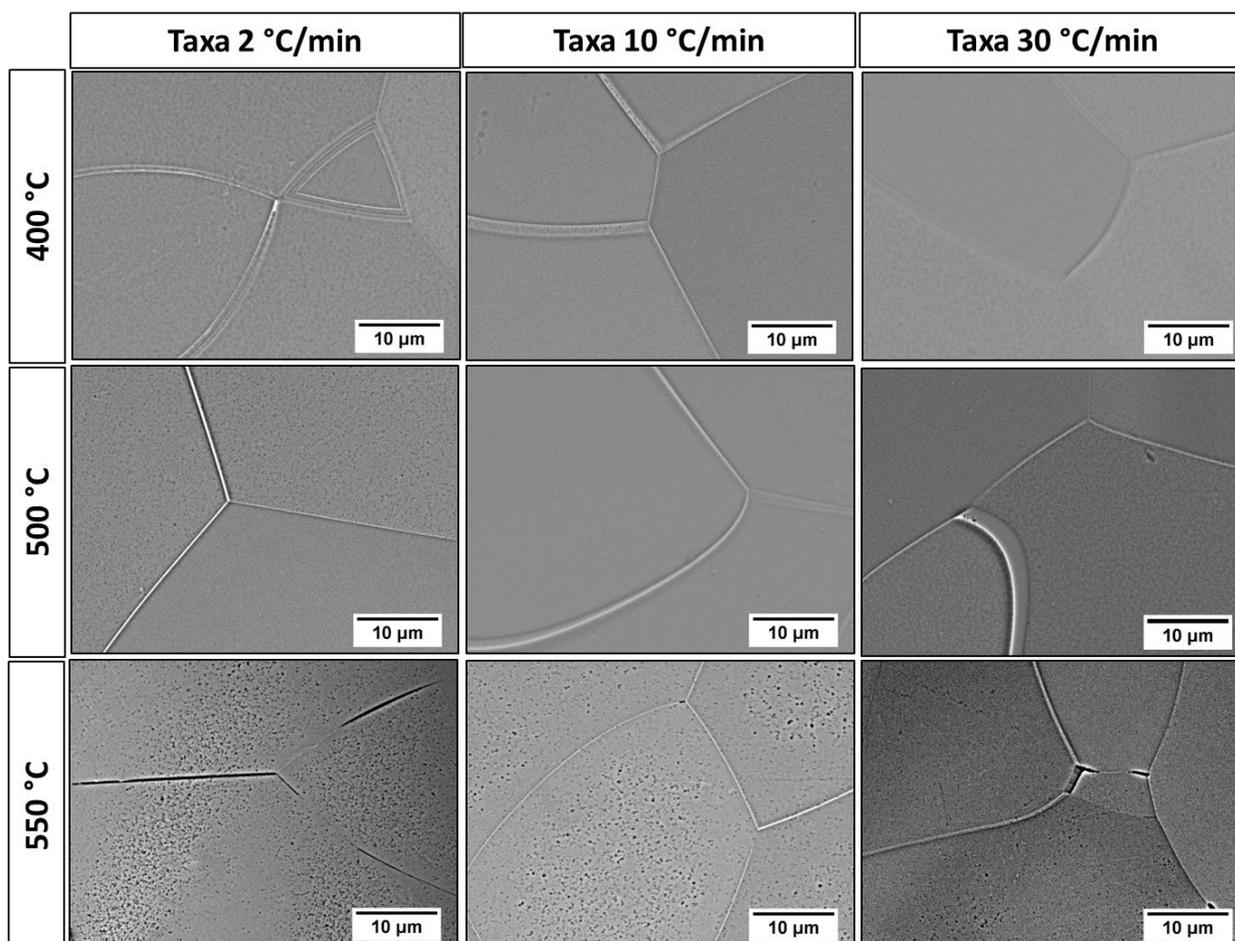


Figura 4.24. Imagens de MEV (elétrons retroespalhados) das amostras da liga TMS-8 envelhecidas com taxas de aquecimento de 2, 10 e 30 °C/min nas temperaturas de 400, 500 e 550 °C por 1 h, seguidas de resfriamento em água.

A Figura 4.25 mostra que a maior dureza foi alcançada pelas amostras envelhecidas a 400 °C indicando possível precipitação da fase ω . Independentemente da taxa de aquecimento aplicada, as amostras apresentaram um mesmo comportamento de dureza com aspecto ascendente da amostra solubilizada para a envelhecida a 400 °C seguida de redução para as temperaturas de 500 e 550 °C respectivamente.

Quando foram aplicadas as taxas de 10 e 30 °C/min se observou que as durezas das amostras se mantiveram próximas para cada temperatura de envelhecimento (considerando os desvios).

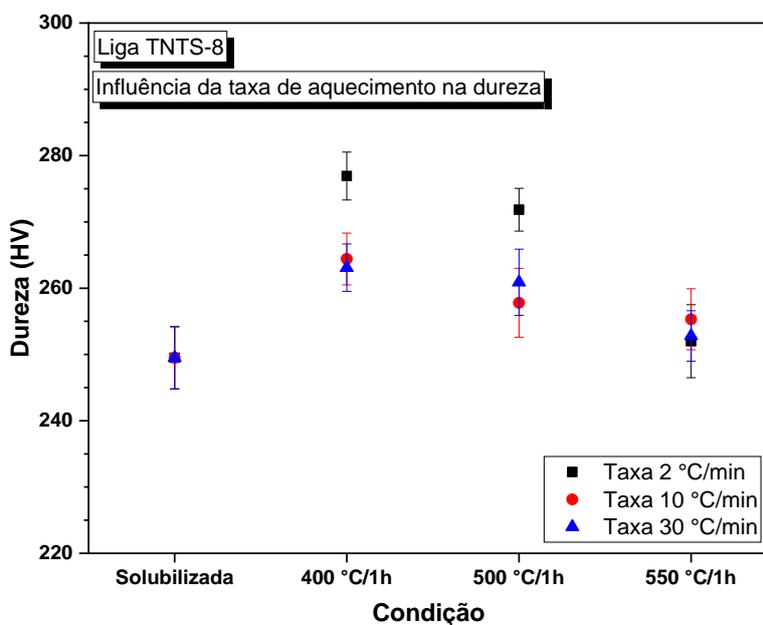


Figura 4.25. Influência da taxa de aquecimento na dureza das amostras da liga TNTS-8 solubilizada e tratadas termicamente a 400, 500 e 550 °C por 1h.

A Figura 4.26 ilustra a comparação entre os resultados dos módulos de elasticidade das amostras envelhecidas em diferentes taxas de aquecimento. Não observou-se diferença acentuada entre os módulos de elasticidade quando comparados à amostra solubilizada. Entretanto, é razoável sugerir novamente que a liga TNTS-8 apresentou maior estabilidade da fase β quando foram empregados tratamentos térmicos de envelhecimento.

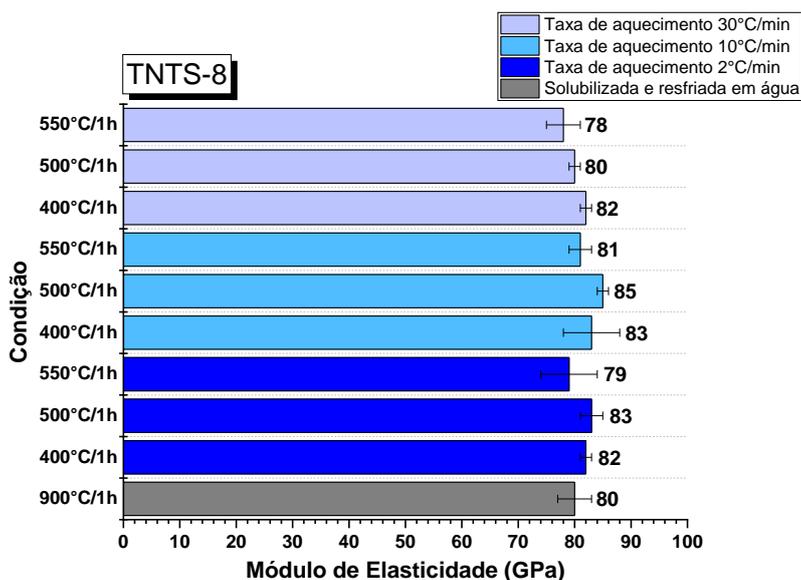


Figura 4.26. Influência da taxa de aquecimento no módulo de elasticidade das amostras da liga TNTS-8 solubilizada e tratadas termicamente a 400, 500 e 550 °C por 1h.

Análise dos efeitos resultantes da adição de Sn nas ligas submetidas aos tratamentos térmicos de 1 hora.

De modo a entender o efeito da adição de Sn, a partir da taxa de aquecimento, de modo mais global, os resultados das análises microestruturais encontradas para os diferentes tratamentos de envelhecimento aplicados foram resumidos na Tabela 4.3. No geral, com a aplicação de tratamentos térmicos de envelhecimento foi possível precipitar a fase α na microestrutura das amostras das ligas TNTS-2, TNTS-4 e TNTS-8.

A Figura 4.27 resume, comparativamente, os resultados de dureza das amostras das ligas submetidas as três taxas de aquecimento empregadas. É importante ressaltar que os gráficos estão expostos em mesma escala para facilitar a comparação. Percebe-se que a adição de Sn causou endurecimento nas ligas independentemente das taxas de aquecimento aplicadas. Vale ressaltar que as amostras da liga TNTS-8, quando comparada às amostras das ligas TNTS-2 e TNTS-4, apresentou maiores valores de dureza, fato que está associado com o endurecimento por solução sólida devido à adição de Sn. Por outro lado, é possível afirmar que a liga TNTS-8 apresentou menor variação na dureza após tratamentos térmicos de envelhecimento, talvez pela maior estabilidade da fase β causada pela adição de Sn.

Tabela 4.3. Microestruturas detectadas por difração de raios-x e/ou microscopia óptica nas amostras das ligas Ti-35Nb-5Ta-xSn ($x = 2, 4$ e 8% em peso) submetidas a tratamentos térmicos de envelhecimento.

Liga/ Condição	Patamar 400 °C por 1h			Patamar 500 °C por 1h			Patamar 550 °C por 1h			Solubilizada
	Taxa 2 °C/min	Taxa 10 °C/min	Taxa 30 °C/min	Taxa 2 °C/min	Taxa 10 °C/min	Taxa 30 °C/min	Taxa 2 °C/min	Taxa 10 °C/min	Taxa 30 °C/min	Taxa 30 °C/min
TNTS-2	β	β	β	β + α	β + α	β + α	β + α	β + α	β + α	β
TNTS-4	β	β	β	β + α	β + α	β + α	β + α	β + α	β + α	β
TNTS-8	β	β	β	β + α	β	β	β + α	β + α	β + α	β

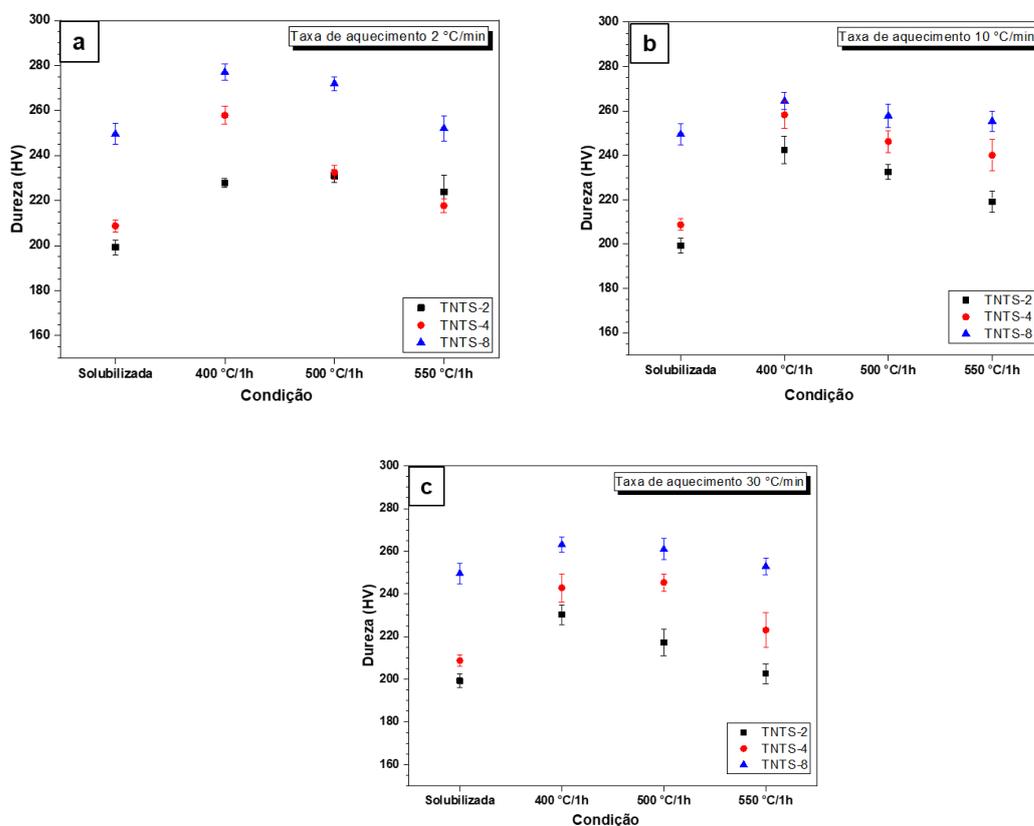


Figura 4.27. Perfil de dureza das ligas Ti-35Nb-5Ta-xSn ($x = 2, 4$ e 8% em peso): (a) taxa de aquecimento de 2 °C/min ; (b) taxa de aquecimento de 10 °C/min e (c) taxa de aquecimento de 30 °C/min .

Fica evidente que há influência da taxa de aquecimento na decomposição da fase β . Ivashishin e coautores (Ivashishin et al., 2005) realizaram estudos sobre decomposição da fase β observando que baixas taxas de aquecimento resultavam na presença fina e uniforme da fase α , por outro lado, uma alta taxa de aquecimento superior, proporcionava precipitados relativamente não distribuídos homogeneamente e mais grosseiros. Estudos reportados por Wu e coautores também revelaram diferenças morfológicas na precipitação em ligas β após aquecimento até a temperatura de envelhecimento de 600 °C, quando submetidas a taxas altas e baixas de aquecimento (Wu et al., 2006). Como consequência, níveis mais elevados de dureza foram obtidos para taxas mais baixas em decorrência da precipitação mais fina da fase α , sem considerar a formação ou existência da fase ω .

Investigações semelhantes também foram realizadas por Pande (2014) quanto ao efeito da taxa de aquecimento sobre endurecimento causado pela precipitação da fase α (Pande et al., 2014). As amostras foram aquecidas até a temperatura de envelhecimento (500°C) a uma taxa de 5°C/min ou diretamente carregadas em um forno operando a 500°C. A resposta ao envelhecimento foi examinada por meio da análise da microestrutura e da realização de testes de tração para medir a resistência mecânica. Uma microestrutura refinada foi obtida para o caso da taxa de aquecimento quando comparado ao carregamento direto. Consequentemente, os valores de limite de escoamento e limite de resistência à tração também foram um pouco mais elevados para as amostras submetidas a menor taxa, acompanhando o refinamento microestrutural. Ferrandini e coautores (2007) estudaram as ligas Ti-35Nb-7Zr-5Ta (TNZT) e Ti-35Nb-7Ta laminadas à quente. Os autores envelheceram amostras de ambas as ligas em temperaturas entre 200 e 700 °C por 4 horas. Em análises de DRX encontraram somente a fase β nas temperaturas de 200, 300 e 400 °C. As fases α e β foram identificadas nas amostras das duas ligas quando envelhecidas em 500, 600 e 700 °C por 4 horas. Os autores realizaram tratamentos térmicos com maiores durações (90 horas) em temperaturas de 300 e 400 °C com o objetivo de precipitar novas fases além da fase β . Por fim, conseguiram que as fases α e ω se precipitassem na amostra da liga Ti-35Nb-7Ta envelhecida a 300 °C. A não precipitação da fase ω na amostra da liga TNZT foi atribuída à presença do Zr. Nas outras condições somente as fases α e β foram observadas através dos difratogramas de raios-x (Ferrandini et al., 2007).

No entanto, optou-se por fazer tratamentos de longa duração (24 horas) com o objetivo de proporcionar maiores variações microestruturais e, consequentemente, mudanças mais significativas nas propriedades mecânicas. Além do maior tempo de envelhecimento adotou-se

as temperaturas de 400, 500 e 600 °C seguidos de resfriamento em água. A seguir serão apresentados os resultados obtidos após os tratamentos de longa duração.

4.5.2 Tratamentos térmicos de 24 horas.

- Envelhecimentos por 24 horas na liga TNTS-2

A Figura 4.28 mostra as imagens obtidas por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura das amostras tratadas termicamente por 24 horas às temperaturas de 400 °C, 500 °C e 600 °C. Os quadrados vermelhos indicados na Figura 4.28 (a, c, e) ilustram regiões que se assemelham com as dispostas nas micrografias realizadas via MEV, Figura 4.28 (b, d, f).

No envelhecimento a 400 °C, não foi possível visualizar com clareza a fase α , mas é evidente que a amostra sofreu ataque em sua superfície após aplicação de reagente Kroll, indicando a presença de uma nova fase muito refinada (Figura 4.28a-b). Este fato foi confirmado com análise feita por DRX onde identificou-se a precipitação da fase α através do pico $\alpha(101)$ (Figura 4.30). Contrepolis e coautores, através de microscopia ótica, também encontraram dificuldades na identificação da precipitação da fase α na liga Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr (Ti-5553) envelhecida a 600 °C, e somente comprovaram a presença da fase α aplicando a técnica de DRX (Contrepolis et al., 2011).

Quando se avalia a amostra envelhecida a 500 °C, nota-se a precipitação da fase α no contorno e no interior dos grãos (Figura 4.28 c-d). A fase α precipitou-se em maior tamanho no contorno dos grãos enquanto no interior é percebida a precipitação aglomerada com tamanho inferior. Observou-se por MO a existência de alguns grãos da fase β com precipitação da fase α no seu interior em diferentes formatos e tamanhos. A precipitação da fase α , em alguns casos, pode ocorrer de forma heterogênea em ligas do tipo β com elevados teores de elementos β -estabilizadores (Lütjering & Williams, 2006).

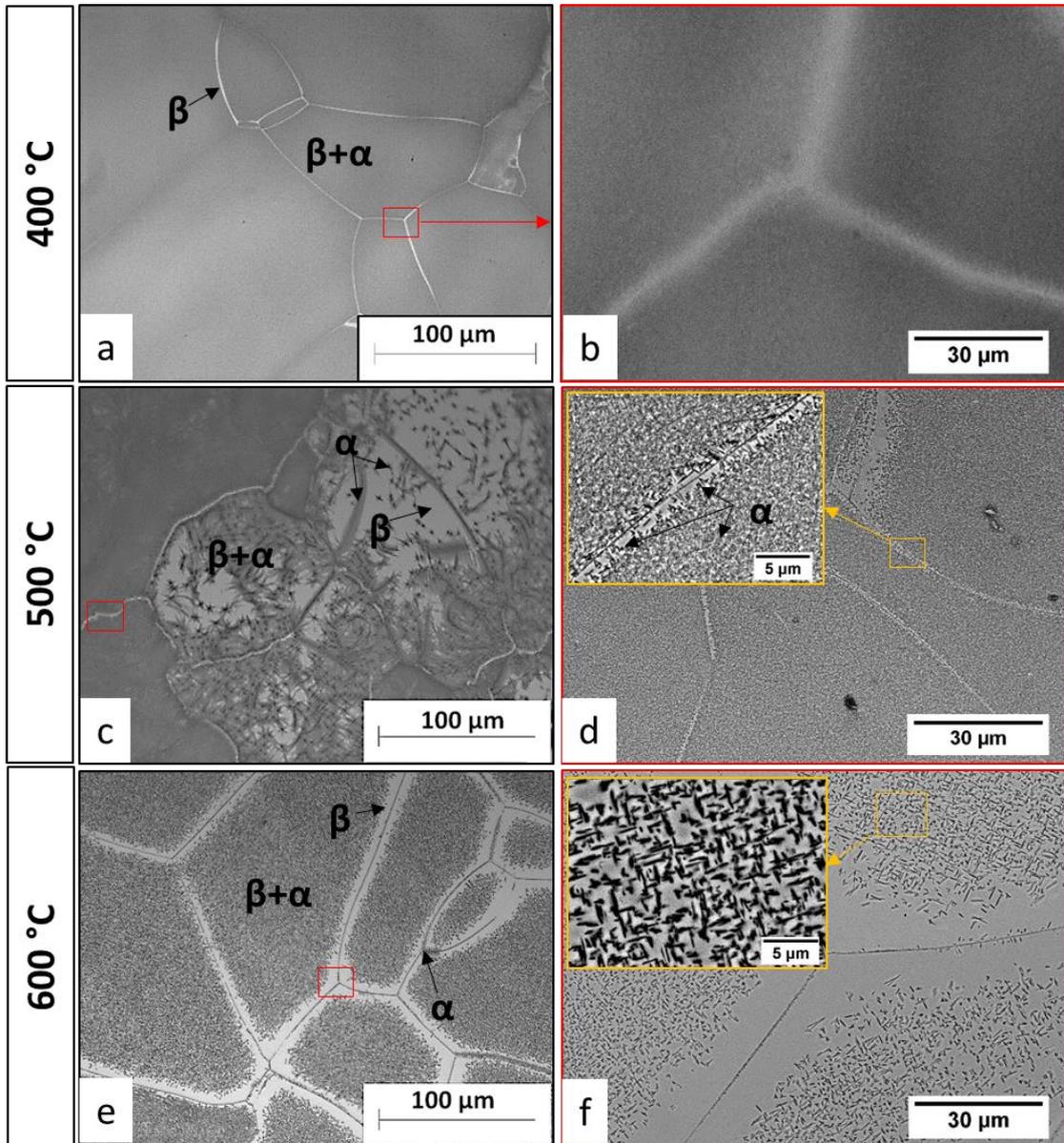


Figura 4.28. Imagens de MO e MEV das amostras da liga TNTS-2 envelhecidas a 400, 500 e 600 °C por 24 h seguidas de resfriamento em água.

Após o tratamento térmico realizado a 600 °C, observou-se a formação da fase α majoritariamente no interior dos grãos em direções preferenciais que são oriundas das variações cristalográficas possíveis da fase α . A amostra apresentou regiões livres de precipitação com largura próxima a 10 μm . O tamanho da fase α esteve próximo a 2 μm . Se observou pouca precipitação da fase α nos contornos de grãos.

Por meio de ampliações das micrografias feitas em MEV (quadrados amarelos) observou-se que a fase α cresceu consideravelmente no envelhecimento à temperatura de 600 °C, quando comprada em 500 °C. Também foi observado aumento significativo na região livre de precipitação da amostra envelhecida a 600 °C. É razoável dizer que a redução na dureza desta amostra ocorreu devido ao maior espaçamento entre a fase α na matriz β em conjunto da dissolução da fase ω . Vale destacar que o aumento da zona livre de precipitação também foi observado nas amostras envelhecidas por 1 hora.

Ferrandini e coautores (2007) encontraram as fases α e β na amostra da liga Ti-35Nb-7Ta laminada à quente e envelhecida em 400 °C por 90 horas. Outro resultado apresentado pelos autores foi a precipitação da fase α ocorrendo preferencialmente no interior dos grãos. A Figura 4.29 mostra as micrografias da amostra da liga Ti-35Nb-7Ta envelhecida a 700 °C por 4 horas e resfriada em água (Ferrandini et al., 2007). São observadas regiões livres de precipitação, indicadas pelas setas pretas, assim como as observadas neste trabalho.

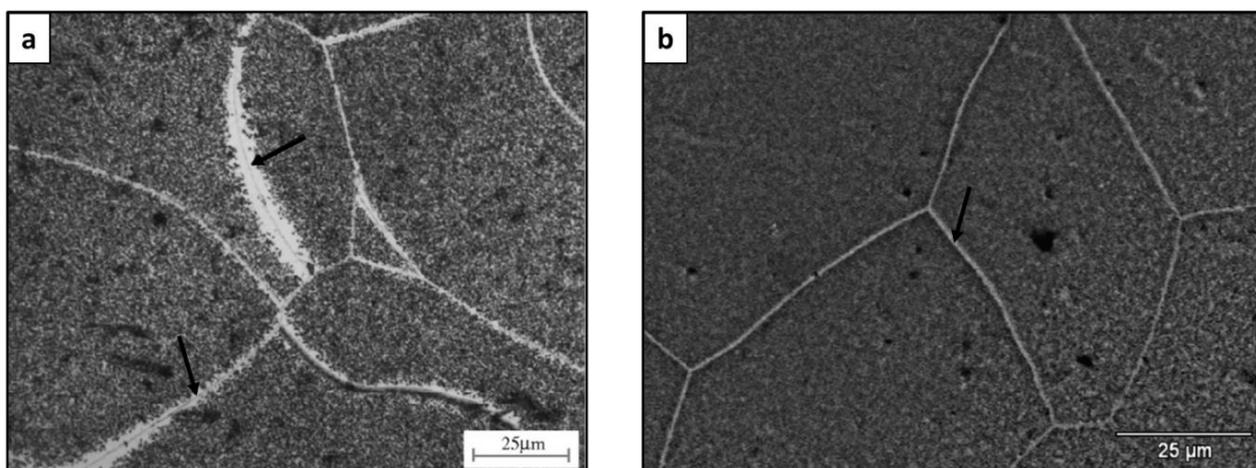


Figura 4.29. Liga Ti-35Nb-7Ta envelhecida a 700°C por 4 horas: (a) MO; (b) MEV. As setas pretas indicam zonas livres de precipitação ricas em Nb e Ta (Ferrandini et al., 2007).

Mello (2004) afirma que a precipitação fina da fase α no interior dos grãos β aumenta significativamente a resistência mecânica, e a pequena dispersão desta fase no interior dos grãos da matriz β tem influência direta com a ductilidade e a tenacidade à fratura (G. Mello, 2004)

A Figura 4.30 mostra os difratogramas de raios-x das amostras solubilizadas e envelhecidas por 24 h nas temperatura de 400 °C, 500 °C e 600 °C. Para melhor visualização e identificação dos picos referentes à fase α , foi ampliada a faixa de varredura (2θ) no intervalo de 30 a 50°. Se observou que o pico $\alpha(101)$ aparece discreto na temperatura de 400 °C ao lado

do pico $\beta(110)$. É importante frisar que em tratamentos térmicos de envelhecimento de curta duração (1 h) a fase α não foi identificada à temperatura de 400 °C. Sabe-se que maiores tempos de exposição das amostras em temperaturas intermediárias favorecem ao equilíbrio de fases e, conseqüentemente, a precipitação de novas fases. Tratamentos térmicos de longa duração também foram realizados por Ferrandini e coautores (2007) na busca de precipitação de novas fases nas ligas Ti-35Nb-7Zr-5Ta e Ti-35Nb-7Ta.

Às temperaturas de 500 °C e 600 °C, o pico $\alpha(101)$ se mostrou evidente devido à precipitação expressiva da fase α . É possível afirmar que a elevação da temperatura de envelhecimento causou a precipitação da fase α em maior volume.

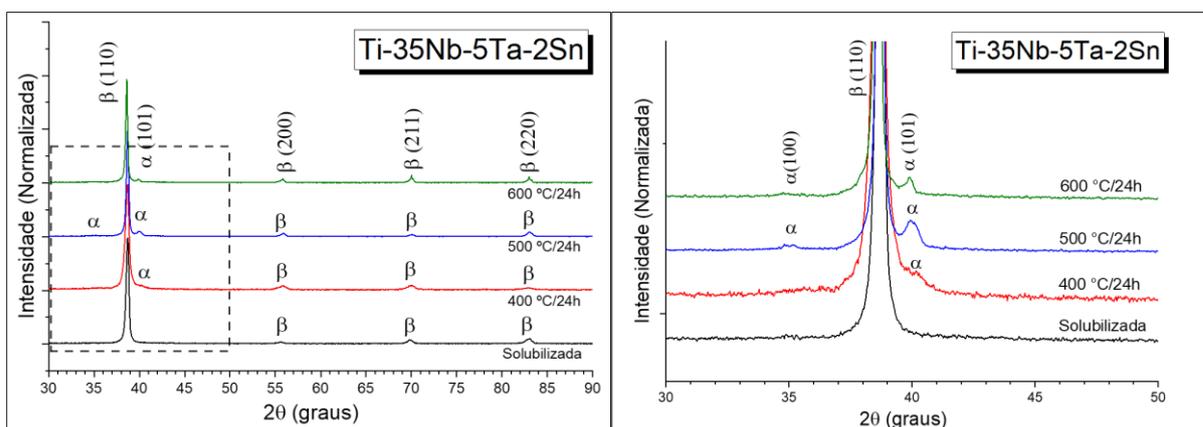


Figura 4.30. Difratomogramas de raios-x das amostras da liga TNTS-2 solubilizada e envelhecidas a 400, 500 e 600 °C por 24 h seguidas de resfriamento em água.

A Figura 4.31 mostra as durezas e os módulos de elasticidade das amostras solubilizada e tratadas termicamente por 24 h às temperaturas de 400 °C, 500 °C e 600 °C. É possível observar aumento significativo na dureza e no módulo de elasticidade na amostra envelhecida a 400 °C. Este aumento era esperado, pois nesta temperatura de envelhecimento, normalmente as ligas de Ti são favorecidas pela precipitação e/ou crescimento da fase ω , que geralmente é a causadora da elevação da resistência mecânica e da redução da ductilidade. O módulo de elasticidade também é elevado devido à intensificação na formação de novas fases.

O surgimento da fase ω normalmente resulta no aumento da resistência mecânica com expressiva redução da ductilidade. Ikeda e coautores (2005) ao estudarem as ligas Ti-50Ta-xSn (x=0, 4 e 8% em peso) sugeriram a possibilidade da formação da fase ω mesmo não sendo

identificada pela técnica de DRX devido a sua fração volumétrica reduzida pelo efeito supressor da adição do Sn (Ikeda et al., 2005).

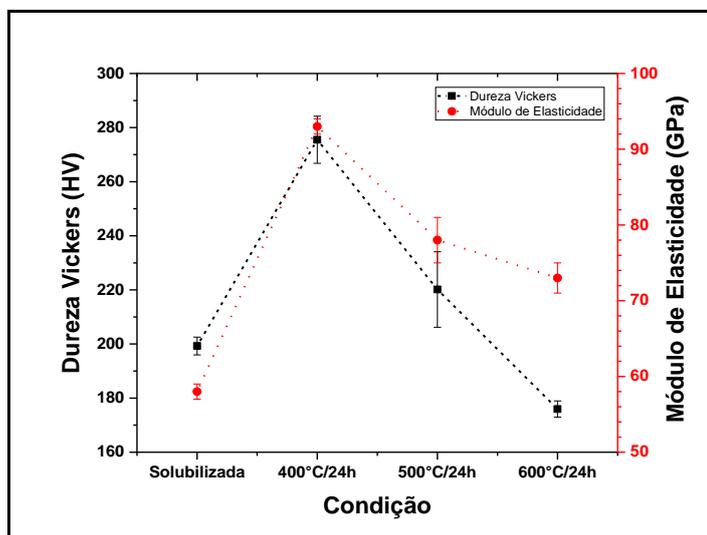


Figura 4.31. Dureza e módulo de elasticidade das amostras da liga TNTS-2 submetidas a solubilização e envelhecimentos a 400, 500 e 600 °C por 24 h seguidas de resfriamento em água.

Na condição de 500 °C, percebe-se redução na dureza e no módulo de elasticidade, que ocorreu devido a possível dissolução da fase ω e formação mais acentuada da fase α . A menor dureza foi observada na amostra envelhecida a 600 °C, que ficou abaixo da amostra solubilizada, enquanto o módulo de elasticidade reduziu-se para 73 GPa. Esse resultado indica que envelhecimentos com duração acima de 24 horas em temperaturas maiores ou iguais a 600 °C podem não ser tão interessantes no que tange ao aumento da resistência mecânica da liga Ti-35Nb-5Ta-2Sn (TNTS-2).

São encontrados na literatura resultados semelhantes onde há redução da dureza em amostras de ligas de Ti submetidas a tratamentos de envelhecimento às temperaturas de 500 °C e 600 °C (Bahl et al., 2017; Ikeda et al., 2005; Li et al., 2015; Málek et al., 2013; Yang & Zhang, 2005). Li e coautores (2015) observaram que tratamentos de envelhecimento prolongados em temperaturas acima de 600 °C aplicados à liga Ti-2Al-9.2Mo-2Fe resultaram em dureza inferior ao da amostra solubilizada (Li et al., 2015). Em outro estudo realizado por Málek e coautores (2013) foi observada redução da dureza (~ 36%) na liga Ti-35,5Nb-5,7Ta submetida a

tratamentos térmicos de envelhecimento em temperaturas de 500 e 600 °C por 24 h (Málek et al., 2013). O fenômeno foi explicado pelo maior distanciamento e crescimento da fase α . Os resultados de crescimento e distanciamento da fase α encontrados nas amostras da liga TNTS-2 corroboram com os encontrados por Málek.

- Envelhecimentos por 24 horas na liga TNTS-4

A Figura 4.32 mostra as micrografias obtidas por MO e MEV das amostras da liga TNTS-4 envelhecidas a 400, 500 e 600 °C por 24 horas seguidas de resfriamento em água.

Na amostra envelhecida a 400 °C foi observada a presença das fases α e β (Figura 4.32 a-b). A fase α apresentou-se de forma homogênea nos grãos da fase β , ou seja, sem zonas livres de precipitação. Foi observado por meio de MO que a superfície da amostra mostrou-se atacada ao reagente Kroll e revelou precipitação refinada da fase α . A identificação da fase α foi observada pelo difratograma de raios-x por meio dos picos $\alpha(100)$ e $\alpha(101)$ (Figura 4.33).

Quando são analisadas as micrografias da amostra envelhecida a 500 °C (Figura 4.32 c-d) é possível visualizar a presença da fase α com clareza. Outro fenômeno observado foi a presença da zona livre de precipitação no entorno dos contornos de grãos. Como mencionado anteriormente, as regiões destacadas em vermelho nas micrografias realizadas por MO são regiões que se assemelham às micrografias realizadas por MEV. As regiões destacadas em amarelo mostram detalhes em maiores magnificações. Observou-se que a fase α apresentou tamanhos maiores na região inicial da zona livre de precipitação e tamanhos menores, com intensificação, no interior dos grãos.

As fases α e β foram identificadas na amostra envelhecida a 600 °C. A fase α precipitou-se preferencialmente no interior dos grãos da fase β . Pouquíssima precipitação da fase α foi observada em algumas regiões dos contornos de grãos, com formato do tipo Widmanstätten. No entorno dos contornos de grão notou-se zona livre de precipitação ligeiramente extensa.

De maneira geral, a fase α precipitou-se nas três temperaturas de envelhecimento e aumentou de tamanho com o aumento da temperatura de tratamento térmico, assim como a zona livre de precipitação. É possível perceber a intensificação da fase α quando são

comparadas às amostras envelhecidas a 400 °C e 500 °C, onde a superfície da amostra envelhecida a 500 °C mostrou-se mais atacada devido à maior precipitação da fase α .

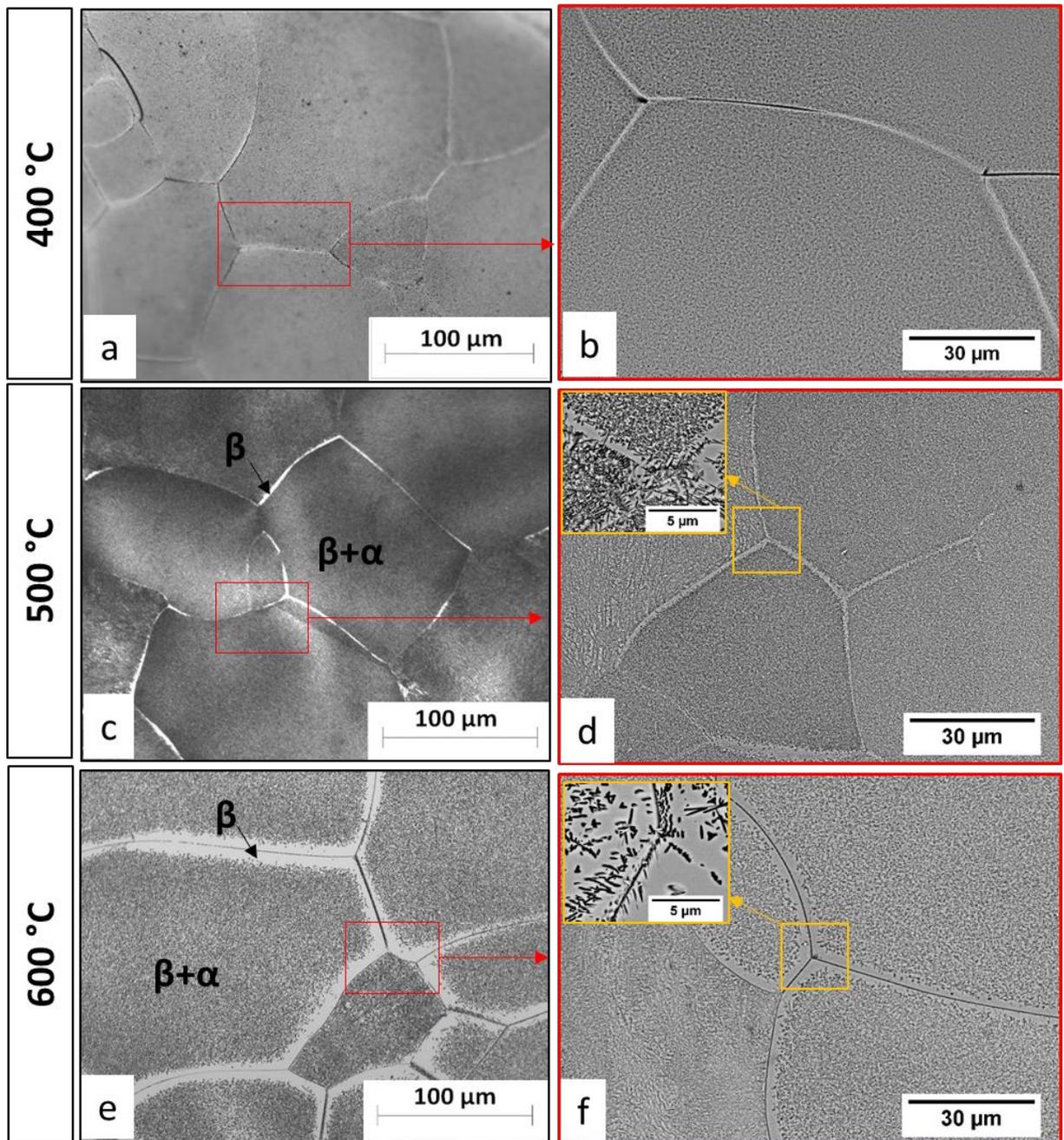


Figura 4.32. Imagens de MO e MEV das amostras da liga TMS-4 envelhecidas a 400, 500 e 600 °C por 24 h seguidas de resfriamento em água.

A Figura 4.33 mostra os difratogramas de raios-x das amostras solubilizada e envelhecidas por 24 h às temperaturas de 400 °C, 500 °C e 600 °C. Para melhor visualização e identificação dos picos referentes à fase α , foi ampliada a faixa de varredura (2θ) no intervalo de 30 a 50°.

Os difratogramas das amostras submetidas a envelhecimentos por 24 h indicaram intensificação na precipitação da fase α e surgimento do pico $\alpha(101)$. O pico $\alpha(101)$ foi observado em menor tamanho na amostra envelhecida a 400 °C e evoluiu aumentando a intensidade até a temperatura de 600 °C.

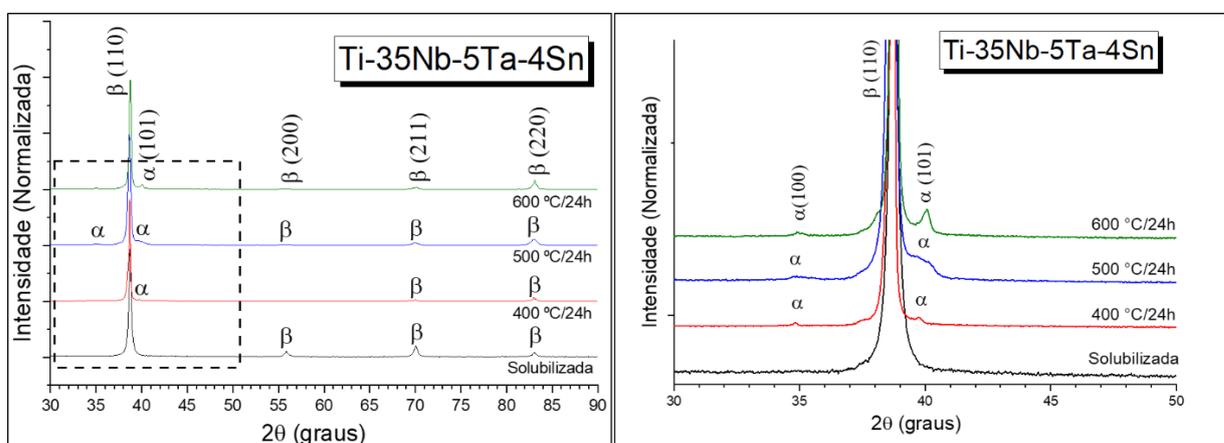


Figura 4.33. Difratogramas de raios-x das amostras da liga TNTS-4 solubilizada e envelhecidas a 400, 500 e 600 °C por 24 h seguidas de resfriamento em água.

Observou-se que as durezas e os módulos de elasticidade se comportaram de maneira semelhante como pode ser notado na Figura 4.34.

A maior dureza foi alcançada na amostra envelhecida a 400 °C. Este resultado era esperado, pois acredita-se que a elevação da dureza nesta condição esteja associada à precipitação da fase ω_{iso} , apesar de não detectada pela análise de DRX. O módulo de elasticidade para esta condição se elevou para 105 GPa, o que corrobora com o comportamento observado.

A elevação na temperatura de envelhecimento resultou na redução da dureza e no módulo de elasticidade das amostras da liga TNTS-4. Estes resultados corroboram com os obtidos para a liga TNTS-2 submetida às mesmas condições de envelhecimento. A redução na dureza foi

acompanhada com o aumento da zona livre de precipitação, alavancada pela elevação da temperatura de envelhecimento, assim como o tamanho da precipitação da fase α .

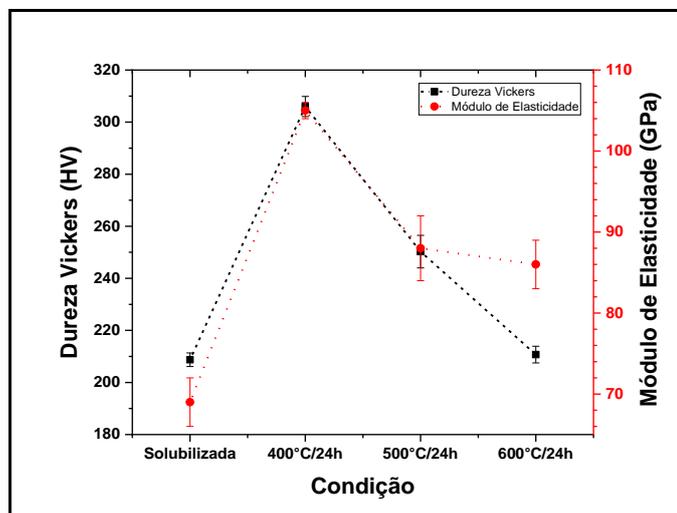


Figura 4.34. Dureza e módulo de elasticidade das amostras da liga TNTS-4 submetidas a solubilização e envelhecimentos a 400, 500 e 600 °C por 24 h seguidas de resfriamento em água.

- Envelhecimentos por 24 horas na liga TNTS-8

Por fim, a Figura 4.35 ilustra as micrografias de MO e MEV das amostras da liga TNTS-8 submetidas a envelhecimentos às temperaturas de 400, 500 e 600 °C por 24 horas e resfriadas em água. Os quadrados em vermelho nas micrografias realizadas em MO (Figura 4.35-a,c,e) exibem regiões que se assemelham com as obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Figura 4.35-b,d,f).

Novamente, a precipitação da fase α ocorreu na amostra envelhecida a 400 °C. Aparentemente, o ataque químico com reagente Kroll não foi tão acentuado como ocorrido nas amostras das ligas TNTS-2 e TNTS-4 submetidas à mesma condição. O aspecto brilhante (e mais claro) na micrografia realizada em MO indica a possibilidade de maior estabilização da fase β quando comparada as amostras das ligas TNTS-2 e TNTS-4 sob mesmas condições de envelhecimento. As imagens realizadas em MEV com maior ampliação permitiram visualizar a fase α no interior dos grãos (destaque em amarelo na Figura 4.35-b).

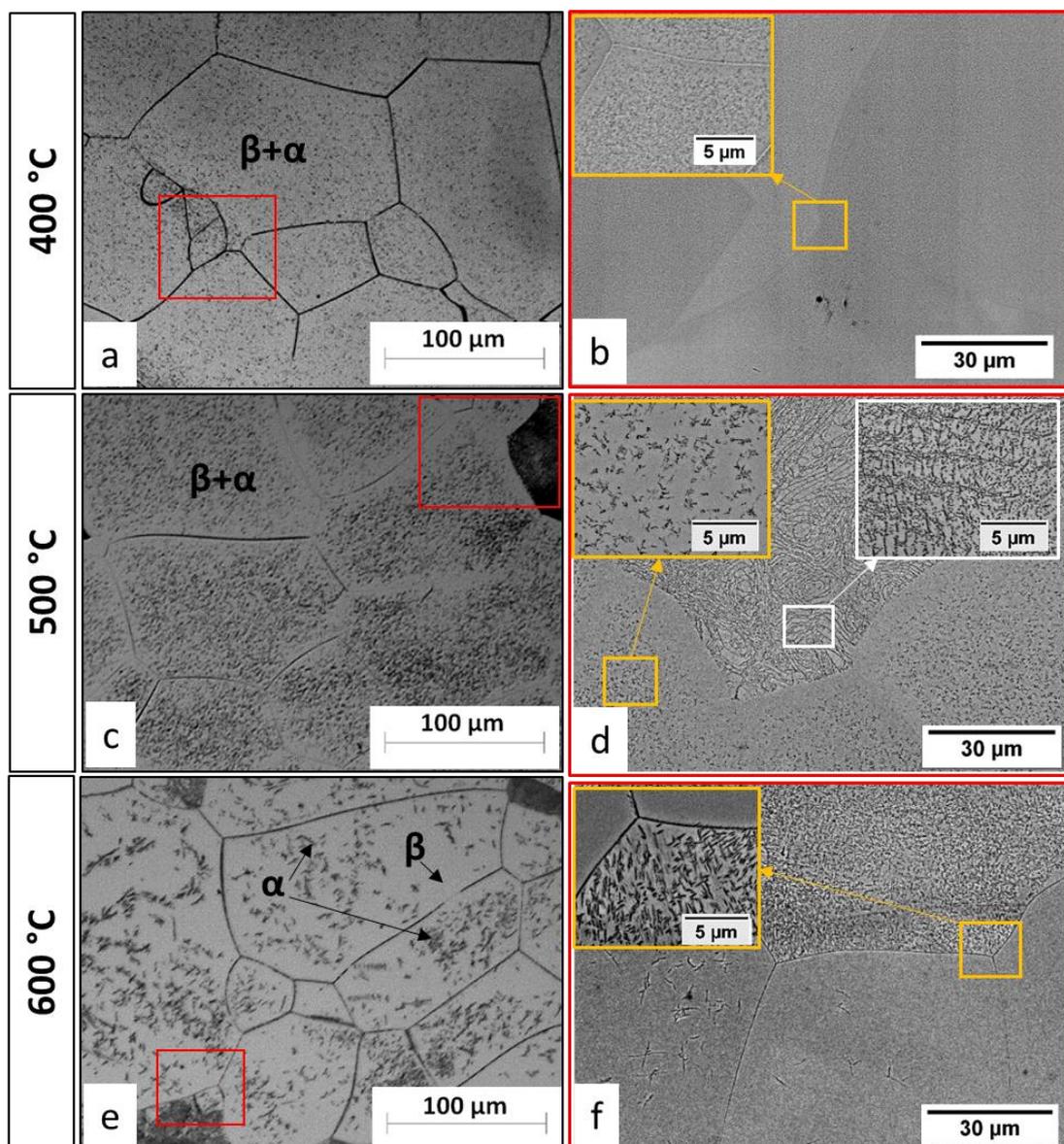


Figura 4.35. Imagens de MO e MEV das amostras da liga TNTS-8 envelhecidas a 400, 500 e 600 °C por 24 h seguidas de resfriamento em água.

Por outro lado, a fase α foi observada com mais clareza na amostra envelhecida a 500 °C. Nos quadrados amarelo e branco mostrados na Figura 4.35-d são vistos os diferentes formatos da fase α precipitada na amostra envelhecida a 500 °C. A precipitação dessa fase ocorreu com morfologias e intensidades diferentes. Não se sabe o que ocasionou as diferenças na precipitação, mas talvez possa estar associada a possíveis flutuações e alterações da composição química entre grãos, ocasionadas pela difusão atômica após o envelhecimento. No interior de alguns grãos se observou a precipitação da fase α mais espaçada, enquanto em outros notou-se

sua intensificação. Aparentemente, a precipitação da fase α ocorreu em menor volume quando comparada às amostras das ligas TNTS-2 e TNTS-4 submetidas a mesma condição de envelhecimento (500 °C). Este fato indica a possibilidade do elemento Sn estar atuando como elemento β -estabilizador.

Na amostra envelhecida a 600 °C, foram observados grãos da fase β com pouca precipitação da fase α em formato de “ilhas” e outros com precipitação mais acentuada com direções definidas. Acredita-se que o tratamento de envelhecimento tenha causado alguma diferença de composição química entre grãos, favorecendo a precipitação da fase α em grãos com menor concentração de elementos β estabilizadores ou até mesmo a possibilidade da liga estar próxima a β -*transus* favorecendo a transformação $\alpha \rightarrow \beta$. A Figura 4.35-f mostra detalhes em maior magnificação de como se apresentou o limite entre três grãos na amostra envelhecida a 600 °C. É possível visualizar que um dos grãos apresentou precipitação intensa da fase α enquanto os outros dois apresentaram predominância da fase β . Vale destacar que não foram encontrados grãos isentos da precipitação da fase α e que a mesma precipitou-se em maiores tamanhos no formato de ripas próximos a 1 μm .

No geral, foi observado que a elevação na temperatura de envelhecimento conduziu ao aumento do tamanho da fase α , e que a sua precipitação ocorreu de forma heterogênea.

Por meio dos difratogramas de raios-x ilustrados pela Figura 4.36 foram identificados picos referentes à fase α nas amostras envelhecidas a 500 °C e 600 °C. Os picos identificados como $\alpha(101)$ foram intensificados com a elevação da temperatura, assim como foi observado o aumento no tamanho da fase α .

Assim como nas amostras das ligas TNTS-2 e TNTS-4, foi notada semelhança no comportamento da dureza e do módulo de elasticidade das amostras da liga TNTS-8 submetidas a tratamentos térmicos por 24 horas. É possível observar pela Figura 4.37 que a maior dureza e maior módulo de elasticidade da amostra da liga TNTS-8 foram obtidos no envelhecimento realizado a 400 °C. No entanto, é possível supor que a fase ω esteja presente nesta amostra devido à elevação da dureza (310 HV). A fase α precipitou-se, mas não foi identificada pela análise de DRX, porém a sua presença foi confirmada por microscopia eletrônica de varredura.

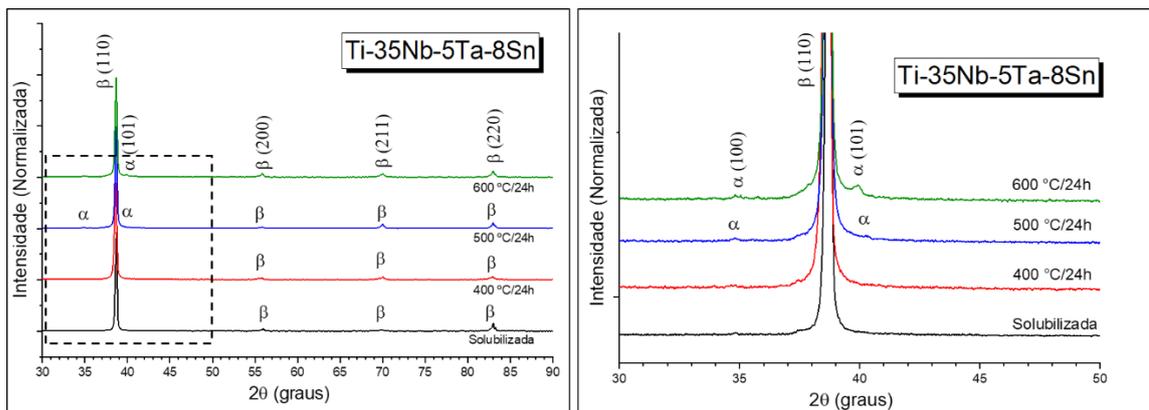


Figura 4.36. Difratomogramas de raios-x das amostras da liga TNTS-8 solubilizada e envelhecidas a 400, 500 e 600 °C por 24 h seguidas de resfriamento em água.

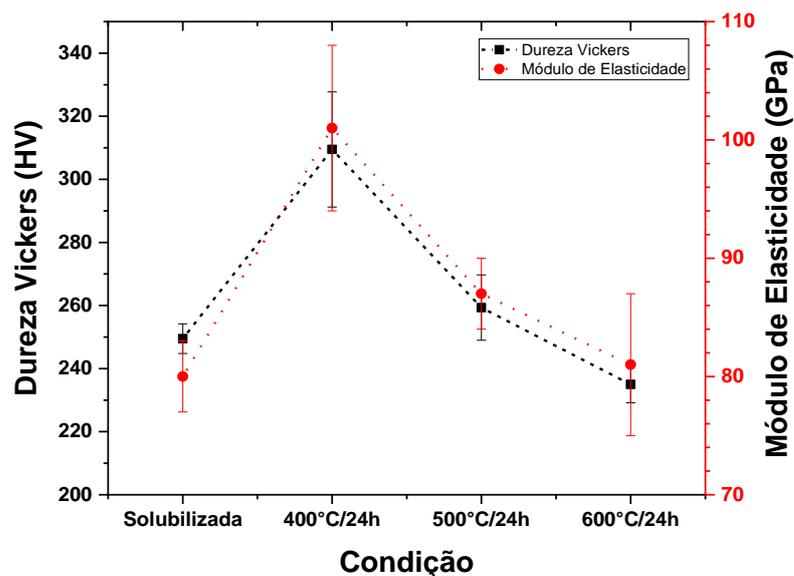


Figura 4.37. Dureza e módulo de elasticidade das amostras da liga TNTS-8 submetidas a solubilização e envelhecimentos a 400, 500 e 600 °C por 24 h seguidas de resfriamento em água.

É tangível dizer que a maneira em que a fase α precipitou-se nas amostras da liga TNTS-8 resultou em maiores desvios relacionados à dureza e módulo de elasticidade. Com o aumento da temperatura de envelhecimento, a redução da dureza das amostras é acompanhada pela

diminuição do módulo de elasticidade. Quando a amostra da liga TNTS-8 foi envelhecida a 600 °C, observou-se que a dureza foi reduzida a valor inferior ao da amostra solubilizada (250 HV).

Salvador (2015) afirmou que elevados tempos de envelhecimento fazem aumentar a variância nas medidas do módulo de elasticidade e dureza, fazendo com que a incerteza das medidas fique maior (Salvador, 2015). Entretanto, acredita-se que a diferença na intensidade da precipitação da fase α em diferentes grãos tenha contribuído para o aumento no desvio das medições da dureza e do módulo de elasticidade. Com a aplicação de envelhecimentos por 24 horas, mesmo com desvios mais acentuados, também foi observado comportamento similar entre a dureza e o módulo de elasticidade.

Para efeito de comparação, a Figura 4.38 mostra as micrografias (realizadas em MEV) das amostras submetidas aos envelhecimentos de 24 horas.

À temperatura de 400 °C, a amostra da liga TNTS-2 apresentou a fase α muito refinada, sendo possível identificá-la como a fase mais escura no interior dos grãos. Na amostra da liga TNTS-4, a fase α se apresentou de forma um pouco mais evidente, precipitando-se no interior dos grãos. Quando se eleva a concentração de Sn para 8%, a precipitação da fase α reduz-se em tamanho e é observada por meio de maiores magnificações (Figura 4.35-b).

Quando a temperatura de envelhecimento foi aumentada para 500 °C, foi observada semelhança na precipitação da fase α entre as amostras das ligas TNTS-2 e TNTS-4. A precipitação da fase α se manteve no interior dos grãos com zona livre de precipitação bem estreita. Na amostra da liga TNTS-8, a fase α precipitou-se em diferentes intensidade e formatos em diferentes grãos.

No envelhecimento a 600 °C, a amostra da liga TNTS-2 apresentou precipitação da fase α em maior tamanho e com maior zona livre de precipitação. Já a amostra da liga TNTS-4 apresentou precipitação da fase α em menor tamanho, com zona livre de precipitação menor que a da liga TNTS-2. Por outro lado, a amostra da liga TNTS-8 precipitou a fase α de maneira intensa em determinados grãos, enquanto que em outros, a precipitação ocorreu em volumes bem reduzidos. Aparentemente com o aumento da temperatura de envelhecimento houve crescimento de regiões da fase β , independentemente do teor de Sn contido na liga.

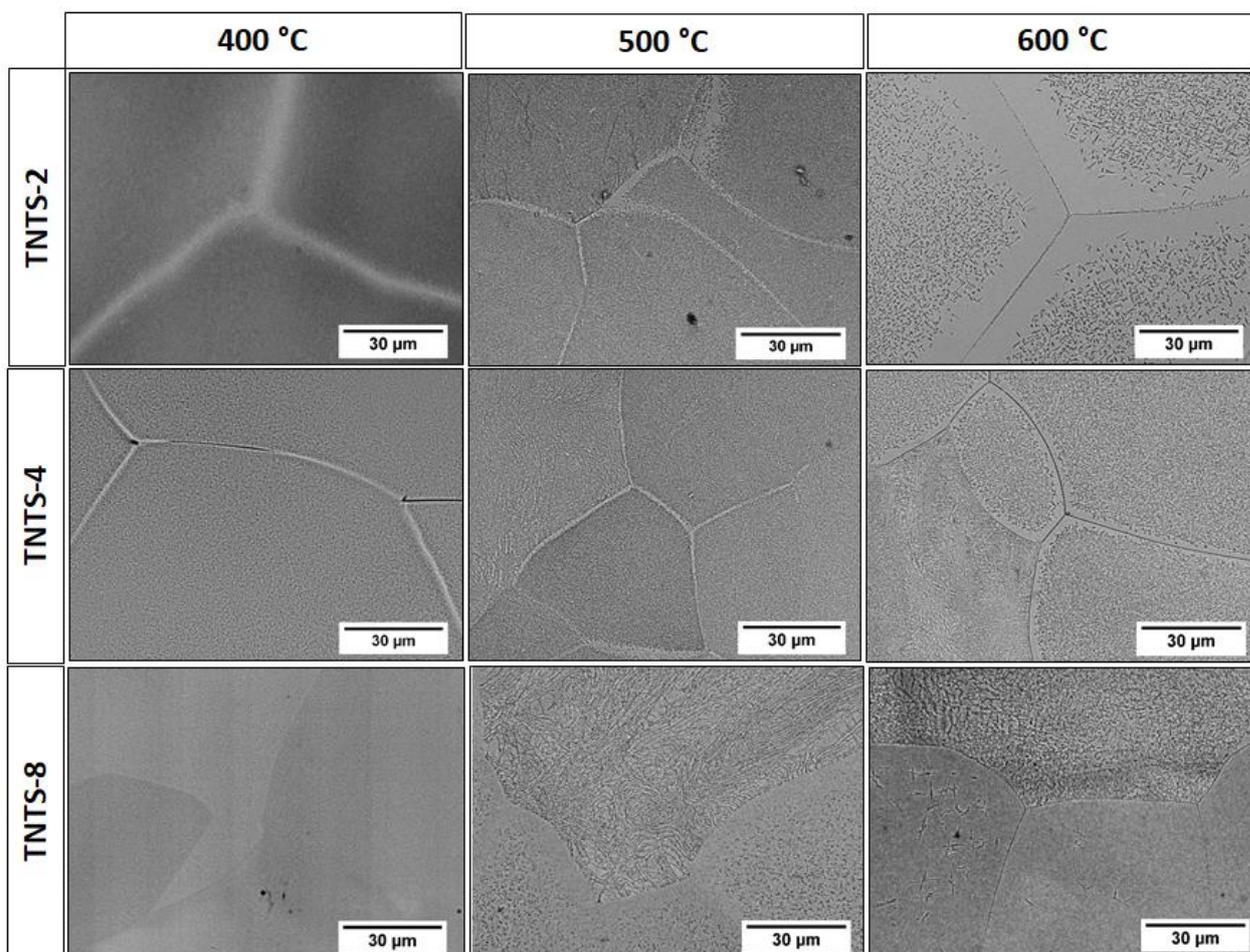


Figura 4.38. Micrografias feitas em MEV das amostras das ligas TNTS-2, TNTS-4 e TNTS-8 envelhecidas a 400, 500 e 600 °C por 24h e resfriadas em água.

4.6. Ensaio de tração

Com o objetivo de investigar a influência da adição de estanho sobre as propriedades mecânicas foram realizados ensaios de tração nos corpos de prova das ligas TNTS-2 e TNTS-8 em duas condições: solubilizados a 900 °C por 1 h e envelhecidos a 400 °C por 24 h, todos seguidos de resfriamento em água. A definição da rota de tratamento térmico foi escolhida considerando o efeito endurecedor causado pelo Sn nas amostras submetidas à solubilização e às elevadas durezas alcançadas na condição do envelhecimento a 400 °C por 24 h. Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente.

Considerando a condição solubilizada, acredita-se que será possível entender o efeito de endurecimento por solução sólida causado pela adição de Sn, sabendo que a única fase encontrada para esta condição foi a fase β .

Os corpos de prova foram confeccionados utilizando os mesmos processos mencionados anteriormente e, posteriormente, submetidos aos tratamentos térmicos escolhidos para os ensaios de tração. Os resultados foram obtidos pela média de três ensaios de tração para cada condição escolhida. A seguir são discutidos os resultados obtidos das curvas de tensão-deformação e análises de fractografias das ligas TNTS-2 e TNTS-8 submetidas à solubilização e ao envelhecimento a 400 °C/ 24 h.

Ensaio de tração na liga TNTS-2

As curvas de tensão-deformação dos corpos de prova da liga TNTS-2 solubilizados ou envelhecidos e resfriados em água exibiram repetibilidade. Estes resultados indicam que os processos utilizados para alcançar a homogeneidade química, assim como o processo de fabricação dos corpos de prova, além de todos os procedimentos que antecedem ao ensaio de tração foram bem executados.

A Figura 4.39 ilustra as curvas de tensão-deformação obtidas nos ensaios de tração. É possível observar que a liga TNTS-2 solubilizada apresentou um fenômeno conhecido por “duplo limite de escoamento”. Este fato não é isolado nas ligas de Ti, e dois trechos da curva tensão-deformação aparentemente possuem proporcionalidade. O primeiro é observado na faixa de tensão entre 0 e 216 MPa, e o segundo se mostra visível entre 216 e 320 MPa (Figura 4.40).

Resultados semelhantes foram observados por Sá (2013), quando estudou o efeito da adição Sn na composição Ti-35Nb (Sá, 2013). Uma das ligas estudadas pelo autor foi a Ti-35Nb-2,5Sn (% em peso) laminada à quente e resfriada em água, que resultou em duas tensões de escoamento, sendo a primeira de 139 MPa e a segunda de 237 MPa. O autor também observou perda no alongamento com a adição de Sn e sugeriu que este efeito poderia estar associado ao Sn em solução sólida. Este fato também foi observado neste trabalho.

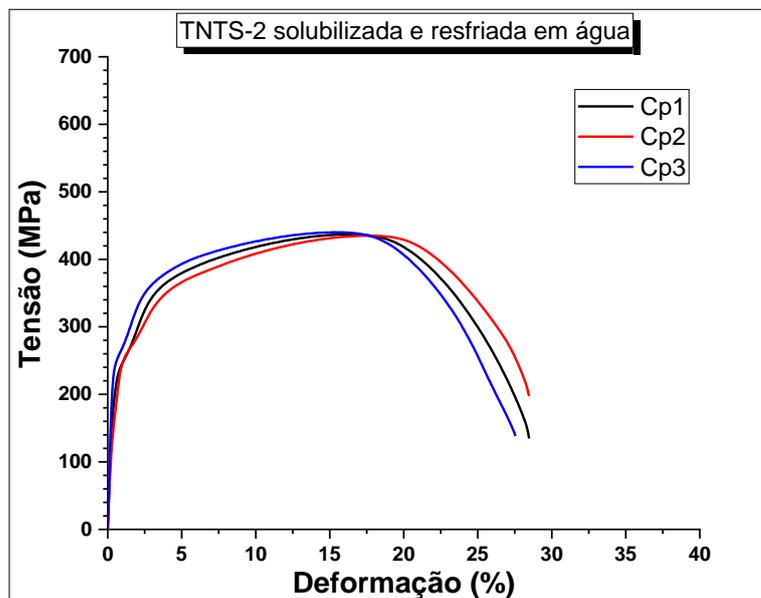


Figura 4.39. Curvas de tensão-deformação dos ensaios de tração nos corpos de prova (Cps) da liga Ti-35Nb-5Ta-2Sn (TENTS-2) solubilizados e resfriados em água.

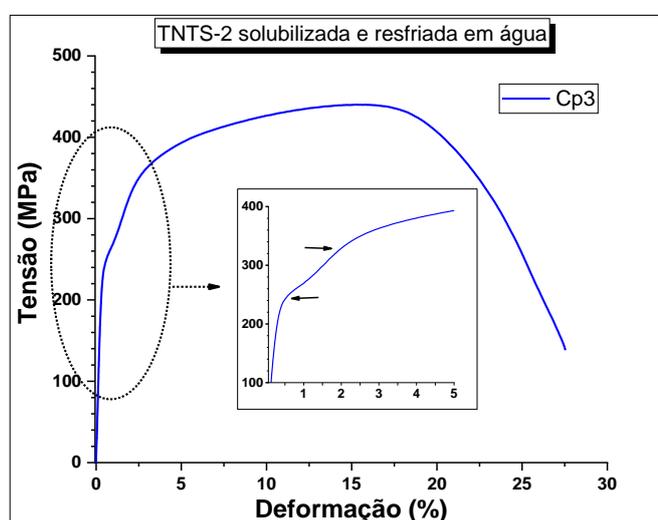


Figura 4.40. Detalhe de um duplo escoamento em um corpo de prova de tração da liga TENTS-2 solubilizada e resfriada em água

Tong e coautores (2011) avaliaram a adição de Sn e Zr no sistema binário Ti-Ta. As ligas Ti-35Ta e Ti-30Ta-5Zr apresentaram duplo escoamento. Os autores justificaram que o

primeiro limite de escoamento foi causado pelo rearranjo da martensita (α'') e pela transformação da martensita induzida por deformação de β para α' . Em outra liga estudada pelos autores (Ti-30Ta-5Sn) não se observou duplo escoamento, assim como picos característicos da fase α' nos difratogramas de raios-x. Com isso, afirmaram que os níveis de tensão foram menores que as causadas pela tensão induzida por deformação (Tong et al., 2011).

Contudo, a liga TNTS-2 apresentou duplo escoamento na condição solubilizada mesmo não exibindo martensita em sua microestrutura. Na literatura existem relatos que o mecanismo de deformação da fase β está atrelado à movimentação das discordâncias, pela transformação da martensita induzida pela deformação, pela maclagem ou até mesmo pelas combinações destes mecanismos (Sá, 2013).

A Tabela 4.4 apresenta os valores resultantes dos ensaios de tração realizados nos corpos de prova da liga TNTS-2 solubilizados a 900 °C por 1 h e resfriados em água. Somente a primeira tensão de escoamento é fornecida como resultado. Além da primeira tensão de escoamento, são fornecidos resultados das tensões máximas (limite de resistência à tração), alongamentos e tensões de ruptura dos corpos de prova. Não foi possível avaliar quantitativamente a redução de área até a ruptura dos corpos de prova porque a circunferência para o cálculo da área apresentou-se de forma irregular e que erros nos cálculos poderiam afetar as análises. Contudo, uma análise qualitativa foi realizada.

Tabela 4.4. Resultados dos ensaios de tração da liga TNTS-2 solubilizada e resfriada em água.

TNTS-2 (solubilizada)	Cp 1	Cp 2	Cp 3	Média	Desvio
Tensão de escoamento (MPa)	211,5	207,8	229,0	216	11
Tensão Máxima (MPa)	436,8	434,8	439,9	437	3
Alongamento (%)	28,4	27,7	28,4	28,2	0,4
Tensão de ruptura (MPa)	140	129	143	137	7

Apesar dos ensaios de tração mostrarem que os corpos de prova solubilizados da liga TNTS-2 apresentaram tensão de escoamento relativamente baixo (216 MPa), deve-se considerar o baixo módulo de elasticidade (58 GPa), a tensão máxima (437 MPa) e o

alongamento (28,2%). Baixo limite de escoamento e boa ductilidade estão relacionados à presença da fase β (estrutura cristalina CCC) que faz na maioria das condições exibir maior ductilidade do que outras estruturas menos simétricas presentes nas ligas de Ti (Zhou & Luo, 2011).

Chen e coautores avaliaram o efeito da adição de Nb no sistema Ti-xNb-2Ta-3Zr (x= 25, 30, 35 e 40% em peso). As ligas passaram por processo de laminação à frio (90%), tratadas termicamente a 650 °C por 10 minutos e resfriadas ao ar (Chen et al., 2019). A amostra da liga Ti-35Nb-2Ta-3Zr resultou em módulo de elasticidade de 52 GPa com alongamento de 18.8% e limite de resistência à tração de 431 MPa. Vale destacar que os resultados encontrados pelos autores se aproximam dos encontrados para a amostra da liga TNTS-2 solubilizada.

Ao contrário dos corpos de prova solubilizados, não foi observado “duplo limite de escoamento” para os envelhecidos à 400 °C/ 24h (Figura 4.41). Da mesma maneira descrita anteriormente pode-se afirmar que os ensaios de tração para esta condição foram bem sucedidos devido à repetibilidade das curvas de tensão-deformação, e que todos os processos envolvidos até a fabricação dos corpos de prova foram bem efetivados.

Os corpos de prova da liga TNTS-2 envelhecidos apresentaram aumento significativo na tensão de escoamento e na tensão máxima quando comparados aos solubilizados. Por outro lado o alongamento foi reduzido. Este resultado era esperado, pois, nesta condição se observou maior dureza entre as amostras da liga. Apesar de não identificada pelas análises de DRX, acredita-se que a formação de novas fases, como a fase ω_{iso} , tenha sido a principal causadora das mudanças das propriedades mecânicas da liga para esta condição, como por exemplo, a elevação no módulo de elasticidade para 93 GPa.

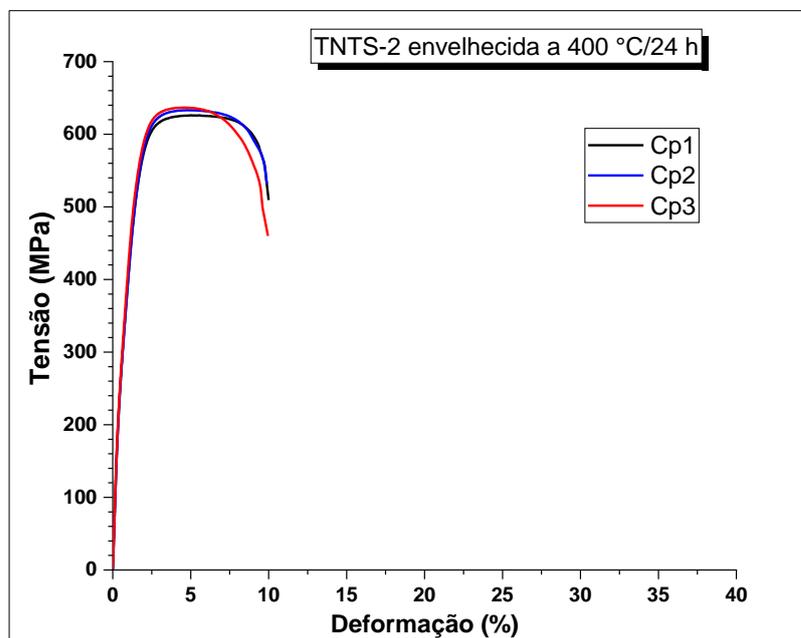


Figura 4.41. Curvas de tensão-deformação dos ensaios de tração nos corpos de prova (Cps) da liga Ti-35Nb-5Ta-2Sn (TNTS-2) tratada termicamente a 400°C/24h e resfriadas em água.

A Figura 4.42 mostra a região correspondente ao escoamento convencional (0,2% de deformação) e a Tabela 4.5 mostra os valores resultantes procedentes dos ensaios de tração da liga TNTS-2 envelhecida a 400 °C/ 24 h e resfriada em água.

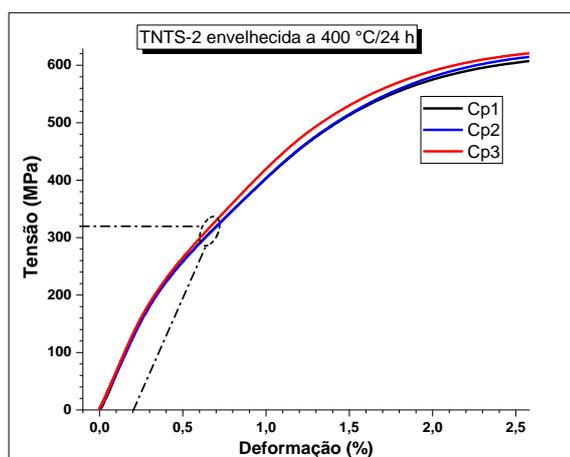


Figura 4.42. Detalhe da região de escoamento convencional (0,2% de deformação) da curva tensão-deformação da liga TNTS-2 envelhecida a 400 °C/ 24 h e resfriada em água.

Tabela 4.5. Resultados dos ensaios de tração da liga Ti-35Nb-5Ta-2Sn envelhecida a 400 °C por 24 h e resfriada em água.

TNTS-2 (400 °C/24 h)	Cp 1	Cp 2	Cp 3	Média	Desvio
Tensão de escoamento (MPa)	313,4	321,7	328,9	321,3	7,8
Tensão Máxima (MPa)	625,8	632,9	636,5	631,7	5,4
Alongamento (%)	9,8	9,9	9,6	9,8	0,2
Tensão de ruptura (MPa)	548	537	504	530	23

Em uma visão geral, os ensaios de tração realizados na liga TNTS-2 mostraram que a liga apresenta boa ductilidade e baixo limite de resistência à tração na condição solubilizada a 900 °C por 1 h. Quando envelhecida a 400 °C/ 24 h o limite de resistência à tração (632 MPa) pode atender requisitos de um biomaterial embora sua ductilidade seja de aproximadamente 10%.

As superfícies de fratura dos corpos de prova rompidos após ensaios de tração foram analisadas e estão organizadas na Figura 4.43. Foram observadas diferenças significativas quando se comparam as duas condições as quais a liga TNTS-2 foi submetida. Pela Figura 4.43-a, é possível identificar que a superfície fraturada apresentou característica de fratura dúctil, com *dimples* grandes e profundos. Nesta condição foi identificada somente a fase β , e os *dimples* puderam ser vistos em toda a superfície, tanto no centro quanto na borda dos corpos de prova. Observou-se que a fratura obteve o formato taça-cone, a qual é procedente de materiais dúcteis. Bandas de deslizamento também puderam ser observadas nos *dimples*. Foram observadas bandas de escorregamento na região da estrição do corpo de prova (Figura 4.43-c).

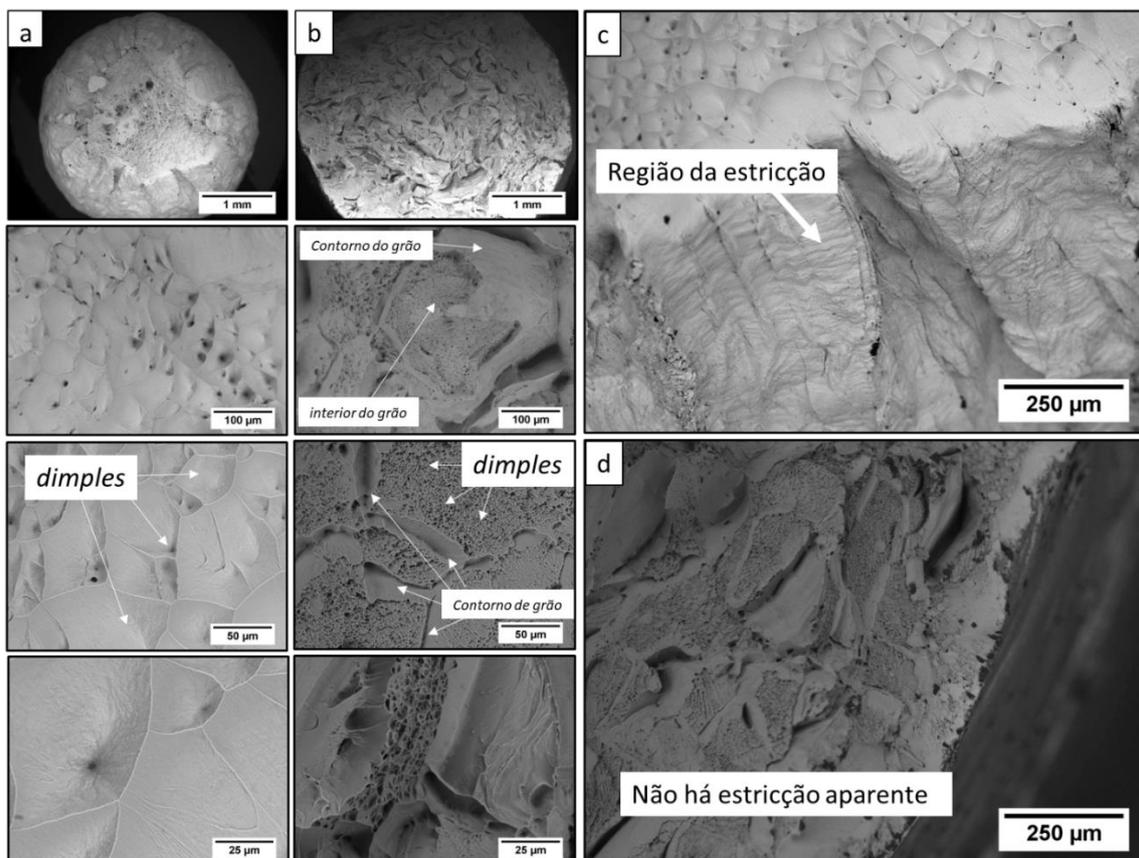


Figura 4.43. Superfície fraturada dos corpos de prova da liga TNTS-2; a) solubilizado a 900°C/ 1h e resfriado em água; b) envelhecido a 400 °C/ 24h e resfriado em água; c-d) detalhe da borda mostrando as regiões da estrição e da superfície fraturada das condições solubilizada e envelhecida, respectivamente.

Apesar de não se observar estrição nos corpos de prova envelhecidos a 400 °C/ 24h (Figura 4.43-b), são vistos *dimples* extremamente menores quando comparados ao dos corpos de prova solubilizados. A formação de novas fases com a aplicação do envelhecimento resultou na redução do alongamento de 28,2% para 9,8% e elevou a tensão de ruptura de 137 MPa para 530 MPa. Outro ponto observado foi que os contornos de grãos apresentaram características de ruptura muito semelhante à fratura dos corpos de prova solubilizados, indicando que esta região é rica da fase β e que pode estar associada a zona livre de precipitação nos contorno de grãos. Pela segunda micrografia da Figura 4.43-b é possível visualizar um grão que sofreu fratura em seu contorno e ao mesmo tempo fratura em seu interior com *dimples* muito pequenos indicando redução na ductilidade devido à formação de novas fases.

Para a constatação da precipitação da fase α , a superfície fraturada do corpo de prova da liga TNTS-2 submetida a tratamento térmico de 400 °C por 24h foi atacada com reagente Kroll. A fase α foi observada nos *dimples* situados no interior dos grãos (Figura 4.44).

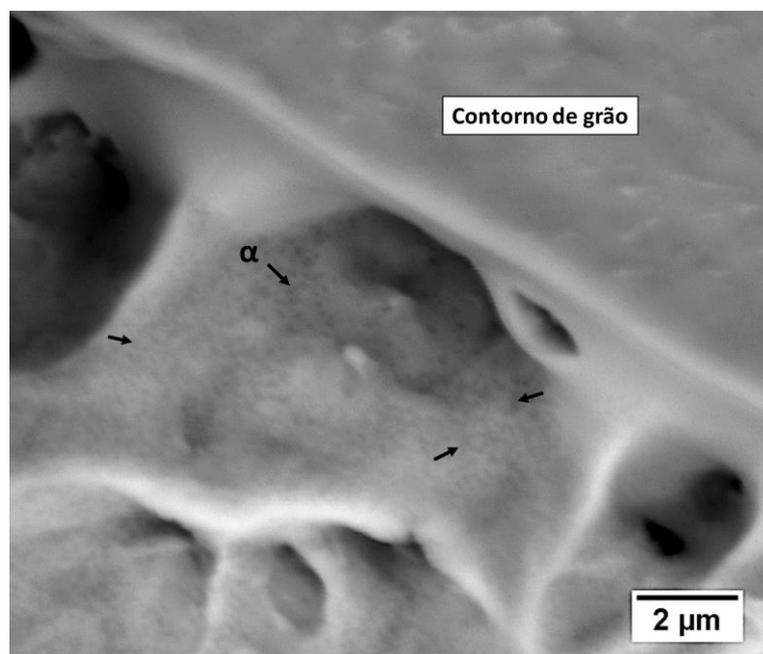


Figura 4.44. Superfície fraturada do corpo de prova da liga TNTS-2 envelhecido a 400 °C por 24h ilustrando a fase α precipitada nos dimples do interior do grão.

Foi possível constatar que a aplicação de tratamentos térmicos de envelhecimento elevam propriedades mecânicas como, tensão de escoamento, tensão máxima e tensão de ruptura. Por outro lado, a ductilidade é reduzida. Este fato ocorre devido à precipitação e/ou crescimento de novas fases que se dispõem dispersas na matriz dificultando a mobilidade de discordâncias. A dificuldade na movimentação das discordâncias está relacionada aos defeitos cristalinos gerados pelas novas precipitações (Azevedo, 2017).

Ensaio de tração na liga TNTS-8

As curvas de tensão-deformação dos corpos de prova da liga TNTS-8 solubilizados por 1 hora e envelhecidos a 400 °C por 24 h também apresentaram repetibilidade nos resultados. Como mencionado anteriormente, os resultados mostraram que todos os processos utilizados até o ensaio de tração foram bem executados.

A Figura 4.45 ilustra as curvas tensão-deformação obtidas nos ensaios de tração nos corpos de prova submetidos à solubilização a 900 °C por 1 h e resfriados em água. O fenômeno de “duplo escoamento” não foi observado nos corpos de prova solubilizados.

Os corpos de prova solubilizados apresentaram tensão de escoamento média de 484 MPa, e limite de resistência médio de 492 MPa com alongamento de 25,8%. Quando são comparados com os resultados da liga TNTS-2 submetida a mesma condição se observou aumento considerável do limite de escoamento e pequeno aumento no limite de resistência à tração. Contudo, considerando os desvios, houve pequena redução no alongamento, passando de $28,2 \pm 0,4\%$ para $25,8 \pm 1,7\%$ nos corpos de prova solubilizados das ligas TNTS-2 e TNTS-8 respectivamente.

Resultado semelhante foi encontrado por Sá (2013) quando avaliou as ligas Ti-35Nb-2,5Sn e Ti-35Nb-7,5Sn, onde observou aumento na tensão de escoamento e no limite de resistência à tração com pequena perda no alongamento devido à adição de Sn. O autor indicou que este efeito poderia estar associado ao Sn em solução sólida (Sá, 2013).

A Tabela 4.6 mostra os resultados alcançados pelos ensaios de tração da liga TNTS-8 solubilizada e resfriada em água.

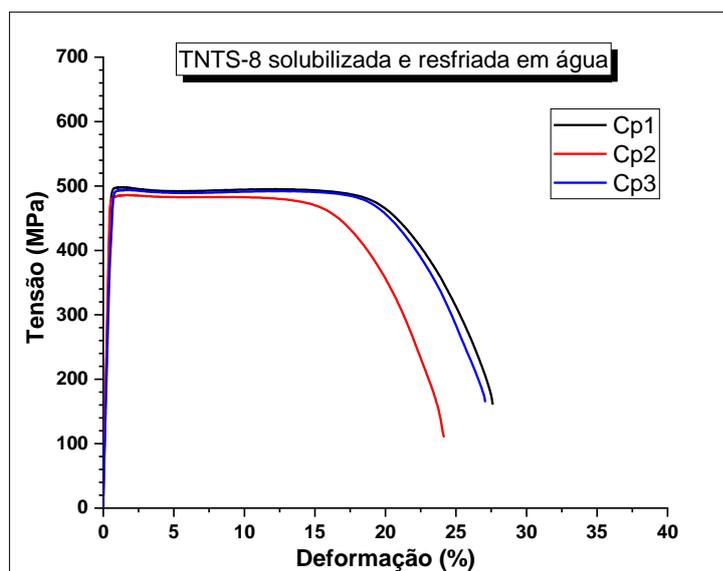


Figura 4.45: Curvas de tensão-deformação dos ensaios de tração nos corpos de prova (Cps) da liga Ti-35Nb-5Ta-8Sn (TNTS-8) solubilizados e resfriados em água.

Tabela 4.6: Resultados dos ensaios de tração dos corpos de prova da liga Ti-35Nb-5Ta-8Sn solubilizados a 900 °C por 1h e resfriados em água

TNTS-8 (solubilizada)	Cp_1	Cp_2	Cp_3	Média	Desvio
Tensão de escoamento (MPa)	493,8	470,0	488,3	484	12
Tensão Máxima (MPa)	497,7	485,7	493,6	492	6
Alongamento (%)	27,6	24,2	25,5	25,8	1,7
Tensão de ruptura (MPa)	166	110	173	150	35

A Figura 4.46 ilustra as curvas de tensão-deformação dos corpos de prova da liga TNTS-8 envelhecidos a 400 °C por 24 horas, seguidos de resfriamento em água. O aumento na resistência mecânica era esperado em decorrência ao surgimento de novas fases, no caso α e a possibilidade da precipitação de ω .

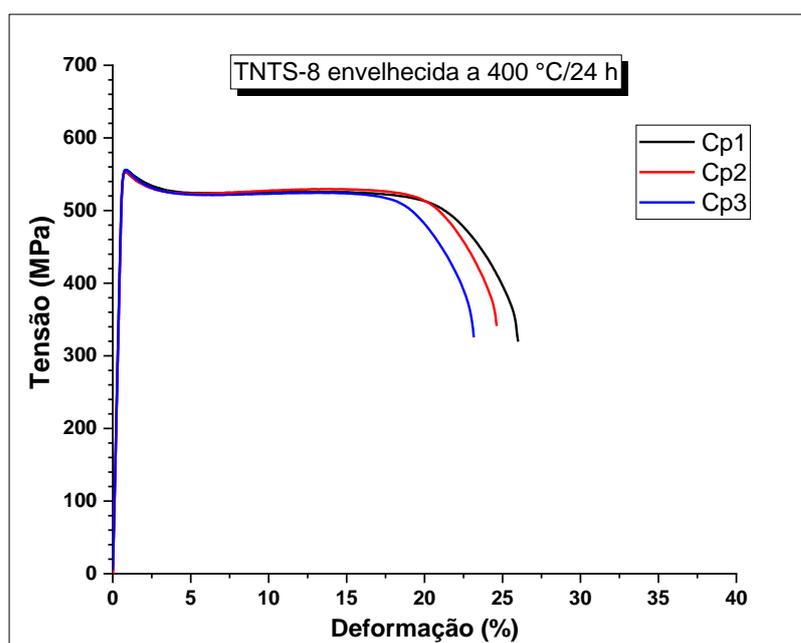


Figura 4.46: Curvas de tensão-deformação dos ensaios de tração nos corpos de prova (Cps) da liga Ti-35Nb-5Ta-8Sn (TNTS-8) tratada termicamente a 400°C/24 h e resfriadas em água.

Tong e coautores (2011) estudaram o efeito da adição de Zr e Sn no sistema Ti-Ta. Os autores avaliaram as ligas Ti-35Ta, Ti-30Ta-5Zr e Ti-30Ta-5Sn (% atômica) laminadas à quente e solubilizadas a 900 °C por 1 h (resfriadas em água) e perceberam que um dos efeitos

causado pelo Sn foi proporcionar alongamento de 25% contra aproximadamente 10% das demais ligas. O Sn além de proporcionar maior alongamento, provocou aumento no limite de escoamento e estabilizou a fase β na liga Ti-30Ta-5Sn enquanto as outras apresentaram as fases β e α' (Tong et al., 2011).

Na Tabela 4.7 estão apresentados os resultados obtidos através dos ensaios de tração da liga TNTS-8 submetida a envelhecimento a 400 °C por 24h.

Considerando os resultados e os desvios obtidos por meio dos ensaios de tração da liga TNTS-8, observa-se que não houve diferença no alongamento entre os corpos de prova solubilizados ($25,8 \pm 1,7\%$) e envelhecidos a 400 °C/ 24h ($24,5 \pm 1,4\%$). Por outro lado, houve elevação no limite de resistência à tração de 70 MPa, diferença expressiva na tensão de ruptura que passou de 150 MPa para 341 MPa respectivamente. Também merece destaque o aumento no limite de escoamento, que passou de 484 MPa para 562 MPa.

Tabela 4.7. Resultados dos ensaios de tração dos corpos de prova da liga Ti-35Nb-5Ta-8Sn envelhecida a 400 °C por 24h e resfriados em água.

TNTS-8 (400°C/24h)	Cp_1	Cp_2	Cp_3	Média	Desvio
Tensão de escoamento (MPa)	555,1	566,4	564,5	562	6
Tensão Máxima (MPa)	555,6	566,6	565,1	562,4	6
Alongamento (%)	25,9	24,6	23,1	24,5	1,4
Tensão de ruptura (MPa)	330	355	338	341	13

Foi evidenciada uma diferença substancial entre as características das superfícies fraturadas dos corpos de prova da liga TNTS-8 nas condições solubilizada e envelhecida (Figura 4.47). Apesar dos alongamentos entre os corpos de prova das duas condições apresentarem valores muito próximos, foi observado grande diferença entre os diâmetros das secções fraturadas (Figura 4.47-a e b).

A Figura 4.47-a ilustra *dimples* extremamente profundos na superfície fraturada do corpo de prova solubilizado, uma característica distintiva de fratura dúctil. A amostra na condição envelhecida apresentou *dimples* menores e menos profundos, em regiões aleatórias da secção fraturada. Bandas de deslizamento foram observadas em ambas as condições.

Quando são comparados os corpos de prova das ligas TNTS-2 e TNTS-8 que resultaram em maiores resistências mecânicas, no caso, os envelhecidos à 400 °C/ 24h, observou-se (Figura

4.43-b e Figura 4.47-b) pequena redução de área da superfície fraturada (estricção) no corpo de prova da liga com maior concentração de Sn, indicando assim, a possibilidade de maior estabilização da fase β e como consequência maior alongamento. Não foi possível identificar com clareza os limites dos grãos na superfície fraturada do corpo de prova da liga TNTS-8, mas se observou menor quantidade de *dimples* quando comparado ao corpo de prova da liga TNTS-2.

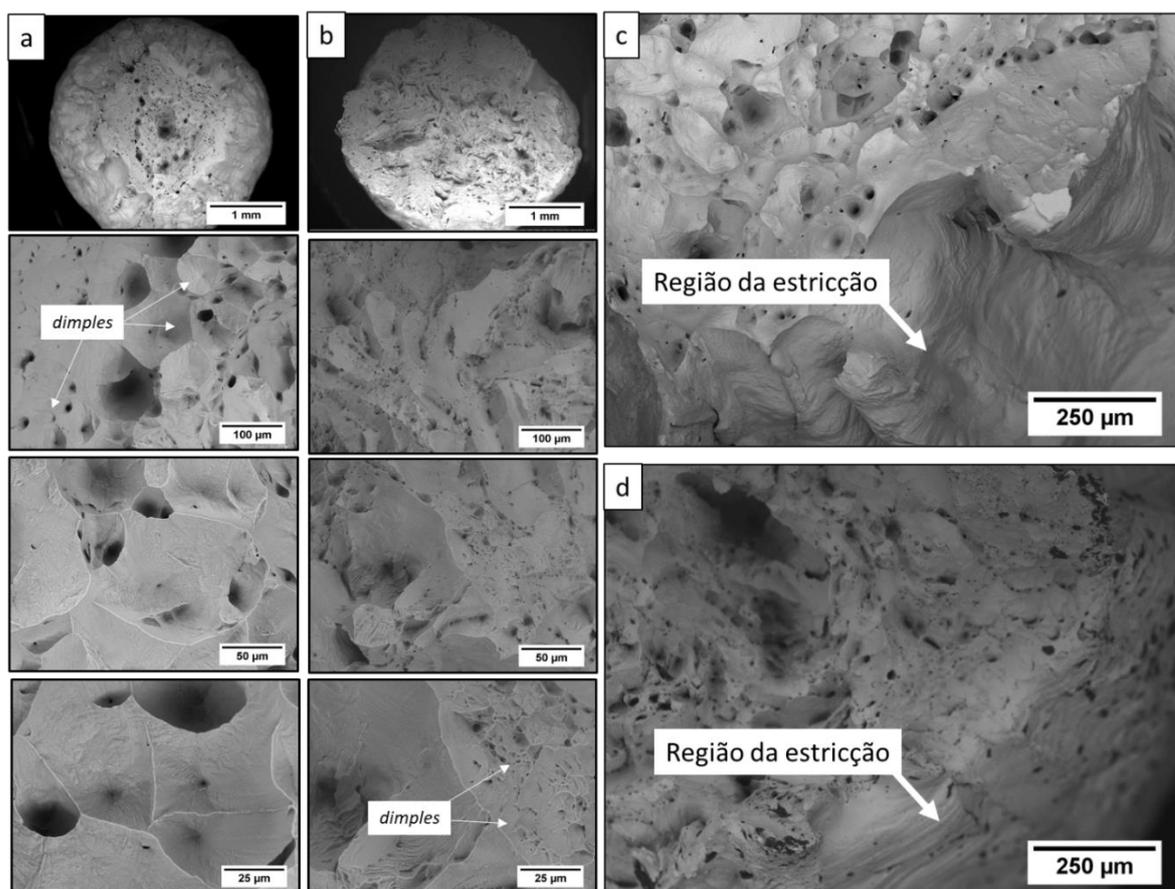


Figura 4.47. Superfície fraturada dos corpos de prova da liga TNTS-8; a) solubilizado a $900^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ e resfriado em água; b) envelhecido a $400^{\circ}\text{C}/24\text{h}$ e resfriado em água; c-d) detalhe da borda mostrando as regiões da estrição e da superfície fraturada das condições solubilizada e envelhecida, respectivamente.

Foram observadas bandas de escorregamento nas regiões de estrição da liga TNTS-8 (Figura 4.47-c,d).

Por fim, é possível afirmar que a adição de Sn no sistema Ti-35Nb-5Ta resultou em mudanças significativas nas propriedades mecânicas das ligas. No estado solubilizado, a adição

de Sn resultou em um aumento significativo na dureza e no módulo de elasticidade das ligas. Por meio dos ensaios de tração, observou-se aumento na tensão de escoamento, no limite de resistência à tração e na tensão de ruptura com o aumento da concentração de Sn das ligas TNTS-2 e TNTS-8. O envelhecimento a 400 °C por 24 horas resultou no aumento das tensões de escoamento, tensões máximas (limites de resistência à tração) e tensões de ruptura nas ligas TNTS-2 e TNTS-8. Por outro lado, observou-se redução no alongamento da liga TNTS-2 e nenhuma alteração significativa no alongamento da liga TNTS-8 após envelhecimentos a 400 °C por 24 h.

5 CONCLUSÕES

O efeito da adição de Sn na liga do sistema Ti-35Nb-5Ta-xSn (x= 2, 4 e 8 % em peso) foi avaliado sob vários aspectos e os resultados alcançados levaram às seguintes conclusões:

- i. O aumento da concentração de Sn nas ligas Ti-35Nb-5Ta-2Sn, Ti-35Nb-5Ta-4Sn e Ti-35Nb-5Ta-8Sn resultou no endurecimento por solução sólida e na elevação do módulo de elasticidade;
- ii. O diagrama utilizado para o desenvolvimento de novas ligas empregando o cálculo de B_0 e M_d , é uma ferramenta importante para o desenvolvimento de ligas com baixo módulo de elasticidade;
- iii. As amostras sofreram modificações microestruturais com a aplicação das diferentes taxas de aquecimento. A fase α não foi precipitada em nenhuma das ligas após os envelhecimentos realizados por 1 hora à temperatura de 400 °C. O aumento da temperatura de envelhecimento provocou maior zona livre de precipitação e crescimento da fase α . Devido à alta estabilidade das ligas, não foi possível diferenciar com clareza a influência da taxa de aquecimento na precipitação da fase α . Tratamentos térmicos de envelhecimento com duração de 1 hora provocaram menores mudanças relacionadas às propriedades mecânicas, no caso, dureza e módulo de elasticidade nas amostras das ligas Ti-35Nb-5Ta-2Sn, Ti-35Nb-5Ta-4Sn e Ti-35Nb-5Ta-8Sn;
- iv. Tratamentos de longa duração (24 horas) proporcionaram a precipitação e crescimento da fase α às temperaturas de 400, 500 e 600 °C nas ligas Ti-35Nb-5Ta-2Sn, Ti-35Nb-5Ta-4Sn e Ti-35Nb-5Ta-8Sn. A dureza e o módulo de elasticidade assumiram o mesmo perfil de comportamento, atingindo o maior valor no envelhecimento realizado a 400 °C seguidas de redução nas temperaturas de 500 e 600°C respectivamente.
- v. A liga TNTS-2 apresentou a melhor combinação entre resistência mecânica e módulo de elasticidade, quando envelhecida a 400 °C por 24 h.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Abaixo são sugeridos alguns caminhos que podem dar seguimento e direções para futuras pesquisas, visando aprofundar o conhecimento e expandir as aplicações práticas no campo de biomateriais sobre as ligas Ti-35Nb-5Ta-2Sn, Ti-35Nb-5Ta-4Sn e Ti-35Nb-5Ta-8Sn:

- Estudo sobre a influência do Sn nas ligas deformadas à frio.
- Estudo sobre o efeito da adição do Sn na resistência à corrosão.
- Estudo sobre o efeito da adição do Sn na resistência ao desgaste e à fadiga.

7 REFERÊNCIAS

- Abdel-Hady, M., Hinoshita, K., & Morinaga, M. (2006). General approach to phase stability and elastic properties of β -type Ti-alloys using electronic parameters. *Scripta Materialia*, 55(5), 477–480. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.04.022>
- Afonso, C. R. M., Ferrandini, P. L., Ramirez, A. J., & Caram, R. (2010). High resolution transmission electron microscopy study of the hardening mechanism through phase separation in a β -Ti-35Nb-7Zr-5Ta alloy for implant applications. *Acta Biomaterialia*, 6(4), 1625–1629. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.11.010>
- Ahmed, C. T., & Rack, P. H. J. (1999). *LOW MODULUS BIOCOMPATIBLE TITANIUM BASE ALLOYS FOR MEDICAL DEVICES* (Patent No. 5871595).
- Aleixo, G. T. (2009). *Obtenção, Caracterização Microestrutural e Mecânica de Ligas Ti-Nb-Sn Aplicadas em Implantes Ortopédicos*. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS.
- ASTM E384-05a. (2005). Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials. *ASTM International*, 14, 1–24. <https://doi.org/10.1520/E0384-05A>
- Atapour, M., Pilchak, A. L., Frankel, G. S., & Williams, J. C. (2011). Corrosion behavior of β titanium alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering C*, 31(5), 885–891. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.02.005>
- Azevedo, T. F. (2017). *Estudo de Comportamento Mecânico de Ligas TiNbSn em Função do Teor de Liga, Laminação A Frio e Envelhecimento*. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE.
- Bahl, S., Das, S., Suwas, S., & Chatterjee, K. (2018). Engineering the next-generation tin containing β titanium alloys with high strength and low modulus for orthopedic applications. In *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* (Vol. 78, pp. 124–133). <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.11.014>

- Bahl, S., Krishnamurthy, A. S., Suwas, S., & Chatterjee, K. (2017). Controlled nanoscale precipitation to enhance the mechanical and biological performances of a metastable β Ti-Nb-Sn alloy for orthopedic applications. *Materials and Design*, 130(March), 349. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.05.072>
- Banerjee, D., & Williams, J. C. (2013). Perspectives on titanium science and technology. *Acta Materialia*, 61(3), 844–879. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.10.043>
- Banerjee, Tewari, R., & Dey, G. K. (2006). Omega phase transformation - Morphologies and mechanisms. *International Journal of Materials Research*, 97(7), 963–977. <https://doi.org/10.3139/146.101327>
- Banumathy, S., Mandal, R. K., & Singh, A. K. (2009). Structure of orthorhombic martensitic phase in binary Ti-Nb alloys. *Journal of Applied Physics*, 106(9). <https://doi.org/10.1063/1.3255966>
- Bartáková, S., Málek, J., & Prachár, P. (2020). The Effect of Oxygen Addition on Microstructure and Mechanical Properties of Various Beta-Titanium Alloys. *Jom*, 72(4), 1656–1663. <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03879-w>
- Bönisch, M., Calin, M., Giebeler, L., Helth, A., Gebert, A., Skrotzki, W., & Eckert, J. (2014). Composition-dependent magnitude of atomic shuffles in Ti-Nb martensites. *Journal of Applied Crystallography*, 47(4), 1374–1379. <https://doi.org/10.1107/S1600576714012576>
- Boyer, R. R. (1996). An overview on the use of titanium in the aerospace industry. *Materials Science and Engineering A*, 213(1–2), 103–114. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(96\)10233-1](https://doi.org/10.1016/0921-5093(96)10233-1)
- Boyer, R. R. (2010). Attributes, characteristics, and applications of titanium and its alloys. In *Jom* (Vol. 62, Issue 5, pp. 21–24). <https://doi.org/10.1007/s11837-010-0071-1>
- Chen, J., Ma, F., Liu, P., Wang, C., Liu, X., Li, W., & Han, Q. (2019). Effects of Nb on Superelasticity and Low Modulus Properties of Metastable β -Type Ti-Nb-Ta-Zr

- Biomedical Alloys. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 28(3), 1410–1418. <https://doi.org/10.1007/s11665-019-03897-4>
- Contrepois, Q., Carton, M., & Lecomte-Beckers, J. (2011). Characterization of the β Phase Decomposition in Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr at Slow Heating Rates. *Open Journal of Metal*, 01(01), 1–11. <https://doi.org/10.4236/ojmetal.2011.11001>
- Cremaşco, A. (2012). *Deformação Plástica a frio , Transformações de Fases e Propriedades Mecânicas de Ligas Ti- Nb-Sn para Uso Biomédico*. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.
- Delvat, E., Gordin, D. M., Gloriant, T., Duval, J. L., & Nagel, M. D. (2008). Microstructure, mechanical properties and cytocompatibility of stable beta Ti-Mo-Ta sintered alloys. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 1(4), 345–351. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2008.01.006>
- Ehtemam-Haghighi, S., Prashanth, K. G., Attar, H., Chaubey, A. K., Cao, G. H., & Zhang, L. C. (2016). Evaluation of mechanical and wear properties of Ti-xNb-7Fe alloys designed for biomedical applications. *Materials and Design*, 111, 592–599. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.09.029>
- Ferrandini, P. L., Cardoso, F. F., Souza, S. A., Afonso, C. R., & Caram, R. (2007). Aging response of the Ti-35Nb-7Zr-5Ta and Ti-35Nb-7Ta alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 433(1–2), 207–210. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.06.094>
- Geetha, M., Singh, A. K., Asokamani, R., & Gogia, A. K. (2009). Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review. *Progress in Materials Science*, 54(3), 397–425. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>
- Guglielmetti, L. G. B., da Costa, P. P., de Paula Leite Cury, R., de Oliveira, V. M., Severino, N. R., & de Camargo, O. P. A. (2015). Total knee arthroplasty with mobile tibial weight-bearing: clinical evaluation after a minimum of five years of postoperative follow-up. *Revista Brasileira de Ortopedia (English Edition)*, 50(3), 290–294. <https://doi.org/10.1016/j.rboe.2015.05.004>

- Guo, B., Tong, Y. X., Chen, F., Zheng, Y. F., Li, L., & Chung, C. Y. (2012). Effect of Sn addition on the corrosion behavior of Ti-Ta alloy. *Materials and Corrosion*, 63(3), 259–263. <https://doi.org/10.1002/maco.201005824>
- Hanada, S., Matsumoto, H., & Watanabe, S. (2005). Mechanical compatibility of titanium implants in hard tissues. *International Congress Series*, 1284, 239–247. <https://doi.org/10.1016/j.ics.2005.06.084>
- Hybasek, V., Fojt, J., Malek, J., Jablonska, E., Pruchova, E., Joska, L., & Ruml, T. (2020). Mechanical properties, corrosion behaviour and biocompatibility of TiNbTaSn for dentistry. *Materials Research Express*, 7(1). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab62f7>
- Ikeda, M., Komatsu, S., & Nakamura, Y. (2005). Effects of Sn and Zr Additions on Phase Constitution and Aging Behavior of Ti-50 mass%Ta Alloys Quenched from β Single Phase Region. *Materials Transactions*, 45(4), 1106–1112. <https://doi.org/10.2320/matertrans.45.1106>
- Ivasishin, O. M., Markovsky, P. E., Semiatin, S. L., & Ward, C. H. (2005). Aging response of coarse- and fine-grained β titanium alloys. *Materials Science Engineering A*, 405, 296–305. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.06.027>
- Jung, T. K., Matsumoto, H., Abumiya, T., Masahashi, N., Kim, M. S., & Hanada, S. (2010). Mechanical properties-graded Ti alloy implants for orthopedic applications. *Materials Science Forum*, 631–632, 205–210. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.631-632.205>
- Júnior, R. F. P. (DNPM/MG). (2017). *Sumário Mineral Brasileiro 2017 (Nióbio)* (pp. 1–2). http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumario-brasileiro-mineral-2017/niobio_sm_2017
- Kent, D., Wang, G., Wang, W., & Dargusch, M. S. (2012). Influence of ageing temperature and heating rate on the properties and microstructure of β Ti alloy, Ti-6Cr-5Mo-5V-4Al. *Materials Science and Engineering A*, 531, 98–106. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.10.040>

- Khorasani, A. M., Goldberg, M., Doeven, E. H., & Littlefair, G. (2015). Titanium in biomedical applications—properties and fabrication: A review. *Journal of Biomaterials and Tissue Engineering*, 5(8), 593–619. <https://doi.org/10.1166/jbt.2015.1361>
- Kolli, R. P., & Devaraj, A. (2018). A review of metastable beta titanium alloys. *Metals*, 8(7). <https://doi.org/10.3390/met8070506>
- Kroll, W. J. (1955). How commercial titanium and zirconium were born. *Journal of the Franklin Institute*, 260(3), 169–192. [https://doi.org/10.1016/0016-0032\(55\)90727-4](https://doi.org/10.1016/0016-0032(55)90727-4)
- Kuroda, D., Niinomi, M., Fukui, H., Morinaga, M., Suzuki, A., & Hasegawa, J. (2000). Tensile properties and cyto-toxicity of new biomedical β -type titanium alloys. *Tetsu-To-Hagane/Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*, 86(9), 602–609. https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.86.9_602
- Kuroda, D., Niinomi, M., Morinaga, M., Kato, Y., & Yashiro, T. (1998). Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials. *Materials Science and Engineering: A*, 243(1–2), 244–249. [https://doi.org/10.1016/s0921-5093\(97\)00808-3](https://doi.org/10.1016/s0921-5093(97)00808-3)
- Kurtz, S., Ong, K., Lau, E., Mowat, F., & Halpern, M. (2007). Projections of primary and revision hip and knee arthroplasty in the United States from 2005 to 2030. *Journal of Bone and Joint Surgery - Series A*, 89(4), 780–785. <https://doi.org/10.2106/JBJS.F.00222>
- Leyens, C., & Peters, M. (2005). Titanium and Titanium Alloys Fundamentals and Applications. In *Titanium and Titanium Alloys*.
- Li, C. L., Mi, X. J., Ye, W. J., Hui, S. X., Lee, D. G., & Lee, Y. T. (2015). Microstructural evolution and age hardening behavior of a new metastable beta Ti-2Al-9.2Mo-2Fe alloy. *Materials Science and Engineering A*, 645, 225–231. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.08.028>
- Long, M., & Rack, H. J. (1998). Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective. *Biomaterials*, 19, 1621–1639. <https://doi.org/10.1002/acp.2350080606>

- Lopes. (2013). *Transformações de fases e relação entre microestrutura e propriedades mecânicas de ligas Ti-Nb-Fe para aplicações biomédicas: concepção de implantes ortopédicos com rigidez gradual* [Unicamp]. <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/263150>
- Lopes, E. (2009). Correlação entre transformações de fases e comportamento mecânico de ligas Ti-Nb-Sn e sua aplicação na concepção de implantes ortopédicos com propriedades otimizadas. *Dissertação de M.Sc., FEM/UNICAMP, Campinas, SP, Brasil*, 169.
- Lütjering, G., & Williams, J. C. (2006). *Titanium* (B. Derby (ed.); 2nd ed.).
- Majumdar, P. (2012). Microstructural Evaluation of Boron Free and Boron Containing Heat-Treated Ti-35Nb-7.2Zr-5.7Ta Alloy. *Microscopy and Microanalysis*, 18(2), 295–303. <https://doi.org/10.1017/S143192761101289X>
- Málek, J., Hnilica, F., Veselý, J., & Smola, B. (2013). Heat treatment and mechanical properties of powder metallurgy processed Ti-35.5Nb-5.7Ta beta-titanium alloy. *Materials Characterization*, 84, 225–231. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.08.006>
- Mantani, Y., & Tajima, M. (2006). Phase transformation of quenched α'' martensite by aging in Ti-Nb alloys. *Materials Science and Engineering A*, 438–440(SPEC. ISS.), 315–319. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.180>
- Matsumoto, H., Watanabe, S., & Hanada, S. (2007). α' Martensite Ti-V-Sn alloys with low Young's modulus and high strength. *Materials Science and Engineering A*, 448(1–2), 39–48. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.11.022>
- Matsuno, H., Yokoyama, A., Watari, F., Uo, M., & Kawasaki, T. (2001). Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium. *Biomaterials*, 22(11), 1253–1262. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(00\)00275-1](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00275-1)
- Maury, N., Denand, B., Dehmas, M., Archambeau-Mirguet, C., Delfosse, J., & Aeby-Gautier, E. (2018). Influence of the ageing conditions and the initial microstructure on the

- precipitation of α phase in Ti-17 alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 763, 446–458. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.302>
- Mello, M. G. de. (2018). Mecanismos de precipitação de fase α em ligas do sistema Ti-Mo. In *Tese de doutorado*.
- Mello, G. (2004). Efeito de Elementos Betagênicos na Estabilidade de Fases e Propriedades de Ligas de Titânio para Implantes Ortopédicos. In *Tese de D.Sc., FEM/UNICAMP, Campinas, SP, Brasil*. (p. 131).
- Miura, K., Yamada, N., Hanada, S., Jung, T. K., & Itoi, E. (2011). The bone tissue compatibility of a new Ti-Nb-Sn alloy with a low Young's modulus. *Acta Biomaterialia*, 7(5), 2320–2326. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.02.008>
- Moraes, P. E. L., Contieri, R. J., Lopes, E. S. N., Robin, A., & Caram, R. (2014). Effects of Sn addition on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Ti-Nb-Sn alloys. *Materials Characterization*, 96, 273–281. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2014.08.014>
- Morinaga, M. (2018). The molecular orbital approach and its application to biomedical titanium alloy design. In *Titanium in Medical and Dental Applications*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812456-7.00003-2>
- Morinaga, M., Kato, M., Kamimura, T., Fukumoto, M., Harada, I., & Kubo, K. (1993). THEORETICAL DESIGN OF BETA-TYPE TITANIUM ALLOYS M. In F.H. Froes & I. Caplan (Eds.), *The Minerals, Metals & Materials Society* (pp. 217–224).
- Nag, S. (2008). Influence of beta instabilities on the early stages of nucleation and growth of alpha in beta titanium alloys. 315.
- Nag, S., & Banerjee, R. (2012). Fundamentals of Medical Implant Materials. *ASM Handbook, Materials for Medical Devices*, 23. <https://doi.org/10.1111/j.1755-6724.1935.mp14001006.x>
- Narayanan, G. H., Luhman, T. S., Archbold, T. F., Taggart, R., & Polonis, D. H. (1971). A

- phase separation reaction in a binary titanium-chromium alloy. *Metallography*, 4(4), 343–358. [https://doi.org/10.1016/0026-0800\(71\)90063-2](https://doi.org/10.1016/0026-0800(71)90063-2)
- Nazari, K. A., Nouri, A., & Hilditch, T. (2015). Mechanical properties and microstructure of powder metallurgy Ti–xNb–yMo alloys for implant materials. *Materials & Design*, 88, 1164–1174. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.09.106>
- Niinomi, M. (2003). Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. *Science and Technology of Advanced Materials*, 4(5), 445–454. <https://doi.org/10.1016/j.stam.2003.09.002>
- Niinomi, M. (2008). Metallic Biomaterials. *Journal of Artificial Organs*, 11(3), 105–110. <https://doi.org/10.1007/s10047-008-0422-7>
- Niinomi, M., Hattori, T., Morikawa, K., Kasuga, T., Suzuki, A., Fukui, H., & Niwa, S. (2002). Development of low rigidity β -type titanium alloy for biomedical applications. *Materials Transactions*, 43(12), 2970–2977. <https://doi.org/10.2320/matertrans.43.2970>
- Ohmori, Y., Natsui, H., Nakai, K., & Ohtsubo, H. (1998). Effects of ω phase formation on decomposition of α''/β duplex phase structure in a metastable β Ti alloy. *Materials Transactions, JIM*, 39(1), 40–48. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.39.40>
- Ohmori, Y., Ogo, T., Nakai, K., & Kobayashi, S. (2001). Effects of ω -phase precipitation on $\beta \rightarrow \alpha$, α'' transformations in a metastable β titanium alloy. *Materials Science and Engineering A*, 312(1–2), 182–188. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01891-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01891-8)
- Opini, V. C. (2016). Tratamento Térmico, Precipitação da Fase alfa e Propriedades Mecânicas da Liga Ti- 5553 Modificada pela Adição de Nb. *UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS Faculdade de Engenharia Mecânica VICTOR*, 113.
- Ozaki, T., Matsumoto, H., Watanabe, S., & Hanada, S. (2004). Beta Ti alloys with low young's modulus. *Materials Transactions*, 45(8), 2776–2779. <https://doi.org/10.2320/matertrans.45.2776>
- Pande, A., Sainis, S., Rajaraman, S., Manivasagam, G., & Nageswara Rao, M. (2014). Influence

- of rate of heating to aging temperature on precipitation hardening in a metastable β titanium alloy. *Advanced Materials Research*, 1025–1026, 445–450. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1025-1026.445>
- Perl, D. P., & Good, P. F. (1990). Microprobe studies of aluminum accumulation in association with human central nervous system disease. *Environmental Geochemistry and Health*, 12(1–2), 97–101. <https://doi.org/10.1007/BF01734058>
- Ping, D. (2014). Review on ω phase in body-centered cubic metals and alloys. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 27(1), 1–11. <https://doi.org/10.1007/s40195-013-0014-2>
- Pontes, E. P. (ANM/AM). (2018a). *Sumário Mineral Brasileiro 2018 (Estanho)* (Issue 1, pp. 5–7). <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/pasta-sumario-brasileiro-mineral-2018/estanho>
- Pontes, E. P. (ANM/AM). (2018b). *Sumário Mineral Brasileiro 2018 (Tântalo)* (Issue 1, pp. 2018–2021). https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/pasta-sumario-brasileiro-mineral-2018/tantalo_sm_2018
- Qazi, J. I., Marquardt, B., Allard, L. F., & Rack, H. J. (2005). Phase transformations in Ti-35Nb-7Zr-5Ta-(0.06-0.68)O alloys. *Materials Science and Engineering C*, 25(3), 389–397. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2005.01.022>
- Radenković, G., & Petković, D. (2018). Metallic Biomaterials. In *Biomaterials in Clinical Practice* (pp. 183–224). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-68025-5_8
- Ralph, B. (2008). Titanium alloys: An atlas of structures and fracture features. In *Materials Characterization* (Vol. 59, Issue 3). <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2007.01.007>
- Sá, D. (2013). Caracterização Metalúrgica e Mecânica de Ligas de Ti-Nb-Sn Laminadas a Quente para uso Biomédico. *Universidade Federal de Sergipe*, 20–21.

- Sakaguchi, N., Mitsuo, N., Akahori, T., Saito, T., & Furuta, T. (2004). Effects of alloying elements on elastic modulus of Ti-Nb-Ta-Zr system alloy for biomedical applications. *Materials Science Forum*, 449–452(II), 1269–1272. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.449-452.1269>
- Salvador, C. A. F. (2015). *Nucleação da Fase Alfa Durante Tratamentos Isotérmicos em Ligas de Titânio Biomédicas do Sistema Ti-Nb e Ti-Nb-Sn*. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA.
- Schuh, A., Bigoney, J., Hönle, W., Zeiler, G., Holzwarth, U., & Forst, R. (2007). Second generation (low modulus) titanium alloys in total hip arthroplasty. *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik*, 38(12), 1003–1007. <https://doi.org/10.1002/mawe.200700230>
- Sikka, S. K., Vohra, Y. K., & Chidambaram, R. (1982). Omega phase in materials. In *Progress in Materials Science* (Vol. 27, Issues 3–4). [https://doi.org/10.1016/0079-6425\(82\)90002-0](https://doi.org/10.1016/0079-6425(82)90002-0)
- Silcock, J. M. (1958). An X-ray examination of the ω phase in TiV, TiMo and TiCr alloys. *Acta Metallurgica*, 6(7), 481–493. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(58\)90111-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(58)90111-1)
- Silva, H. M., Schneider, S. G., & Neto, C. M. (2004). Study of nontoxic aluminum and vanadium-free titanium alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering C*, 24(5), 679–682. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2004.08.051>
- Souza, S. A. S. de A. (2008). Transformações de Fases e Correlações Microestrutural/Propriedades de Ligas Biocompatíveis dos Sistemas Ti-Nb e Ti-Nb-Ta. *Tese de D.Sc., FEM/UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.*, 167.
- Sutowo, C., Senopati, G., Supriadi, S., Pramono, A. W., & Suharno, B. (2019). The Influence of Sn addition on the microstructure and mechanical properties of the new β -type Ti-Mo-Nb based alloys for implant material. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 541(1), 0–7. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/541/1/012036>
- Tong, Y. X., Guo, B., Zheng, Y. F., Chung, C. Y., & Ma, L. W. (2011). Effects of Sn and Zr

on the microstructure and mechanical properties of Ti-Ta-based shape memory alloys. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 20(4–5), 762–766. <https://doi.org/10.1007/s11665-010-9817-8>

United Nations, Department of Economic and Social Affairs, P. D. (2019). World Population Prospects 2019,. In *Volume II: Demographic Profiles (ST/ESA/SER.A/427): Vol. II* (pp. 319–323). UN. <https://doi.org/10.18356/7707d011-en>

Utomo, E. P., Kartika, I., & Anawati, A. (2018). Effect of Sn on mechanical hardness of as-cast Ti-Nb-Sn alloys. *AIP Conference Proceedings*, 1964(May). <https://doi.org/10.1063/1.5038328>

Wang, B. L., Zheng, Y. F., & Zhao, L. C. (2008). Effects of Sn content on the microstructure, phase constitution and shape memory effect of Ti-Nb-Sn alloys. *Materials Science and Engineering A*, 486(1–2), 146–151. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.08.073>

Wu, X., del Prado, J., Li, Q., Huang, A., Hu, D., & Loretto, M. H. (2006). Analytical electron microscopy of C-free and C-containing Ti-15-3. *Acta Materialia*, 54(20), 5433–5448. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.07.002>

Yang, G., & Zhang, T. (2005). Phase transformation and mechanical properties of the Ti 50Zr30Nb10Ta10 alloy with low modulus and biocompatible. *Journal of Alloys and Compounds*, 392(1–2), 291–294. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.08.099>

Zhang, D. C., Yang, S., Wei, M., Mao, Y. F., Tan, C. G., & Lin, J. G. (2012). Effect of Sn addition on the microstructure and superelasticity in Ti-Nb-Mo-Sn Alloys. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 13, 156–165. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.04.017>

Zheng. (2013). Nucleation Mechanisms of Refined Alpha Microstructure in Beta Titanium Alloys. In *Dissertation-The Ohio State University, Ohio, 2013*. <http://ir.obihiro.ac.jp/dspace/handle/10322/3933>

Zheng, Y., Choudhuri, D., Alam, T., Williams, R. E. A., Banerjee, R., & Fraser, H. L. (2016).

The role of cuboidal ω precipitates on α precipitation in a Ti-20V alloy. *Scripta Materialia*, 123, 81–85. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.06.004>

Zhou, Y. L., & Luo, D. M. (2011). Microstructures and mechanical properties of Ti-Mo alloys cold-rolled and heat treated. *Materials Characterization*, 62(10), 931–937. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2011.07.010>