

**ESTRUTURA, PROPRIEDADES E COMPORTAMENTO MECÂNICO  
DE LIGAS Ti-(6-15%p)Mo TEMPERADAS E CICLICAMENTE  
DEFORMADAS**

**MÁRCIA ALMEIDA SILVA**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ**

**JULHO – 2014**

**ESTRUTURA, PROPRIEDADES E COMPORTAMENTO MECÂNICO  
DE LIGAS Ti-(6-15%p)Mo TEMPERADAS E CICLICAMENTE  
DEFORMADAS**

**MÁRCIA ALMEIDA SILVA**

Dissertação apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia (CCT) da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Lioudmila Aleksandrovna Matlakhova

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

JULHO – 2014

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

46/2014

Silva, Márcia Almeida

Estrutura, propriedades e comportamento mecânico de ligas Ti-(6-15%p)Mo temperadas e ciclicamente deformadas / Márcia Almeida Silva. -- Campos dos Goytacazes, 2014.

xiv, 145 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2014.

Orientador: Lioudmila Aleksandrovna Matlakhova.

Área de concentração: Metalurgia física.

Bibliografia: f. 133-145.

1. LIGAS Ti-Mo 2. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL 3. SUPERELASTICIDADE I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título

CDD 669

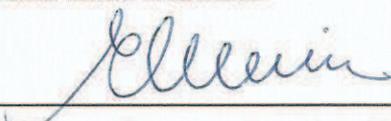
**ESTRUTURA, PROPRIEDADES E COMPORTAMENTO MECÂNICO  
DE LIGAS Ti-(6-15%p)Mo TEMPERADAS E CICLICAMENTE  
DEFORMADAS**

**MÁRCIA ALMEIDA SILVA**

Dissertação apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia (CCT) da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Aprovada em 18 de Julho de 2014.

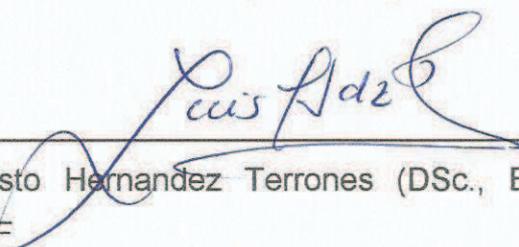
Comissão Examinadora:



Prof.<sup>a</sup> Elaine Cristina Pereira (DSc., Engenharia e Ciência dos Materiais) – Fac.  
REDENTOR



Prof. Herval Ramos Paes Júnior (DSc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais) –  
UENF



Prof. Luis Augusto Hernandez Terrones (DSc., Engenharia Metalúrgica e de  
Materiais) – UENF



Prof.<sup>a</sup> Lioudmila Aleksandrovna Matlakhova (Ph.D., Ciência de Materiais Metálicos e  
Tratamentos Térmicos) – UENF

*“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.”*

*(Charles Chaplin)*

A minha querida e amada mãe.  
A ela sempre dedicarei todas as minhas  
conquistas.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço em primeiro lugar a Deus, pela força, sustento e orientação em cada instante de minha vida. Sem Ele nada seria.

Aos meus pais, pelo amor e pela dedicação constantes, que me ensinaram a ter força, determinação e coragem para lutar pelos meus objetivos.

Ao Instituto Baikov de Metalurgia e Materiais (IMET), pela fabricação e tratamentos térmicos das amostras utilizadas neste trabalho.

A minha orientadora Lioudmila Matlakhova, pelo carinho e amizade constantes e também pela dedicação e responsabilidade com as quais orientou tanto este trabalho como todos os outros realizados durante os anos em que participei da pesquisa científica na UENF. Obrigada por contribuir com meu crescimento pessoal e profissional e me auxiliar nos primeiros passos de minha carreira.

Ao professor Herval Paes Jr. e aos técnicos do Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV) Michel Picanço e Elaine Cristina Pereira, pelo auxílio na realização das análises de resistividade elétrica, DXR e dos ensaios de compressão.

A mestranda Bárbara Ferreira de Oliveira, pelo auxílio na execução das análises por microscopia confocal.

A COPPE-UFRJ, pela realização da microanálise química por EDS.

A doutoranda Zulmira Guimarães, pelo auxílio nas análises por MEV.

Ao técnico Sílvio Mendes, pela boa vontade constante e colaboração sempre que necessário.

Ao companheiro de laboratório Everton Mayck Rangel Pessanha, pela amizade e pelo intercâmbio de conhecimentos proporcionado.

Aos meus amigos e companheiros nesta jornada, Bárbara Ferreira de Oliveira e Lucivan Pereira Barros Junior. Agradeço por tudo! Sem nenhuma dúvida, não seria o mesmo sem a presença de vocês ao longo deste desafio.

Às funcionárias Valéria e Dilze, pelo carinho, amizade e por tornar mais agradável e alegre o ambiente de estudo e trabalho.

Agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram com a realização deste trabalho. O ser humano não é ninguém sozinho, seria impossível chegar até aqui sem a ajuda de vocês.

Muito obrigada!

## SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS .....	IV
ÍNDICE DE TABELAS .....	IX
LISTA DE SÍMBOLOS.....	X
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XII
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT .....	XIV
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Objetivos.....	4
1.2 Justificativas .....	5
1.2.1 Importância Científica.....	5
1.2.2 Importância Tecnológica .....	5
1.2.3 Importância Regional .....	5
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	6
2.1 Efeitos da adição de elementos de liga ao titânio.....	6
2.1.1 Elementos $\alpha$ -estabilizadores e ligas de titânio- $\alpha$ .....	9
2.1.2 Elementos $\beta$ -estabilizadores e ligas de titânio- $\beta$ .....	9
2.2 Fases estáveis e não estáveis nas ligas de titânio .....	11
2.3 O sistema Ti-Mo .....	15
2.3.1 Diagrama de fases de equilíbrio.....	15
2.3.2 Diagrama metaestável .....	18
2.4 Transformações martensíticas.....	19
2.4.1 Transformação martensítica reversível (TMR).....	20
2.4.2 Morfologia e subestrutura da martensita .....	25
2.4.3 Termodinâmica das transformações martensíticas.....	30
2.4.4 Transformação martensítica induzida (TMI).....	33
2.4.5 A transformação martensítica em ligas titânio- $\beta$ .....	35
2.6 Efeitos não elásticos (ENE) .....	38
2.6.1 Efeito de memória de forma (EMF) .....	39
2.6.2 Superelasticidade (SE).....	41
2.6.3 Os ENE em ligas de Ti contendo $\beta$ -estabilizadores isomórficos .....	46
2.7 Propriedades mecânicas das ligas Ti- $\beta$ .....	52
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS.....	60
3.1 Materiais Utilizados.....	60

3.2 Métodos de análise.....	60
3.2.1 Difração de raios X.....	60
3.2.2 Microscopia ótica e eletrônica de varredura.....	61
3.2.3 Microanálise química.....	62
3.2.4 Resistividade elétrica .....	63
3.2.5 Tratamento mecânico cíclico.....	65
3.2.6 Caracterização após a deformação cíclica.....	65
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	67
4.1 Análise por difração de raios X das ligas temperadas a partir de 1000°C .....	67
4.1.1 Liga Ti-6%Mo .....	67
4.1.2 Liga Ti-8%Mo .....	68
4.1.3 Liga Ti-10%Mo .....	68
4.1.4 Liga Ti-15%Mo .....	69
4.2 Microscopia ótica das ligas temperadas a partir de 1000°C .....	72
4.2.1 Liga Ti-6%Mo .....	72
4.2.2 Liga Ti-8%Mo .....	74
4.2.3 Liga Ti-10%Mo .....	76
4.2.4 Liga Ti-15%Mo .....	76
4.3 Microscopia eletrônica de varredura das ligas temperadas a partir de 1000°C .....	79
4.4 Discussão das seções 4.2 e 4.3 .....	81
4.5 Microanálise por EDS das ligas temperadas a partir de 1000°C .....	83
4.5.1 Liga Ti-6%Mo .....	83
4.5.2 Liga Ti-8%Mo .....	87
4.5.3 Liga Ti-10%Mo .....	91
4.5.4 Liga Ti-15%Mo .....	95
4.6 Discussão da seção 4.5.....	96
4.7 Ensaio cíclico de compressão.....	97
4.8 Influência da deformação cíclica sobre a microestrutura das ligas.....	101
4.8.1 Liga Ti-6%Mo .....	101
4.8.2 Liga Ti-8%Mo .....	107
4.8.3 Liga Ti-10%Mo .....	112
4.8.4 Liga Ti-15%Mo .....	117
4.9 Discussão das seções 4.7 e 4.8 .....	120

4.10 Resistividade Elétrica.....	128
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES .....	130
CAPÍTULO 6: SUGESTÕES .....	132
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	133

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura cristalina das fases $\alpha$ (HC) e $\beta$ (CCC) (Leyens e Peters, 2003). ....	6
Figura 2. Diagrama tridimensional esquemático para classificação das ligas de titânio (Adaptado de Leyens e Peters, 2003).....	9
Figura 3. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, mostrando a estrutura das martensitas do titânio: (a) ripas de martensita $\alpha'$ na liga Ti-1,8%Cu temperada a partir de 900°C; (b) martensita $\alpha'$ lenticular, contendo maclas na liga Ti-12%V temperada a partir de 900°C; (c) martensita $\alpha''$ na liga Ti-8,5%Mo-0,5%Si temperada a partir de 950°C (Polmear, 2006).....	13
Figura 4. Diagrama de equilíbrio do sistema Ti-Mo (Adaptado de ASM Handbook, Vol.3, 1992).....	16
Figura 5. Diagrama de fase Ti-Mo em equilíbrio (Adaptado de Banerjee e Mukhopadhyay, 2007).....	17
Figura 6. Diagrama de fase esquemático de uma liga de titânio metaestável (Adaptado de Leyens e Peters, 2003).....	19
Figura 7. Relevo superficial produzido pela formação de uma placa de martensita (Adaptado de Roitburd e Kurdjumov, 1979).....	21
Figura 8. Modelo simplificado da transformação martensítica (Adaptado de Otsuka e Wayman, 1998).....	23
Figura 9. Histerese de uma TMR, ilustrando as temperaturas críticas de transformação (Adaptado de Matlakhova, 1988).....	24
Figura 10. (a) Micrografia de uma placa de martensita acicular na liga Fe-33%Ni e (b) ilustração esquemática da mesma placa. As iniciais M e A representam, respectivamente, as fases martensita e austenita (Adaptado de Shibata <i>et al</i> , 2005). .....	26
Figura 11. Estrutura finamente maclada de uma martensita de placa fina em um aço contendo 1,4%C (Christian, 2002). ....	27
Figura 12. Típicos grupos auto-acomodados de martensita dentro da fase B2 em uma liga Ni-37,5%Al (% atômica) (Schryvers e Moritz, 1999).....	28
Figura 13. Martensita ortorrômbica na liga Ti-4,25%Mo-0,5%Si, temperada a 950°C (Williams e Hickman, 1970).....	29
Figura 14. Representação esquemática das curvas de energia livre para as fases matriz e martensítica e suas relações com as temperaturas $M_s$ e $A_s$ . $\Delta T_s$ é o super-	

resfriamento necessário para que a transformação ocorra (Otsuka e Wayman, 1998). .....	30
Figura 15. Variação da resistência elétrica durante resfriamento e aquecimento de ligas Fe-Ni e Au-Cd, ilustrando a histerese da transformação sob resfriamento e a transformação reversa sob aquecimento, para transformações não-termoelásticas e termoelásticas (Otsuka e Wayman, 1998). ....	32
Figura 16. Tensões que influem na transformação martensítica com deformação elástica (trecho a-b) no intervalo $M_S$ e $M_S^\sigma$ e com deformação plástica (trecho b-c), no intervalo $M_S^\sigma - M_d$ (Novikov, 1994). ....	33
Figura 17. Curva tensão-deformação ilustrando um duplo patamar de escoamento, indicado pelos números 1 e 2, em uma liga Ti- $\beta$ (Ti-4Mo-4Zr-4,9Al-2Sn-2Cr-1Fe) (% em peso), solubilizada por 1 hora a 920°C e temperada em água (Adaptado de Grosdidier e Philippe, 2000-a).....	35
Figura 18. Relação entre energia coesiva e o teor de $\beta$ -estabilizador (x) (Adaptado de Yao <i>et al</i> , 2007).....	36
Figura 19. Aspecto morfológico das ligas (a) Ti-6%Mo; (b) Ti-8%Mo; (c) Ti-10%Mo e (d) Ti-15%Mo, temperadas a partir de 800°C (Matlhakhova <i>et al</i> , 2011; Silva <i>et al</i> , 2012). ....	37
Figura 20. Mecanismo do efeito de memória de forma. (a) monocristal original da fase matriz, (b) auto-acomodação da martensita, (c-d) a deformação da martensita por crescimento de uma variante à custa de outra, (e) aquecimento acima de $A_f$ e recuperação da forma original (Adaptado de Otsuka e Wayman, 1998).....	40
Figura 21. Representação esquemática de uma curva tensão-deformação ilustrando o comportamento pseudo-elástico. $\sigma^{P \rightarrow M}$ = tensão necessária para causar a TM em $T_1$ ; $\sigma^{M \rightarrow P}$ = tensão necessária para a transformação reversa em $T_1$ ; $\sigma_y^P$ = limite de escoamento da martensita em $T_1$ ; $\epsilon$ = deformação total atingida; AH = componente irreversível da deformação total (Adaptado de Warlimont <i>et al</i> , 1974).....	42
Figura 22. Representação esquemática para a ocorrência dos fenômenos de EMF e SE (Adaptado de Otsuka e Ren, 2005). ....	44
Figura 23. Influência da precipitação das fases $\alpha$ e $\omega$ (a) no comportamento pseudo-elástico e (b) na deformação máxima da liga (Adaptado de Laheurte <i>et al</i> , 2005)....	48
Figura 24. (a) Deformação residual e (b) deformação superelástica acumulada pelas ligas em função do número de ciclos (n) (Silva <i>et al</i> , 2012). ....	51

Figura 25. Variação do módulo de elasticidade (E) com adição de elemento $\beta$ -estabilizador (Adaptado de Banerjee e Williams, 2013).....	53
Figura 26. Diagrama esquemático para o tratamento térmico de ligas de titânio contendo $\beta$ -estabilizadores isomórficos (Adaptado de Polmear, 2006).....	55
Figura 27. Curvas tensão-deformação para as ligas Ti-Mo na condição de solubilização+têmpera (ST) e laminação a frio (CR) (Adaptado de Zhou <i>et al</i> , 2011). .....	58
Figura 28. Arranjo para medidas de resistividade pelo método quatro terminais (pontas) (Giroto e Santos, 2002). .....	64
Figura 29. Curva tensão-deformação típica obtida nos ensaios cíclicos de compressão das ligas analisadas, com representação esquemática da determinação da tensão $\sigma_{TMI}$ e das deformações total ( $\epsilon_t$ ), residual ( $\epsilon_r$ ) e superelástica ( $\epsilon_{se}$ ). .....	66
Figura 30. Difratoograma da liga Ti-6%Mo temperada a partir de 1000°C.....	67
Figura 31. Difratoograma da liga Ti-8%Mo temperada a partir de 1000°C.....	68
Figura 32. Difratoograma da liga Ti-10%Mo temperada a partir de 1000°C.....	69
Figura 33. Difratoograma da liga Ti-15%Mo temperada a partir de 1000°C.....	70
Figura 34. Micrografias da liga Ti-6%Mo temperada a partir de 1000°C.....	73
Figura 35. Micrografias com maior ampliação da liga Ti-6%Mo temperada a partir de 1000°C. ....	74
Figura 36. Micrografias da liga Ti-8%Mo temperada a partir de 1000°C.....	75
Figura 37. Micrografias da liga Ti-10%Mo temperada a partir de 1000°C.....	77
Figura 38. Micrografias da liga Ti-15%Mo temperada a partir de 1000°C.....	78
Figura 39. Imagens da microestrutura das ligas temperadas a partir de 1000°C obtidas no MEV. (a-b) Ti-6%Mo; (c-d) Ti-8%Mo; (e-f) Ti-10%Mo e (g-h) Ti-15%Mo. 80	
Figura 40. Imagem por ES da liga Ti-6%Mo e mapas de raios X característicos do Mo ( $MoL_\alpha$ ) e Ti ( $TiK_\alpha$ e $TiL_\alpha$ ). .....	83
Figura 41. Imagem da microestrutura da liga Ti-6%Mo temperada a 1000°C obtida no MEV por ES, indicando os pontos selecionados para a microanálise por EDS. ...	84
Figura 42. Espectros de emissão característica de raios-X da liga Ti-6% obtidos na análise pontual. (a) ponto 1; (b) ponto 2; (c) ponto 3 e (d) ponto 4. ....	86
Figura 43. Imagem por ES da liga Ti-6%Mo, ilustrando a linha sobre a qual a microanálise por EDS foi realizada e variação de intensidade de emissão de raios X característicos dos elementos ao longo da linha indicada. ....	87

Figura 44. Imagem por ES da liga Ti-8%Mo e mapas de raios X característicos do Mo ( $\text{MoL}_\alpha$ ) e Ti ( $\text{TiK}_\alpha$ e $\text{TiL}_\alpha$ ). .....	88
Figura 45. Imagem da microestrutura da liga Ti-8%Mo temperada a 1000°C obtida no MEV por ES, indicando os pontos selecionados para a microanálise por EDS. ..	89
Figura 46. Espectros de emissão característica de raios-X da liga Ti-8% obtidos na análise pontual. (a) ponto 1; (b) ponto 2; (c) ponto 3 e (d) ponto 4. ....	90
Figura 47. Imagem por ES da liga Ti-8%Mo, ilustrando a linha sobre a qual a microanálise por EDS foi realizada e variação de intensidade de emissão de raios X característicos dos elementos ao longo da linha indicada. ....	91
Figura 48. Imagem por ES da liga Ti-10%Mo e mapas de raios X característicos do Mo ( $\text{MoL}_\alpha$ ) e Ti ( $\text{TiK}_\alpha$ e $\text{TiL}_\alpha$ ). .....	92
Figura 49. Imagem da microestrutura da liga Ti-10%Mo temperada a 1000°C obtida no MEV por ES, indicando os pontos selecionados para a microanálise por EDS. ..	93
Figura 50. Espectros de emissão característica de raios-X da liga Ti-10% obtidos na análise pontual. (a) ponto 1; (b) ponto 2; (c) ponto 3 e (d) ponto 4. ....	94
Figura 51. Imagem por ES da liga Ti-10%Mo, ilustrando a linha sobre a qual a microanálise por EDS foi realizada e variação de intensidade de emissão de raios X característicos dos elementos ao longo da linha indicada. ....	95
Figura 52. Imagem por ES da liga Ti-15%Mo e mapas de raios X característicos do Mo ( $\text{MoL}_\alpha$ ) e Ti ( $\text{TiK}_\alpha$ e $\text{TiL}_\alpha$ ). .....	96
Figura 53. Curvas $\sigma$ - $\epsilon$ obtidas no primeiro ciclo de deformação (CD1), para as ligas Ti-6%Mo, Ti-10%Mo e Ti-15%Mo. ....	98
Figura 54. Efeito da deformação cíclica sobre o comportamento tensão-deformação da liga Ti-6%Mo. ....	99
Figura 55. Efeito da deformação cíclica sobre o comportamento tensão-deformação da liga Ti-8%Mo. ....	99
Figura 56. Efeito da deformação cíclica sobre o comportamento tensão-deformação da liga Ti-10%Mo. ....	100
Figura 57. Efeito da deformação cíclica sobre o comportamento tensão-deformação da liga Ti-15%Mo. ....	100
Figura 58. Difrátograma da liga Ti-6%Mo após CD1. ....	102
Figura 59. Difrátograma da liga Ti-6%Mo após CD2. ....	103
Figura 60. Difrátograma da liga Ti-6%Mo após CD3. ....	103
Figura 61. Difrátograma da liga Ti-6%Mo após CD5. ....	104

Figura 62. Difratoograma da liga Ti-6%Mo após CD10.....	104
Figura 63. Imagem ampliada dos difratogramas da liga Ti-6%Mo no estado inicial temperado (ET) e após a deformação cíclica (CD). .....	105
Figura 64. Microestrutura da liga Ti-6%Mo após CD10.....	106
Figura 65. Difratoograma da liga Ti-8%Mo após CD1.....	108
Figura 66. Difratoograma da liga Ti-8%Mo após CD2.....	109
Figura 67. Difratoograma da liga Ti-8%Mo após CD3.....	109
Figura 68. Difratoograma da liga Ti-8%Mo após CD5.....	110
Figura 69. Difratoograma da liga Ti-8%Mo após CD10.....	110
Figura 70. Imagem ampliada dos difratogramas da liga Ti-8%Mo no estado inicial temperado (ET) e após a deformação cíclica (CD). .....	111
Figura 71. Microestrutura da liga Ti-8%Mo após CD10.....	111
Figura 72. Difratoograma da liga Ti-10%Mo após CD1.....	113
Figura 73. Difratoograma da liga Ti-10%Mo após CD2.....	114
Figura 74. Difratoograma da liga Ti-10%Mo após CD3.....	114
Figura 75. Difratoograma da liga Ti-10%Mo após CD5.....	115
Figura 76. Difratoograma da liga Ti-10%Mo após CD10.....	115
Figura 77. Imagem ampliada dos difratogramas da liga Ti-10%Mo no estado inicial temperado (ET) e após a deformação cíclica (CD). .....	116
Figura 78. Microestrutura da liga Ti-10%Mo após CD10.....	117
Figura 79. Difratoogramas da liga Ti-15%Mo no estado inicial temperado (ET) e após os ciclos de deformação (CD). .....	118
Figura 80. Microestrutura da liga Ti-15%Mo após CD10.....	119
Figura 81. Influência da deformação cíclica sobre o módulo de elasticidade das ligas do sistema Ti-(6-15%)Mo. ....	121
Figura 82. Efeito da deformação cíclica sobre a deformação acumulada ( $\epsilon_{res}$ ) por cada liga.....	123
Figura 83. Efeito da deformação cíclica sobre $\sigma_{TMI}$ nas ligas analisadas. ....	125
Figura 84. Influência da deformação cíclica sobre a deformação residual ( $\epsilon_{res}$ ) das ligas do sistema Ti-(6-15%)Mo, em função da temperatura de têmpera empregada no presente trabalho e na literatura (Silva <i>et al</i> , 2012).....	127
Figura 85. Resistividade elétrica das ligas do sistema Ti-(6-15%)Mo temperadas a partir de 1000°C (ET) e após a deformação cíclica (CD). .....	128

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Principais propriedades do titânio e outros metais estruturais (Moiseyev, 2006).....	7
Tabela 2. Pontos principais do diagrama do sistema Ti-Mo (Banerjee e Mukhopadhyay, 2007).....	16
Tabela 3. Propriedades mecânicas das ligas Ti-Mo obtidas no trabalho de Zhou <i>et al</i> (2011).....	57
Tabela 4. Resultados da análise por DRX das ligas analisadas. ....	71
Tabela 5. Teores de titânio e molibdênio da liga Ti-6%Mo, obtidos na microanálise pontual por EDS.....	84
Tabela 6. Teores de titânio e molibdênio da liga Ti-8%Mo, obtidos na microanálise pontual por EDS.....	89
Tabela 7. Teores de titânio e molibdênio da liga Ti-10%Mo, obtidos na microanálise pontual por EDS.....	93
Tabela 8. Composição física das ligas analisadas no estado inicial temperado e após o décimo ciclo de deformação (CD10).....	120
Tabela 9. Resistividade elétrica das ligas do sistema Ti-(6-15%)Mo no estado inicial temperado ( $\rho_{ET}$ ) e após a deformação cíclica ( $\rho_{CD}$ ). ....	128

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\alpha$	Fase estável com estrutura HC
$\alpha'$	Fase martensítica de estrutura HC
$\alpha''$	Fase martensítica de estrutura ortorrômbica
$A_f$	Temperatura final de transformação para a fase parente
$A_s$	Temperatura inicial de transformação para a fase parente
$(A_s-A_f)$	Intervalo de temperaturas da transformação martensítica reversa
AL	Alongamento percentual (%)
$\beta$	Fase estável de alta temperatura com estrutura CCC
$\beta'$	Fase metaestável de estrutura CCC, pobre em elementos de liga
$\Delta G$	Variação da energia livre de Gibbs
$\Delta\sigma$	Histerese de tensão da transformação martensítica
$\Delta L$	Variação do comprimento da amostra após o ciclo de deformação
$\Delta T_s$	Histerese térmica da transformação
$\varepsilon$	Erro absoluto
$\varepsilon_e$	Deformação elástica
$\varepsilon_r$	Deformação residual por ciclo
$\varepsilon_{res}$	Deformação residual total
$\varepsilon_{se}$	Deformação superelástica
$\varepsilon_t$	Deformação total
E	Módulo de elasticidade
$L_0$	Comprimento inicial da amostra antes da deformação cíclica
$M_d$	Temperatura acima da qual a martensita não pode ser induzida por tensão
$M_f$	Temperatura final da transformação martensítica
$M_s$	Temperatura de início da transformação martensítica
$Mo_{eq}$	Teor de molibdênio equivalente
$(M_s-M_f)$	Intervalo de temperaturas da transformação martensítica direta
$\rho_{ET}$	Resistividade elétrica das ligas no estado inicial temperado
$\rho_{CD}$	Resistividade elétrica das ligas após a deformação cíclica
$\sigma$	Desvio padrão
$\sigma_{esc}$	Tensão de escoamento
$\sigma_{UTS}$	Limite de resistência à tração
$\sigma^{M \rightarrow P}$	Tensão necessária para a TMR reversa sob descarregamento

$\sigma^{P \rightarrow M}$	Tensão necessária para a TMR direta sob carregamento
$\sigma_{TM}$	Tensão necessária para induzir a TM sob carregamento
$T_0$	Temperatura de equilíbrio termodinâmico entre as fases matriz e martensita
TiNi	Composto intermetálico de composição equiatômica do sistema binário de titânio e níquel (conhecido como Nitinol)
TiO <sub>2</sub>	Óxido de titânio
$\omega$	Fase metaestável de estrutura HCC

## LISTA DE ABREVIATURAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CCT	Centro de Ciências e Tecnologia
CD	Ciclo de Deformação
CM	Confocal Microscopy
DRX	Difração de Raios X
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
EMF	Efeito de Memória de Forma
ENE	Efeitos não Elásticos
ER	Elétrons Retroespalhados
ES	Elétrons Secundários
HC	Hexagonal Compacta
HCC	Hexagonal Compacta Complexa
IMET	Instituto Baikov de Metalurgia e Materiais
LAMAV	Laboratório de Materiais Avançados
MC	Microscopia Confocal
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Ótica
NE	Non-elastic Effects
OM	Optical Microscopy
SE	Superelasticidade
SEM	Scanning Electron Microscopy
TM	Transformação Martensítica
TMI	Transformação Martensítica Induzida
TMR	Transformação Martensítica Reversível
UNEF	Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro
WDS	Wavelength Dispersive Spectroscopy
XRD	X-ray Diffraction

## RESUMO

O presente trabalho objetiva a caracterização microestrutural e do comportamento mecânico das ligas do sistema Ti-(6-15%)Mo, temperadas e ciclicamente deformadas, que são capazes de exibir efeitos não elásticos (ENE). As amostras foram produzidas no Instituto Baikov de Metalurgia e Materiais (IMET), utilizando um forno elétrico a arco com cinco fusões consecutivas, recozidas a 1000°C por 2 horas e temperadas em água. As técnicas de caracterização microestrutural utilizadas incluíram a análise por difração de raios X (DRX), microscopia ótica (MO), microscopia confocal (MC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise química por EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*). O comportamento mecânico das ligas foi avaliado por meio de ensaios cíclicos de compressão, com máxima deformação aplicada de 10% até o 10º ciclo. A resistividade elétrica foi avaliada através do método das quatro pontas. Os resultados revelaram que a estrutura das ligas é sensível ao teor de Mo adicionado e à deformação aplicada. A modificação estrutural causada pelo acréscimo de Mo na composição química segue a sequência  $\alpha' \rightarrow \alpha'' \rightarrow \beta$ . A distribuição dos elementos na composição das ligas se revelou uniforme e próxima à composição nominal, não sendo observada a precipitação de fases estáveis. Após a deformação, a análise microscópica e por DRX revelou que as ligas sofreram alterações em suas composições fásicas durante os ciclos de carregamento e descarregamento, evidenciando a ocorrência de transformações induzidas por tensão. Como consequência, o módulo de elasticidade das ligas também sofreu modificações em função do número de ciclos de deformação. Foi observado que as ligas contendo 6 e 15%Mo apresentaram os maiores valores de deformação acumulada ao final do tratamento cíclico, bem como maiores valores da tensão necessária para induzir a transformação martensítica ( $\sigma_{TMI}$ ), o que evidencia a dificuldade que estes materiais apresentam na realização de transformações induzidas por tensão, responsáveis pela ocorrência dos ENE's. Por sua vez, as ligas contendo 8 e 10%Mo apresentaram menores valores de  $\sigma_{TMI}$  e, conseqüentemente, maiores valores de deformação recuperada. Verificou-se que a têmpera das ligas do sistema Ti-(6-15%)Mo a partir de 1000°C é mais eficiente na produção de microestruturas que viabilizam a realização dos ENE, quando comparada à têmpera realizada a partir 800°C.

Palavras-chave: Ligas Ti-Mo; Caracterização microestrutural; Superelasticidade.

## ABSTRACT

The present work aims the characterization of the microstructure and the mechanical behavior of Ti-(6-15%)Mo quenched and cyclic deformed alloys, which are able to reveal non-elastic effects (NE). The samples were manufactured in the Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science (IMET) using an electric arc furnace in five consecutive melts, annealed at 1000°C for 2 hours and quenched in water. The microstructural characterization techniques included the X-ray diffraction analysis (XRD), optical (OM) and confocal (CM) microscopy, scanning electron microscopy (SEM) and chemical microanalysis by EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). The mechanical behavior was analyzed by cyclic compression tests, with a constant maximum applied strain of 10% until the 10<sup>th</sup> cycle. The electrical resistivity was evaluated by the four point method. The results showed that the microstructure of the alloys is sensitive to the Mo content and to the applied strain. The structural modification caused by the increase of Mo content in the chemical composition follows the sequence  $\alpha' \rightarrow \alpha'' \rightarrow \beta$ . The distribution of the alloying elements proved to be uniform and near to the nominal composition. No precipitation of stable phases was observed. After the deformation, microscopic and XRD analysis showed that the alloys undergo changes in its phasic compositions during the loading and unloading cycles, indicating the occurrence of stress induced transformations. As a consequence, the Young's modulus of the alloys also undergoes changes as a function of the number of cycles. It was observed that the alloys containing 6 and 15%Mo revealed the highest values for the accumulated strain at the end of cyclic treatment and for the stress required to induce the martensitic transformation ( $\sigma_{TMI}$ ). These results indicate the difficulty that these materials show to perform stress induced transformations, which are responsible for the occurrence of NE. On the other hand, the alloys containing 8 and 10%Mo showed the lower values of  $\sigma_{TMI}$  and, consequently, the highest values of recovered strain. It was found that the quenching treatment carried out at 1000°C for the Ti-(6-15%)Mo alloys system is more effective to produce microstructures that enable the performing of NE, when it is compared with the quenching treatment carried out at 800°C.

Keywords: Ti-Mo alloys; Microstructural characterization; Superelasticity.

## CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

No início dos anos 1960, o metalurgista W. F. Buehler desenvolveu uma liga intermetálica de titânio-níquel na proporção próxima a equiatômica (TiNi) com propriedades termoelásticas capazes de produzir, sob tratamentos térmicos específicos, o efeito de memória de forma (EMF). Esta liga foi desenvolvida para o programa espacial do Laboratório de Artilharia Naval (*Naval Ordnance Laboratory*) em Maryland, nos Estados Unidos e foi, então, chamada de Nitinol, em referência aos elementos constituintes (Ni e Ti) e ao laboratório para o qual foi desenvolvida (NOL). O Nitinol, contudo, refere-se a uma família de ligas titânio-níquel que revelam propriedades não só de memória de forma, mas também de superelasticidade (SE). Tais características permitem que, após ser deformado macroscopicamente acima do seu limite elástico convencional, o material recupere sua forma inicial, mediante aquecimento ou após descarregamento. Estes efeitos estão diretamente relacionados com uma propriedade única que certas ligas possuem de sofrer transformações martensíticas reversíveis (TMR). Anos mais tarde, vários outros sistemas de ligas com estas mesmas propriedades foram relatados, como, por exemplo, as ligas In-Tl, Cu-Zn e Cu-Al-Ni (Otsuka e Wayman, 1998; Thompson, 2000).

Desde então, as ligas TiNi têm sido amplamente utilizadas tanto como biomateriais quanto materiais para indústria em geral, devido às suas excelentes propriedades de resistência à corrosão, biocompatibilidade, EMF e SE. Contudo, o alto custo e a estreita faixa de temperaturas em que estes materiais podem ser utilizados restringem o seu uso. Além disso, suspeita-se que o níquel puro é um elemento tóxico e causa hipersensibilidade ao corpo humano. Estes fatos trouxeram à tona a necessidade do desenvolvimento de materiais com as mesmas características no TiNi, porém sem adições de níquel em sua composição. Sendo assim, vários sistemas de ligas de titânio que podem exibir tais propriedades têm sido investigados, a fim de desenvolver um material com características tais que possam torná-lo um substituto adequado para o TiNi (Al-Zain *et al*, 2010; Geetha *et al*, 2009; Hao *et al*, 2006; Laheurte *et al*, 2005; Maeshima *et al*, 2006).

A maioria das pesquisas até agora publicadas estão relacionadas à substituição do TiNi utilizado em aplicações biomédicas (Kim *et al*, 2006-a; Sun *et al*,

2011; Sutou *et al*, 2006). Contudo, as propriedades mecânicas, de EMF e SE destes materiais também permitem a sua utilização em vários setores industriais, como o setor elétrico e automotivo, além de acoplamento para tubos, antenas para telefones celulares, entre outras aplicações. Adicionalmente, estas ligas podem atuar como sensores e atuadores, o que as torna candidatas para emprego como materiais inteligentes em microatuadores, micromáquinas ou robôs (Otsuka e Wayman, 1998).

Ao longo dos últimos anos, as ligas titânio- $\beta$  se tornaram um dos focos dos pesquisadores, já que estas podem exibir efeitos não elásticos (ENE), como SE e EMF, consistindo em uma possível opção para a substituição do uso de ligas TiNi. É sabido que, nestas ligas, a têmpera a partir do campo da fase  $\beta$  pode resultar em duas estruturas martensíticas diferentes,  $\alpha'$  (HC) e  $\alpha''$  (ortorrômbica), dependendo da natureza e do teor do elemento  $\beta$ -estabilizador adicionado, além das condições de tratamento termomecânico aplicadas. Entre estas fases martensíticas, a fase  $\alpha''$  tem grande interesse científico, devido à sua habilidade térmica e mecânica para a recuperação da deformação aplicada, o que permite a exibição dos ENE nas ligas Ti- $\beta$ . A transformação martensítica nestas ligas também pode ser ativada por uma tensão externa aplicada e vários estudos relataram que a recuperação da forma nestes materiais é atribuída à TMR da fase  $\alpha''$  para a fase  $\beta$ , que ocorre sob determinados níveis de tensão (Collings, 1984; Maeshima *et al*, 2006; Pionnier *et al*, 1998; Schneider *et al*, 2010). Sabe-se também que variações na composição das ligas e nos tratamentos térmicos e mecânicos aplicados resultam em microestruturas que podem favorecer estas transformações, contribuindo para a obtenção de melhores propriedades mecânicas e para a otimização dos ENE.

Recentemente, várias ligas Ti- $\beta$ , que podem exibir os ENE, tem sido estudadas com ênfase na sua microestrutura e propriedades mecânicas, como as ligas dos sistemas Ti-Nb, Ti-Mo e Ti-Ta, a fim de avaliar os efeitos dos elementos de liga e dos tratamentos térmicos e mecânicos empregados sobre a microestrutura e, conseqüentemente, sobre a resposta destes materiais à deformação, dando maior atenção aos ENE (Kim *et al*, 2006-a,b,c; Sun *et al*, 2011; Zhou *et al*, 2004-a,b,c; Zhou *et al*, 2011). Porém, o conjunto de variáveis que resultem em condições ideais, capazes de aprimorar a realização dos ENE nestas ligas, ainda não foi bem definido.

Em particular ao sistema Ti-Mo, a maioria dos estudos publicados até agora trata da microestrutura, transformações de fase e propriedades mecânicas das ligas no estado fundido e temperado, havendo poucos trabalhos relacionados ao

---

comportamento mecânico e superelástico destes materiais quando submetidos a diferentes tratamentos térmicos e à deformação cíclica (Zhou *et al*, 2011).

Estas considerações ressaltam a importância do presente trabalho, que visa o estudo da microestrutura de ligas do sistema Ti-(6-15%)Mo temperadas a partir de 1000°C, bem como da resposta apresentada por estes materiais à deformação cíclica, visando a análise do seu comportamento pseudo-elástico.

## 1.1 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo principal a avaliação da estrutura e das propriedades das ligas do sistema Ti-(6-15%Mo), temperadas a partir da região da fase  $\beta$  estável (1000°C), contendo teores de molibdênio de 6, 8, 10 e 15% (% em peso), bem como dos seus comportamentos mecânicos quando submetidas a ensaios cíclicos de compressão. Como objetivos específicos, podem-se citar:

- Análise da microestrutura das ligas no estado temperado, através das técnicas de microscopia ótica (MO), microscopia confocal (MC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX).
- Avaliação da composição química das ligas e da uniformidade da distribuição dos elementos, através da microanálise por EDS.
- Investigação da influência do teor de molibdênio sobre a microestrutura das ligas analisadas.
- Avaliação da resposta mecânica das ligas aos ensaios cíclicos de compressão aplicados, analisando possíveis transformações de fase que podem ocorrer durante a deformação e o seu comportamento pseudo-elástico.
- Investigação da influência da deformação sobre a microestrutura e as propriedades das ligas analisadas, visando elaborar um estudo comparativo entre estes resultados e os resultados referentes ao estado inicial (temperado).
- Avaliação da resistividade elétrica das ligas no estado inicial e após a deformação cíclica, já que esta propriedade é bastante sensível às alterações microestruturais sofridas pelos materiais.

## 1.2 Justificativas

### 1.2.1 Importância Científica

Os efeitos não elásticos (ENE) estão diretamente relacionados com as transformações martensíticas reversíveis (TMR), cuja ocorrência depende diretamente da microestrutura do material. Atualmente, o volume de informações existentes sobre os efeitos da composição, dos diferentes tratamentos térmicos e mecânicos sobre a microestrutura das ligas do sistema Ti-Mo, bem como sobre a realização dos ENE nestes materiais, ainda é bastante limitado. Desta forma, o presente trabalho representa uma contribuição científica para a pesquisa sobre estes materiais.

### 1.2.2 Importância Tecnológica

As ligas de titânio contendo  $\beta$ -estabilizadores isomórficos, como Mo, Ta e Nb, apresentam características de elevada resistência específica, resistência à corrosão e à fadiga, boa resistência mecânica e tenacidade, o que permite que estes materiais sejam utilizados em vários setores tecnológicos, como indústria química, eletrônica, automobilística, de geração de energia, robótica, entre outros. Estas ligas são também biocompatíveis, o que as torna adequadas para aplicações médicas e odontológicas. Além disso, as propriedades apresentadas pelas ligas de Ti com ENE as tornam promissoras para futuras aplicações como materiais inteligentes, empregados na fabricação de conexões, atuadores, sensores e conectores elétricos, por exemplo. Tais considerações ressaltam a importância tecnológica do presente trabalho.

### 1.2.3 Importância Regional

Considerando as aplicações já mencionadas, as ligas de titânio- $\beta$  com ENE apresentam uma grande perspectiva de utilização no setor *offshore*, o que torna este estudo relevante para a região norte fluminense do estado do Rio de Janeiro, uma vez que esta abriga uma parte da principal bacia petrolífera já explorada na costa brasileira, a Bacia de Campos.

## CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Efeitos da adição de elementos de liga ao titânio

À temperatura ambiente e sob condições normais de pressão, o titânio puro se cristaliza com a estrutura hexagonal compacta ( $\alpha$ ). Com o aquecimento acima da temperatura de 882,5°C, temperatura conhecida como  $\beta$ -*transus*, este metal sofre uma transformação alotrópica e, então, a sua estrutura estável passa a ser cúbica de corpo centrado ( $\beta$ ). A Figura 1 ilustra as células unitárias das estruturas hexagonal compacta (HC) e cúbica de corpo centrado (CCC), destacando seus planos e direções mais compactos, bem como as dimensões dos seus respectivos parâmetros de rede (Leyens e Peters, 2003).

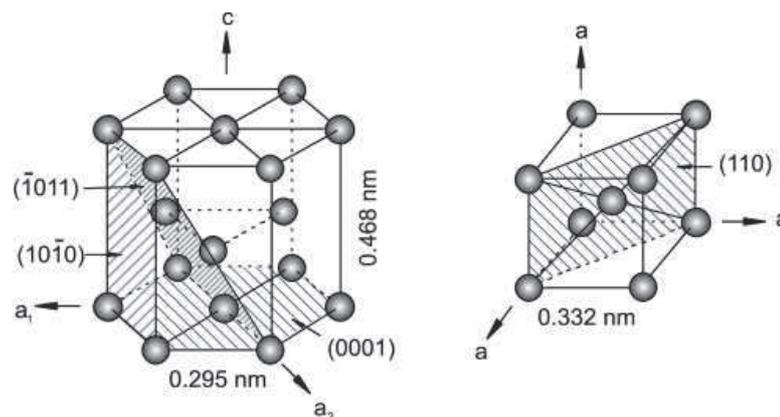


Figura 1. Estrutura cristalina das fases  $\alpha$ (HC) e  $\beta$ (CCC) (Leyens e Peters, 2003).

O titânio não ligado é altamente resistente à corrosão, normalmente associada com vários ambientes, incluindo água do mar e fluidos do corpo humano, com exceção daqueles contendo flúor. Quando exposto ao ar, o metal reage rapidamente com o oxigênio, formando uma camada protetora de  $\text{TiO}_2$  com espessura de 2 a 10 nm. Esta camada é a base para as características de biocompatibilidade e resistência à corrosão apresentadas pelo titânio. Entretanto, em temperaturas acima de 600°C a resistência à corrosão diminui significativamente, pois o metal é capaz de dissolver intersticialmente o oxigênio (Donachie Junior, 1988).

As vantagens do titânio como material estrutural são bem conhecidas. Comparado ao aço, ele é aproximadamente 40% mais leve, fator que contribui significativamente com a sua resistência específica. Além disso, a elevada resistência em altas temperaturas e à corrosão são propriedades que favorecem o uso do titânio em vários campos da engenharia (Donachie Junior, 1988; Moiseyev, 2006). Ao longo dos últimos 20 anos, as técnicas de produção do titânio e de suas ligas amadureceram mais rapidamente do que qualquer outro metal na história da metalurgia. Contudo, a maior barreira a uma aplicação mais ampla destes materiais continua a ser o seu elevado custo (Banerjee e Williams, 2013). A Tabela 1 apresenta algumas propriedades do titânio em comparação com as de outros materiais metálicos estruturais.

Tabela 1. Principais propriedades do titânio e outros metais estruturais (Moiseyev, 2006)

Propriedades	Ti	Mg	Al	Fe	Cu
Temperatura de fusão (°C)	1665	650	660	1535	1083
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	4,51	1,74	2,70	7,86	8,94
Condutividade térmica (cal/cm.s.°C)	0,0407	0,35	0,57	0,17	0,92
Resistividade elétrica (μΩcm)	55,4	4,40	2,68	10,0	1,72
Capacidade térmica (cal/g°C)	0,126	0,245	0,211	0,109	0,093
Coefficiente de expansão térmica (x10 <sup>6</sup> °C <sup>-1</sup> )	8,9	25,7	24,0	11,9	16,4
Módulo de elasticidade (kgf/mm <sup>2</sup> )	11200	4500	7250	20000	12250

Contudo, o titânio é comumente utilizado nas indústrias na forma ligada, já que suas ligas exibem melhor resistência mecânica e a altas temperaturas do que o metal não ligado, além de outras propriedades úteis. A transformação alotrópica sofrida pelo Ti torna possível a obtenção de ligas com diferentes microestruturas, além de fazer com que estas sejam suscetíveis a tratamentos térmicos que ampliam a gama de propriedades e, conseqüentemente, de possíveis aplicações para estes materiais (Moiseyev, 2006; Polmear, 2006).

As propriedades do titânio e suas ligas dependem, em grande parte, do teor de impurezas presente, as quais entram no metal através da matéria prima, como o

titânio esponja, por exemplo. Estas impurezas, principalmente o oxigênio e o ferro, determinam a resistência mecânica do titânio, que é uma de suas principais propriedades. Carbono e nitrogênio, por sua vez, geralmente são reduzidos a um valor residual mínimo, a fim de evitar a fragilização do metal. Quando se desejam propriedades como ductilidade e tenacidade, são usadas as ligas com grau intersticial extra baixo. Nestas ligas, carbono, nitrogênio, oxigênio e ferro devem estar presentes em menor teor possível, já que estes elementos reduzem a ductilidade do produto final (ASM Handbook, Vol.2, 1990; Moiseyev, 2006).

Elementos de liga como metais simples e elementos intersticiais, como Al, Ga, Ge, O, N e C, provocam um acréscimo na temperatura  $\beta$ -*transus*, sendo conhecidos como  $\alpha$ -estabilizadores. Por outro lado, elementos que, quando adicionados ao titânio, diminuem a temperatura de transição são chamados de  $\beta$ -estabilizadores. Estes, geralmente, são metais de transição ou metais nobres. Zircônio, silício e estanho não exercem influência sobre esta temperatura e, desta forma, são considerados elementos neutros (Collings, 1984; Leyens e Peters, 2003; Polmear, 2006).

Considerando o exposto acima, as ligas de titânio são classificadas em  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$  e  $\beta$ , além das subdivisões em próximas-de- $\alpha$  e  $\beta$ -metaestável. Esta classificação está representada esquematicamente na Figura 2, que ilustra um diagrama de fases tridimensional composto de dois outros diagramas com  $\alpha$  e  $\beta$  estabilizadores.

De acordo com esse esquema, as ligas  $\alpha$  compreendem o titânio comercialmente puro (cp) e as ligas que possuem exclusivamente  $\alpha$ -estabilizadores e/ou elementos neutros. Se menores frações de  $\beta$ -estabilizadores são adicionadas, estas ligas são chamadas de próximas-de- $\alpha$ . As ligas  $\alpha+\beta$ , o grupo de ligas mais amplamente usado, seguem esta classe. À temperatura ambiente, estas ligas têm uma fração de volume de  $\beta$  variando de 5 a 40%. Se a proporção de elementos  $\beta$ -estabilizadores é aumentada até um nível onde a fase  $\beta$  já não se transforma em martensita sob resfriamento rápido e as ligas ainda encontram-se dentro do campo bifásico, a classe de ligas  $\beta$ -metaestável é atingida; a maioria das ligas de titânio- $\beta$  comerciais pertence a esta classe. É possível observar que estas ligas ainda podem revelar, em equilíbrio, uma fração de  $\alpha$  maior que 50%. As ligas  $\beta$  finalizam a escala das ligas convencionais de titânio. Estas, por sua vez, não são endurecíveis por tratamentos térmicos e são, comumente, menos usadas (Leyens e Peters, 2003; Polmear, 2006).

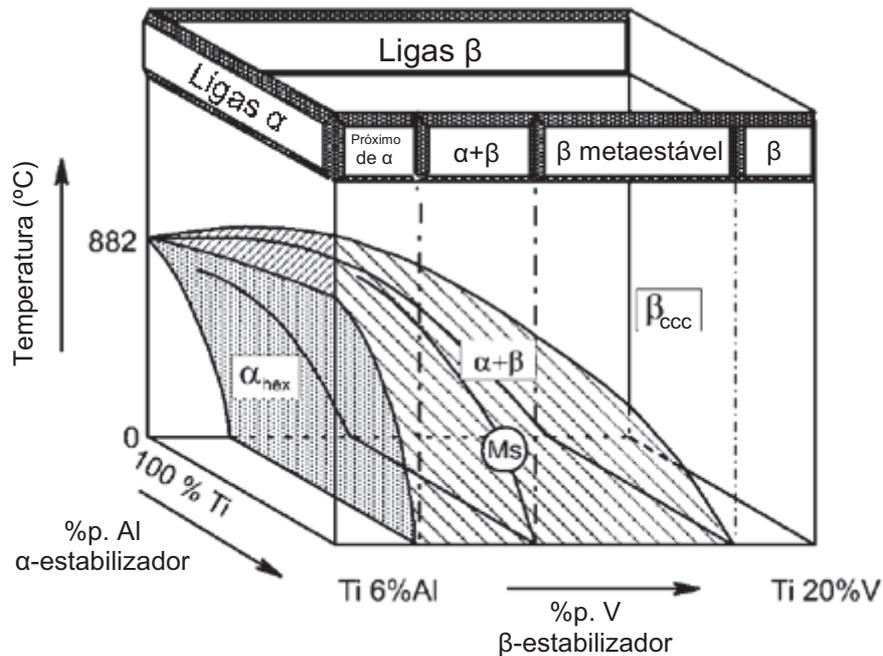


Figura 2. Diagrama tridimensional esquemático para classificação das ligas de titânio (Adaptado de Leyens e Peters, 2003).

### 2.1.1 Elementos $\alpha$ -estabilizadores e ligas de titânio- $\alpha$

Os elementos  $\alpha$ -estabilizadores são aqueles que, quando adicionados ao titânio, aumentam a temperatura de transformação alotrópica, aumentando a região de estabilidade da fase  $\alpha$ . Como exemplo, podemos citar o alumínio, gálio e germânio, dentre os quais o alumínio é o mais importante. Elementos intersticiais como oxigênio, nitrogênio e carbono também estão classificados nesta categoria. As ligas de titânio- $\alpha$  exibem satisfatória resistência mecânica, tenacidade, resistência à fadiga e soldabilidade. Além disso, estas ligas não sofrem transformação dúctil-frágil, característica para as estruturas CCC, o que permite seu uso em aplicações criogênicas. Por outro lado, não podem ser endurecidas por tratamentos térmicos, devido à estabilidade da fase  $\alpha$  (ASM Handbook, Vol. 2, 1990; Collings, 1984).

### 2.1.2 Elementos $\beta$ -estabilizadores e ligas de titânio- $\beta$

As ligas de titânio contendo  $\beta$ -estabilizadores são a classe mais versátil em relação às ligas Ti- $\alpha$  e Ti-( $\alpha$ + $\beta$ ), oferecendo os mais elevados valores de resistência

específica, além de uma ótima combinação entre resistência e tenacidade, resistência à corrosão e à fadiga, permitindo sua utilização na indústria aeroespacial ou ainda como material para aplicações biomédicas, exibindo baixo módulo de elasticidade, baixa densidade, biocompatibilidade e memória de forma (Banerjee e Williams, 2013).

Estas ligas são assim chamadas por conterem um teor de  $\beta$ -estabilizadores suficiente para suprimir a transformação martensítica durante a têmpera a partir de temperaturas acima da temperatura  $\beta$ -*transus*, o que permite que 100% da fase  $\beta$  fiquem retidas a temperatura ambiente (Collings, 1984; Leyens e Peters, 2003).

A principal característica das ligas de titânio- $\beta$  é que estas apresentam boa resposta aos tratamentos térmicos aplicados, o que permite que as mesmas possam ser endurecidas para valores de tensão de escoamento muito maiores do que os das ligas de titânio  $\alpha$ + $\beta$ , aliados com boa tenacidade e resistência à fadiga. Outra vantagem notável destas ligas em relação às ligas  $\alpha$ + $\beta$  é que elas podem ser processadas em menores temperaturas ou até mesmo deformadas a frio, no caso de ligas com altos teores de  $\beta$ -estabilizador. Além disso, a resistência à corrosão destas ligas é igual ou melhor do que a das ligas  $\alpha$ + $\beta$ . Em comparação à fase  $\alpha$ , as ligas de titânio- $\beta$  apresentam maior tolerância ao hidrogênio, o que as torna particularmente adequadas para utilização em ambientes sujeitos à incorporação deste elemento (Lutjering, 2003; Polmear, 2006).

Por outro lado, comparadas às ligas  $\alpha$ + $\beta$ , estas ligas apresentam algumas desvantagens, como maior densidade, devido ao alto teor de elementos de liga e custo mais elevado. Além disso, as ligas contendo  $\beta$ -estabilizadores são propensas à transformação dúctil-frágil e, assim como várias outras ligas de estrutura CCC, são inadequadas para aplicações em baixas temperaturas. Vale ressaltar ainda que ligas contendo altas quantidades de elementos  $\beta$ -estabilizadores podem formar componentes intermetálicos (Collings, 1984; Leyens e Peters, 2003).

Os elementos  $\beta$ -estabilizadores podem ser classificados basicamente em duas categorias: elementos isomórficos e elementos eutetóides. Os  $\beta$ -estabilizadores isomórficos apresentam solubilidade limitada na fase  $\alpha$ , possuindo solubilidade ilimitada na fase  $\beta$ , como por exemplo, molibdênio, tântalo, vanádio e nióbio. Já os elementos eutetóides, como cromo, ferro, cobre, níquel, cobalto e manganês, apresentam solubilidade limitada na fase  $\beta$ ; até mesmo pequenas frações em volume de  $\beta$ -estabilizadores eutetóides podem levar à formação de

compostos intermetálicos. Os elementos isomórficos, como Mo e V, por exemplo, são até agora os mais importantes, devido ao fato de possuírem uma elevada solubilidade no titânio (Ankem e Greene, 1999; Collings, 1984).

Nióbio, molibdênio e tântalo são excelentes  $\beta$ -estabilizadores isomórficos. O aumento no teor desses elementos geralmente tende a estabilizar a fase  $\beta$  e diminuir o módulo de elasticidade das ligas de titânio. Frequentemente, a estabilidade da fase  $\beta$  nestas ligas é expressa de acordo com o teor de molibdênio equivalente ( $Mo_{eq}$ ). Este parâmetro indica a capacidade de um determinado elemento de liga em produzir o mesmo grau de estabilidade da fase  $\beta$  que o molibdênio. As ligas contendo  $Mo_{eq}$  de 8~24% (% em peso) são consideradas ligas titânio- $\beta$  metaestáveis, pois este teor é suficiente para suprimir a transformação martensítica sob têmpera a partir do campo da fase  $\beta$  até a temperatura ambiente (Zhang *et al*, 2005-a).

Vale ressaltar que o teor de impurezas presente nas ligas altera a concentração mínima de elementos  $\beta$ -estabilizadores necessária para impedir a ocorrência da transformação martensítica. Portanto, tais considerações devem ser tomadas na determinação correta deste parâmetro (Antipov e Moiseev, 1997).

## 2.2 Fases estáveis e não estáveis nas ligas de titânio

O resfriamento das ligas de titânio pode resultar em diferentes microestruturas, de acordo com parâmetros como a natureza e do teor de elementos de liga adicionados, além dos tratamentos térmicos aplicados. Em particular, o processamento das ligas  $\beta$  geralmente se dá através de uma operação de trabalho a quente, seguida por tratamentos térmicos que consistem em solubilização e subsequente têmpera, podendo incluir ainda uma etapa de envelhecimento. O passo final do trabalho a quente é normalmente efetuado no campo  $\alpha+\beta$  para as ligas próximas-de- $\alpha$  e preferencialmente no campo  $\beta$  para as ligas ricas em  $\beta$ -estabilizadores, sendo a temperatura de início da têmpera o fator determinante na microestrutura das ligas (Leyens e Peters, 2003). Desta forma, torna-se importante o conhecimento das fases estáveis e não estáveis que podem ser obtidas nas ligas de titânio e, portanto, tal assunto será discutido com maiores detalhes a seguir.

- Alfa ( $\alpha$ ): fase estável de baixa temperatura, com estrutura hexagonal compacta (HC). Uma microestrutura composta por grãos equiaxiais da fase  $\alpha$  geralmente é obtida a partir do recozimento acima da temperatura de recristalização de ligas trabalhadas a frio. Grãos da fase  $\alpha$  alongados são comumente encontrados em seções longitudinais de ligas laminadas ou extrudadas. Tratamentos isotérmicos realizados em temperaturas a partir de 500°C nas ligas Ti- $\beta$  levam à precipitação da fase  $\alpha$  (ASM Handbook, Vol.2, 1990).
- Alfa linha ( $\alpha'$ ): é uma fase metaestável supersaturada em elementos de liga, de estrutura hexagonal compacta (HC) e formada através do mecanismo martensítico. É o tipo mais comum de martensita. Nas ligas mais diluídas, apresenta-se na forma de colônias de placas ou ripas, paralelas entre si (Figura 3-a), cujas fronteiras consistem de paredes de discordâncias. As regiões internas também possuem alta densidade de discordâncias. Com o aumento do teor de soluto, estas colônias diminuem em tamanho e muitas delas se degeneram em placas individuais, com diferentes orientações. Estas placas têm morfologia acicular e apresentam maclas em seu interior, como pode ser observado na Figura 3 (b) (Polmear, 2006).
- Alfa duas linhas ( $\alpha''$ ): estrutura ortorrômbica formada como consequência da têmpera em ligas de titânio contendo  $\beta$ -estabilizadores isomórficos. Caracteriza-se por sua boa deformabilidade e pode ser considerada como um estágio intermediário entre a estrutura hexagonal e a cúbica de corpo centrado. Também apresenta estrutura interna contendo maclas, como ilustrado na Figura 3 (c). Resulta da supersaturação e distorção da fase martensítica  $\alpha'$ , que ocorre com o aumento do teor de soluto na composição das ligas (Polmear, 2006). Esta transição é fortemente dependente da natureza do elemento de liga adicionado e da quantidade. O teor mínimo de elemento de liga necessário para formar a fase  $\alpha''$  depende da sua posição na tabela periódica, sendo menor com o aumento do número da família à qual o mesmo pertence (Dobromyslov e Elkin, 2006). Esta fase apresenta-se com morfologia de placas ou acicular. Ao contrário da martensita  $\alpha'$ , esta martensita se forma em várias direções que se interceptam. A transição  $\alpha' \rightarrow \alpha''$  não é abrupta, podendo ambas as fases coexistir em uma determinada faixa de composições (Banerjee e Mukhopadhyay, 2007).

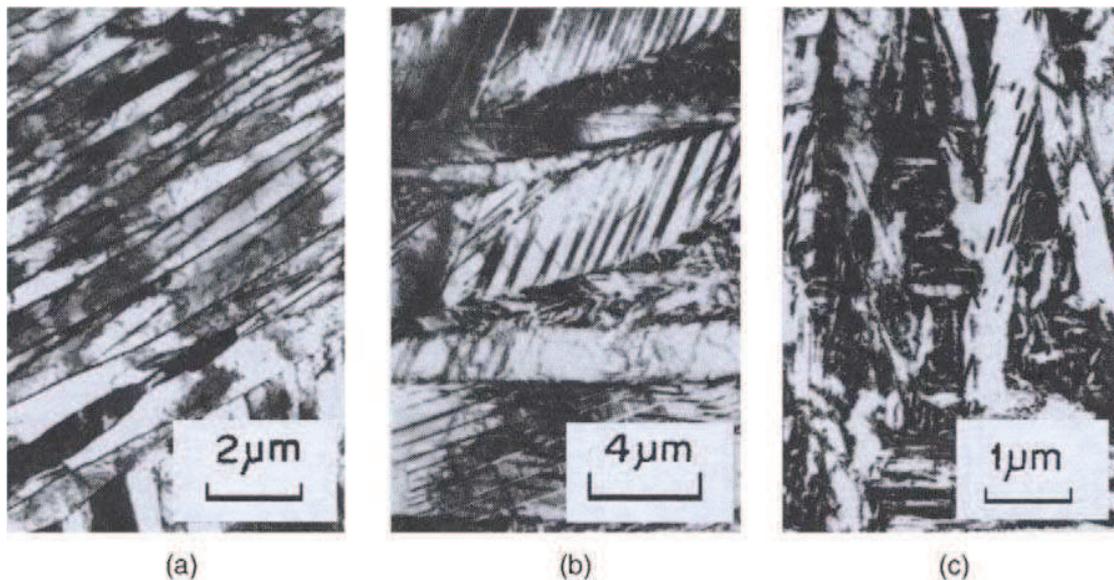


Figura 3. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, mostrando a estrutura das martensitas do titânio: (a) ripas de martensita  $\alpha'$  na liga Ti-1,8%Cu temperada a partir de 900°C; (b) martensita  $\alpha'$  lenticular, contendo maclas na liga Ti-12%V temperada a partir de 900°C; (c) martensita  $\alpha''$  na liga Ti-8,5%Mo-0,5%Si temperada a partir de 950°C (Polmear, 2006).

- Beta metaestável ( $\beta$ ): este termo refere-se à fase  $\beta$  de não equilíbrio, resultante do resfriamento rápido aplicado às ligas contendo  $\beta$ -estabilizadores em teores suficientes de tal modo que a temperatura de início da transformação martensítica seja diminuída para valores abaixo da temperatura ambiente. Possui microestrutura composta por finos grãos equiaxiais. Outra característica desta fase é que ela pode conter uma fina dispersão de fase  $\omega$ , cuja formação não pode ser evitada mesmo com altas taxas de têmpera (Polmear, 2006). O envelhecimento em elevadas temperaturas resulta na decomposição desta fase. Tal mecanismo é utilizado em tratamentos térmicos de ligas  $\alpha+\beta$  e  $\beta$ , visando o aumento da resistência destes materiais (ASM Handbook, Vol.2, 1990).

A separação da fase  $\beta$  em duas fases com estrutura CCC e de diferentes composições é favorecida em ligas que contém um teor de  $\beta$ -estabilizador suficiente para prevenir a formação da fase  $\omega$  durante o envelhecimento em baixas temperaturas e em ligas que se transformam lentamente para a fase de equilíbrio  $\alpha$  sob essas condições. As fases resultantes da separação são denominadas de  $\beta$

(matriz) e  $\beta'$ , que aparece na forma de precipitados coerentes uniformemente dispersos, pobres em elementos de liga (Polmear, 2006).

- Ômega ( $\omega$ ): fase metaestável de estrutura hexagonal compacta complexa (HCC). Causa efeitos relevantes nas propriedades mecânicas do material, contribuindo com um aumento considerável de resistência e dureza, além de uma diminuição significativa da ductilidade nas ligas contendo elevada fração em volume desta fase, já que as discordâncias têm pouca ou nenhuma mobilidade em  $\omega$  (Polmear, 2006). A presença da fase  $\omega$  irá afetar tanto o efeito de memória de forma quando a superelasticidade das ligas de titânio, além de ser responsável pelo aumento nos valores de resistividade elétrica das mesmas (Banerjee e Williams, 2013; Collings, 1984; Suedai *et al*, 2002).

Esta fase pode ser formada por meio de têmpera ( $\omega$  atérmica), como produto da decomposição da fase  $\beta$  mediante a tratamentos isotérmicos em temperaturas entre 250-500°C ( $\omega$  isotérmica) ou como resultado de uma tensão externa aplicada ( $\omega$  induzida por tensão) (Ankem e Greene, 1999; Suedai *et al*, 2003).

A formação da fase  $\omega$  isotérmica pode ser minimizada ou evitada através do controle das condições de envelhecimento, bem como da adição de elementos de liga, como, por exemplo, Zr e Fe (Min *et al*, 2008; Polmear, 2006). A estabilização da fase  $\beta$  nas ligas contendo elementos  $\beta$ -estabilizadores tende a suprimir a formação da fase  $\omega$  atérmica, diminuindo a sua temperatura de formação, uma vez que a fase  $\beta$  se torna mais estável (Suedai *et al*, 2002). De acordo com os resultados obtidos por Al Zain *et al* (2011), por exemplo, o aumento no teor de Nb e Mo em ligas de titânio temperadas a 700°C reduz a fração em volume da fase  $\omega$  atérmica.

A transformação que forma a fase  $\omega$  atérmica também é adifusional, de primeira ordem e a composição resultante é bastante próxima à da fase  $\beta$ . Esta transformação não pode ser suprimida mesmo quando utilizam-se elevadas taxas de resfriamento na têmpera, sendo completamente reversível e com histerese desprezível. Neste caso, a fase  $\omega$  se apresenta na forma de finos precipitados (<5nm). A fase  $\omega$  atérmica não consegue ser visualizada por microscopia ótica e, portanto, sua presença na estrutura das ligas só é notada por técnicas de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), podendo também ser comprovada através de ensaios de resistividade elétrica e microdureza. Por outro lado, a transformação que produz a fase  $\omega$  isotérmica é acompanhada por

uma rejeição do soluto através de processos difusionais e a fração em volume formada é função do tempo de reação. Os precipitados obtidos são mais discerníveis e, em geral, apresentam morfologia elipsoidal ou cúbica (Banerjee e Mukhopadhyay, 2007).

- Beta estável ( $\beta$ ) – fase de alta temperatura, com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC).

## 2.3 O sistema Ti-Mo

### 2.3.1 Diagrama de fases de equilíbrio

Diferentes diagramas de fase para o sistema Ti-Mo foram propostos desde 1950. A Figura 4 ilustra o diagrama de fases do sistema Ti-Mo, proposto a partir da temperatura de 700°C (973 K). É possível observar que o Mo apresenta total solubilidade no Ti. Em altas temperaturas, a fase  $\beta$  é estável e, à temperatura ambiente, as ligas deste sistema apresentam uma larga faixa de composição onde as fases  $\alpha$  e  $\beta$  estão presentes (ASM Handbook, Vol.3, 1992).

A Figura 5 ilustra o diagrama de fases do sistema Ti-Mo, proposto a partir da temperatura de 397°C (670 K), cuja construção foi possível através de medidas de resistividade elétrica e análises por MET (Banerjee e Mukhopadhyay, 2007). As fases de equilíbrio indicadas são a fase  $\beta$  (CCC), em que o titânio e o molibdênio são completamente miscíveis acima da temperatura de transformação alotrópica do titânio (1155K) e a fase  $\alpha$  (HC), onde a solubilidade do molibdênio é limitada (até 0,4%at Mo). Este sistema apresenta uma reação monotetóide  $\beta \rightarrow \alpha + \beta$  a 695°C (968K), para uma composição de 21%Mo em peso (~12%at). Além desta reação, o sistema exibe também um gap de miscibilidade para teores de Mo maiores do que 21%p, onde a fase  $\beta$  sofre uma decomposição espinodal em duas fases termodinamicamente estáveis,  $\beta + \beta'$ . Os precipitados  $\beta'$  também possuem estrutura cristalina CCC, mas são mais pobres em elemento de liga (Mo). Embora as fases  $\beta$  e  $\beta'$  estejam em equilíbrio acima da temperatura monotetóide, a fase  $\beta'$  é instável abaixo desta temperatura. Consequentemente, nas ligas que exibem esta tendência à separação da fase  $\beta$ , ocorre, subsequentemente, a precipitação da fase

metaestável  $\omega$  ou da fase  $\alpha$  de equilíbrio, dependendo da taxa de resfriamento a partir do campo da fase  $\beta$  ou do tratamento térmico empregado no campo  $\alpha+\beta$ . A Tabela 2 apresenta os principais pontos do diagrama de fases em equilíbrio ilustrado na Figura 5 (Banerjee e Mukhopadhyay, 2007; Banerjee e Williams, 2013).

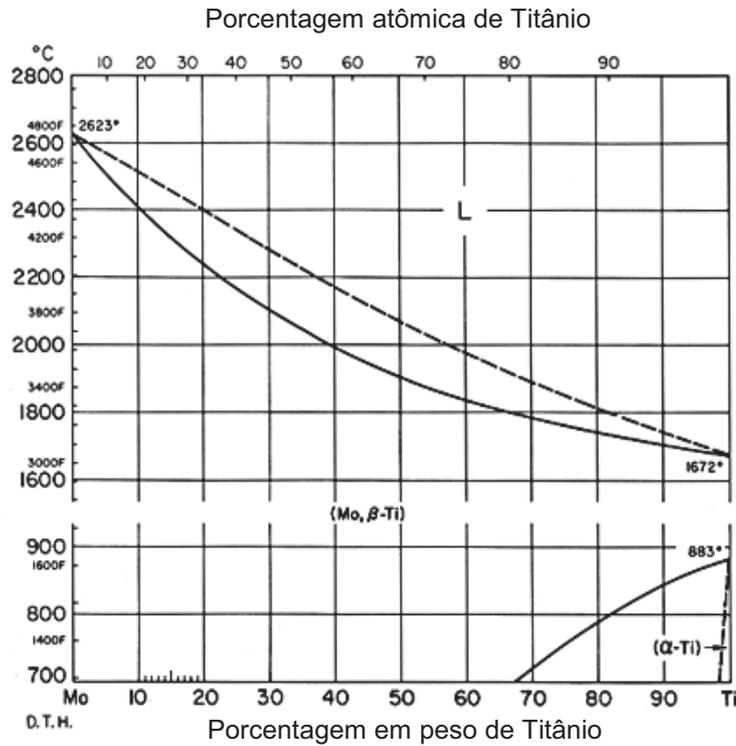


Figura 4. Diagrama de equilíbrio do sistema Ti-Mo (Adaptado de ASM Handbook, Vol.3, 1992).

Tabela 2. Pontos principais do diagrama do sistema Ti-Mo (Banerjee e Mukhopadhyay, 2007).

Reação	Tipo	Temperatura (K)	Composição (% at. Mo)
$L \leftrightarrow \text{Ti-}\beta$	Fusão	1943	0
$L \leftrightarrow \text{Mo}$	Fusão	2896	100
$\beta \leftrightarrow \beta + \beta'$	Crítica	~1123	~33
$\beta \leftrightarrow \alpha + \beta$	Monotetóide	~968	(12)(0,4)(~60)
$\text{Ti-}\beta \leftrightarrow \text{Ti-}\alpha$	Alotrópica	1155	0

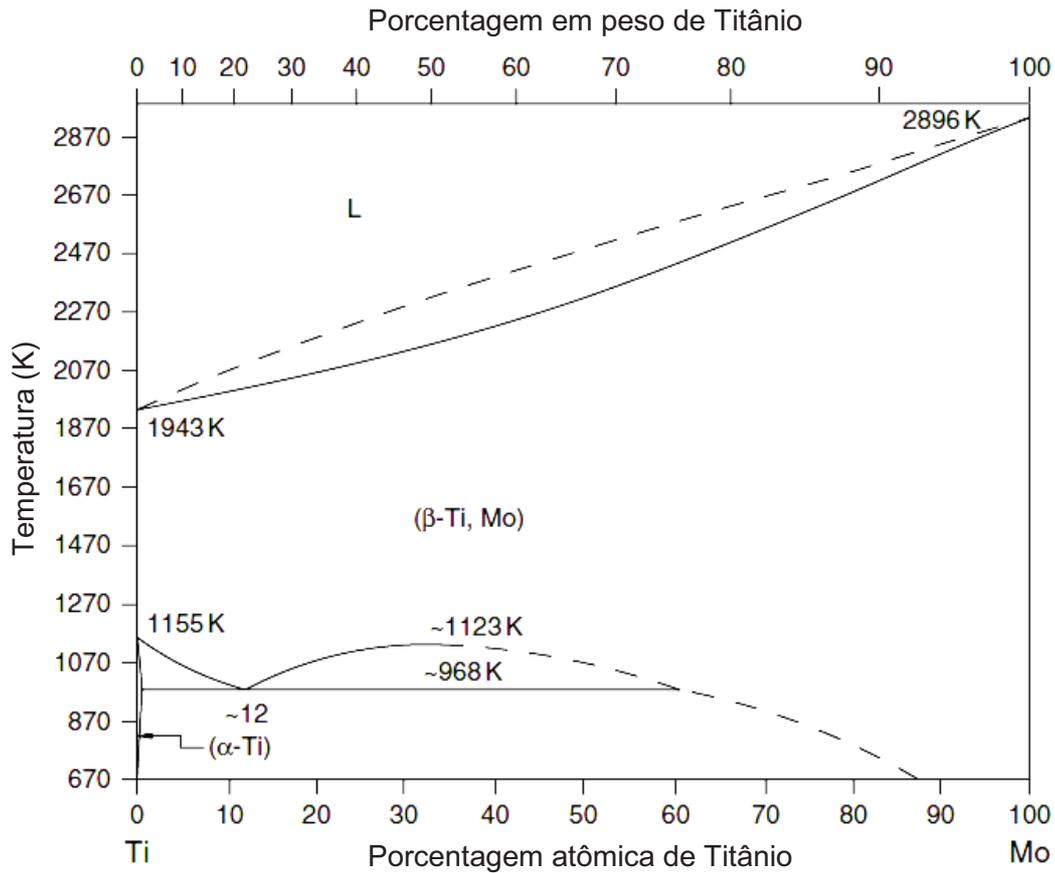


Figura 5. Diagrama de fase Ti-Mo em equilíbrio (Adaptado de Banerjee e Mukhopadhyay, 2007).

Muitos  $\beta$ -estabilizadores, como V, Cr e Mo, aumentam a tendência da fase  $\beta$  à decomposição. Em ligas dos sistemas Ti-Mo, Ti-Nb e Ti-V, a adição de  $\alpha$ -estabilizadores (Al, Sn, O) em suficientes quantidades também aumenta a estabilidade da fase  $\beta$ , suprimindo a precipitação de  $\omega$  em favor da reação de decomposição  $\beta \rightarrow \beta' + \beta$ . Sendo assim, estes elementos podem ser considerados como estabilizadores da estrutura CCC contra a formação da fase  $\omega$ . Os precipitados  $\beta'$  atuam como sítios de nucleação da fase  $\alpha$ , resultando em uma precipitação fina e homogênea após o envelhecimento (Banerjee e Mukhopadhyay, 2007; Chandrasekaran *et al*, 1972; Collings, 1984; Matlakhova *et al*, 2005).

### 2.3.2 Diagrama metaestável

Sendo temperadas rapidamente a partir do campo da fase  $\beta$ , as ligas de titânio contendo elementos  $\alpha$ -estabilizadores revelam a presença da fase martensítica  $\alpha'$ . O mesmo não ocorre com as ligas de Ti- $\beta$ . Nestas, quando a temperatura de início da transformação martensítica ( $M_s$ ) é atingida sob resfriamento rápido, a fase  $\beta$  começa a se transformar espontaneamente através do mecanismo martensítico para as fases  $\alpha'$  ou  $\alpha''$ , dependendo da composição. Nestas ligas também é possível a ocorrência de outra transformação atérmica, que compete com a transformação martensítica e dá origem à fase  $\omega$ . Em qualquer temperatura compatível com a formação da martensita e da fase  $\omega$ , há uma estreita faixa de composição em que a fase  $\omega$  atérmica se forma a partir da fase  $\beta$ . Esta fase também ocorre ao longo de uma ampla faixa de composição como precipitados, produto da decomposição da fase  $\beta$  (Banerjee e Mukhopadhyay, 2007).

O diagrama esquemático apresentado na Figura 6 ilustra o efeito da composição sobre a estrutura de ligas de titânio temperadas contendo elementos  $\beta$ -estabilizadores isomórficos. Neste diagrama, as linhas cheias representam as transformações de fase em condições de equilíbrio, enquanto as linhas pontilhadas representam a temperatura de início ( $M_s$ ) da transformação martensítica, a faixa de composições onde há formação da fase  $\omega$  e a região de decomposição espinodal da fase  $\beta$ . Observa-se que tanto as curvas que indicam as transformações de equilíbrio quanto a curva  $M_s$  têm origem no mesmo ponto, que corresponde à temperatura de transformação alotrópica ( $\beta$ -*transus*). As estruturas metaestáveis resultantes dependem, em grande parte, da natureza e do teor de elementos de liga presente na composição, bem como da temperatura de início da têmpera, exercendo um significativo efeito sobre as propriedades físicas e químicas do material (Collings, 1984; Moiseyev, 2006).

Nestas ligas, para composições onde o teor de  $\beta$ -estabilizadores situa-se entre  $C_C$  e  $C_S$ , a liga é metaestável e, desta forma, a decomposição da fase  $\beta$  por meio da formação de  $\omega$  através do processo de nucleação e crescimento ou pelo mecanismo espinodal torna-se possível. A composição denominada por  $C_C$  corresponde à concentração mínima de  $\beta$ -estabilizador a partir da qual uma liga, temperada em água a partir do campo da fase  $\beta$ , não contém martensita em sua composição fásica (Banerjee e Mukhopadhyay, 2007; Collings, 1984; Leyens e

Peters, 2003). Bania (1993) determinou que é necessário um mínimo de 10%Mo (% em peso) para a obtenção de uma estrutura composta unicamente pela fase  $\beta$ . O diagrama apresentado na Figura 6 também apresenta áreas hachuradas, correspondentes aos processos de tratamento térmico típicos aos quais as ligas Ti- $\beta$  são submetidas.

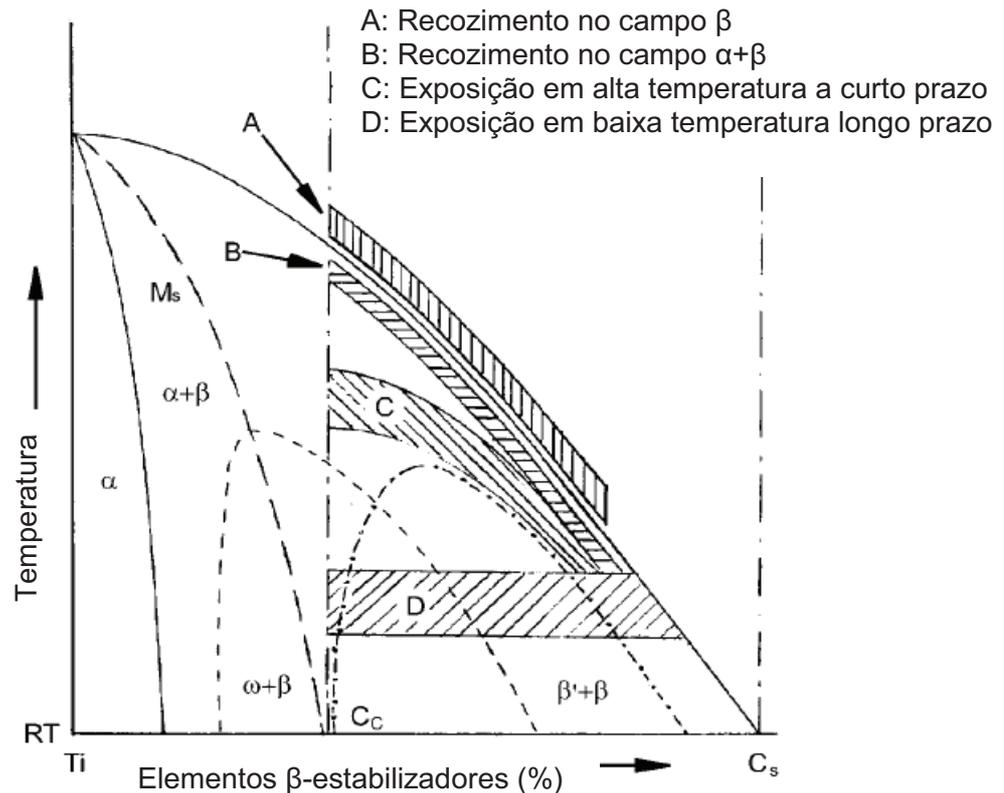


Figura 6. Diagrama de fase esquemático de uma liga de titânio metaestável (Adaptado de Leyens e Peters, 2003).

## 2.4 Transformações martensíticas

Nas ligas de titânio, as transformações da fase  $\beta$  de alta temperatura durante o resfriamento fora das condições de equilíbrio podem ser complexas. O resfriamento acelerado ou têmpera dá origem às chamadas fases metaestáveis, que se formam através de um mecanismo adifusional. Estas fases podem sofrer transformações sob ação da temperatura ou tensão externa aplicada, o que resulta em significativos efeitos nas propriedades físicas e mecânicas das ligas de titânio

(Moiseyev, 2006). Os efeitos não elásticos, como o efeito de memória de forma (EMF) e a superelasticidade (SE) estão diretamente relacionados com as transformações martensíticas reversíveis e, portanto, a compreensão deste processo é de fundamental importância para o entendimento destes fenômenos.

#### 2.4.1 Transformação martensítica reversível (TMR)

Em geral, a transformação martensítica (TM) é uma transformação de primeira ordem, que ocorre nos sólidos através de um mecanismo adifusional, no qual os átomos se movem de maneira cooperativa quase ao mesmo tempo. Este processo é controlado por um mecanismo de cisalhamento, o que resulta em uma transformação microscopicamente homogênea de uma estrutura cristalina em outra. Devido à ausência de movimentos a longa distância dos átomos, a composição química das fases envolvidas na transformação não se altera. A força motriz que favorece a transformação martensítica é a diferença de energia livre entre a fase matriz e a fase produto. Nas ligas com memória de forma, as microestruturas resultantes do resfriamento são facilmente manipuladas por meio da deformação e desaparecem sob o aquecimento e/ou descarga, como resultado da reversibilidade da reação (Bhattacharya *et al*, 2004; Fernandes, 2003; Otsuka e Wayman, 1998; Reed Hill, 1964).

A TM ocorre de forma tal que os vizinhos de qualquer átomo na fase matriz permanecem inalterados na fase martensítica, o que resulta na coerência observada na interface entre estas fases. Isto condiciona outra característica da TM, que é a existência de uma relação de orientação cristalográfica entre as fases matriz e produto. Como resultado, a movimentação do contorno na direção da matriz pode ocorrer de maneira extremamente rápida, mesmo em temperaturas muito baixas. A transformação completa, abrangendo um grão inteiro, pode ocorrer em  $10^{-7}$  segundos, o que significa que a interface atinge quase a velocidade do som no sólido. Esta taxa de crescimento é inconsistente com a difusão durante a transformação (Porter e Easterling, 1981). Desta forma, no contorno há apenas translação cooperativa dos átomos, em distâncias menores do que o espaçamento interatômico, o que resulta na translação do próprio contorno, originando o crescimento do cristal da martensita. Este crescimento ocorre até que a deformação imposta na rede atinja o limite de escoamento, o que leva à destruição da coerência

interfacial (Kurdyumov e Khandros, 1949). A partir deste momento, o crescimento do cristal martensítico só seria possível através da passagem desordenada de átomos através do contorno. Como a TM ocorre em um intervalo de temperaturas onde a autodifusão se dá muito lentamente, o crescimento do cristal após a destruição da coerência não ocorre na prática. Desta forma, a continuação da transformação ocorre através da nucleação de novos cristais martensíticos (ASM Handbook, Vol. 9, 2004; Novikov, 1994).

A TM é sempre acompanhada pelo aparecimento de um relevo no plano da superfície polida da amostra, devido à translação cooperativa e de mesma direção dos átomos, como observado na Figura 7 (Kurdyumov e Khandros, 1949). Neste processo, o plano de hábito, que corresponde ao plano que separa as fases matriz e martensita, é invariante, ou seja, este plano não se desfigura nem gira durante o processo. Esta invariância do plano de hábito garante um mínimo de deformação elástica durante a transformação. Se o plano de hábito sofresse alguma alteração, seria necessária uma deformação plástica para manter a coerência da interface e isso resultaria em deslocamentos adicionais na superfície (Novikov, 1994; Porter e Easterling, 1981). A Figura 7 ilustra também outra característica dos cristais martensíticos, o *midrib*, que é considerado como o plano onde o crescimento da martensita teve seu início (ASM Handbook, Vol. 9, 2004).

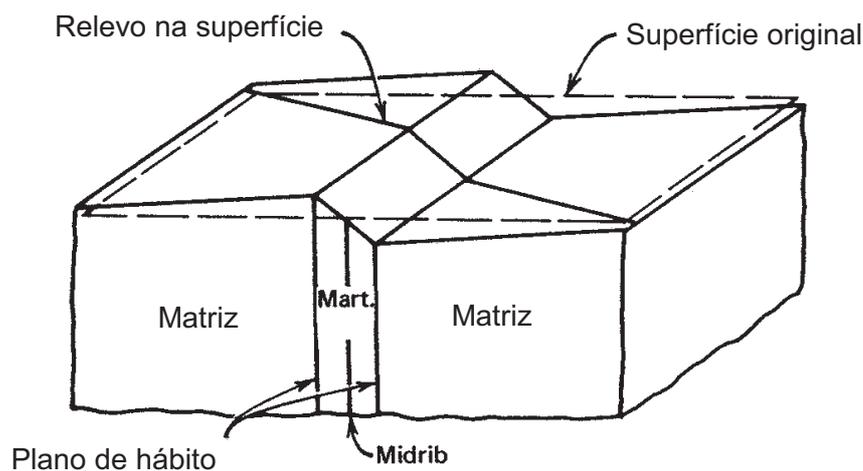


Figura 7. Relevo superficial produzido pela formação de uma placa de martensita (Adaptado de Roitburd e Kurdjumov, 1979).

A transformação da fase de alta temperatura em martensita pode ser descrita como uma deformação da estrutura original, já que o processo não envolve difusão (Bhattacharya, 2004). Como a natureza da deformação que ocorre na TM mantém a invariância do plano de hábito, esta é conhecida como deformação plana invariante. Acredita-se que a deformação macroscópica da forma na TM ocorre através de um cisalhamento paralelo ao plano de hábito associado a uma tensão uniaxial de tração ou compressão, perpendicular ao plano de hábito (Kostorz, 2001; Reed Hill, 1982).

Contudo, o mecanismo de cisalhamento que origina o relevo superficial ilustrado na Figura 7 não é capaz de promover a transformação da rede cristalina entre as fases matriz e martensita. Sendo assim, ocorrem duas deformações por cisalhamento: a primeira responsável pela deformação macroscópica e a segunda pela mudança da rede cristalina (ASM Handbook, Vol. 9, 2004).

A fim de acomodar a deformação imposta na rede pelo cisalhamento e manter a invariância do plano de hábito, torna-se necessário um mecanismo de deformação adicional, que pode ocorrer por deslizamento e/ou maclação (Novikov, 1994). Segundo Otsuka e Wayman (1998), o mecanismo de deformação de acomodação predominante depende da liga, sendo a maclação comum nas ligas com EMF (Fernandes, 2003; Reed Hill, 1964).

A fase de alta temperatura é uma fase cúbica e a martensita (estrutura de baixa temperatura) tem uma baixa simetria (tetragonal, trigonal, romboédrica). Como a TM está associada a uma redução na simetria, a fase produto pode se formar de acordo com diferentes orientações equivalentes, chamadas de variantes da martensita, as quais são separadas por interfaces. Quanto maior a simetria da fase matriz e menor a simetria da fase produto, maior será o número de variantes. Em muitas transformações, a simetria da martensita é baixa o suficiente para garantir somente um caminho possível para a ocorrência da transformação inversa. Estas variantes possuem a mesma energia, uma vez que estão relacionadas cristalograficamente. Nas ligas com EMF resfriadas abaixo de  $M_f$ , a partir de um monocristal ou grão da fase matriz, normalmente são possíveis 24 variantes. O conjunto de variantes constitui a microestrutura (ASM Handbook, Vol. 9, 2004; Bhattacharya *et al*, 2004; Christian, 2002; Kostorz, 2001; Wasilewski, 1975).

A TM está esquematicamente ilustrada na Figura 8. Quando a temperatura da liga é diminuída abaixo de um valor crítico, a transformação martensítica tem início. As martensitas na região A e na região B têm a mesma estrutura, mas orientações

diferentes. Estas são as chamadas variantes da martensita. Se a temperatura for aumentada até uma temperatura crítica, a martensita se torna instável e a transformação reversa pode ocorrer e, se esta for cristalograficamente reversível, a martensita retorna para a matriz na orientação inicial, originando a transformação martensítica reversível (TMR). A completa recuperação da forma nas ligas com EMF depende da reversibilidade cristalográfica da transformação e do modo de deformação, que deve ocorrer unicamente através da maclação (Collings, 1984; Kostorz, 2001; Matlakhova, 1988; Otsuka e Wayman, 1998).

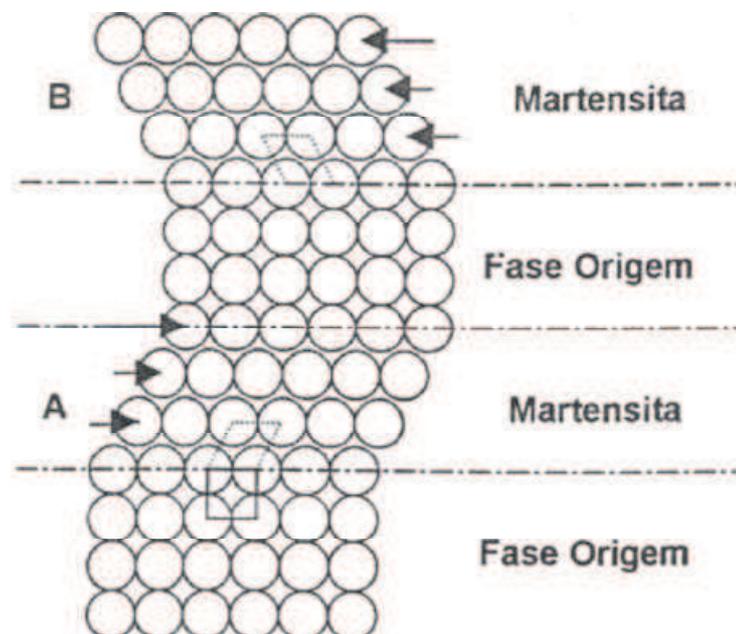


Figura 8. Modelo simplificado da transformação martensítica (Adaptado de Otsuka e Wayman, 1998).

A Figura 9 ilustra esquematicamente uma TMR que se desenvolve gradativamente com a temperatura. É possível observar a existência de intervalos críticos de temperatura durante o resfriamento ( $M_s-M_f$ ) e o aquecimento ( $A_s-A_f$ ). As temperaturas de início e fim das transformações direta e reversa não se sobrepõem, evidenciando o fenômeno conhecido como histerese térmica de transformações, característico da maioria das transformações martensíticas (Matlakhova, 1988; Otsuka e Wayman, 1998; Reed-Hill, 1982).

A diferença entre as temperaturas  $A_s$  e  $M_s$  pode ser tanto de alguns graus como de centenas de graus, variando para cada sistema de ligas. Uma grande histerese está condicionada a uma elevada energia de deformação elástica da matriz, o que dificulta a formação dos cristais da nova fase e, conseqüentemente, impede a reversibilidade da transformação (Novikov, 1994). A histerese deve-se à energia dissipada na forma de atrito interno durante a transformação, que é muito menor nas TM termoelásticas (Fernandes, 2003; Kostorz, 2001).

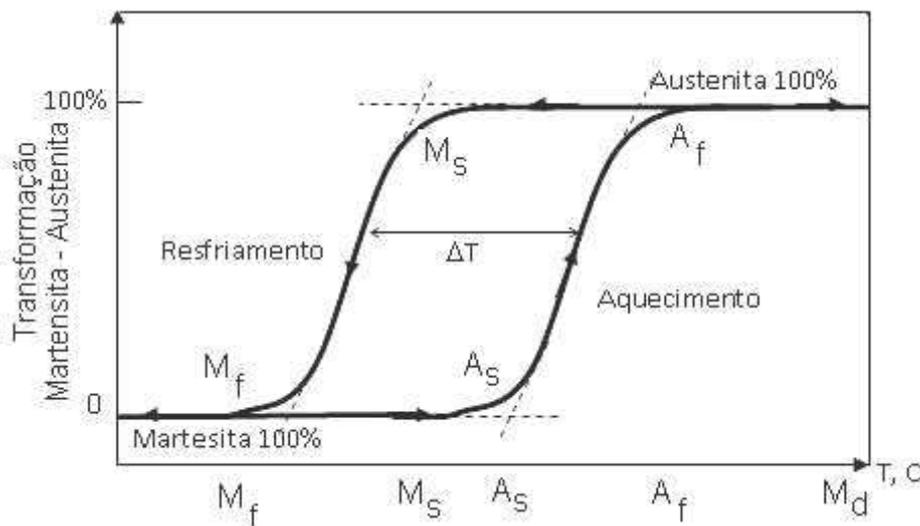


Figura 9. Histerese de uma TMR, ilustrando as temperaturas críticas de transformação (Adaptado de Matlakhova, 1988).

A temperatura  $M_s$  é diretamente dependente da composição e, para uma dada composição,  $M_s$  pode exibir uma dependência em relação à taxa de resfriamento. Nas ligas de titânio contendo  $\beta$ -estabilizadores, esta temperatura diminui com o aumento do teor de soluto e sempre situa-se no campo  $\alpha+\beta$ . Por sua vez, a taxa de resfriamento necessária para atingir uma transformação martensítica completa, preservando a homogeneidade composicional, depende da natureza do elemento de liga, mais precisamente do seu coeficiente de difusão na fase  $\beta$  (Banerjee e Mukhopadhyay, 2007; Collings, 1984).

### 2.4.2 Morfologia e subestrutura da martensita

A deformação associada com a TM cria tensões tanto na fase matriz quanto na fase martensítica. Devido a estes fatores, geralmente observam-se morfologias martensíticas que apresentam formas aciculares ou grupos de placas orientadas, que irão reduzir estas tensões elásticas. Acredita-se que a martensita pode crescer até determinado tamanho na forma de placa, mas a morfologia acicular é formada em consequência das tensões elásticas que estão se desenvolvendo (Kostorz, 2001).

Nos aços ao carbono temperados e em ligas à base de ferro sem carbono, foram determinados alguns tipos principais de morfologia martensítica: plaquetas, acicular e martensita de placa fina, cada uma com características cristalográficas e subestrutura únicas. O termo subestrutura refere-se à estrutura dentro da martensita, que resulta (i) da componente invariante da deformação de transformação, que pode ser deslizamento, maclação ou ambas e (ii) da deformação resultante do efeito de auto-acomodação, após a transformação. A morfologia e a subestrutura resultantes dependem da composição química da liga e da temperatura de formação do constituinte martensítico, aparecendo como consequência da minimização da energia (Banerjee e Mukhopadhyay, 2007; Bhattacharya, 2004; Shibata *et al*, 2008).

A martensita em forma de plaquetas (também chamada de placa, maciça, de alta temperatura e de não-maclagem) possui morfologia de plaquetas finas com orientações e larguras exatamente iguais (0,1-0,2  $\mu\text{m}$ ), cuja formação ocorre na faixa de temperaturas mais elevada. Um único grão da fase matriz pode se transformar em uma ou mais plaquetas. Estas plaquetas tendem a se alinhar em grupos com mesma orientação em relação à fase matriz, fato que originou o termo “martensita maciça” (Kostorz, 2001; ASM Handbook, Vol. 9, 2004). A subestrutura deste tipo de martensita é constituída por uma elevada densidade de discordâncias entrelaçadas, da ordem de  $10^{11}$ - $10^{12}$   $\text{cm}^{-2}$ , como resultado do deslizamento ocorrido durante a transformação (Novikov, 1994; Shibata *et al*, 2005).

Por sua vez, a martensita acicular forma-se em uma faixa de temperaturas intermediária entre a martensita em plaquetas e a martensita de placa fina. Este tipo de martensita apresenta a forma de agulhas finas com formações retilíneas, que correspondem a um mínimo de energia elástica de deformação da matriz durante a

sua formação. As agulhas que surgem em primeiro lugar caminham através de todo o grão austenítico, dividindo-o em seções. Com a diminuição da temperatura, formam-se novas agulhas de martensita, cujos tamanhos são limitados pelas dimensões do grão da fase matriz, já que não podem atravessar o contorno. Com a continuação do processo, o grão da fase matriz se divide em seções cada vez menores, onde formam-se agulhas cada vez menores (Novikov, 1994; Shibata *et al*, 2008).

A subestrutura da martensita acicular é a mais complexa entre todas, consistindo em três regiões distintas: uma linha média na seção da agulha (*midrib*), uma região maclada e uma região não-maclada, com baixa densidade de discordâncias. A zona *midrib* é uma região que contém alta densidade de maclas de transformação e considera-se que este é o local onde a transformação martensítica tem seu início. A largura da zona de maclagem na agulha de martensita depende da composição da liga. A Figura 10 ilustra a microestrutura de uma liga Fe-33%Ni (% em peso) temperada, que apresenta a morfologia martensítica acicular, cuja subestrutura consiste em uma camada fortemente maclada, confinada à vizinhança do plano central (*midrib*) (Christian, 2002; Novikov, 1994; Shibata *et al*, 2005; Shibata *et al*, 2008).

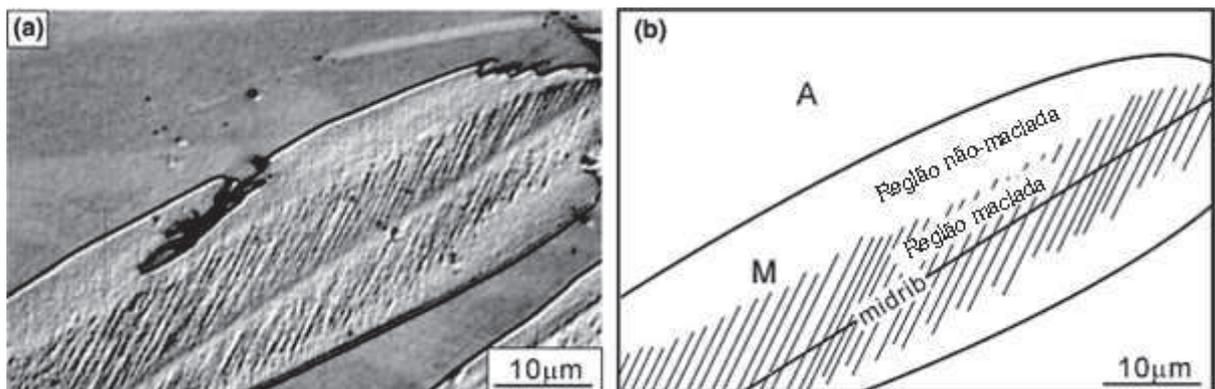


Figura 10. (a) Micrografia de uma placa de martensita acicular na liga Fe-33%Ni e (b) ilustração esquemática da mesma placa. As iniciais M e A representam, respectivamente, as fases martensita e austenita (Adaptado de Shibata *et al*, 2005).

Por outro lado, a martensita de placa fina (*thin-plate martensite*), se forma em uma faixa de temperaturas mais baixa, apresentando uma interface planar e contendo uma série de maclas de transformação regularmente espaçadas e que entendem-se por toda a placa. A micrografia ilustrada na Figura 11 é resultado de estudos realizados com aços contendo carbono em excesso, com teor de 1,4%C. Observou-se a morfologia martensítica de placa fina, na qual as interfaces do plano de hábito são muito alinhadas e a subestrutura de maclas é uniforme e se estende através de toda a placa, desde uma interface até a outra (Christian, 2002; Shibata *et al*, 2008).



Figura 11. Estrutura finamente maclada de uma martensita de placa fina em um aço contendo 1,4%C (Christian, 2002).

Embora a subestrutura da martensita acicular mude de maclas para discordâncias nas regiões próximas à interface entre a fase martensítica e a fase matriz, a subestrutura do *midrib* é exatamente igual à da martensita de placa fina e estas estruturas também possuem características cristalográficas semelhantes. A diferença entre as martensitas acicular e placa fina deve-se somente aos seus comportamentos durante o crescimento. No caso da martensita acicular, o modo de deformação muda de maclação para deslizamento após a formação do *midrib*, devido ao aumento local da temperatura. Isto ocorre porque o crescimento da agulha

é extremamente rápido, não permitindo que o calor da transformação consiga se dissipar. Por outro lado, o modo de deformação da martensita de placa fina não muda durante o crescimento, devido a sua baixa temperatura de formação. Entre estas estruturas, somente a martensita de placa fina tem uma interface móvel e exibe o EMF (Christian, 2002; Shibata *et al*, 2008).

A maioria das ligas não ferrosas exibe morfologia martensítica acicular, na qual uma das dimensões da martensita é muito menor do que as outras duas. A subestrutura da martensita pode conter falhas de empilhamento regularmente espaçadas, maclas com espessura constante, discordâncias, maclas na mesma placa de martensita ou maclas na região do *midrib* circundadas por discordâncias (Kostorz, 2001). A Figura 12 ilustra a microestrutura de uma liga Ni-37,5%Al (% atômica) após a têmpera, onde observou-se a presença da morfologia martensítica acicular com subestrutura composta pelo *midrib* e regiões adjacentes macladas.

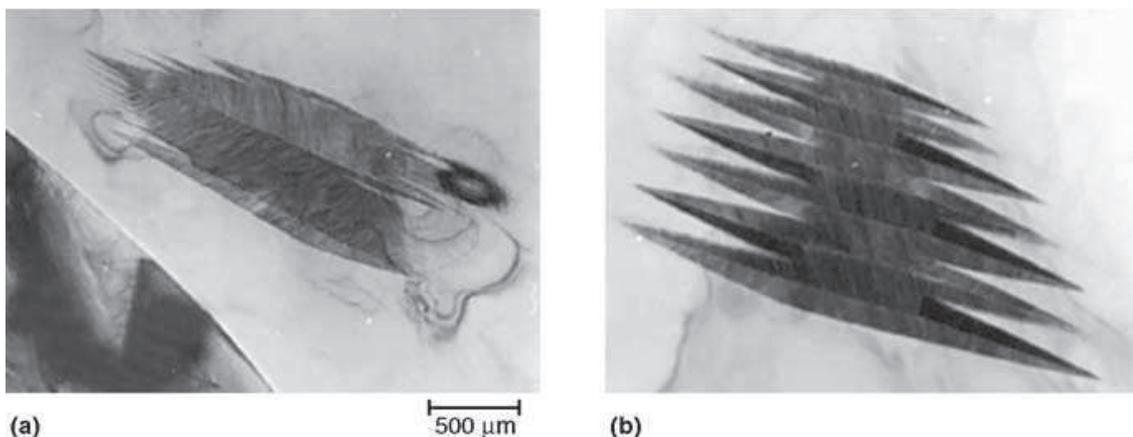


Figura 12. Típicos grupos auto-acomodados de martensita dentro da fase B2 em uma liga Ni-37,5%Al (% atômica) (Schryvers e Moritz, 1999).

Williams e Hickman (1970) investigaram a morfologia e a cristalografia da martensita ortorrômbica  $\alpha''$ , que ocorre em uma variedade de ligas de titânio binárias e ternárias. Neste trabalho, a composição fásica das ligas analisadas foi comprovada através da análise de DRX. A Figura 13 apresenta a micrografia de uma fina amostra da liga Ti-4,25%Mo-0,5%Si (% atômica) após tratamento térmico de têmpera a partir de 950°C, obtida por microscopia eletrônica. Notou-se que a

martensita ortorrômbica revela uma morfologia de placas, com subestrutura inteiramente maclada, cujo plano de macla foi determinado como  $(111)_{\alpha''}$ .



Figura 13. Martensita ortorrômbica na liga Ti-4,25%Mo-0,5%Si, temperada a 950°C (Williams e Hickman, 1970).

Em geral, o aumento da concentração de elementos de liga promove a transição da subestrutura composta por discordâncias para a subestrutura maclada (Banerjee e Mukhopadhyay, 2007). De acordo com a literatura (Novikov, 1994), o aumento do teor de elemento de liga no titânio diminui a temperatura de início da transformação martensítica, levando à mudança da morfologia e subestrutura da martensita. Nas ligas temperadas do sistema Ti-Mo, por exemplo, com aumento do teor de Mo a microestrutura torna-se acicular e, no interior das agulhas de martensita, o entrelaçamento de discordâncias se modifica cada vez mais em maclas. Segundo Davis e Flower (1979), conforme  $M_s$  diminui, a tensão crítica para a maclação também diminui, enquanto a tensão crítica para o deslizamento aumenta. Como resultado, o aumento da deformação por cisalhamento é acomodado através do mecanismo de maclação.

### 2.4.3 Termodinâmica das transformações martensíticas

Tendo em vista o fato de que as transformações martensíticas não estão associadas com mudanças na composição, as curvas de energia livre das fases matriz e martensítica em função da temperatura podem ser representadas esquematicamente conforme ilustrado na Figura 14. Nesta figura,  $T_0$  representa a temperatura de equilíbrio termodinâmico entre as duas fases e  $\Delta G^{p \rightarrow m}|_{M_s} = G^m - G^p$  representa a força motriz para a nucleação da martensita, onde  $G^m$  e  $G^p$  representam, respectivamente, a energia livre de Gibbs da martensita e da fase matriz. A mesma interpretação é válida para a transformação martensítica reversa (Otsuka e Wayman, 1998).

A formação do cristal da martensita relaciona-se não só com a diminuição da energia volumétrica de Gibbs, mas também com o surgimento de energia superficial entre as fases e com a energia da deformação elástica, que dificulta a transformação. A energia da deformação elástica surge, em primeiro lugar, devido à variação do volume específico durante a transformação de fases e, em segundo lugar, devido à coerência das redes da martensita e da fase matriz (Novikov, 1994). A variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) de um sistema em transformação martensítica pode ser representada pela seguinte equação:

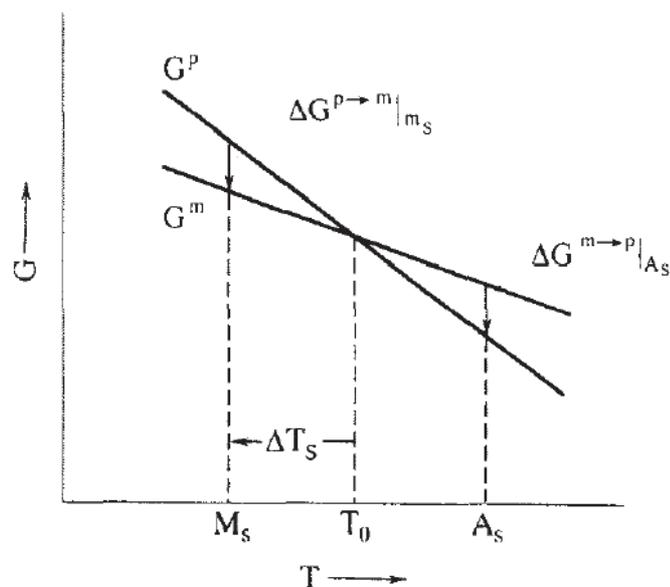


Figura 14. Representação esquemática das curvas de energia livre para as fases matriz e martensítica e suas relações com as temperaturas  $M_s$  e  $A_s$ .  $\Delta T_s$  é o super-resfriamento necessário para que a transformação ocorra (Otsuka e Wayman, 1998).

$$\Delta G = \Delta G_c + \Delta G_s + \Delta G_e = \Delta G_c + \Delta G_{nc}$$

Onde  $\Delta G_c$  refere-se à energia química originada na mudança estrutural a partir da fase matriz para a martensita,  $\Delta G_s$  é a energia superficial entre estas fases,  $\Delta G_e$  é a energia elástica em torno da martensita e  $\Delta G_{nc} = \Delta G_s + \Delta G_e$  é um termo relacionado à energia não química. Na maioria das transformações martensíticas, os termos  $\Delta G_c$  e  $\Delta G_{nc}$  são iguais e, portanto, torna-se necessário um superesfriamento ( $\Delta T_s$ ) para que haja a nucleação da martensita. Da mesma forma, um superaquecimento é requerido na transformação reversa e, analogamente à  $M_s$ , a temperatura  $A_s$  corresponde à temperatura de início da formação da austenita. As temperaturas  $M_s$  e  $M_f$  são diferentes, pois, como a energia elástica de deformação dificulta o crescimento da martensita, torna-se necessária a imposição de uma força motriz adicional (resfriamento) para que o processo continue (Otsuka e Wayman, 1998).

As transformações martensíticas podem ser classificadas em termoelásticas e não-termoelásticas, como exemplificado na Figura 15 (Kurdyumov e Khandros, 1949). No caso da liga Au-47,5%at Cd, a histerese da transformação é pequena (15K), enquanto na liga Fe-30%p Ni a histerese é de aproximadamente 400K. Na primeira, a força motriz para a transformação é muito pequena, o que fica evidente considerando-se a baixa temperatura de histerese. Neste caso, a interface entre a fase matriz e a martensita é muito móvel sob resfriamento e aquecimento e a transformação é cristalograficamente reversível. Este tipo de transformação é chamado de termoelástica. Por sua vez, a força motriz necessária para a TM na liga Fe-30%p Ni é muito grande, a interface entre as fases é imóvel, uma vez que a martensita cresce até um tamanho crítico e a transformação reversa ocorre pela renucleação da fase matriz. Consequentemente, a TM não é reversível nesta liga (Otsuka e Wayman, 1998). Neste tipo de transformação, denominada de não-termoelástica, a transformação da martensita para a fase matriz não é produzida por movimentos da interface, mas sim pelo processo de nucleação e crescimento, o que impede que a fase matriz retorne a sua orientação inicial (Fernandes, 2003).

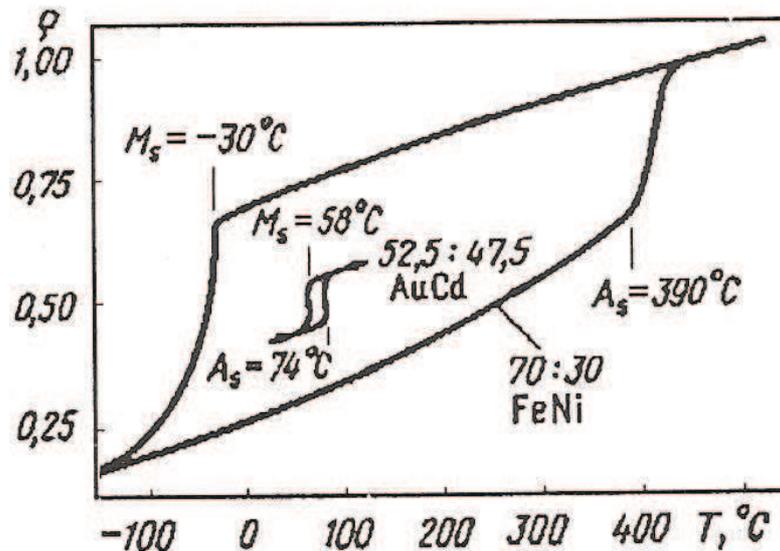


Figura 15. Variação da resistência elétrica durante resfriamento e aquecimento de ligas Fe-Ni e Au-Cd, ilustrando a histerese da transformação sob resfriamento e a transformação reversa sob aquecimento, para transformações não-termoelásticas e termoelásticas (Otsuka e Wayman, 1998).

A variação da composição da liga influi na temperatura de início da transformação martensítica, pois modifica a temperatura  $T_0$  e também o grau de superesfriamento ( $\Delta T_s$ ). As inclusões, por exemplo, ao aumentarem o módulo de elasticidade da matriz, dificultam a formação da martensita, pois  $\Delta G_e$  cresce e, portanto, o grau de superesfriamento aumenta (Novikov, 1994).

Estudos termodinâmicos revelaram que o superesfriamento necessário para iniciar a transformação martensítica nas ligas à base de titânio é relativamente baixo, significativamente menor quando comparado às ligas ferrosas (Banerjee e Mukhopadhyay, 2007).

Na TMR, característica dos materiais que exibem o EMF e SE, a transformação pode ser completamente reversível, com o desaparecimento da microestrutura sob aquecimento e o aparecimento de poucas ou até mesmo nenhuma discordância ou macla na fase matriz. Assim como na transformação direta, os cristais se formam rapidamente na transformação inversa (Bhattacharya *et al*, 2004; Novikov, 1994; Otsuka e Wayman, 1998).

A transformação reversa é possível apenas nas condições em que se impede a redistribuição difusional dos componentes da rede da martensita e, portanto, o

aquecimento deve ser rápido e a temperatura  $T_0$  não deve ser alta. Este fenômeno foi observado nas ligas do sistema Fe-Ni (com elevado teor de Ni), nas ligas de cobre (bronze ao alumínio, por exemplo) e ligas de titânio (Novikov, 1994; Otsuka e Wayman, 1998).

#### 2.4.4 Transformação martensítica induzida (TMI)

A transformação martensítica acima de  $M_s$  pode ocorrer tanto pela deformação elástica quanto pela deformação plástica, como ilustrado na Figura 16. Na faixa de temperaturas entre  $M_s$  e  $M_s^\sigma$ , as tensões elásticas possibilitam a nucleação de cristais da martensita, nas mesmas regiões da fase inicial onde eles surgiriam abaixo de  $M_s$ . Neste caso, a energia da tensão aplicada complementa o estímulo termodinâmico da transformação, tornando-a possível em temperaturas mais elevadas, ou seja, para menores graus de superesfriamento. Com a elevação da temperatura, atinge-se o ponto  $M_s^\sigma$ , onde a tensão aplicada atinge o limite de escoamento do material. Acima dessa temperatura, a deformação plástica resultante atua como estímulo para a formação de novos locais de nucleação da martensita, uma vez que as discordâncias são sítios favoráveis para a nucleação de novos cristais (Novikov, 1994).

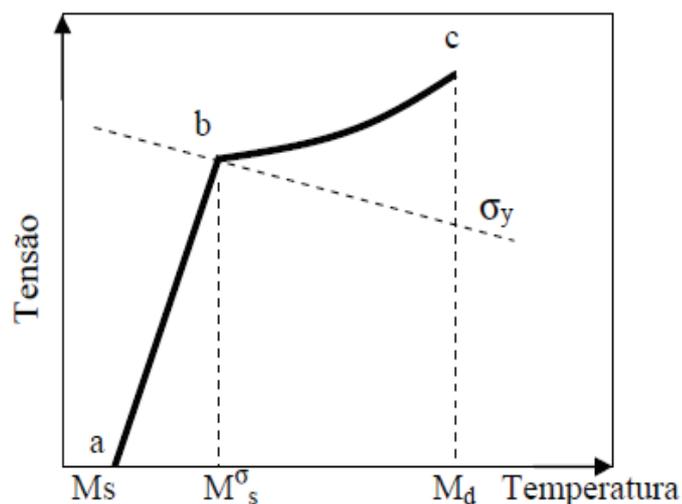


Figura 16. Tensões que influem na transformação martensítica com deformação elástica (trecho a-b) no intervalo  $M_s$  e  $M_s^\sigma$  e com deformação plástica (trecho b-c), no intervalo  $M_s^\sigma$ -  $M_d$  (Novikov, 1994).

Acima da temperatura  $M_d$  nenhuma deformação plástica pode transformar a austenita em martensita. Um efeito correspondente existe na TMR reversa, sendo  $A_d$  a temperatura mínima acima da qual a fase de alta temperatura pode ser induzida sob tensão. Para materiais com pequena histerese, característica dos materiais com EMF, as temperaturas críticas de transformação seguem a seguinte ordem:  $A_d < M_f < M_s < A_s < A_f < M_d$ . Nestas condições, o produto da TMR direta é instável quando a tensão é removida (Wasilewski, 1971; Wasilewski, 1975). Sob a ação de uma carga suplementar, em temperaturas abaixo de  $M_s$ , a martensita de tensão é formada em complemento à martensita de resfriamento (Novikov, 1994).

Os processos reversíveis de transformação martensítica induzida por tensão ou por deformação constituem um método atrativo e eficiente na obtenção de elevada resistência mecânica, associada a altos valores de ductilidade em aços. Recentemente, estes processos têm sido aplicados com sucesso na obtenção de aços inoxidáveis austeníticos metaestáveis e aços TRIP (*transformation-induced plasticity*) (Cai *et al*, 2012).

Nas ligas de titânio- $\beta$ , admite-se que a transformação martensítica induzida que ocorre durante a aplicação da tensão decorre da transformação da fase  $\beta$  em  $\alpha''$ , que é reversível ou parcialmente reversível. Como resultado, parte da deformação sofrida pela liga é recuperada após o descarregamento, porque a martensita formada durante a deformação desaparece quando a tensão é aliviada, caracterizando o efeito de pseudo-elasticidade ou superelasticidade, de relevante interesse para o presente trabalho. Longe da temperatura  $M_s$ , a fase  $\beta$  responde à aplicação de tensão através da maclação (Collings, 1994).

Como resultado de tratamentos térmicos realizados a partir do campo da fase  $\beta$  ou muito acima do campo  $\alpha+\beta$  nestes materiais, a fase  $\beta$  é bastante metaestável e a formação da martensita é facilitada. Tal fato, associado à sucessão de mecanismos de deformação é responsável por curvas tensão-deformação caracterizadas por uma baixa tensão de escoamento, que corresponde à tensão necessária para dar início à transformação induzida  $\beta \rightarrow \alpha''$  e por um duplo patamar de escoamento, como ilustrado na Figura 17 (Grosdidier e Philippe, 2000-a). O primeiro escoamento é relacionado à transformação martensítica induzida por tensão (TMI). Contudo, com o aumento da deformação, a TM requer maiores valores de tensão, pois o aumento da fração volumétrica da fase  $\alpha''$  reduz a mobilidade da

interface, dificultando a formação adicional de  $\alpha''$ . Como consequência, os sistemas de escorregamento nos grãos da fase  $\beta$  se tornam mais eficientes na acomodação da deformação. Sendo assim, o segundo escoamento está associado com o início da deformação por deslizamento, resultando em uma limitada recuperação da deformação mediante o descarregamento. A presença da fase  $\alpha''$  na microestrutura das ligas após o descarregamento modifica as propriedades do material (Pionnier *et al*, 1998; Schneider *et al*, 2010).

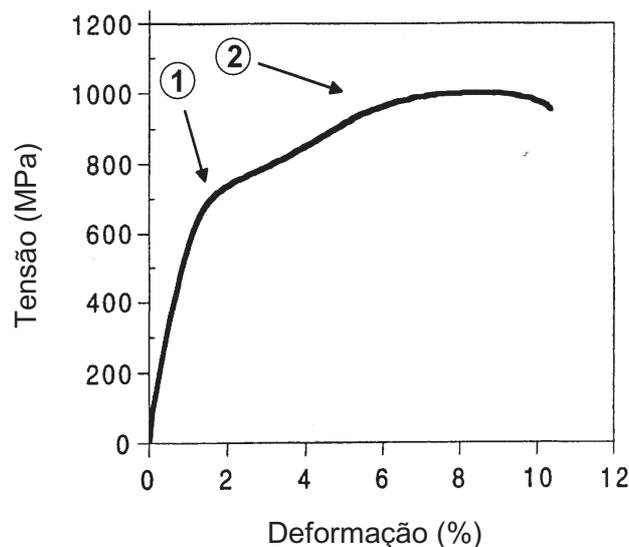


Figura 17. Curva tensão-deformação ilustrando um duplo patamar de escoamento, indicado pelos números 1 e 2, em uma liga Ti- $\beta$  (Ti-4Mo-4Zr-4,9Al-2Sn-2Cr-1Fe) (% em peso), solubilizada por 1 hora a 920°C e temperada em água (Adaptado de Grosdidier e Philippe, 2000-a).

#### 2.4.5 A transformação martensítica em ligas titânio- $\beta$

Durante a têmpera de ligas Ti- $\beta$  a partir do campo da fase  $\beta$ , quando a temperatura  $M_s$  é atingida, a fase de alta temperatura se transforma espontaneamente através do mecanismo martensítico, dando origem às fases  $\alpha'$  ou  $\alpha''$ , dependendo da composição da liga. O processo atérmico que dá origem à fase  $\omega$  também ocorre, competindo com a transformação martensítica (Banerjee e Mukhopadhyay, 2007).

Nas ligas Ti-Mo, que constituem o foco do presente trabalho, o aumento do teor de molibdênio diminui a temperatura de início da transformação martensítica e a taxa de resfriamento crítica, estabilizando a fase  $\beta$ . Uma estrutura composta unicamente pela fase  $\beta$  é obtida somente quando  $M_s$  diminui para valores menores do que a temperatura ambiente. Davis e Flower (1979) analisaram a microestrutura de ligas de titânio contendo de 2 a 10%Mo (% em peso), solubilizadas a 1100°C e temperadas em água. Os resultados obtidos nesta análise revelaram que o aumento do teor de molibdênio na composição das ligas resulta na distorção da martensita  $\alpha'$  em martensita ortorrômbica ( $\alpha''$ ), seguindo-se a estabilização da fase  $\beta$ . Desta forma, conforme aumenta o teor de  $\beta$ -estabilizador, ocorre a gradual transformação  $\alpha'$ (HC)  $\rightarrow$   $\alpha''$ (ortorrômbica)  $\rightarrow$   $\beta$ (CCC). De acordo com este trabalho, a mudança da estrutura da martensita  $\alpha'$  para  $\alpha''$  ocorre para uma composição de aproximadamente 4%Mo. Observou-se também que a subestrutura das placas de martensita se altera progressivamente com o aumento de Mo, desde emaranhados de discordâncias até uma subestrutura composta por maclas e falhas de empilhamento. Foi ressaltado também que esta mudança na subestrutura não é abrupta.

Yao *et al* (2007) calculou a energia coesiva de ligas contendo nióbio e molibdênio, a fim de avaliar a influência destes elementos na estabilidade das fases nas ligas de Ti- $\beta$ . Os resultados obtidos neste estudo indicam que o aumento no teor destes  $\beta$ -estabilizadores na composição química das ligas provoca um aumento da energia coesiva, como ilustrado na Figura 18, o que implica no aumento da estabilidade da fase  $\beta$  nestes materiais. Desta forma, este estudo é coerente com as observações feitas anteriormente por Davis e Flower (1979).

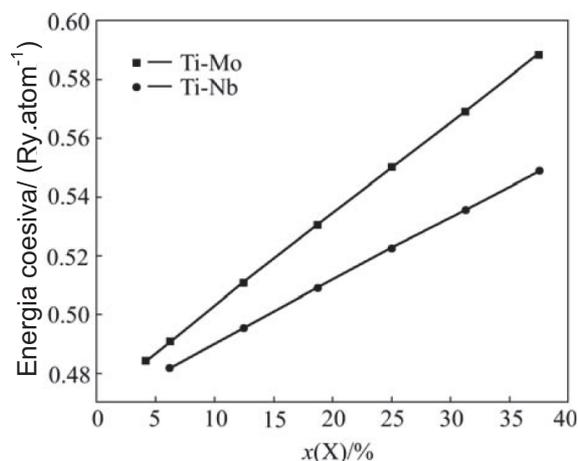


Figura 18. Relação entre energia coesiva e o teor de  $\beta$ -estabilizador (x) (Adaptado de Yao *et al*, 2007)

Em estudo mais recente, Matlakhova *et al* (2011) e Silva *et al* (2012) investigaram a influência do teor de molibdênio na microestrutura de ligas do sistema Ti-(6-15%)Mo temperadas a partir de 800°C, com teores de molibdênio de 6, 8 10 e 15% em peso. Os resultados obtidos revelaram que a estrutura das ligas analisadas é composta por fases metaestáveis  $\beta$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  e  $\omega$ , além da fase  $\alpha$  estável, que foi notada na forma de precipitados ricos em titânio. A presença da fase  $\alpha$  foi atribuída à temperatura de têmpera empregada, situada dentro do campo bifásico  $\alpha+\beta$ , já que apenas a fase  $\beta$  se transforma através do mecanismo martensítico quando a têmpera é realizada. O molibdênio atua como forte estabilizador da fase  $\beta$  metaestável e, aumentando o seu teor na composição das ligas, ocorre a gradual transformação  $\alpha' \rightarrow \alpha'' \rightarrow \beta$ , o que está de acordo com os resultados obtidos no trabalho de Davis e Flower (1979). O aspecto morfológico das ligas analisadas neste trabalho está apresentado na Figura 19.

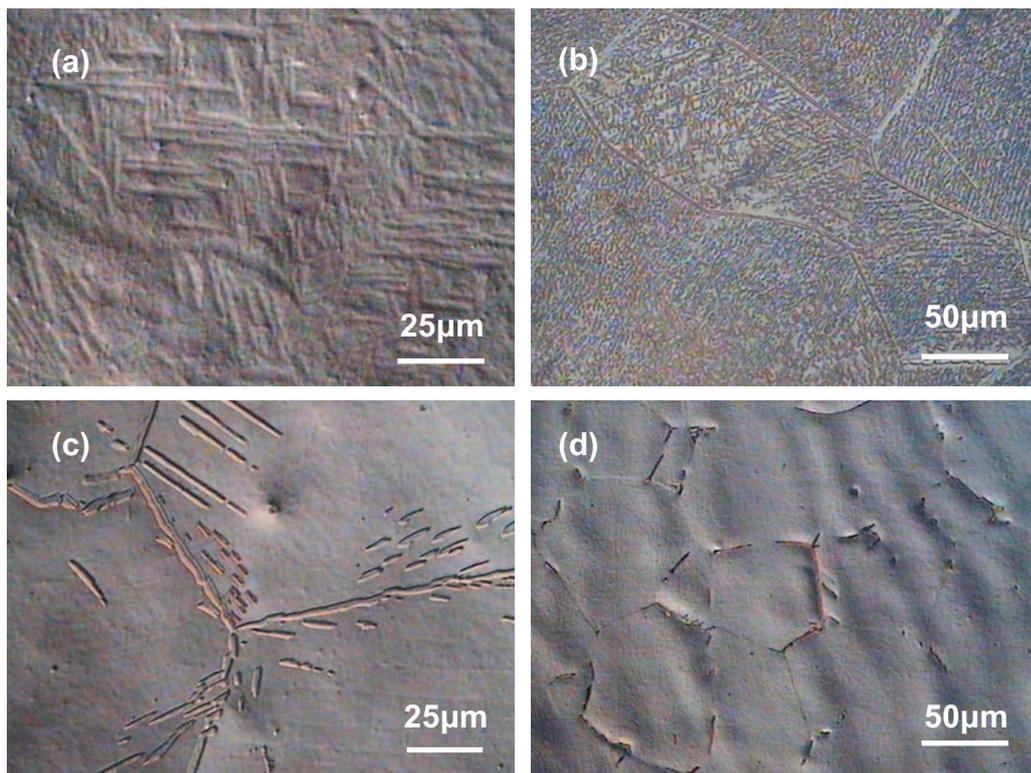


Figura 19. Aspecto morfológico das ligas (a) Ti-6%Mo; (b) Ti-8%Mo; (c) Ti-10%Mo e (d) Ti-15%Mo, temperadas a partir de 800°C (Matlakhova *et al*, 2011; Silva *et al*, 2012).

Na liga Ti-6%Mo (Figura 19-a) observou-se a presença de grãos da fase  $\beta$  com relevo martensítico  $\alpha'/\alpha''$  no seu interior, além de grãos da fase  $\beta$  sem relevo martensítico, ou seja, grãos que não sofreram a transformação. A morfologia da liga Ti-8%Mo (Figura 19-b) se mostrou semelhante e, além disso, foi notada nesta liga a presença de precipitados da fase  $\alpha$  estável em alguns contornos de grão da fase  $\beta$ . A liga Ti-10%Mo (Figura 19-c) revelou uma estrutura composta em grande parte por grãos da fase  $\beta$ , além de precipitados da fase  $\alpha$  nos contornos de grão e em regiões próximas e estes contornos. Por sua vez, a micrografia da liga Ti-15%Mo (Figura 19-d) revelou uma estrutura composta majoritariamente por grãos da fase  $\beta$ , apresentando também a fase  $\alpha$ , porém em menor quantidade em relação às outras ligas investigadas.

## 2.6 Efeitos não elásticos (ENE)

Quando um material sofre alguma solicitação mecânica, a acomodação da deformação pode ocorrer através de mecanismos distintos, como o deslizamento, a maclação, a formação de martensita induzida por tensão/deformação ou através de uma combinação destes. O critério que define a ocorrência dos diferentes mecanismos de deformação é a estabilidade da fase matriz, considerando a tensão necessária para iniciar o deslizamento ou a maclação e a habilidade da matriz metaestável de se transformar em martensita. A ação combinada destes mecanismos altera significativamente o comportamento mecânico dos materiais (Grosdidier *et al*, 2000-b).

Os efeitos não elásticos (ENE) consistem em fenômenos característicos de determinados materiais que sofrem TMR sob condições de carregamento e/ou sob a ação da temperatura, sendo esta transformação completamente ou parcialmente reversível por meio do descarregamento, no caso da superelasticidade (SE) ou aquecimento, no caso do efeito de memória de forma (EMF). Esta transformação está condicionada ao movimento dos contornos cisalhantes entre cristais, com deformação por cisalhamento, mantendo-se a coerência ou semi-coerência na interface entre as fases, já que a deformação por deslizamento é irreversível (Novikov, 1994). Ambos os efeitos são característicos de ligas que desenvolvem

transformações martensíticas termoelásticas (Otsuka e Ren, 2005). Entre os ENE, serão discutidos a seguir o EMF e a SE.

### 2.6.1 Efeito de memória de forma (EMF)

O EMF é um fenômeno no qual o material, mesmo após ser deformado abaixo da temperatura  $A_s$ , recupera a sua forma original por meio de uma transformação reversa, que ocorre quando este é aquecido até uma temperatura maior que  $A_f$ . Abaixo da temperatura crítica ( $A_s$ ), o material é extremamente maleável, sofrendo deformação plástica aparente com deformações da ordem de 10% sob forças muito pequenas (Bhattacharya *et al*, 2004). Esta deformação pode ser de qualquer natureza, como tração, compressão e flexão, por exemplo, desde que o valor da deformação aplicada esteja abaixo de um valor crítico, acima do qual a deformação é permanente (Collings, 1984; Matlakhova, 1988; Otsuka e Wayman, 1998; Thompson, 2000).

A primeira descoberta realizada sobre o EMF foi feita em 1951, numa liga Au-47,5%at Cd. Porém, somente em 1963, quando encontrado nas ligas Ti-Ni, tal efeito foi publicado. Após muitos anos de pesquisa e desenvolvimento relacionados ao assunto, atualmente as ligas com memória de forma estão sendo usadas na prática como novas ligas funcionais para conexões de tubos, antenas para telefones celulares, vários atuadores em aparelhos elétricos, etc. Além disso, estas ligas são promissoras como materiais inteligentes, já que funcionam tanto como sensores quanto atuadores (Otsuka e Wayman, 1998). As primeiras ligas industriais com memória de forma foram as ligas de nitinol, à base do composto intermetálico TiNi (Novikov, 1994).

A origem do EMF é atribuída à TMR que ocorre quando o material é deformado em temperaturas abaixo de  $M_f$  ou entre  $M_f$  e  $A_s$ , temperatura acima da qual a martensita se torna instável (Kurdyumov e Khandros, 1949). A força motriz necessária ao processo é a diferença da energia livre de Gibbs entre as fases matriz e martensita, a qual depende da temperatura e do nível externo de tensões (Bhattacharya *et al*, 2004; Otsuka e Wayman, 1998; Thompson, 2000).

O mecanismo do EMF está esquematicamente ilustrado na Figura 20, para um monocristal da fase matriz (Figura 20-a). Quando este é resfriado até uma temperatura abaixo de  $M_f$ , formam-se cristais martensíticos que se auto-acomodam

(Figura 20-b), de maneira que a forma do material não se altera. Quando uma tensão externa é aplicada, os contornos de macla se movem a fim de acomodá-la, como ilustrado na Figura 20-c. A deformação ocorre por meio do crescimento da variante com orientação mais favorável à direção de aplicação da tensão, de forma que, se a tensão for suficientemente alta, apenas esta será observada no cristal (Figura 20-d), formando uma nova microestrutura. Como resultado, a deformação é vista macroscopicamente. Aquecendo-se este material a uma temperatura superior a  $A_f$ , se a transformação for cristalograficamente reversível, cada variante da martensita volta à posição original na fase matriz e a forma inicial é recuperada, como é visto na Figura 20-e. Vale ressaltar que apenas a deformação resultante do rearranjo das variantes é recuperada com o aquecimento. Deformações maiores resultam em tensões que geram defeitos na rede e a não recuperação da forma (Bhattacharya *et al*, 2004; Otsuka e Wayman, 1998).

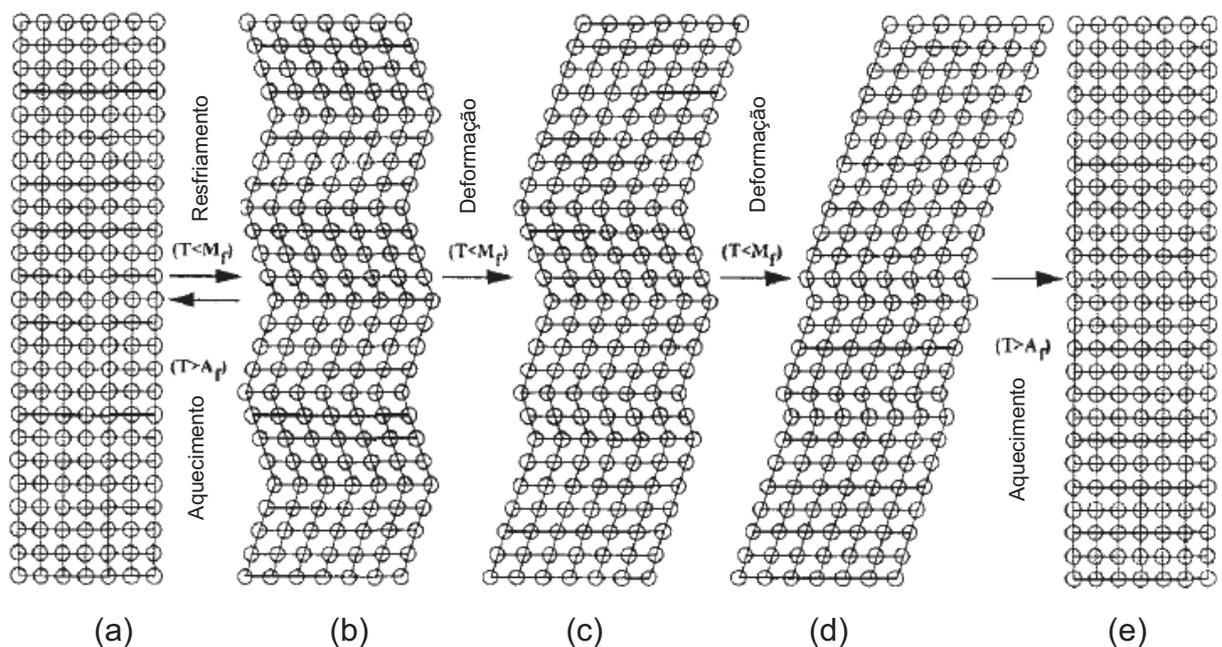


Figura 20. Mecanismo do efeito de memória de forma. (a) monocristal original da fase matriz, (b) auto-acomodação da martensita, (c-d) a deformação da martensita por crescimento de uma variante à custa de outra, (e) aquecimento acima de  $A_f$  e recuperação da forma original (Adaptado de Otsuka e Wayman, 1998).

Nas ligas de titânio, o EMF pode ocorrer tanto em uma liga que sofre a transformação martensítica  $\beta \rightarrow \alpha$  sob deformação quanto em um material com

estrutura inicial totalmente martensítica, onde o efeito ocorrerá por meio da reorientação das plaquetas de martensita (Collings, 1984).

### 2.6.2 Superelasticidade (SE)

O fenômeno de superelasticidade (SE) consiste na recuperação da forma que ocorre após o material ter sofrido uma deformação acima do seu limite convencional de elasticidade, em uma temperatura superior à  $A_f$  e inferior a  $M_d$ , temperatura crítica a partir da qual ocorre deformação por deslizamento. A fase matriz responde diretamente à tensão aplicada, acomodando a deformação resultante por meio de maclação. Neste caso, a recuperação da forma ocorre mediante ao descarregamento, sendo este comportamento atribuído ao desenvolvimento da transformação martensítica induzida por tensão, já discutida anteriormente. A estrutura martensítica obtida é estável somente sob o carregamento e instável na ausência de tensão em temperaturas inferiores a  $A_f$ , permitindo a ocorrência da transformação reversa (Maeshima *et al*, 2006; Otsuka e Wayman, 1998; Schneider *et al*, 2010; Wasilewski, 1975). Quando a transformação é termoelástica e o processo não envolve escorregamento, a deformação é completamente recuperada após o descarregamento (Otsuka e Kakeshita, 2002).

Assim como ocorre no EMF, o fenômeno da SE também pode ocorrer através da reorientação das plaquetas de martensita. Segundo Warlimont *et al* (1974), o nível de tensão necessário para a ocorrência da transformação martensítica é menor do que a tensão requerida para a reorientação.

Sob tensão, uma liga metaestável susceptível à TMR em uma temperatura constante ( $T_1$ ) exibirá um comportamento semelhante ao descrito pela curva tensão-deformação ilustrada da Figura 21, desde que  $T_1$  seja superior a  $A_f$ . A seção AB da curva representa a deformação puramente elástica da fase matriz. No ponto B a TM tem início, induzida por uma tensão cujo valor é representado por  $\sigma^{P \rightarrow M}$ . Esta transformação termina quando o ponto C é atingido, sendo a inclinação da seção BC uma indicação da facilidade com que ela procede até o seu término (Warlimont *et al*, 1974).

Caso a deformação continue, o material, que agora está em sua condição completamente transformada, se deformará elasticamente, como representado pela

seção CD da curva. No ponto D o limite de elasticidade ( $\sigma_y^P$ ) do material é atingido e, conseqüentemente, ele se deformará plasticamente até a fratura. Por outro lado, se a tensão for aliviada antes de chegar ao ponto D (até C'), a deformação é recuperada em vários estágios. A parte C'F da curva corresponde ao descarregamento elástico da martensita e, atingindo-se a tensão  $\sigma^{M \rightarrow P}$  (ponto F), a transformação reversa ocorre e a fração de martensita diminui, enquanto a fase matriz é completamente restaurada (ponto G). A deformação recuperada no intervalo FG é de aproximadamente 7%, enquanto a região normal de elasticidade dos metais policristalinos não ultrapassa o limite de décimos de fração percentual (Novikov, 1994). A seção GH representa o descarregamento elástico da fase matriz. A deformação total pode ser completamente ou parcialmente recuperada. Este último caso ocorre quando alguma deformação irreversível ocorre durante o carregamento ou descarregamento. A diferença entre os valores de tensão  $\sigma^{P \rightarrow M}$  e  $\sigma^{M \rightarrow P}$  determina a histerese de tensão ( $\Delta\sigma$ ) (Walirmont *et al*, 1974).

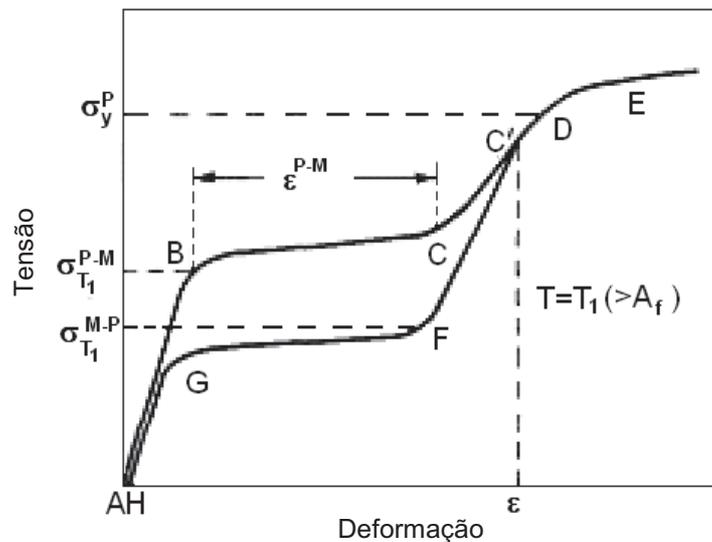


Figura 21. Representação esquemática de uma curva tensão-deformação ilustrando o comportamento pseudo-elástico.  $\sigma^{P \rightarrow M}$  = tensão necessária para causar a TM em  $T_1$ ;  $\sigma^{M \rightarrow P}$  = tensão necessária para a transformação reversa em  $T_1$ ;  $\sigma_y^P$  = limite de escoamento da martensita em  $T_1$ ;  $\epsilon$  = deformação total atingida; AH = componente irreversível da deformação total (Adaptado de Warlimont *et al*, 1974).

Durante a transformação reversa, também há uma histerese e, desta forma, o material retorna por um nível de tensão inferior àquele em que ocorreu a TMR direta. Em geral, esta histerese aumenta com o aumento da taxa de deformação, já que, para maiores taxas, a força motriz para a realização do processo é maior (Otsuka e Wayman, 1998).

A tensão necessária para induzir a transformação ( $\sigma^{P \rightarrow M}$ ) depende linearmente da temperatura, já que a fase matriz se torna mais estável em altas temperaturas, requerendo maiores valores de  $\sigma^{P \rightarrow M}$  para que seja possível a sua transformação em martensita, uma vez que o estímulo termodinâmico deve ser maior (Kim *et al*, 2004; Kim *et al*, 2006-c; Novikov, 1994; Otsuka e Wayman, 1998). Além da temperatura, fatores como a natureza e o teor do elemento de liga, tamanho de grão da fase  $\beta$ , fração em volume das fases  $\alpha$  e  $\omega$  e taxa de deformação também exercem influência significativa sobre a tensão necessária para induzir a TM (Cai *et al*, 2012; Li *et al*, 2011).

A deformação cíclica também exerce influência sobre  $\sigma^{P \rightarrow M}$ . Como exemplo, Zhang *et al* (2013) realizou um estudo a fim de verificar tal influência na liga Ti-7,5%Nb-4%Mo-2%Sn (% atômica), temperada a partir de 700°C. Estes autores verificaram que o aumento do número de ciclos promoveu o decréscimo do valor de  $\sigma^{P \rightarrow M}$ , até que esta tensão atingiu um valor constante. Este comportamento foi atribuído ao acúmulo de discordâncias introduzidas durante a deformação cíclica. Estes defeitos geram um campo interno de tensões, que é responsável por facilitar a ocorrência da transformação martensítica, diminuindo o valor de  $\sigma^{P \rightarrow M}$  (Ma *et al*, 2010). Por outro lado, a deformação recuperada aumentou e a deformação residual diminuiu com o aumento do número de ciclos, devido à estabilização da fase  $\alpha''$ , decorrente da supressão da deformação por deslizamento. Ambas as deformações (recuperada e residual) e  $\sigma^{P \rightarrow M}$  tendem a um valor constante em função da deformação cíclica, caracterizando o efeito de treinamento (*training effect*). Os resultados obtidos revelam que a martensita induzida por tensão, quando submetida a deformações adequadas, pode exibir tanto boa reversibilidade quanto estabilidade.

Os fenômenos de EMF e SE podem ocorrer simultaneamente, dependendo da temperatura a qual o material for submetido durante a solicitação mecânica. Esta situação está ilustrada esquematicamente na Figura 22. Observa-se que, quando a tensão crítica para o deslizamento é baixa (linha B), o fenômeno de SE não será eficiente nem completo, já que o deslizamento ocorre com facilidade, antes que a

transformação martensítica induzida tenha início. Por outro lado, se a tensão crítica para o deslizamento é mais alta (linha A), a SE poderá ocorrer em temperaturas superiores a  $A_f$ , desde que a transformação reversa seja possível. Em temperaturas inferiores a  $A_s$ , a martensita deformada é estável e permanece deformada após o descarregamento, sendo necessário o aquecimento para realização da transformação inversa. No regime de temperaturas entre  $A_s$  e  $A_f$  as martensitas são parcialmente instáveis e ambos os fenômenos poderão ocorrer (Otsuka e Ren, 2005).

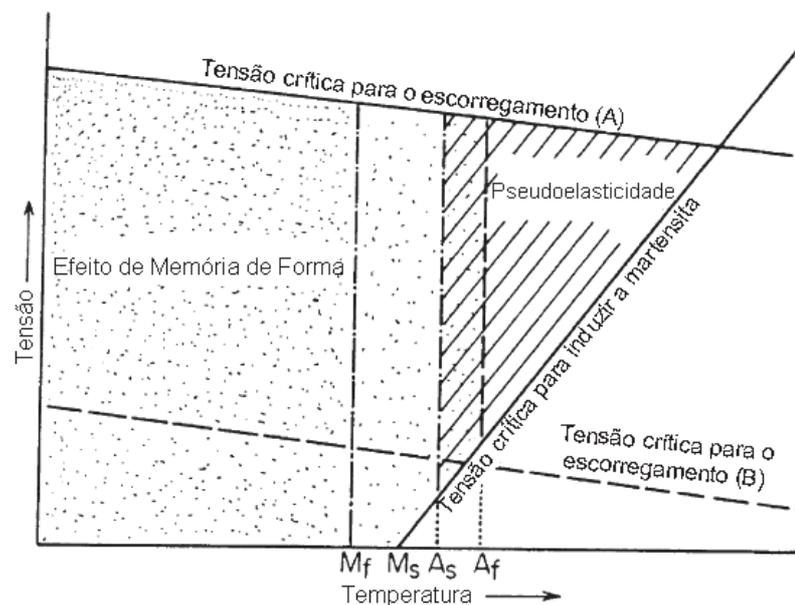


Figura 22. Representação esquemática para a ocorrência dos fenômenos de EMF e SE (Adaptado de Otsuka e Ren, 2005).

Estes efeitos podem ter suas características melhoradas por meio do endurecimento das ligas termoelásticas, o que contribui com o aumento da tensão necessária para o deslizamento. Este efeito pode ser conseguido através do endurecimento por solução sólida, por precipitação ou por trabalho a frio (Otsuka e Wayman, 1998). De acordo com Otsuka e Ren (2005), a ocorrência destes ENE's depende de três requerimentos básicos, listados a seguir:

- *Natureza termoelástica da transformação:* A razão pela qual as ligas com TMR favorecem os fenômenos de EMF e SE está parcialmente associada à pequena força motriz necessária para a transformação, evidenciada pela pequena histerese

de temperatura. Esta característica resulta em uma possibilidade desprezível da ocorrência de mecanismos irreversíveis, como o deslizamento, levando à reversibilidade cristalográfica. Outra característica destas transformações é a mobilidade da interface entre as fases matriz e martensita, que permite a ocorrência da transformação inversa.

- *Modo de deformação por maclação:* A deformação por meio do mecanismo de maclação também é necessária, uma vez que a deformação resultante do deslizamento é irreversível.
- *Ordenamento da estrutura:* Este requerimento garante a reversibilidade da transformação termoelástica, pois restringe a transformação inversa da fase martensítica para a fase matriz a um único caminho. Além disso, se o cristal é ordenado, a tensão crítica para a deformação por deslizamento aumenta, quando comparada ao caso da estrutura desordenada e, neste caso, é possível esperar melhores comportamentos de EMF e SE (Otsuka e Ren, 2005).

Uma vez que a realização dos ENE depende da ocorrência da TMR e da reorientação, qualquer transformação que ocorra antes da transformação martensítica, causando uma redução na fração em volume da fase matriz, irá reduzir a magnitude da deformação recuperada (Warlimont *et al*, 1974).

Uma das propriedades importantes das ligas que exibem os ENE e que deve ser considerada na seleção do material para determinada aplicação técnica, é a histerese térmica. Uma pequena histerese é requerida, por exemplo, para aplicações em atuadores rápidos, como na robótica e em sistemas microeletromecânicos (MEMS). Por sua vez, uma maior histerese é desejável para manter uma forma pré-definida dentro de uma grande faixa de temperaturas, como em juntas de tubos, por exemplo. Desta forma, fica evidente a necessidade e a importância do conhecimento das temperaturas críticas da TM em um determinado sistema de ligas, já que estas definem a faixa de operação de uma aplicação. Tanto a histerese quanto as temperaturas críticas são influenciadas pela composição das ligas, pelo processamento termomecânico, pela deformação preliminar e pelas condições de trabalho (Jani *et al*, 2014; Matlakhova, 1988).

### 2.6.3 Os ENE em ligas de Ti contendo $\beta$ -estabilizadores isomórficos

Apesar de ser conhecido um considerável número de ligas que exibem ENE e o amplo potencial destes materiais, a sua incorporação na prática tem sido pequena, limitando-se à utilização do Nitinol (TiNi), devido à superioridade de suas propriedades mecânicas, químicas e de memória de forma. Estima-se que 90% das aplicações relacionadas aos ENE faz uso das ligas TiNi. Contudo, o alto custo das ligas TiNi, bem como a estreita faixa de temperatura em que estes materiais podem ser utilizados ( $<100^{\circ}\text{C}$ ) restringem o seu uso. Conseqüentemente, o interesse por desenvolver novos materiais e também por aprimorar e estabilizar os ENE nos materiais já conhecidos tem sido alvo de diversas pesquisas no ramo de materiais (Bhattacharya *et al*, 2004; Kostorz, 2001). Além das razões já expostas, indícios revelaram que o níquel puro é um elemento tóxico para o organismo humano, o que evidencia a necessidade do desenvolvimento dos ENE em ligas contendo elementos que não sejam agressivos à saúde, a fim de substituir o nitinol, inclusive, nas aplicações biomédicas (Schneider *et al*, 2010).

Nas ligas de titânio, a transformação martensítica pode resultar nas fases martensíticas  $\alpha'$  (hexagonal) e/ou  $\alpha''$  (ortorrômbica), de acordo com o tipo e o teor de elemento de liga adicionado, além dos tratamentos térmicos e/ou mecânicos aplicados. Nas ligas titânio- $\beta$ , a fase martensítica  $\alpha''$  tem grande interesse científico, já que a realização dos ENE nestes materiais é atribuída à transformação martensítica reversível  $\beta \rightarrow \alpha''$ , que ocorre sob determinadas condições de tratamento térmico ou mecânico (Collings, 1984). Nas ligas constituídas unicamente pela fase  $\alpha''$ , os ENE são atribuídos à reorientação das variantes martensíticas durante o carregamento e à transformação reversa, que ocorre após o descarregamento (Tobe *et al*, 2013).

As ligas de titânio- $\beta$  que exibem os ENE revelam propriedades mecânicas peculiares, como, por exemplo, a alta deformação que pode ser recuperada, baixo módulo de elasticidade, boa capacidade de serem trabalhadas a frio, resistência à fadiga e à corrosão e susceptibilidade aos tratamentos térmicos. Além disso, estas ligas permitem o controle das variáveis de seu processamento, permitindo a obtenção das características requeridas (Bertrand *et al*, 2012; Matlakhova *et al*, 2008).

Em relação aos ENE, as principais dificuldades associadas às ligas de titânio estão relacionadas à microestrutura. A variação microestrutural resultante dos tratamentos térmicos empregados (precipitação das fases  $\omega$  e/ou  $\alpha$ ) contribui com a estabilização da fase  $\beta$ , através do enriquecimento da matriz em elementos  $\beta$ -estabilizadores. Esta estabilização diminui a temperatura  $M_s$ , causando perda das propriedades superelásticas (Sun *et al*, 2010-b). Sendo assim, diversos sistemas de ligas à base de titânio que revelam ENE, contendo elementos de liga como nióbio, molibdênio, vanádio e tântalo têm sido estudados recentemente (Al-Zain *et al*, 2010; Kim *et al*, 2006-a,b,c; Kim *et al*, 2007; Laheurte *et al*, 2005; Maeshima *et al*, 2006; Schneider *et al*, 2010-a, Tahara *et al*, 2009-a; Zhou *et al*, 2004-a). Além da atrativa combinação de propriedades mecânicas, estas ligas são constituídas de elementos não tóxicos, o que permite sua utilização, entre outras aplicações, como biomateriais (Kim *et al*, 2006-a; Sun *et al*, 2011; Sutou *et al*, 2006).

Além do *design* das ligas, também é necessário obter microestruturas que melhorem o balanço entre alta resistência e grandes deformações recuperadas. Nos últimos anos, várias ligas titânio- $\beta$  de diferentes composições e submetidas a diferentes tratamentos térmicos têm sido produzidas e analisadas, a fim de obter ligas com microestruturas capazes de otimizar as características de memória de forma e superelasticidade nestes materiais e, desta forma, viabilizar a sua ampla utilização na prática. Variadas estratégias relacionadas aos tratamentos térmicos têm sido investigadas, incluindo o envelhecimento (Kim *et al*, 2006-a), o recozimento em temperatura intermediária seguido por envelhecimento (Tahara *et al*, 2009-a), grãos ultra-finos obtidos por laminação a quente (Li *et al*, 2008) e processos de severa laminação à frio seguida por recristalização relâmpago (*flash recrystallization*) (Sun *et al*, 2011), que revelaram bons resultados em termos de resistência e superelasticidade das ligas.

Como exemplo, estudos realizados por Laheurte *et al* (2005) avaliaram a influência de diferentes tratamentos térmicos sobre o comportamento pseudo-elástico da liga de titânio Beta-III, cuja composição nominal consiste em 11,5%Mo-6%Zr-4,5%Sn (% em peso). A Figura 23 ilustra as curvas tensão-deformação obtidas nos ensaios realizados até 2% de deformação (Figura 23-a) ou até a ruptura (Figura 23-b), para a liga previamente endurecida por trefilação (1) e após diferentes tratamentos térmicos (2-4). O estado (2) corresponde ao aquecimento à 800°C por uma hora, seguido por têmpera em água, que resultou em uma microestrutura

composta unicamente pela fase  $\beta$ . Os estados (3) e (4) correspondem ao estado (2) seguido por envelhecimento por 30 minutos a 550°C (3) e 350°C (4), resultando na precipitação de 40% da fase  $\alpha$  e 50% da fase  $\omega$  isotérmica ( $\omega_{iso}$ ), respectivamente.

Os resultados obtidos revelaram que, no estado temperado, a ductilidade atinge 25-27% e a deformação recuperada é 15% menor em comparação ao estado trefilado. A precipitação de  $\omega_{iso}$  (4) e  $\alpha$  (3) diminui significativamente a resistência da liga. Foi observada uma ductilidade muito baixa no estado (4), relacionada à fragilização que ocorre devido à presença da fase  $\omega_{iso}$ . A fase  $\alpha$  diminui a ductilidade e não melhora o comportamento pseudo-elástico da liga em relação ao estado (1). A precipitação da fase  $\alpha$  resulta em um enriquecimento da fase  $\beta$  em elementos  $\beta$ -estabilizadores. Esta última, termodinamicamente mais estável, acomoda a deformação sem que haja a transformação martensítica  $\beta \rightarrow \alpha''$ . Desta forma, foi possível concluir que a presença das fases  $\alpha$  e  $\omega_{iso}$  na microestrutura da liga Beta-III degrada a ductilidade e o comportamento pseudo-elástico deste material.

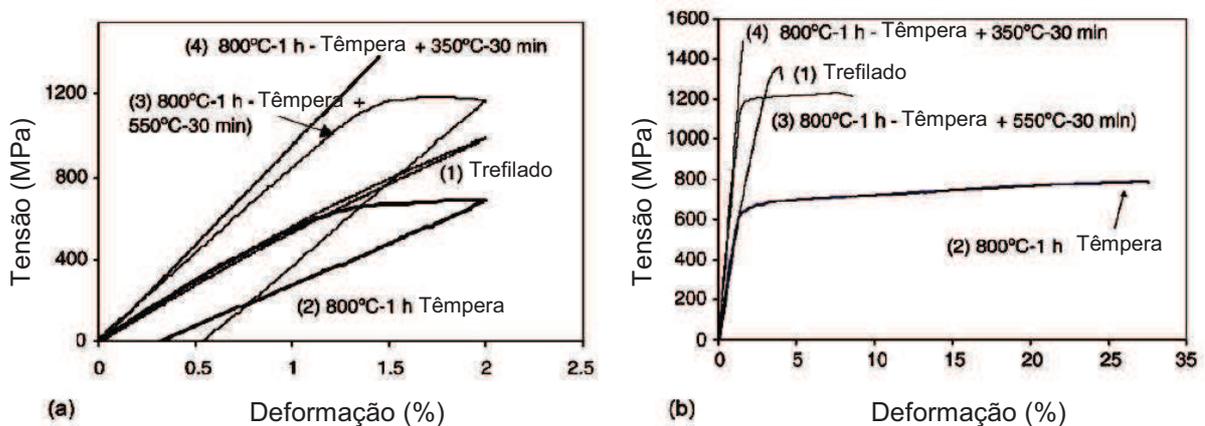


Figura 23. Influência da precipitação das fases  $\alpha$  e  $\omega$  (a) no comportamento pseudo-elástico e (b) na deformação máxima da liga (Adaptado de Laheurte *et al*, 2005).

Zhang *et al* (2005-b) utilizou microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e DRX *in situ* para avaliar a sensibilidade composicional do comportamento sob deformação de ligas de titânio à base de molibdênio, com a seguinte composição (% em peso): Ti-xMo-4%Nb-2%V-3%Al, onde x=8-11%. Estas ligas foram submetidas a um tratamento térmico de solubilização (870°C) com resfriamento ao ar, seguido por um recozimento relâmpago (*flash annealing*) a 550°C por 10 segundos. O tratamento térmico empregado resultou em uma

microestrutura composta unicamente pela fase  $\beta$ , em ambas as ligas. Os resultados obtidos revelaram que a liga contendo 8%Mo exibe comportamento sob tensão convencional, o que corresponde à irreversibilidade da transformação martensítica mediante ao descarregamento. Por sua vez, a liga contendo 10%Mo exibiu uma resposta pseudoelástica pronunciada, com recuperação de aproximadamente 80% da deformação imposta inicialmente. De acordo com este trabalho é necessário um teor mínimo de 9%Mo para que as ligas à base de Ti-Mo apresentem comportamento pseudoelástico. Estes autores sugeriram que a martensita induzida por tensão, relacionada com o comportamento pseudoelástico da liga Ti-10%Mo, tem a mesma simetria que a fase  $\alpha''$ , mas possui parâmetros de rede diferentes, denominando-a de  $\alpha'''$ . Além disso, também foi determinado que esta fase é mais reversível do que a fase  $\alpha''$ , porque a transformação  $\beta \rightarrow \alpha'''$  envolve menos energia. Contudo, uma vez que ocorre a TMR sob o descarregamento, esta martensita desaparece e, desta forma, a sua análise é dificultada. Segundo Polmear (2006), a existência desta fase ainda não foi confirmada e sua presença pode surgir como um artefato devido ao uso de amostras finas do metal para análise por MET.

As ligas do sistema Ti-Nb tem sido amplamente investigadas, devido à sua combinação de propriedades mecânicas e à capacidade de realização de ENE. Contudo, a tensão necessária para provocar o deslizamento é baixa nestas ligas, o que faz com que a deformação recuperada seja pequena (Kim *et al*, 2004; Miyazaki *et al*, 2006). Sendo assim, diversas estratégias têm sido estudadas visando melhorar o comportamento superelástico e de memória de forma nestes materiais.

Estudos realizados por Kim *et al* (2006-a,c) e Tahara *et al* (2009-a), revelaram que a fina precipitação da fase  $\omega$  isotérmica resulta em um melhor comportamento superelástico de ligas do sistema Ti-Nb, em comparação às mesmas ligas no estado temperado. Por ser rica em Ti, a fase  $\omega$ , ao precipitar, deixa a matriz mais rica em Nb, o que contribui com a diminuição da temperatura de transformação martensítica. Além disso, as partículas dispersas desta fase também contribuem para suprimir mecanicamente a transformação martensítica. Tais fatores fazem com que a tensão necessária para provocar o escorregamento seja maior, melhorando as propriedades superelásticas destes materiais. Al Zain *et al* (2010) determinou que a adição de Mo nas ligas do sistema Ti-Nb também aumenta a tensão crítica para o deslizamento, proporcionando um aumento na deformação recuperada em função

do teor de Mo e, conseqüentemente, contribuindo para a otimização da SE nestes materiais.

De acordo com Miyazaki *et al* (2006) as ligas Ti-Nb recozidas em temperaturas intermediárias (873 K) também apresentam propriedades de EMF e SE melhoradas, devido à fina microestrutura resultante, caracterizada por subgrãos e uma alta densidade de discordâncias rearranjadas, que também contribui para aumentar a tensão necessária para a ocorrência da deformação plástica.

A presença da fase  $\omega$  atérmica também influencia significativamente os ENE nas ligas de titânio. Com a diminuição do teor de elementos  $\beta$ -estabilizadores, há uma maior tendência da fase  $\beta$  de formar  $\omega$ . De acordo com Al Zain *et al* (2011), por exemplo, quanto maior for a fração em volume desta fase em ligas Ti-Nb-Mo, maior será a tensão necessária para induzir a transformação martensítica ( $\sigma^{P \rightarrow M}$ ) durante o carregamento, já que esta diminui  $M_s$  para valores extremamente baixos. Além disso, estes autores também determinaram que a fase  $\omega$  atérmica é consumida durante a transformação martensítica, causando um aumento nas temperaturas de início e fim da transformação reversa, o que resulta em uma maior histerese de tensão.

Recentemente, Silva *et al* (2012) avaliou a influência do teor de molibdênio e da deformação cíclica sobre a microestrutura e o comportamento superelástico de ligas Ti-Mo, contendo 6, 8, 10 e 15%Mo (% em peso) e temperadas a 800°C. A deformação cíclica foi realizada através de 10 ensaios de compressão, com deformação de até 10% em cada ciclo. A deformação residual por ciclo ( $\epsilon_{res}$ ) e a deformação superelástica ( $\epsilon_{se}$ ) das ligas foram calculadas e plotadas em função do número de ciclos, como ilustrado na Figura 24.

A análise microestrutural por microscopia ótica e DRX revelou a presença da fase estável  $\alpha$  em todas as ligas, que se precipitou principalmente nos contornos de grão da fase  $\beta$  (Matlakhova *et al*, 2011). Ao precipitar, a fase  $\alpha$  deixa a matriz rica em Mo, contribuindo com a estabilização da fase  $\beta$ . Além disso, a presença destes precipitados dificulta o movimento da interface durante a transformação martensítica, aumentando a energia requerida para esta transformação (Ma *et al*, 2010). Por sua vez, o aumento do teor de Mo na composição das ligas estabiliza ainda mais a fase  $\beta$ . Estes fatores justificam o comportamento exibido pelas ligas Ti-6%Mo (com maior quantidade de fase  $\alpha$ ) e Ti-15%Mo (com maior teor de elemento  $\beta$ -estabilizador), que apresentaram os menores valores de deformação recuperada. Por sua vez, as ligas

contendo 8 e 10%Mo, sob estas condições de tratamento térmico, apresentaram os menores valores de deformação acumulada e, conseqüentemente, maiores valores de deformação superelástica. Estes resultados foram atribuídos ao fato destas ligas possuírem uma microestrutura metaestável, capaz de favorecer o fenômeno de superelasticidade nestes materiais (Matlakhova *et al*, 2011; Silva *et al*, 2012).

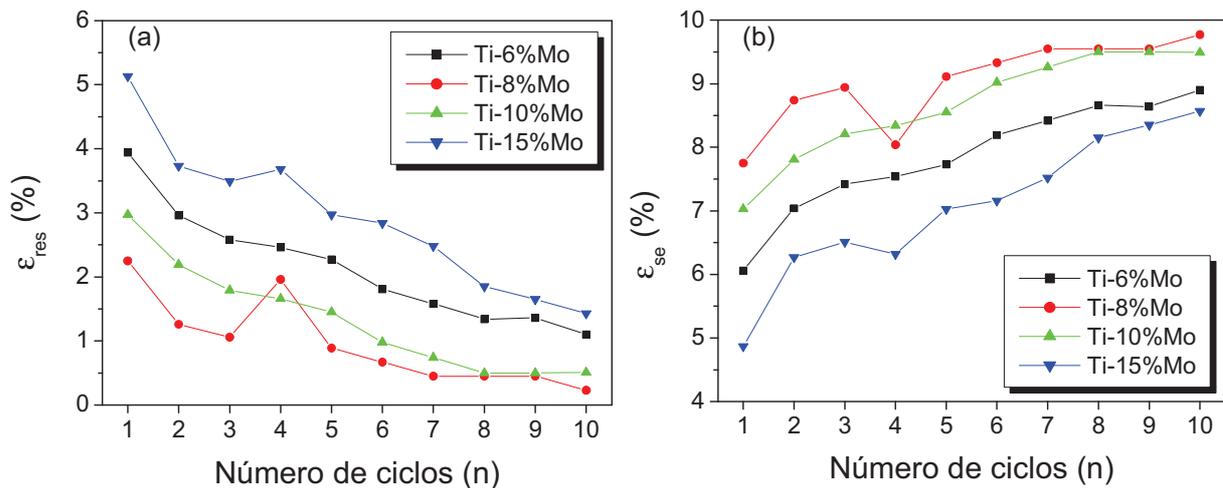


Figura 24. (a) Deformação residual e (b) deformação superelástica acumulada pelas ligas em função do número de ciclos (n) (Silva *et al*, 2012).

É importante ressaltar que a fase  $\omega$  atérmica, decorrente do tratamento térmico empregado, se mostrou presente em todas as ligas. De acordo com Polmear (2006), a presença desta fase é característica da fase  $\beta$  metaestável. Como visto acima, a fase  $\omega$  atérmica exerce influência sobre o comportamento superelástico das ligas de titânio.

Notou-se também o aumento de  $\epsilon_{se}$  e a diminuição de  $\epsilon_{res}$  com o aumento do número de ciclos. Este fato pode ser atribuído à limitada fração de martensita induzida por tensão nos primeiros ciclos de deformação, o que diminui a recuperação da forma por meio da transformação reversa. Conseqüentemente, com o aumento da deformação nos ciclos seguintes, a maior quantidade de martensita induzida por tensão disponível pode gerar maiores valores de  $\epsilon_{se}$  sob descarregamento. Resultados semelhantes foram obtidos em trabalhos publicados por Grosdidier e Philippe (2000-a) e Schneider *et al* (2010). Além disso, foi observado que os valores de  $\epsilon_{se}$  e  $\epsilon_{res}$  tendem a um valor constante, o que ficou mais

evidente na liga Ti-10%Mo. Tal comportamento é atribuído à estabilização da martensita  $\alpha''$  e é característico do efeito de treinamento, também observado por Zhang *et al* (2013). Tais resultados sugerem que as ligas do sistema Ti-Mo são capazes de revelar estabilidade do efeito de SE quando submetidas a tratamentos térmicos e condições de carregamento adequadas, o que evidencia como estes materiais são promissores para tal utilização.

## 2.7 Propriedades mecânicas das ligas Ti- $\beta$

É sabido que as propriedades mecânicas das ligas metálicas são estreitamente relacionadas com o teor de elemento de liga em sua composição, bem como com os tratamentos térmicos e mecânicos empregados em seu processamento. A otimização destas propriedades nas ligas à base de titânio depende da fração em volume, tamanho, morfologia e distribuição das diferentes fases que compõem a microestrutura (Sun *et al*, 2010-a).

Ao longo dos últimos anos, as ligas de Ti- $\beta$  têm se destacado como uma importante classe de materiais, por apresentarem uma combinação de alta resistência, baixa densidade, boa resistência à corrosão, susceptibilidade aos tratamentos térmicos e processabilidade a frio e a quente. Além de atuar como forte estabilizador da fase  $\beta$ , o molibdênio proporciona um efeito endurecedor considerável, o que pode ser atribuído ao seu tamanho atômico quando comparado ao do titânio (0,146 e 0,140 nm, respectivamente). A presença do molibdênio também contribui com o aumento da resistência à corrosão e melhores propriedades mecânicas destas ligas, como plasticidade e resistência mecânica (Al Zain *et al*, 2010; Ankem e Greene, 1999; Lai *et al*, 2011; Xu *et al*, 2008).

O módulo de elasticidade (E), propriedade intrínseca dos materiais, é determinado pela força de ligação entre os átomos e, nas ligas metálicas, este é determinado principalmente pelo módulo de elasticidade e pela fração em volume das fases constituintes (Zhou *et al*, 2004-b). Para as várias fases das ligas de titânio, a fase  $\omega$  apresenta o maior módulo de elasticidade, a fase  $\alpha''$  possui menor módulo do que a fase  $\alpha'$  e a fase  $\beta$  possui o menor valor de E entre as demais (Zhou *et al*, 2011).

A dependência típica do módulo de elasticidade com a adição de elementos  $\beta$ -estabilizadores isomórficos, como o vanádio, é mostrada na Figura 25. O comportamento ilustrado permite observar que para baixos teores de elemento de liga  $\beta$ -estabilizadores,  $M_s$  encontra-se acima da temperatura ambiente e a diminuição no módulo de elasticidade reflete no módulo da martensita e da fase  $\beta$  não transformada. Com o aumento deste teor, a fase  $\beta$  se torna instável, permitindo a formação da fase  $\omega$ , o que leva ao subsequente pico observado na curva. Para teores ainda mais altos de elementos de liga, os menores valores de  $E$  evidenciam a presença da fase  $\beta$  metaestável ou estável (Banerjee e Williams, 2013).

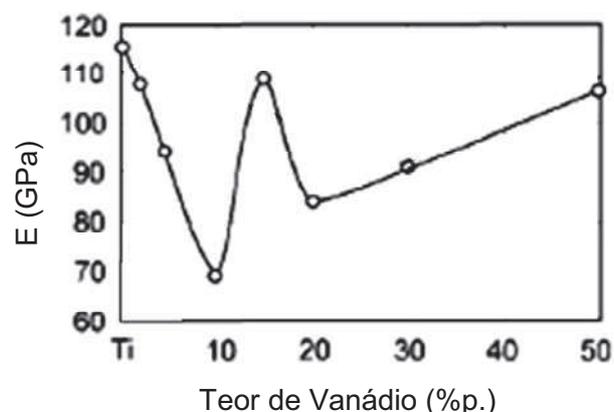


Figura 25. Variação do módulo de elasticidade ( $E$ ) com adição de elemento  $\beta$ -estabilizador (Adaptado de Banerjee e Williams, 2013)

Em geral, a fase  $\beta$ , devido à sua estrutura CCC, exibe maior ductilidade e menor módulo de elasticidade quando comparada às outras estruturas menos simétricas nas ligas de titânio. A estabilidade desta fase depende da competição entre a estabilidade das outras fases presentes. Desta forma, em ligas onde se deseja obter baixo módulo de elasticidade, são necessárias grandes quantidades de elementos de liga, a fim de suprimir a formação para as fases  $\alpha''$  e  $\omega$  (Yao *et al*, 2007; Zhou *et al*, 2011).

Materiais capazes de revelar os ENE exibem uma variação no módulo de elasticidade na faixa de temperaturas onde a TMR ocorre. Em ligas do sistema Ti-Nb-2%Al (% em peso), por exemplo, a transformação reversa  $\alpha'' \rightarrow \beta$ , que ocorre durante o aquecimento, é relacionada a um ponto de mínimo na curva do módulo de elasticidade em função da temperatura. A diminuição do valor de  $E$  até este ponto de

mínimo é atribuída à perda da resistência elástica da estrutura cristalina da martensita conforme a temperatura se aproxima de  $A_s$ . Acima desta temperatura crítica, a fase  $\beta$  se torna mais estável e contribui com o aumento de  $E$  para maiores temperaturas (Matlakhova *et al*, 2008). Além do módulo de elasticidade, outras propriedades como resistividade elétrica, atrito interno, velocidade do som, dilatação térmica, susceptibilidade magnética e força eletromotriz também variam na faixa das temperaturas críticas (Matlakhova *et al*, 2000).

As ligas Ti- $\beta$  são frequentemente submetidas a tratamentos térmicos de envelhecimento que resultem na precipitação de segunda fase ( $\omega$ ,  $\alpha$  e/ou intermetalitos), a fim de se obter melhores propriedades mecânicas, como resistência e tenacidade à fratura (Min *et al*, 2010; Polmear, 2006). A morfologia, o tamanho e a distribuição destes precipitados determinam o comportamento resultante da liga (Ankem e Greene, 1999).

A distribuição uniforme da fase  $\alpha$  é difícil de ser conseguida diretamente, pois esta fase geralmente se forma em contornos de grão, defeitos intergranulares e ao longo de linhas de discordâncias (Gloriant *et al*, 2008). Contudo, tratamentos térmicos de envelhecimento duplex permitem o controle da precipitação de fase  $\alpha$ , o que resulta em melhor resistência e tenacidade à fratura. A fase  $\omega$  pode atuar como sítios de nucleação heterogênea da fase  $\alpha$ , resultando em uma microestrutura com distribuição fina e uniforme, com melhores propriedades mecânicas (Ankem e Greene, 1999; Sun *et al*, 2010-a). Por outro lado, estes tratamentos inevitavelmente resultam em um aumento do módulo de elasticidade, o que é indesejável para a aplicação destas ligas como biomateriais para implantes, por exemplo, já que o osso humano apresenta baixo valor de  $E$  (Zhou *et al*, 2004-c).

A fase  $\omega$  é fortemente relacionada com a fragilização das ligas de titânio, o que prejudica as propriedades mecânicas destes materiais (Al Zain *et al*, 2011). Contudo, estudos recentes revelaram que pequenas frações da fase  $\omega$  atômica não degradam a ductilidade destes materiais. Além disso, foi determinado que pequenas frações em volume da fase  $\omega$  isotérmica contribuem para um comportamento superelástico otimizado em ligas de Ti-Nb (Kim *et al*, 2006-a; Tahara *et al*, 2009-a; Zhou *et al*, 2011).

O diagrama de fases esquemático ilustrado na Figura 26 ilustra como os diferentes tipos de tratamentos térmicos empregados podem alterar a microestrutura e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas de ligas de titânio contendo  $\beta$ -

estabilizadores isomórficos. Observa-se que a resistência das ligas recozidas aumenta gradualmente e linearmente com o teor de elemento de liga. Contudo, para as ligas temperadas a partir do campo da fase  $\beta$ , a relação entre a resistência e a composição é mais complexa. Para baixas concentrações de soluto, ocorre o endurecimento da liga devido à transformação martensítica, cujo produto consiste na fase  $\alpha'$ . O efeito deste endurecimento é, neste caso, muito menor do que o que ocorre nas ligas ferrosas. A mudança da estrutura martensítica de  $\alpha'$  para  $\alpha''$ , obtida para maiores teores de soluto e a consequente estabilização da fase  $\beta$  alteram a resistência mecânica destes materiais (Polmear, 2006). As razões pelas quais estas alterações ocorrem serão discutidas adiante.

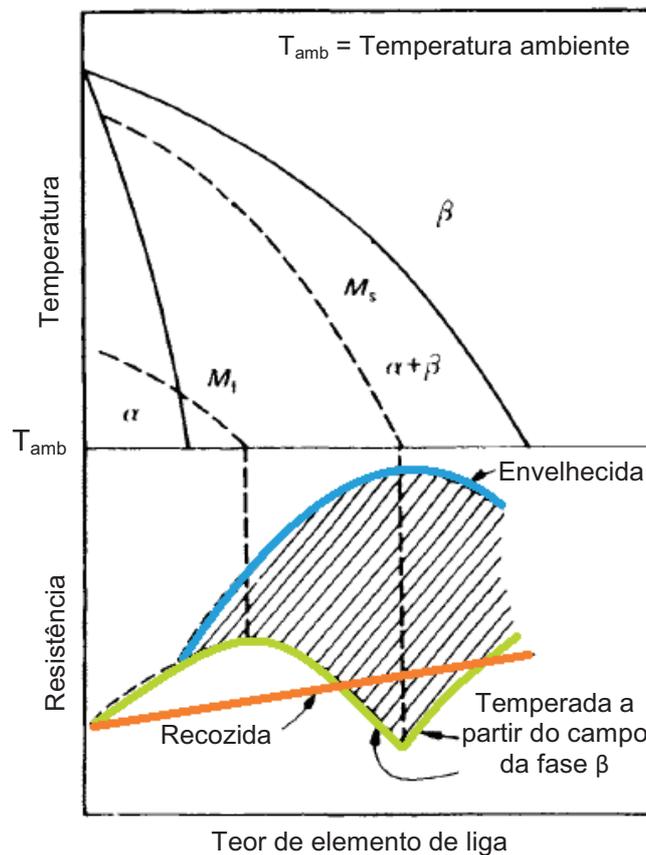


Figura 26. Diagrama esquemático para o tratamento térmico de ligas de titânio contendo  $\beta$ -estabilizadores isomórficos (Adaptado de Polmear, 2006).

De acordo com Moiseev *et al* (1975), a presença da martensita  $\alpha'$  produz um considerável aumento na resistência mecânica das ligas de titânio. Vale ressaltar que este efeito é muito menor quando comparado ao aumento da resistência obtido

em aços com estrutura martensítica. Em seu estudo, estes autores avaliaram o efeito do teor de molibdênio sobre a microestrutura e a resistência à fratura de ligas Ti-Mo temperadas a 1000°C e contendo até 9%Mo (% em peso). Com o aumento do teor de molibdênio até 3%, a resistência das ligas aumentou significativamente, efeito que foi acompanhado por um decréscimo na ductilidade. Tal comportamento foi atribuído à presença da fase martensítica  $\alpha'$ , resultante da têmpera nestas ligas. Aumentando-se este teor acima de 4-5%, o aumento da resistência se mostrou menos pronunciado, devido à presença majoritária da fase  $\alpha''$ , que é mais macia em comparação a  $\alpha'$ . Para teores mais elevados de  $\beta$ -estabilizador (até 9%Mo), a resistência das ligas diminuiu, aumentando a ductilidade das mesmas.

Por sua vez, Kolachev *et al* (1975) analisou a microestrutura e as propriedades mecânicas de ligas Ti-(2-18%)Mo (% em peso) temperadas a partir do campo da fase  $\beta$  estável. Os valores de limite de escoamento obtidos foram plotados em função da composição das ligas e foram observados dois pontos mínimos nesta curva, para as composições de 8,3%Mo e maiores que 11%Mo, respectivamente. O primeiro ponto corresponde à fronteira entre as composições fásicas  $\alpha''+\beta$  e  $\alpha''+\beta+\omega$  e o segundo corresponde às ligas compostas unicamente pela fase  $\beta$  metaestável. Estes comportamentos foram atribuídos, respectivamente, à presença da martensita  $\alpha''$  e à presença da fase  $\beta$  metaestável, capaz de sofrer transformações martensíticas quando o material é solicitado mecanicamente. Observa-se, portanto, uma boa correspondência entre estes resultados e o trabalho publicado por Moiseev *et al* (1975). Estes pontos são separados por um pico no valor do limite de escoamento, associado com a formação da fase  $\omega$ .

Estudos realizados por Zhou *et al* (2011) avaliaram o comportamento mecânico de ligas de titânio contendo 10 e 20%Mo (% em peso), nas condições de (i) solubilização + têmpera (ST – *solution treated*) e (ii) laminação a frio (CR – *cold rolling*). A Tabela 3 apresenta a composição fásica das ligas e as propriedades mecânicas avaliadas no ensaio de tração.

Os resultados revelaram que o aumento do teor de molibdênio leva a um aumento do limite de resistência à tração ( $\sigma_{UTS}$ ) nas ligas Ti-Mo, devido ao endurecimento por solução sólida. Como esperado, a deformação também contribuiu com um aumento nos valores de  $\sigma_{UTS}$  e diminuição do alongamento (AL) em ambas as ligas após a laminação. Observou-se que a liga ST Ti-10%Mo apresentou o maior módulo de elasticidade, o que foi atribuído à presença da fase  $\omega$

em sua composição. Por sua vez, a liga Ti-20%Mo em ambas as condições de tratamento apresentou menores valores do limite de escoamento ( $\sigma_{esc}$ ) e do módulo de elasticidade (E) quando comparada à liga Ti-10%Mo, devido à presença única da fase  $\beta$ . Tais resultados estão de acordo com a literatura discutida anteriormente (Moiseev *et al*, 1975; Lai *et al*, 2011). Adicionalmente, as curvas tensão-deformação obtidas nos ensaios mecânicos, ilustradas na Figura 27, revelaram um duplo patamar de escoamento para a liga ST Ti-10%Mo, evidenciando a ocorrência da transformação martensítica induzida por tensão nesta liga. Contrariamente, este comportamento não foi notado nas ligas CR Ti-10%Mo e Ti-20%Mo, revelando a maior estabilidade destas.

Tabela 3. Propriedades mecânicas das ligas Ti-Mo obtidas no trabalho de Zhou *et al* (2011).

Liga	Fases	$\sigma_{esc}$ (MPa)	$\sigma_{UTS}$ (MPa)	AL (%)	E (GPa)
ST Ti-10%Mo	$\beta+\omega$	465/690	731	47	93
CR Ti-10%Mo	$\beta+\alpha''$	412	921	11	79
ST Ti-20%Mo	$\beta$	428	823	15	75
CR Ti-20%Mo	$\beta$	494	992	10	80

ST: *solution treated*; CR: *cold rolling*

Guseva e Égiz (1974) avaliaram a dureza Vickers de ligas Ti-Mo contendo entre 2 e 10% de molibdênio (% atômica), homogeneizadas e temperadas a partir de diferentes temperaturas. Os valores da dureza foram plotados em função do teor de molibdênio e as curvas obtidas revelaram aproximadamente pontos de máximo e mínimo equivalentes a uma mesma composição, independente da temperatura de têmpera empregada. Notou-se uma diminuição nos valores de dureza para as ligas com 4%at Mo (7,7%p), o que foi atribuído à grande quantidade da fase  $\alpha''$  nas suas microestruturas. Por sua vez, o pico observado para composições com aproximadamente 5%at Mo (9,5%p) foi atribuído à formação da fase  $\omega$  e, para maiores teores de molibdênio (entre 8 e 10%at), observou-se um aumento nos valores de dureza das ligas, associado ao endurecimento por solução sólida, resultante do aumento do teor de molibdênio na composição das ligas.

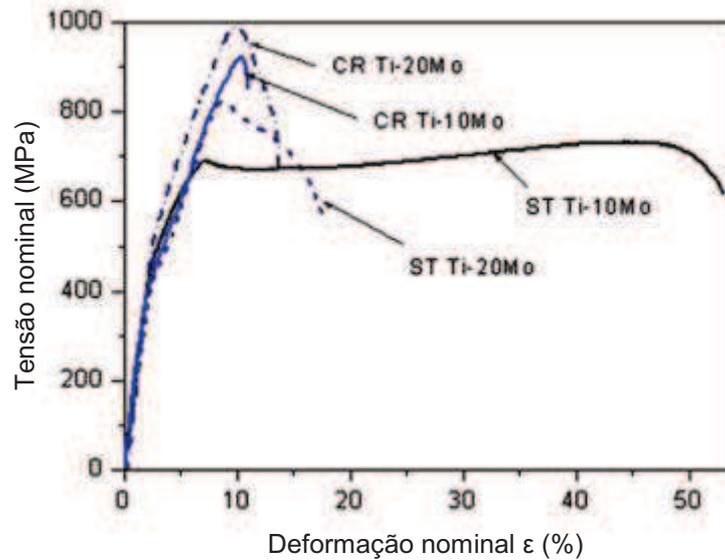


Figura 27. Curvas tensão-deformação para as ligas Ti-Mo na condição de solubilização+têmpera (ST) e laminação a frio (CR) (Adaptado de Zhou *et al*, 2011).

Em 1979, Davis e Flower (1979) avaliaram a microestrutura e a microdureza de ligas Ti-Mo com até 10%Mo (% em peso), temperadas a partir de 1000°C. Os resultados das medidas de microdureza foram plotados em função da composição. Assim como no trabalho de Guseva e Égiz (1974), foram notados pontos de máximos e mínimos na curva de microdureza obtida. O primeiro ponto de máximo (4%Mo) foi atribuído à presença da fase  $\alpha'$  e notou-se uma diminuição subsequente da microdureza, na faixa de composições entre 4 e 8%Mo. Tal diminuição foi atribuída à presença da fase  $\alpha''$ , já que a formação desta fase envolve deformações menores do que a formação da fase  $\alpha'$ , levando ao menor valor de microdureza encontrado. Além disso, a transição da subestrutura contendo discordâncias para uma subestrutura maclada também pode resultar em uma diminuição da microdureza. Notou-se também que o valor desta propriedade aumentou rapidamente para teores de molibdênio até 10%, devido ao endurecimento por solução sólida e formação da fase  $\omega$ , revelando uma boa concordância entre estes resultados e a literatura discutida anteriormente.

Estudos realizados por Ho *et al* (1999) investigaram a influência da composição sobre a microdureza de ligas de Ti-Mo no estado fundido, contendo entre 6 e 20%Mo (% em peso). Verificou-se, neste trabalho, que a liga com 7,5%

apresentou o menor valor de microdureza, o que foi atribuído ao fato de sua estrutura ser composta unicamente pela fase  $\alpha$ ", pelos mesmos motivos apresentados no trabalho de Davis e Flower (1979). Por sua vez, as ligas Ti-10%Mo e Ti-12,5%Mo apresentaram os maiores valores de microdureza, associados ao endurecimento por solução sólida resultante da adição de maiores teores de molibdênio na composição das ligas. Contudo, foi ressaltado neste trabalho que a interpretação dos resultados de microdureza é razoavelmente complexa, pois pode envolver vários fatores, como endurecimento por solução sólida, endurecimento por precipitação, tamanho de grão e estrutura cristalina das fases presentes.

O presente capítulo discutiu as principais características das ligas de titânio, incluindo aspectos microestruturais, as propriedades mecânicas e a transformação martensítica reversível, responsável pela realização dos fenômenos de memória de forma e superelasticidade nestes materiais. Este estudo foi feito com ênfase nas ligas de titânio contendo elementos  $\beta$ -estabilizadores isomórficos, em especial o molibdênio, já que o sistema Ti-Mo constitui o foco desta pesquisa.

A análise das informações expostas torna evidente a necessidade do conhecimento da microestrutura das ligas para o *design* e a aplicação técnica das mesmas, já que as propriedades mecânicas e de memória de forma destes materiais são fortemente dependentes da composição da liga, tratamentos termomecânicos empregados, fases presentes na microestrutura e suas respectivas frações em volume.

Desta forma, ressalta-se a relevância do presente trabalho, considerando a ampla gama de aplicações onde as ligas de Ti com ENE podem ser utilizadas e tendo em vista que o desenvolvimento das ligas do sistema Ti-Mo ainda encontra-se em fase de pesquisa, a fim de obterem-se microestruturas que aperfeiçoem as características de resistência mecânica e alta deformação recuperada. Tais fatores favorecem a realização dos ENE nestes materiais, o que os torna promissores e amplia a possibilidade de sua utilização prática.

## CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Materiais Utilizados

No presente trabalho foram utilizadas as ligas do sistema Ti-(6-15%)Mo, cujos teores de molibdênio, selecionados para a pesquisa, foram de 6, 8, 10 e 15% (% em peso). Estes teores foram escolhidos por se tratarem de composições críticas, já que, de acordo com a literatura, as composições correspondentes às fronteiras  $\alpha'/\alpha''$  e  $\alpha''/\beta$  são, respectivamente, 4 e 10% de molibdênio em peso (Collings, 1984).

As ligas foram produzidas no Instituto Baikov de Metalurgia e Materiais (IMET), em Moscou, através da técnica de cinco fusões em forno elétrico a arco, visando garantir a sua homogeneidade composicional. Foram utilizados como matéria prima o titânio iodado e o molibdênio de alta pureza.

Após a fabricação, as ligas foram submetidas à etapa de homogeneização na temperatura de 1200°C, a qual foi realizada em ampolas de quartzo seladas a vácuo. Em seguida, foram aquecidas em atmosfera protetora, forjadas e recozidas a 1000°C, seguindo-se a têmpera e uma etapa de laminação a frio com deformação de até 30%, obtendo-se as amostras na forma de barras com seção transversal quadrada. As barras foram, então, usinadas na oficina mecânica do Laboratório de Materiais Avançados da UENF (LAMAV/CCT/UENF), a fim de se obter amostras com seção transversal circular, adequada para o ensaio mecânico de compressão.

Na última etapa do seu processo de fabricação, as ligas foram encapsuladas em ampolas de quartzo sob vácuo e submetidas ao recozimento em a 1000°C durante 2 horas no IMET, seguindo-se a têmpera em água.

### 3.2 Métodos de análise

#### 3.2.1 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) foi empregada com a finalidade de investigar a composição física das ligas analisadas. Este método baseia-se na exposição da amostra a uma radiação X monocromática. Quando os raios X atingem

um cristal, o feixe é refletido não somente dos planos de uma camada superficial de átomos, mas também de átomos localizados até uma profundidade considerável. O feixe incidente na amostra resultará em uma interferência construtiva somente sob uma condição restrita, de acordo com a Lei de Bragg (Reed Hill, 1992). Neste caso, o difratômetro registrará picos de alta intensidade em função do ângulo de difração, que resultam quando a condição de Bragg é satisfeita por algum conjunto de planos cristalográficos.

A análise difratométrica das ligas do sistema Ti-(6-15%)Mo no estado inicial e após os ciclos de deformação foi realizada no difratômetro Shimadzu XRD-7000, utilizando-se radiação de Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1,54178\text{\AA}$ ), passo de varredura ( $\Delta\theta$ ) de 0,03 segundos e tempo de 3 segundos. A identificação das fases presentes nas ligas foi feita através da comparação entre os valores das distâncias interplanares obtidas, referentes aos planos cristalográficos das fases  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ ,  $\omega$  e  $\beta$  e os dados apresentados na literatura e no banco de dados do programa JCPDS - 2006 (Calvert, 1993; Fedotov, 1982a; Fedotov, 1982b; Silcook, 1957).

### 3.2.2 Microscopia ótica e eletrônica de varredura

As técnicas mais utilizadas na análise microestrutural são a microscopia ótica e a eletrônica de varredura. No que diz respeito à microscopia ótica, a imagem formada é atribuída a vários fenômenos resultantes de interação física da luz branca visível com o material examinado, já que o sistema é constituído, basicamente, pela fonte de iluminação e o sistema de lentes. A observação de materiais metálicos requer a utilização de microscópios de luz refletida (metalográficos). Neste caso, somente a superfície da amostra pode ser observada e, para que isso seja possível, a mesma deve estar corretamente preparada, a fim de revelar a real microestrutura do material (Maliska, 1998).

Tendo em vista estes requerimentos, a preparação das amostras selecionadas para análise microestrutural foi realizada seguindo as etapas convencionais de metalografia, considerando-se os devidos cuidados que devem ser adotados durante o processo de preparação metalográfica do titânio e suas ligas, descritos no trabalho de Taylor e Weidmann (2004). As amostras, previamente cortadas na máquina Miniton, foram embutidas a frio em anéis de alumínio preenchidos com resina epóxi e endurecedor, na proporção 10:1. As amostras

embutidas foram submetidas ao lixamento e polimento abrasivo manuais, utilizando, respectivamente, lixas abrasivas de granulometria entre 220 e 1200 mesh e pasta de alumina ( $Al_2O_3$ ) de  $1\mu m$ . Em sequência, para revelar a microestrutura, foi realizado o ataque químico das amostras, utilizando-se uma solução composta em 25% de ácido fluorídrico (HF), 25% de ácido nítrico ( $HNO_3$ ) e 50% de glicerina.

A microscopia ótica (MO) e confocal (MC) foram empregadas a fim de realizar a caracterização microestutural qualitativa das amostras metalograficamente preparadas, no estado inicial (temperado) e após o tratamento de deformação cíclica, utilizando-se os microscópios Neophot-32 e Olympus OLS4000. Foram empregados diferentes aumentos e regimes de observação, a fim de se obter imagens representativas da microestrutura destes materiais.

No caso da microscopia eletrônica de varredura (MEV), a área a ser analisada é irradiada por um fino feixe de elétrons ao invés da radiação da luz, como é o caso da microscopia ótica. Como resultado da interação entre este feixe e a superfície da amostra, uma série de radiações é emitida, como os elétrons secundários (ES) e os elétrons retroespalhados (ER). Os elétrons secundários fornecem uma imagem topográfica de alta resolução da superfície, enquanto os elétrons retroespalhados fornecem uma imagem característica da variação composicional (Maliska, 1998). Assim como na microscopia ótica, a superfície das amostras deve ser cuidadosamente preparada, para garantir a qualidade das imagens obtidas.

No presente trabalho, a análise por MEV foi empregada na caracterização microestutural da ligas, utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura Shimadzu modelo SSX-550, operado a 15 kV.

### 3.2.3 Microanálise química

A microanálise é um dos métodos de ensaios não destrutivos mais importantes na análise química dos materiais. Quando a amostra interage com o feixe eletrônico incidente, torna-se possível a determinação da composição de regiões com até  $1\mu m$  de diâmetro, através da identificação dos raios X emitidos como resultado desta interação. Esta técnica permite determinar quantidades de até 1-2% em peso dos elementos presentes no material. Outra característica importante da microanálise é a possibilidade de se obter o mapa composicional da região

analisada, permitindo a correlação entre as imagens obtidas por microscopia ótica ou eletrônica e as informações composicionais detalhadas (Maliska, 1998).

A detecção dos raios X emitidos pela amostra pode ser realizada tanto pela medida de sua energia (EDS – *energy dispersive spectroscopy*) quanto do seu comprimento de onda (WDS – *wavelength dispersive spectroscopy*). Os detectores de EDS apresentam a vantagem de avaliar os elementos de forma rápida e, por isso, são os mais utilizados na prática. Apesar da menor resolução da microanálise por EDS, quando comparada a WDS, esta técnica permite obter resultados quantitativos bastante precisos (Maliska, 1998).

No presente trabalho, a microanálise semi-quantitativa das ligas do sistema Ti-(6-15%)Mo foi realizada utilizando-se um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) acoplado ao microscópio eletrônico de varredura. As análises em ponto e em linha foram realizadas utilizando-se o microscópio JEOL modelo JSM-6460LV, operado a 20 kV, na COPPE – UFRJ, enquanto o mapeamento das amostras foi realizado no microscópio Shimadzu modelo SSX-550, operado a 15 kV, no LAMAV/ UENF. Foram realizadas análises em ponto, em linha e em área, a fim de determinar a composição química das ligas e a distribuição dos elementos presentes.

### 3.2.4 Resistividade elétrica

A resistividade elétrica das ligas ( $\rho$ ,  $\mu\Omega\text{m}$ ) foi medida através do método de quatro terminais (pontas), onde estes terminais estão montados em um suporte e dispostos em série a uma distância equivalente ( $s$ ) uns dos outros, formando contatos pontuais com a superfície da amostra. A Figura 28 ilustra o arranjo experimental do método. Os terminais externos são utilizados para injetar a corrente ( $I$ ) que passa pela amostra, enquanto os terminais internos monitoram a voltagem ( $V$ ), resultante do campo elétrico formado pela aplicação da corrente nos terminais externos. A partir destes valores, a resistividade elétrica pode ser calculada conforme a Equação 3.1 (Giroto e Santos, 2002).

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{I} \quad (3.1)$$

Onde  $V$  corresponde à diferença de potencial elétrico medida pelos terminais internos,  $I$  corresponde à intensidade de corrente injetada pelos terminais externos e  $s$  é a distância entre os terminais.

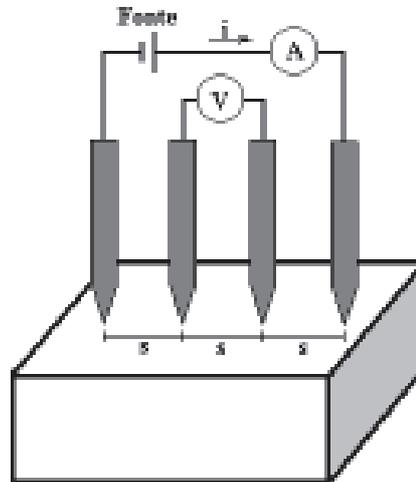


Figura 28. Arranjo para medidas de resistividade pelo método quatro terminais (pontas) (Giroto e Santos, 2002).

Para a realização das medidas de resistividade elétrica das ligas, foram utilizados uma fonte de tensão contínua Tectronix-OS2520G, um multímetro Agilent-34420A e uma ponteira de quatro pontas Cascade X, cuja distância entre as pontas é de 1 mm. Foram realizadas três medidas em cada amostra, a fim de verificar possíveis diferenças entre os valores medidos, o que corresponderia a variações pontuais de composição química ou física. Também foi calculado o desvio padrão ( $\sigma$ ) e o erro absoluto ( $\epsilon$ ) destes dados, com a finalidade de realizar uma análise estatística dos mesmos, conforme as Equações 3.2 e 3.3.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (3.2)$$

$$\epsilon = t \cdot \sigma \quad (3.3)$$

Onde  $x$  é o valor examinado,  $\bar{x}$  é o valor médio das medidas,  $n$  corresponde ao número de elementos  $x$  examinados e  $t$  é o coeficiente de Student, adotado neste trabalho como 1,645, o correspondente a 90% de probabilidade (Morettin e Bussab, 2005).

### 3.2.5 Tratamento mecânico cíclico

O comportamento mecânico das ligas foi avaliado por meio de ensaios cíclicos de compressão, com carregamento e descarregamento controlados, segundo a norma ASTM E9-09. Foram realizados 10 ciclos de compressão, utilizando-se a máquina universal de ensaios INSTRON-5582, com velocidade da máquina de 0,2 mm/min. Em cada ciclo de deformação (CD), a tensão foi aplicada até a deformação atingir 10% do comprimento inicial das amostras e, então, removida.

A fim de caracterizar quantitativamente o comportamento mecânico das ligas durante a deformação cíclica, a deformação residual acumulada em cada ciclo ( $\epsilon_r$ ) e a deformação superelástica ( $\epsilon_{se}$ ) foram definidas de acordo com a Figura 29, que ilustra uma curva tensão-deformação típica para materiais que apresentam comportamento pseudo-elástico. Além destas, a figura também apresenta as definições para a deformação total ( $\epsilon_t$ ), correspondente a 10% e para a tensão  $\sigma_{TMI}$ , que corresponde à tensão necessária para induzir TM direta.

A deformação residual total ( $\epsilon_{res}$ ) foi calculada de acordo com a Equação 3.4, onde  $\Delta L$  corresponde à diferença entre os comprimentos da amostra antes e após o ciclo de deformação e  $L_0$  é o comprimento inicial das amostras antes do primeiro ciclo de deformação (CD1).

$$\epsilon_{res} = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (3.4)$$

### 3.2.6 Caracterização após a deformação cíclica

As propriedades e a microestrutura das ligas do sistema Ti-(6-15%)Mo foram avaliadas no estado inicial temperado (ET) e após a deformação cíclica (CD), a fim de possibilitar a realização de um estudo comparativo entre os resultados obtidos em ambos os casos, analisando, desta forma, a influência do tratamento mecânico e da composição química sobre a microestrutura e as propriedades destes materiais. A análise por DRX foi realizada após o primeiro (CD1), segundo (CD2), terceiro (CD3), quinto (CD5) e décimo (CD10) ciclos de compressão, seguindo-se os mesmos parâmetros utilizados na análise das ligas no estado inicial.

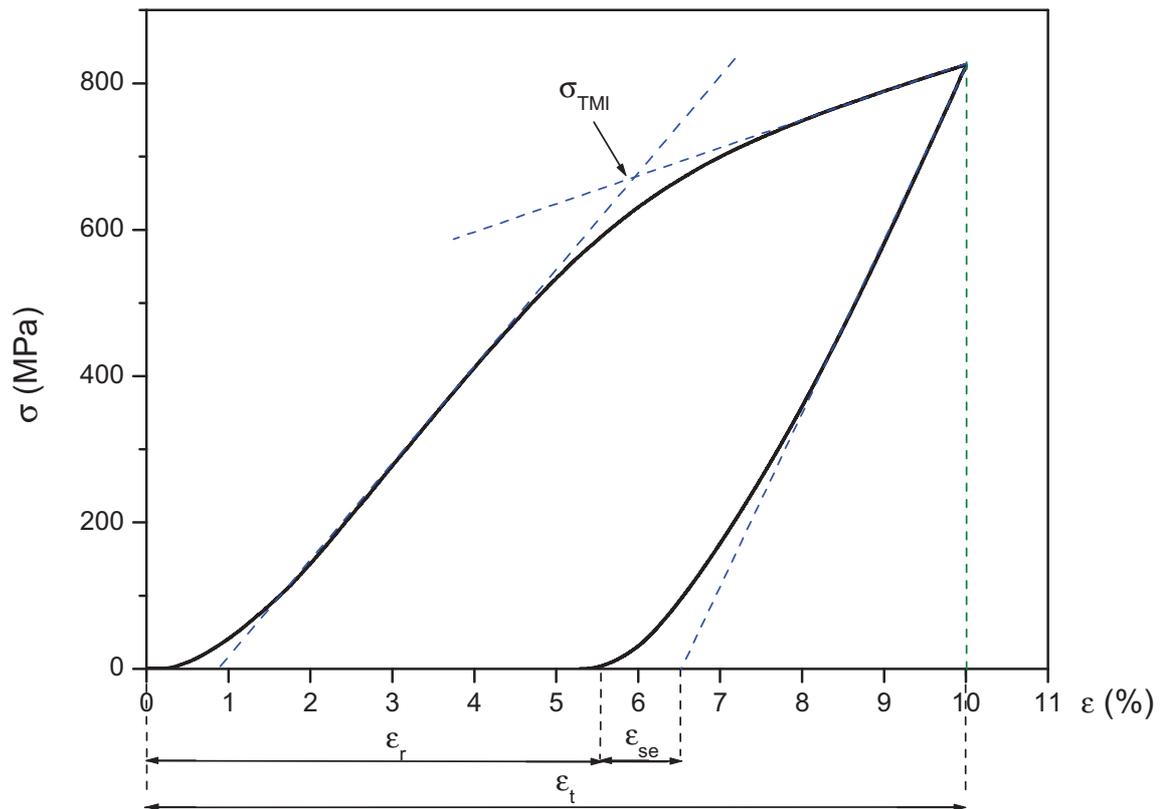


Figura 29. Curva tensão-deformação típica obtida nos ensaios cíclicos de compressão das ligas analisadas, com representação esquemática da determinação da tensão  $\sigma_{TMI}$  e das deformações total ( $\epsilon_t$ ), residual ( $\epsilon_r$ ) e superelástica ( $\epsilon_{se}$ ).

## CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análise por difração de raios X das ligas temperadas a partir de 1000°C

#### 4.1.1 Liga Ti-6%Mo

De acordo com o difratograma ilustrado na Figura 30, a liga Ti-6%Mo apresenta estrutura predominantemente composta pela fase martensítica  $\alpha''$  (ortorrômbica) e pela fase  $\omega$  (HCC). A análise do resultado de DRX também revelou a presença da fase  $\alpha'$  (HC), com menor participação em relação às fases  $\alpha''$  e  $\omega$ . A fase  $\alpha''$  foi comprovada através do pico característico de alta intensidade  $(111)_{\alpha''}$ , além de outros picos com menores intensidades:  $(020)_{\alpha''}$ ,  $(021)_{\alpha''}$ ,  $(112)_{\alpha''}$ ,  $(130)_{\alpha''}$ ,  $(131)_{\alpha''}$ ,  $(023)_{\alpha''}$  e  $(220)_{\alpha''}$ . Por sua vez, a presença das fases  $\alpha'$  e  $\omega$  foi identificada, respectivamente, pelos picos característicos  $(100)_{\alpha'}$ ,  $(102)_{\alpha'}$ ,  $(110)_{\alpha'}$ ,  $(201)_{\alpha'}$ ,  $(011)_{\omega}$  e  $(112)/(031)_{\omega}$ .

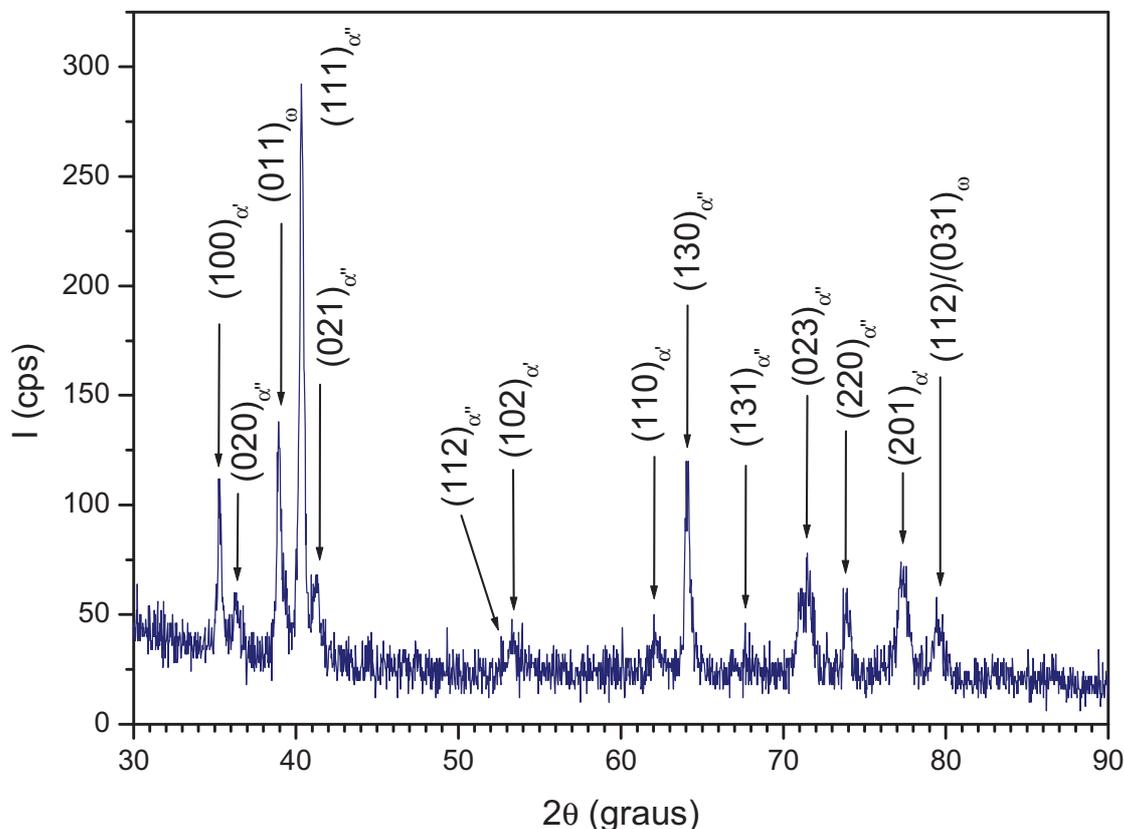


Figura 30. Difratograma da liga Ti-6%Mo temperada a partir de 1000°C.

### 4.1.2 Liga Ti-8%Mo

A Figura 31 ilustra a o difratograma da liga Ti-8%Mo no estado inicial, cuja estrutura revelou-se composta principalmente pela fase  $\alpha''$ , comprovada através do pico característico de alta intensidade  $(111)_{\alpha''}$  e outros picos de média e baixa intensidades:  $(110)_{\alpha''}$ ,  $(020)_{\alpha''}$ ,  $(002)_{\alpha''}$ ,  $(021)_{\alpha''}$ ,  $(112)_{\alpha''}$ ,  $(200)_{\alpha''}$ ,  $(130)_{\alpha''}$ ,  $(131)_{\alpha''}$ ,  $(023)_{\alpha''}$ ,  $(220)_{\alpha''}$ ,  $(202)_{\alpha''}$ ,  $(221)_{\alpha''}$ ,  $(004)_{\alpha''}$  e  $(222)_{\alpha''}$ . Observou-se também a presença da fase metaestável  $\omega$ , decorrente do processo de têmpera a partir do campo da fase  $\beta$ . Tal fase foi identificada pelos picos característicos  $(002)_{\omega}$  e  $(112)/(031)_{\omega}$ . Por sua vez, a fase  $\alpha'$  foi identificada pelo pico característico  $(102)_{\alpha'}$ .

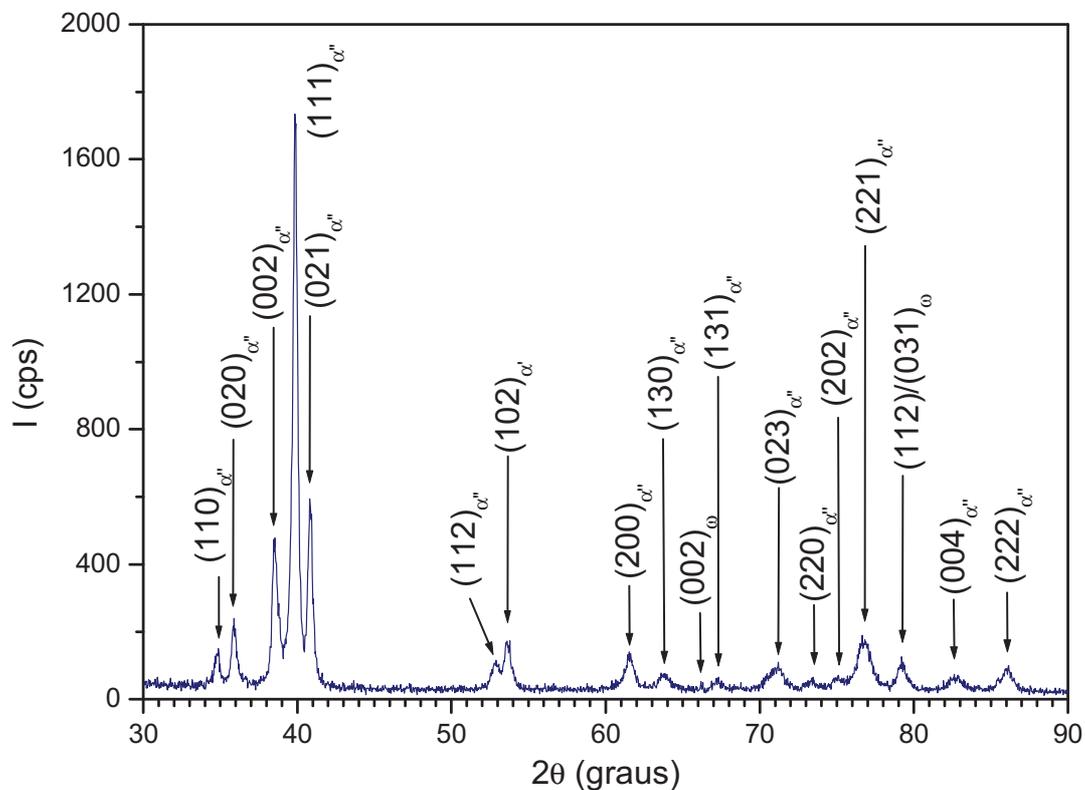


Figura 31. Difratograma da liga Ti-8%Mo temperada a partir de 1000°C.

### 4.1.3 Liga Ti-10%Mo

Assim como nas ligas contendo menores teores de molibdênio, na liga Ti-10%Mo (Figura 32) observou-se a presença majoritária da fase martensítica  $\alpha''$ , identificada através dos picos característicos de alta intensidade  $(111)_{\alpha''}$  e  $(021)_{\alpha''}$ ,

além dos picos  $(020)_{\alpha''}$ ,  $(022)_{\alpha''}$ ,  $(200)_{\alpha''}$ ,  $(023)_{\alpha''}$ ,  $(202)_{\alpha''}$  e  $(041)_{\alpha''}$ . Além desta, a fase  $\beta$  também foi identificada, através do pico característico  $(200)_{\beta}$ , de média intensidade. A fase martensítica  $\alpha'$  também se revelou presente na composição fásica desta liga, sendo identificada pelo pico característico  $(100)_{\alpha'}$ , de baixa intensidade. Também foram identificados picos característicos da fase  $\omega$ , como  $(021)_{\omega}$ ,  $(022)_{\omega}$  e  $(220)/(022)_{\omega}$ . Ressalta-se que, por possuir maior teor de molibdênio, a liga Ti-10%Mo revelou menor quantidade da fase  $\alpha'$  em comparação às ligas Ti-6%Mo e Ti-8%Mo.

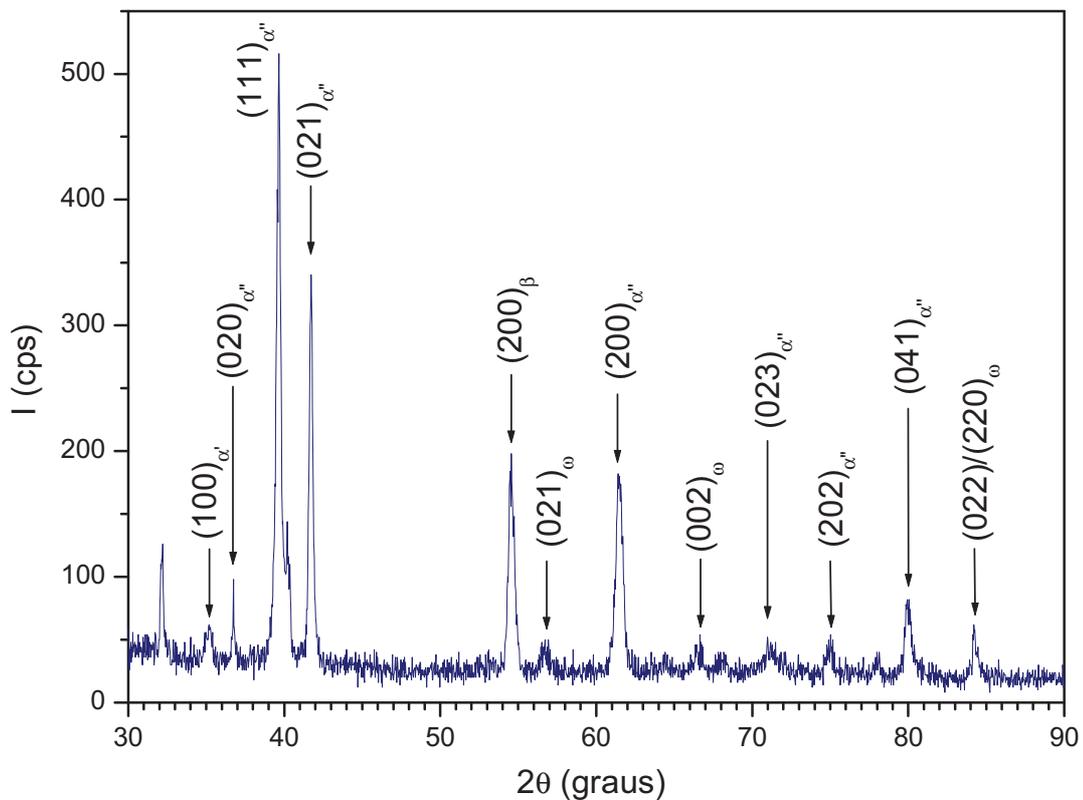


Figura 32. Difratograma da liga Ti-10%Mo temperada a partir de 1000°C.

#### 4.1.4 Liga Ti-15%Mo

O difratograma da liga contendo 15%Mo é ilustrado na Figura 33. A análise do perfil de DRX desta liga revelou que sua estrutura é composta predominantemente pela fase  $\beta$ , que foi comprovada através dos picos de alta e média intensidades,  $(110)_{\beta}$  e  $(200)_{\beta}$ , respectivamente. Além destes, notou-se também possíveis traços da fase  $\omega$ , identificada através do pico característico  $(220)_{\omega}/(022)_{\omega}$ .

Tais resultados evidenciam a supressão da transformação martensítica em função do teor de molibdênio, o que resultou na maior estabilização da fase  $\beta$  na composição fásica da liga Ti-15%Mo. O aumento da quantidade de molibdênio estabiliza ainda mais a rede da fase  $\beta$ , fazendo com que a transformação martensítica ocorra a temperaturas inferiores às atingidas no processo de têmpera empregado.

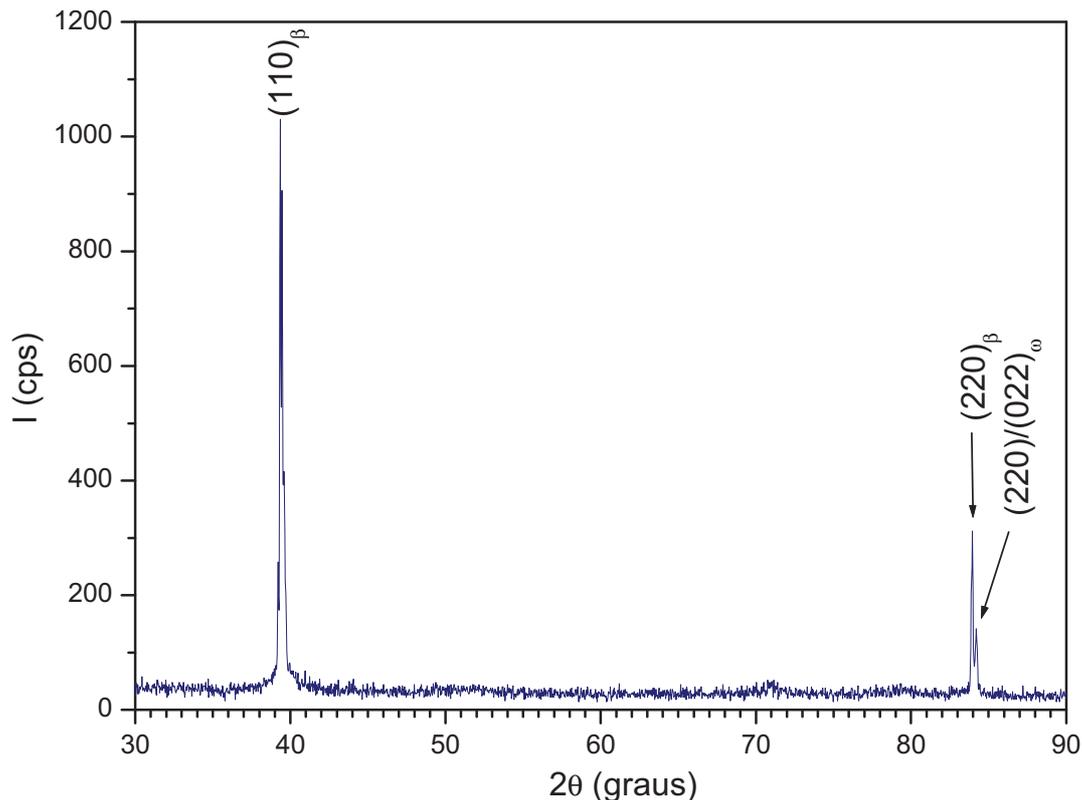


Figura 33. Difratograma da liga Ti-15%Mo temperada a partir de 1000°C.

Sabe-se que o molibdênio é um elemento que atua como forte estabilizador da fase  $\beta$  nas ligas de titânio (Collings, 1984). Desta forma, o aumento do teor deste elemento retarda a transformação martensítica, diminuindo as temperaturas de transformação para valores cada vez mais baixos e, conseqüentemente, favorecendo a presença e estabilização da fase de alta temperatura à temperatura ambiente. A Tabela 4 resume os resultados obtidos na análise por DRX das ligas no estado inicial temperado (ET).

A liga Ti-6%Mo apresentou sua estrutura predominantemente composta pela fase martensítica  $\alpha''$ , que é resultante da supersaturação e distorção rômica da fase

$\alpha'$ , decorrente do teor de molibdênio adicionado. De acordo com Davis e Flower (1979), para teores de Mo a partir de 4% em peso, a fase martensítica  $\alpha'$  começa a se distorcer, originando a estrutura ortorrômbica que caracteriza a fase  $\alpha''$ , sendo esta fase considerada como um estágio intermediário entre as estruturas HC e CCC. As adições de 8% e 10%Mo modificaram a composição física resultante, porém mantendo a fase  $\alpha''$  como predominante. Notou-se também a menor participação da fase  $\alpha'$  nas ligas Ti-8%Mo e Ti-10%Mo, o que torna evidente a supersaturação e distorção desta estrutura martensítica em decorrência do aumento do teor de molibdênio.

Tabela 4. Resultados da análise por DRX das ligas analisadas.

Composição Nominal	Composição física
Ti-6%Mo	$\alpha''+(\alpha'+\omega)$
Ti-8%Mo	$\alpha''+((\alpha'+\omega))$
Ti-10%Mo	$\alpha''+(\beta)+((\alpha'+\omega))$
Ti-15%Mo	$\beta+((\omega))$

Por sua vez, com o subsequente aumento do teor de elemento  $\beta$ -estabilizador, a fase martensítica  $\alpha''$  também fica saturada até o seu limite de estabilidade ou nem se forma, dando origem à fase  $\beta$ , com rede CCC. A liga Ti-15%Mo apresentou uma microestrutura composta principalmente pela fase  $\beta$ , além da participação, em menor quantidade, da fase  $\omega$ . Tal resultado sugere que este teor de  $\beta$ -estabilizador foi suficiente para diminuir as temperaturas críticas da transformação martensítica para valores abaixo da temperatura ambiente, o que impediu que esta transformação pudesse ocorrer. Segundo Bania (1993), para um teor de molibdênio superior a 10% (% em peso), a temperatura de início da transformação martensítica situa-se abaixo da temperatura ambiente, de forma que esta não ocorre mediante ao resfriamento rápido.

A fase  $\omega$  foi identificada em todas as ligas analisadas, cuja presença foi atribuída à decomposição parcial da fase  $\beta$ , durante a têmpera. Nas ligas Ti- $\beta$ , a reação atérmica de formação da fase  $\omega$ , que ocorre durante a têmpera, compete com a transformação martensítica (Polmear, 2006). Contudo, a estabilização da fase  $\beta$  na liga contendo 15%Mo diminuiu consideravelmente a fração em volume da fase

$\omega$  presente. Isto ocorre porque a estabilização da fase  $\beta$  reduz a temperatura de formação da fase  $\omega$ , suprimindo esta transformação (Sukedai *et al*, 2002). Desta forma, o aumento do teor de Mo tende a diminuir a fração volumétrica de fase  $\omega$  presente na composição física das ligas, como foi observado no presente trabalho.

Os resultados obtidos indicam que a estrutura das ligas do sistema binário Ti-Mo é bastante sensível ao teor de molibdênio adicionado. Considerando-se as composições analisadas no presente trabalho, a estabilização da fase  $\beta$  foi conseguida para um teor de apenas 15%Mo (% em peso), sendo este valor consideravelmente menor quando comparado, por exemplo, ao teor de nióbio necessário para estabilizar a fase  $\beta$  nas ligas binárias fundidas do sistema Ti-Nb, que é de, no mínimo, aproximadamente 30%Nb (% em peso) (Lee *et al*, 2002).

É possível observar também que, conforme o teor de Mo na composição aumenta, a estrutura das ligas sofre a gradual transformação  $\alpha' \rightarrow \alpha'' \rightarrow \beta$ , o que está de acordo com os resultados obtidos em trabalhos prévios e na literatura (Davis e Flower, 1979; Ho *et al*, 1999; Matlakhova *et al*, 2005; Matlakhova *et al*, 2006; Matlakhova *et al*, 2008; Silva *et al*, 2012).

## 4.2 Microscopia ótica das ligas temperadas a partir de 1000°C

### 4.2.1 Liga Ti-6%Mo

A Figura 34 (a-f) ilustra o aspecto morfológico da liga Ti-6%Mo temperada a partir de 1000°C. As micrografias obtidas revelam que a microestrutura desta liga é composta por grãos da fase  $\beta$  transformada com morfologia martensítica acicular em seu interior, composta por agulhas finas paralelas e cruzadas em V.

Observou-se nesta microestrutura a presença de grandes lamelas martensíticas, também aciculares, mas com subestrutura composta por uma linha média (*midrib*) e regiões adjacentes visualizadas como internamente macladas e não macladas, como indicado por setas nas Figuras 34 (c) e (d) e na Figura 34 (e). Além destas, foram observadas também grandes lamelas martensíticas com subestrutura composta por maclas regularmente espaçadas, desde uma extremidade da lamela até a outra, sendo esta morfologia característica para a “martensita de placa fina”, de acordo com Shibata *et al* (2008). Na Figura 34 (f) estas

lamelas estão indicadas por setas. A Figura 35 (a-b) ilustra, com maior ampliação, a morfologia da liga Ti-6%Mo, permitindo observar com maior clareza as agulhas de martensita acicular com subestrutura composta pelo *midrib*, indicadas na imagem por setas pretas. A morfologia característica para a martensita de placa fina está indicada por setas brancas na mesma figura.

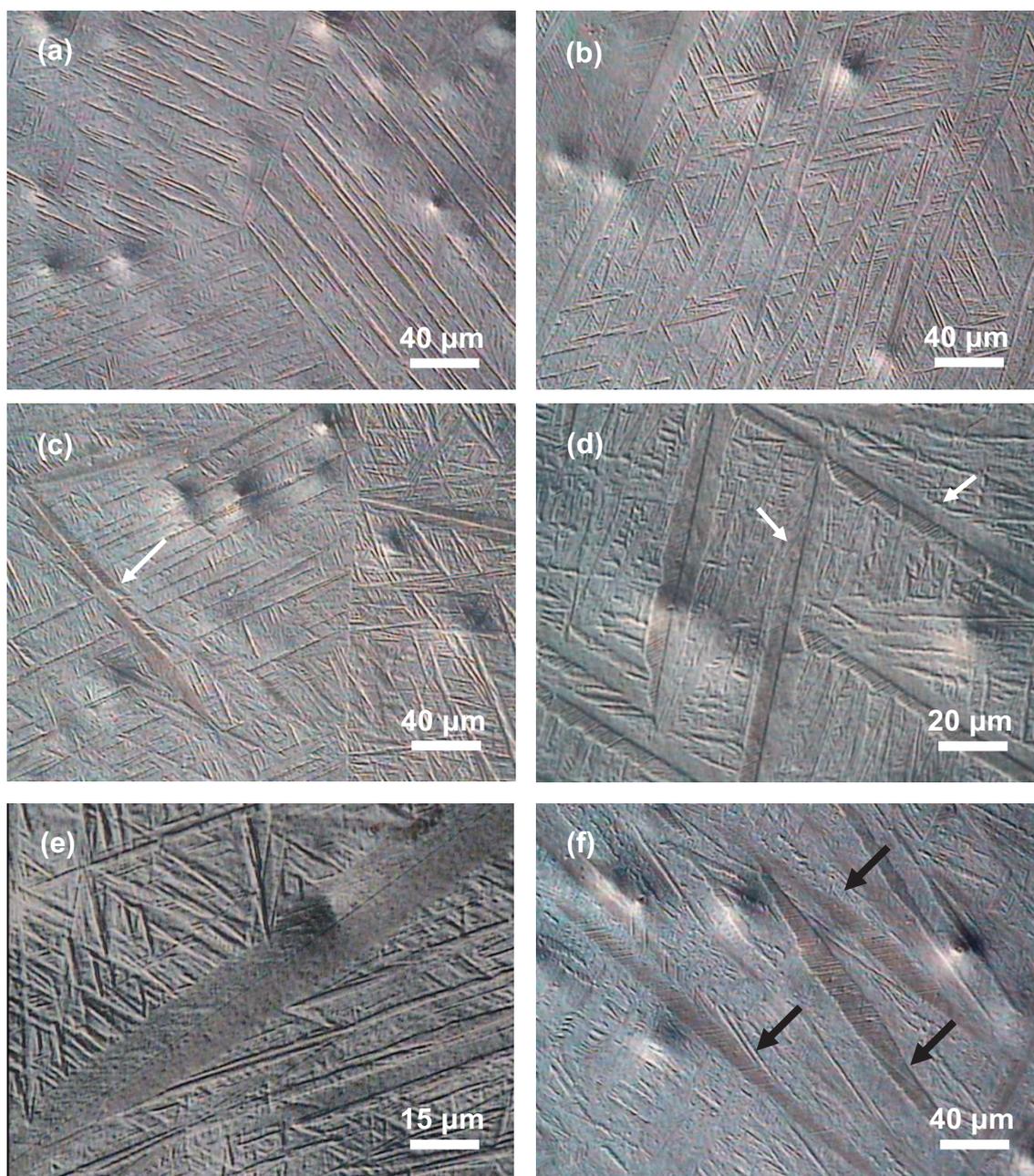


Figura 34. Micrografias da liga Ti-6%Mo temperada a partir de 1000°C.

De acordo com a literatura (Christian, 2002; Novikov, 1994; Shibata *et al*, 2005; Shibata *et al*, 2008), a martensita acicular com subestrutura composta pelo

*midrib* se forma em uma faixa de temperaturas intermediária entre a martensita maciça e a martensita de placa fina. Considerando que a fase martensítica  $\alpha'$  se forma em temperaturas superiores a  $\alpha''$ , devido ao seu menor teor de elemento de liga, a presença das lamelas com subestrutura composta pelo *midrib* pode ser atribuída à martensita  $\alpha'$ .

Contudo, ambas as fases martensíticas ( $\alpha'$  e  $\alpha''$ ) podem apresentar subestrutura inteiramente maclada, característica da martensita de placa fina, conforme exposto por Polmear (2006) e Williams e Hickman (1970). Desta forma, esta morfologia pode estar relacionada tanto com martensita  $\alpha'$  quanto com a martensita  $\alpha''$ . Sendo assim, a determinação exata da fase martensítica representada por tal morfologia exigiria exame no MET, a fim de verificar a estrutura correspondente.

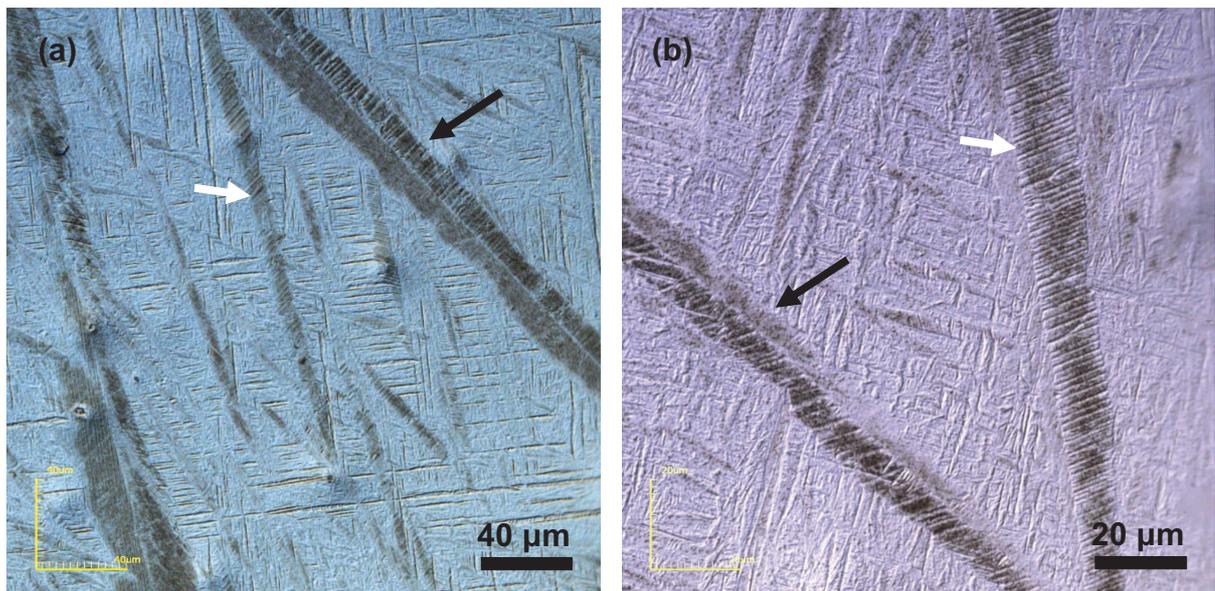


Figura 35. Micrografias com maior ampliação da liga Ti-6%Mo temperada a partir de 1000°C.

#### 4.2.2 Liga Ti-8%Mo

As micrografias apresentadas na Figura 36 ilustram o aspecto morfológico da liga Ti-8%Mo, as quais revelam os contornos de grão da fase  $\beta$ , cujo interior foi transformado pelo mecanismo martensítico, durante a têmpera. A análise do perfil de DRX revelou que esta liga é composta majoritariamente pela fase  $\alpha''$ , além das fases  $\alpha'$  e  $\omega$ . Desta forma, o relevo martensítico acicular fino observado nesta liga foi

atribuído à fase  $\alpha''$ . Esta fase se apresentou como agulhas paralelas e cruzadas em forma de V no interior dos grãos da fase  $\beta$ . Tal morfologia é consistente com os resultados obtidos na literatura (Davis e Flower, 1979; Matlhakhova *et al*, 2006; Matlhakhova *et al*, 2008; Oliveira, 2007; Silva *et al*, 2010).

Notou-se também a presença de placas de martensita acicular, com presença de linha média (*midrib*) e martensita de placa fina, indicadas por setas, respectivamente, nas Figuras 36 (c) e (d). Tais morfologias foram atribuídas às fases  $\alpha'$  e  $\alpha'/\alpha''$ , respectivamente. Em relação à liga Ti-6%Mo, estas lamelas se apresentaram em menor quantidade e com menores dimensões, de forma que a sua visualização só foi possível utilizando-se maiores aumentos.

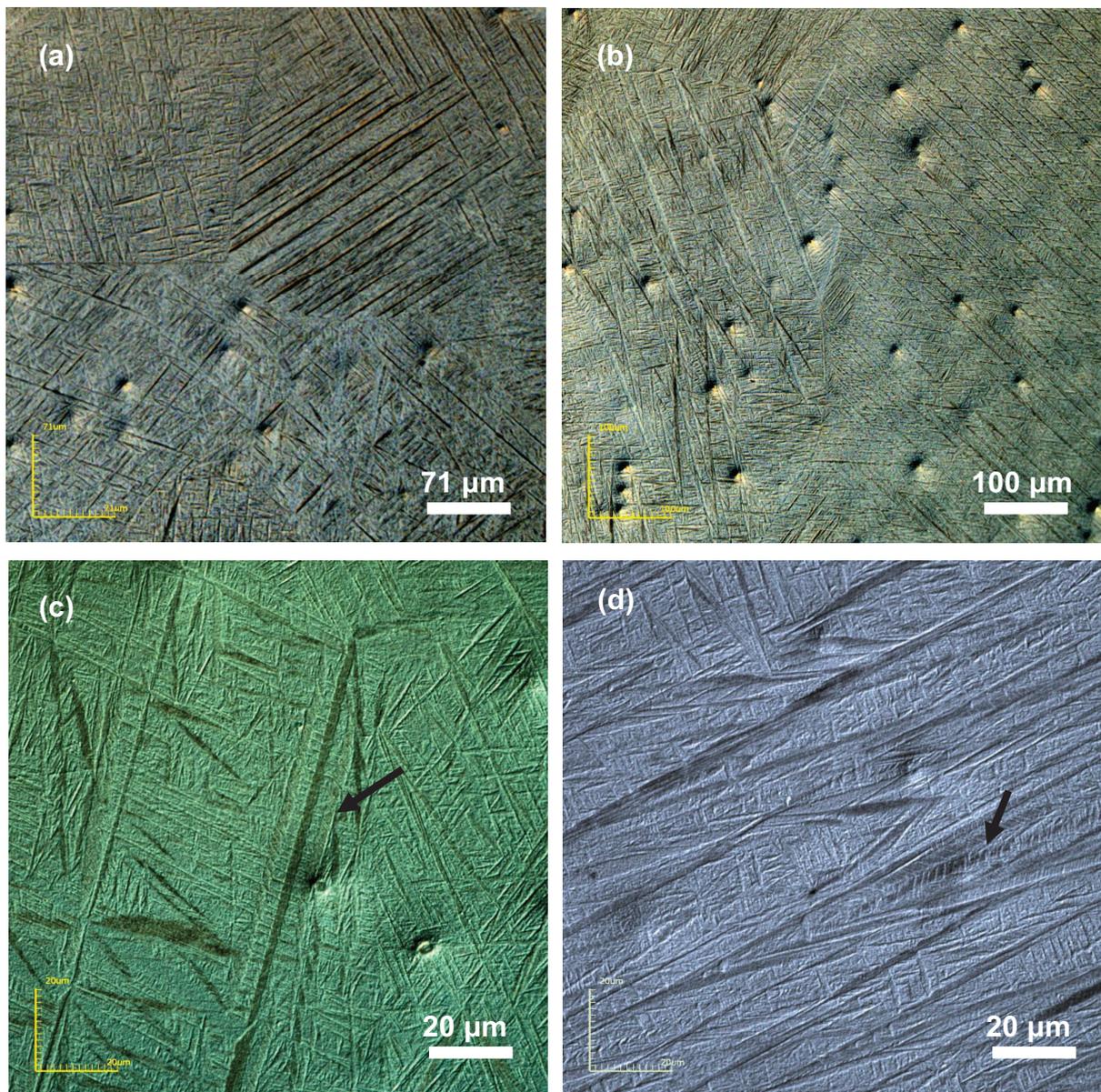


Figura 36. Micrografias da liga Ti-8%Mo temperada a partir de 1000°C.

### 4.2.3 Liga Ti-10%Mo

O aspecto morfológico da liga Ti-10%Mo é apresentado na Figura 37 (a-f). As micrografias revelaram que esta liga apresenta uma morfologia composta pelos grãos da fase  $\beta$ , com áreas parcialmente ou totalmente preenchidas por finas agulhas martensíticas, características da fase  $\alpha''$ .

Assim como nas ligas contendo menor teor de molibdênio, notou-se também a presença de agulhas martensíticas internamente macladas, características da martensita de placa fina, atribuídas às fases martensíticas  $\alpha'/\alpha''$ . Estas agulhas estão indicadas por setas pretas na Figura 37 (e). Vale ressaltar que esta morfologia se revelou em menor quantidade e com dimensões ainda menores na liga Ti-10%Mo, em comparação às ligas contendo 6 e 8%Mo. Contudo, a morfologia martensítica acicular com subestrutura composta pelo *midrib* não foi identificada para esta composição.

### 4.2.4 Liga Ti-15%Mo

A Figura 38 (a-f) apresenta as micrografias da liga Ti-15%Mo no estado temperado. Como resultado do elevado teor de molibdênio presente na sua composição, a microestrutura desta liga revelou-se composta por grãos da fase  $\beta$ , que se mostrou majoritária, como visto na análise do perfil de DRX desta liga. Resultados semelhantes foram obtidos por Sun *et al* (2010), que analisaram a microestrutura da liga Ti-12%Mo recozida a 950°C e temperada em água.

Os grãos da fase  $\beta$  apresentaram tamanhos variados, o que fica evidente ao contrastar as micrografias (a) e (b) da Figura 38, já que ambas possuem a mesma ampliação. Foram observados também alguns grãos com morfologia martensítica em seu interior (Figura 38-d), porém em quantidades substancialmente menores do que nas ligas com menores teores de molibdênio analisadas no presente trabalho. Contudo, a análise de DRX desta liga não revelou a presença de fases martensíticas, provavelmente devido à pequena fração volumétrica presente. De acordo com Matlakhov (2010), a fração volumétrica mínima para a identificação por DRX de fases de estrutura ortorrômbica, como a martensita  $\alpha''$ , é de 10%.

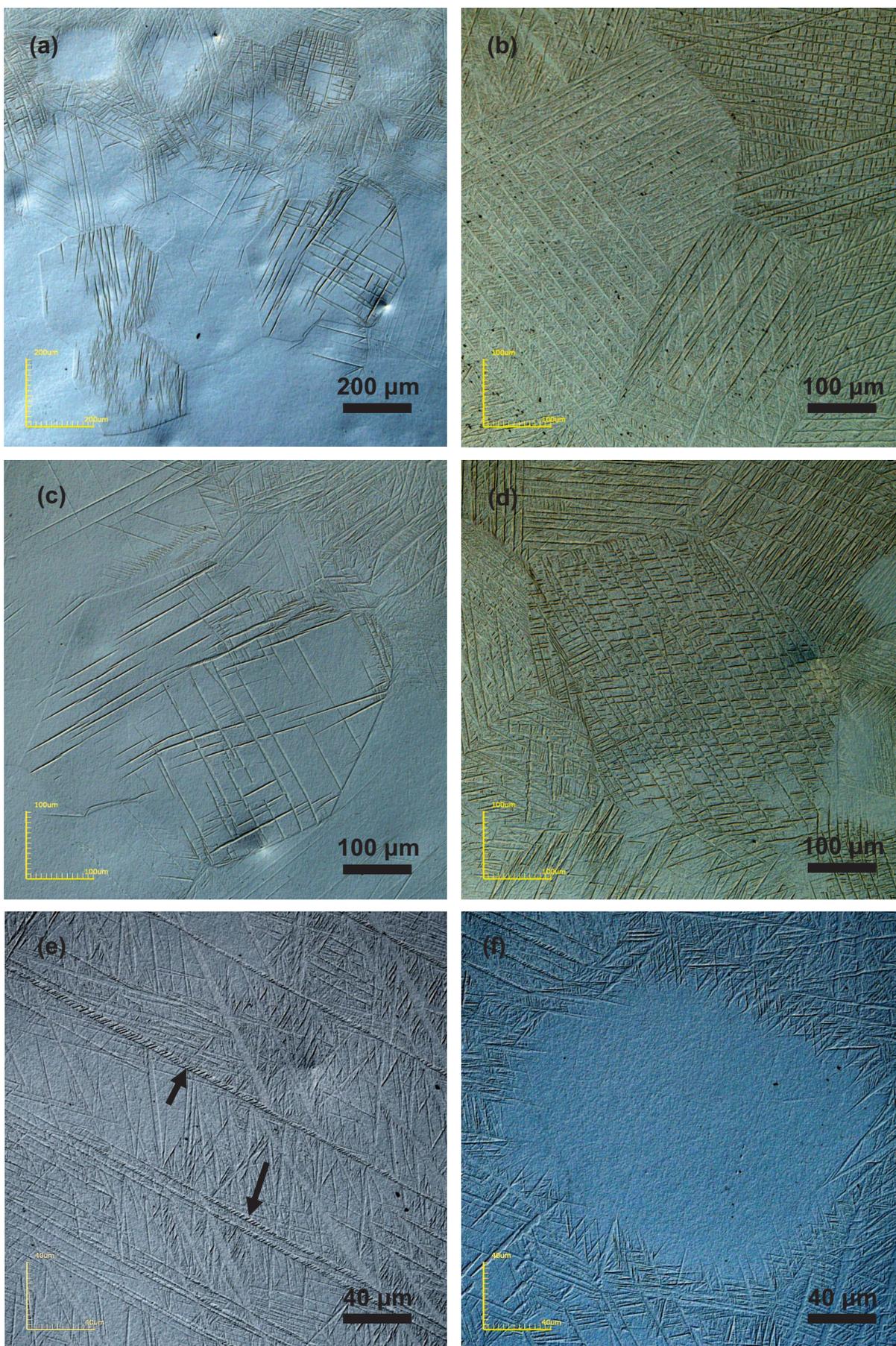


Figura 37. Micrografias da liga Ti-10%Mo temperada a partir de 1000°C.

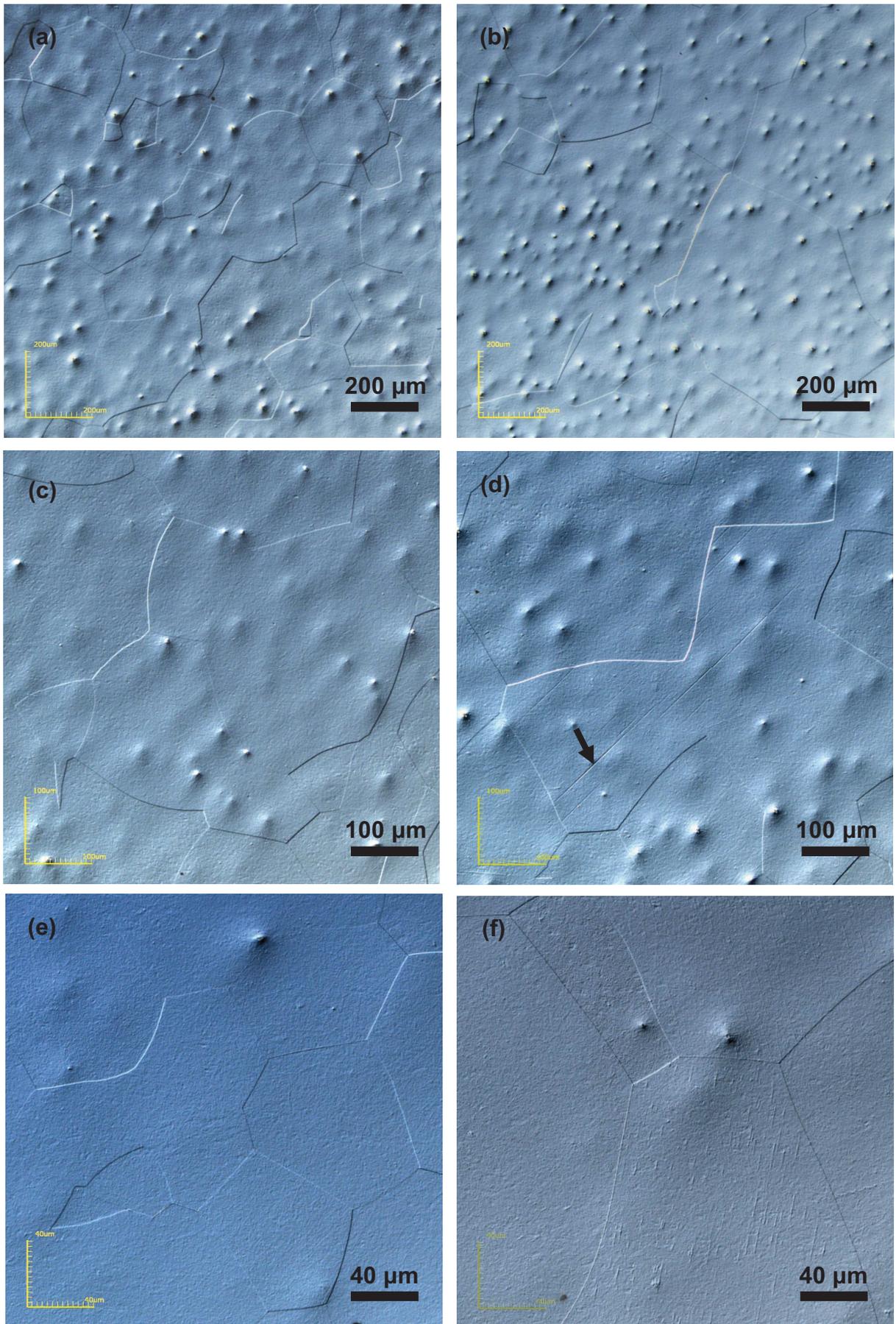


Figura 38. Micrografias da liga Ti-15%Mo temperada a partir de 1000°C.

### 4.3 Microscopia eletrônica de varredura das ligas temperadas a partir de 1000°C

A Figura 39 ilustra a microestrutura das ligas do sistema Ti-(6-15%)Mo obtidas através da análise no MEV por elétrons secundários (ES). A observação das imagens permite a visualização da modificação microestrutural promovida pelo acréscimo do teor de molibdênio na composição química das ligas, cuja sequência, de acordo com resultados apresentados, pode ser estabelecida como  $\alpha' \rightarrow \alpha'' \rightarrow \beta$ .

A Figura 39 (a-b), referente à liga contendo 6%Mo, permitiu observar com clareza a presença dos contornos de grão, correspondentes à estrutura original da fase  $\beta$  formada a 1000°C. Como consequência da têmpera, estes grãos sofreram a transformação martensítica, resultando na formação das fases  $\alpha'$  e  $\alpha''$ , que se apresentaram na forma de lamelas aciculares paralelas e cruzadas no interior dos grãos.

O aumento do teor de molibdênio retarda a transformação martensítica, de forma que, nas ligas contendo 8% e 10%Mo (Figura 39-c-f), as lamelas se mostraram menores e mais finas em relação à liga Ti-6%Mo. Consequentemente, os contornos de grão da fase  $\beta$  ficaram mais evidentes, o que permitiu a melhor visualização dos mesmos. Novamente, a fase martensítica  $\alpha''$  se revelou na forma de lamelas paralelas e cruzadas, no interior dos grãos da fase  $\beta$ . A morfologia martensítica atribuída à fase  $\alpha'$  se revelou cada vez menor e mais fina, de forma que a sua visualização nas ligas Ti-8%Mo e Ti-10%Mo foi dificultada.

A crescente adição de molibdênio estabiliza ainda mais a fase  $\beta$  na estrutura das ligas. De acordo com os resultados da análise por DRX, o teor de 10%Mo não foi suficiente para a obtenção de uma estrutura unicamente composta pela fase  $\beta$ . Contudo, a adição de 15%Mo permite a obtenção de uma estrutura composta predominantemente pela fase  $\beta$ , com grãos de variados tamanhos (Figura 39 (g-h)).

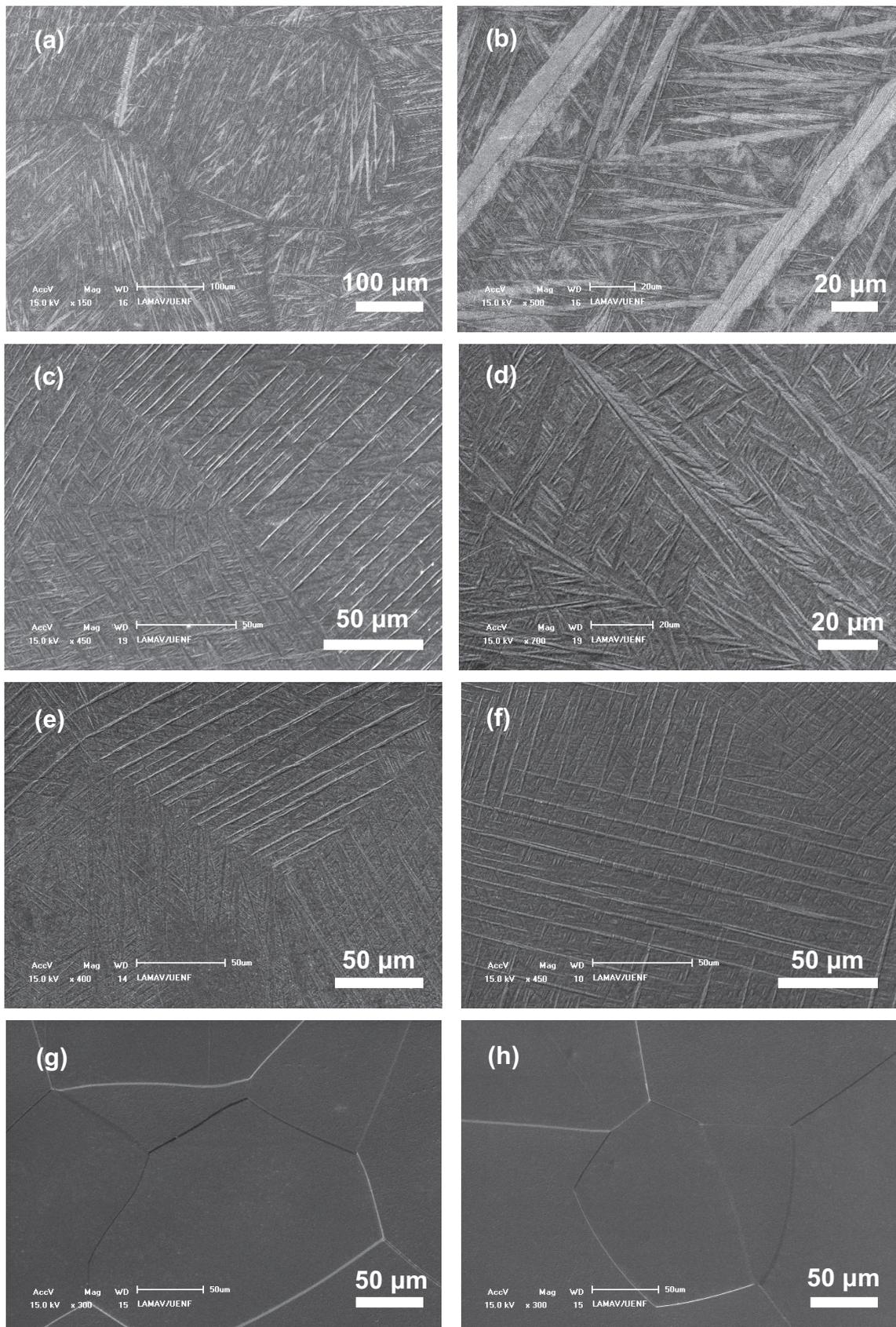


Figura 39. Imagens da microestrutura das ligas temperadas a partir de 1000°C obtidas no MEV. (a-b) Ti-6%Mo; (c-d) Ti-8%Mo; (e-f) Ti-10%Mo e (g-h) Ti-15%Mo.

#### 4.4 Discussão das seções 4.2 e 4.3

Sabe-se que, nas ligas do sistema Ti-Mo, temperadas a partir do campo da fase  $\beta$  estável, o aumento do teor de Mo a partir de 4% (% em peso) modifica a subestrutura e a rede da martensita, de forma que esta passa a ser inteiramente maclada, caracterizando a saturação e conseqüente distorção rômbrica da fase  $\alpha'$  (HC), resultando na formação da fase martensítica  $\alpha''$  (ortorrômbrica) (Davis e Flower, 1979).

Desta forma, a liga com 6%Mo apresentou em sua microestrutura os contornos de grão da fase  $\beta$ , que se transformou pelo mecanismo martensítico durante a têmpera, originando as fases  $\alpha'$  e  $\alpha''$ . A fase  $\alpha''$  se apresentou na forma de finas agulhas paralelas e cruzadas em forma de V. Também foram observadas grandes lamelas de martensita acicular do tipo *midrib*, as quais foram atribuídas à fase  $\alpha'$ . Por sua vez, a morfologia característica para a martensita de placa fina foi atribuída às fases  $\alpha'/\alpha''$ , já que ambas podem apresentar subestrutura inteiramente maclada. Estas morfologias são consistentes com a literatura e resultam do processo de acomodação da deformação decorrente da TM, visando a diminuição da energia interna do material (ASM Handbook, Vol. 9, 2004; Oliveira, 2007; Polmear, 2006; Williams e Hickman, 1970).

A liga Ti-8%Mo revelou uma microestrutura semelhante à liga Ti-6%Mo, contudo, com menor participação da fase martensítica  $\alpha'$ , o que foi comprovado tanto pela análise de DRX quanto pela microscopia ótica e eletrônica. Observou-se também na microestrutura desta liga a presença das morfologias martensíticas de placa fina e acicular do tipo *midrib*, porém em menor quantidade e com menores dimensões em comparação à liga contendo 6%Mo. Tal fato pode ser atribuído à esperada diminuição de  $M_s$  e à estabilização da fase  $\alpha''$ , decorrentes do aumento do teor de molibdênio. A martensita acicular do tipo *midrib* se forma em temperaturas mais elevadas em relação a martensita de placa fina e, desta forma, o aumento do teor do elemento de liga favorece a formação do produto de transformação de baixa temperatura (Novikov, 1994; Shibata *et al*, 2008). Esta é a razão pela qual esta morfologia só foi observada nas ligas contendo 6 e 8%Mo.

De acordo com Davis e Flower (1979), o molibdênio é um elemento bastante eficiente na formação da martensita do tipo acicular, característica para a fase martensítica  $\alpha''$ . Estes autores também sugeriram que o teor de 6%Mo é suficiente

para a obtenção de uma microestrutura unicamente composta pela fase  $\alpha''$  em ligas de Ti-Mo temperadas a 1100°C. Contudo, no presente trabalho, a fase  $\alpha'$  foi identificada nas composições contendo até 10%Mo, apresentando-se com morfologia também acicular, porém com subestrutura composta pelo *midrib* e/ou inteiramente maclada.

Na liga contendo 10%Mo foram observados grãos da fase  $\beta$  parcialmente e totalmente preenchidos pelo relevo martensítico da fase  $\alpha''$ , bem como grãos isentos de tal morfologia. Este resultado pode ser explicado pelo deslocamento dos intervalos de temperaturas críticas de TM para temperaturas ainda menores, o que decorre do maior teor de molibdênio contido nesta liga (Banerjee e Mukhopadhyay, 2007; Banerjee e Williams, 2013; Collings, 1984; Davis e Flower, 1979; Yao *et al*, 2007). Consequentemente, a TM foi dificultada, de forma que, em determinadas regiões, a mesma não ocorreu. Por sua vez, na liga Ti-15%Mo, com o maior teor de molibdênio, a TM foi dificultada por completo, resultando em uma microestrutura composta unicamente por grãos da fase  $\beta$  com tamanhos variados, como previsto pela análise por DRX discutida previamente.

#### 4.5 Microanálise por EDS das ligas temperadas a partir de 1000°C

A fim de verificar a distribuição dos elementos constituintes e a uniformidade composicional das ligas, a microanálise semiquantitativa por EDS foi realizada em ponto, em linha e em área. Para tal, foram escolhidas regiões representativas das ligas investigadas.

##### 4.5.1 Liga Ti-6%Mo

A Figura 40 apresenta a imagem por elétrons secundários (ES) da liga Ti-6%Mo, obtida com aumento de 350x, bem como o mapeamento por raios X característicos do titânio e do molibdênio ( $TiK_{\alpha}$ ,  $TiL_{\alpha}$  e  $MoL_{\alpha}$ ).

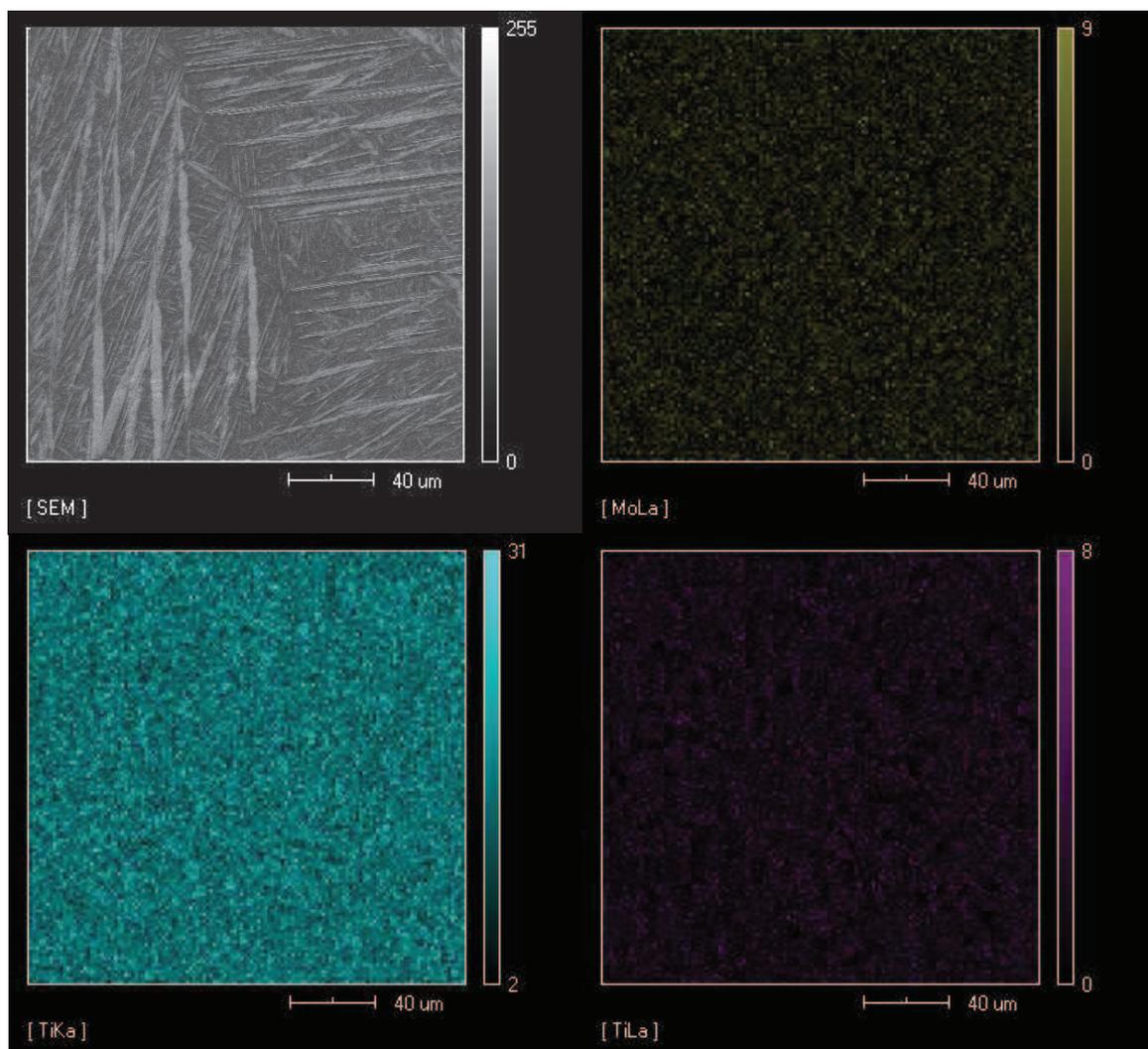


Figura 40. Imagem por ES da liga Ti-6%Mo e mapas de raios X característicos do Mo ( $MoL_{\alpha}$ ) e Ti ( $TiK_{\alpha}$  e  $TiL_{\alpha}$ ).

A Figura 41 apresenta a imagem da microestrutura da liga Ti-6%Mo, obtida por ES no MEV. Nesta figura estão marcados os pontos sobre os quais a microanálise por EDS foi realizada. Foram escolhidos pontos sobre uma lamela martensítica, característica para a martensita de placa fina e em regiões com morfologia martensítica característica para a fase  $\alpha''$ . Os resultados obtidos na análise semiquantitativa de cada ponto estão apresentados na Tabela 5. Na Figura 42 (a-d) são ilustrados os espectros característicos de raios X dos elementos constituintes obtidos nos pontos de 1 a 4, comprovando a presença do titânio e do molibdênio. Observa-se, ainda, que a composição obtida na análise pontual é bastante próxima a composição nominal da liga.

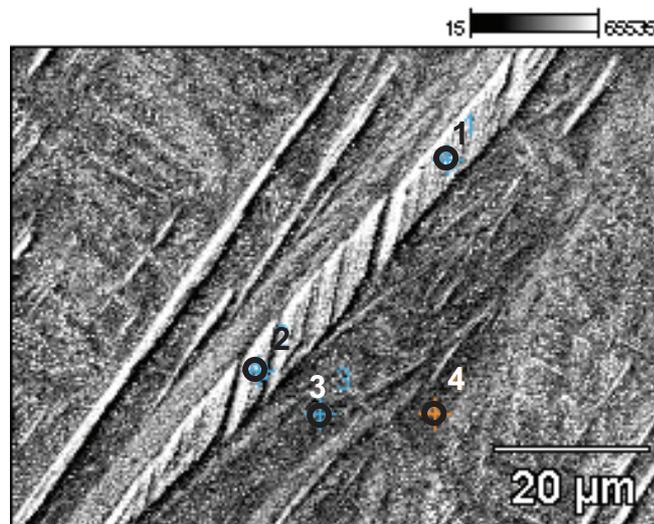


Figura 41. Imagem da microestrutura da liga Ti-6%Mo temperada a 1000°C obtida no MEV por ES, indicando os pontos selecionados para a microanálise por EDS.

Tabela 5. Teores de titânio e molibdênio da liga Ti-6%Mo, obtidos na microanálise pontual por EDS.

Pontos	Ti (% em peso)	Mo (% em peso)
Ponto 1 ( $\alpha'/\alpha''$ )	93,64	6,36
Ponto 2 ( $\alpha'/\alpha''$ )	92,59	7,41
Ponto 3 ( $\alpha''$ )	93,01	6,99
Ponto 4 ( $\alpha''$ )	93,50	6,50

Os resultados obtidos na microanálise em linha da liga Ti-6%Mo são apresentados na Figura 43. Esta análise foi feita na mesma região escolhida para a

---

microanálise pontual, porém ao longo de uma linha que, além das lamelas finas da fase  $\alpha''$ , atravessa a lamela de martensita de placa fina.

Verificou-se que a distribuição dos elementos analisados (Ti e Mo) é bastante uniforme. Uma ligeira variação ao longo da linha analisada poderia ser correlacionada ainda com o efeito da alteração na morfologia. Essa distribuição uniforme é típica para ligas que sofrem TM (Matlakhova *et al*, 2005; Matlakhova *et al*, 2006; Matlakhova *et al*, 2008; Otsuka e Wayman, 1998; Reed Hill, 1964).

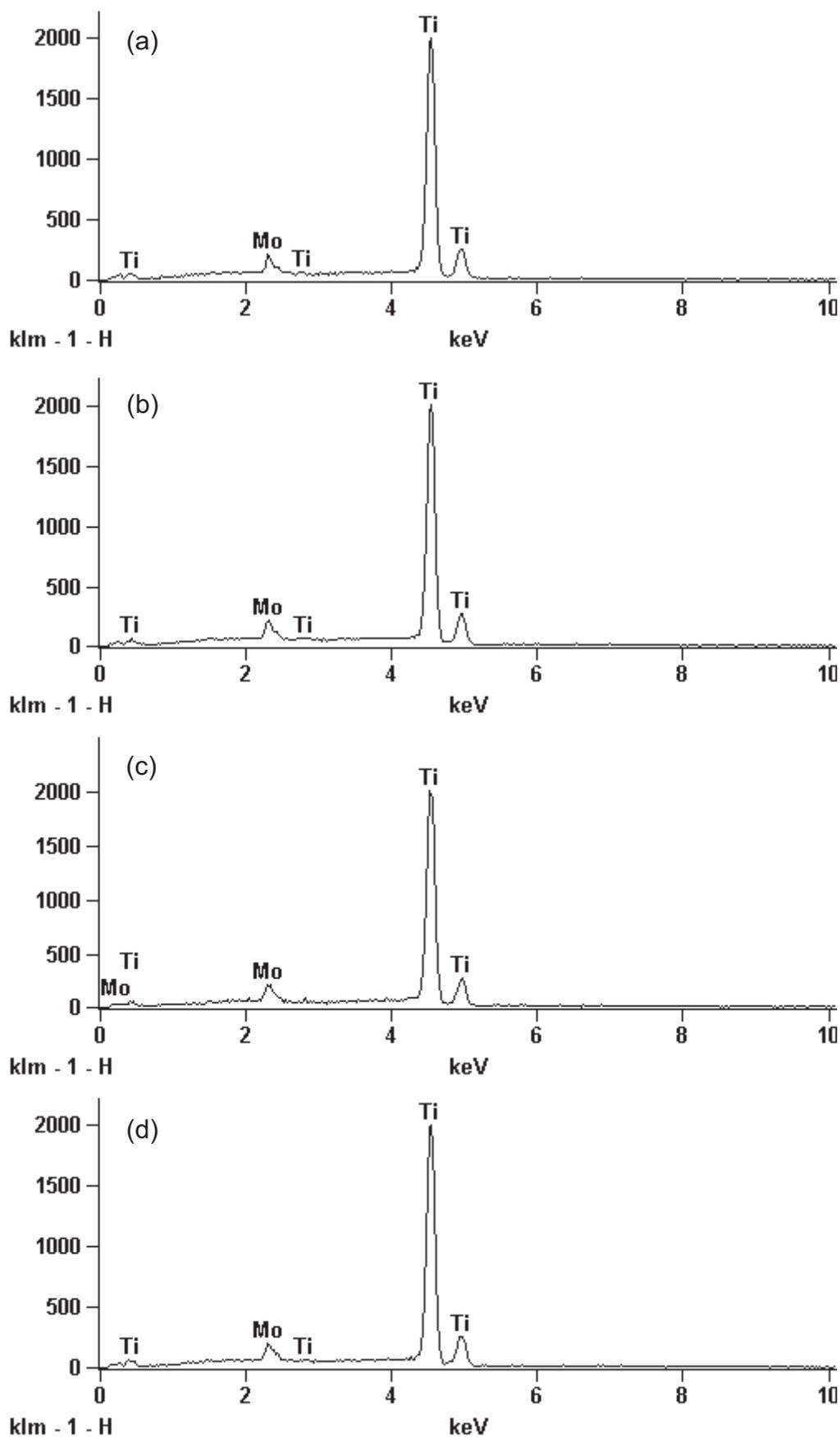


Figura 42. Espectros de emissão característica de raios-X da liga Ti-6% obtidos na análise pontual. (a) ponto 1; (b) ponto 2; (c) ponto 3 e (d) ponto 4.

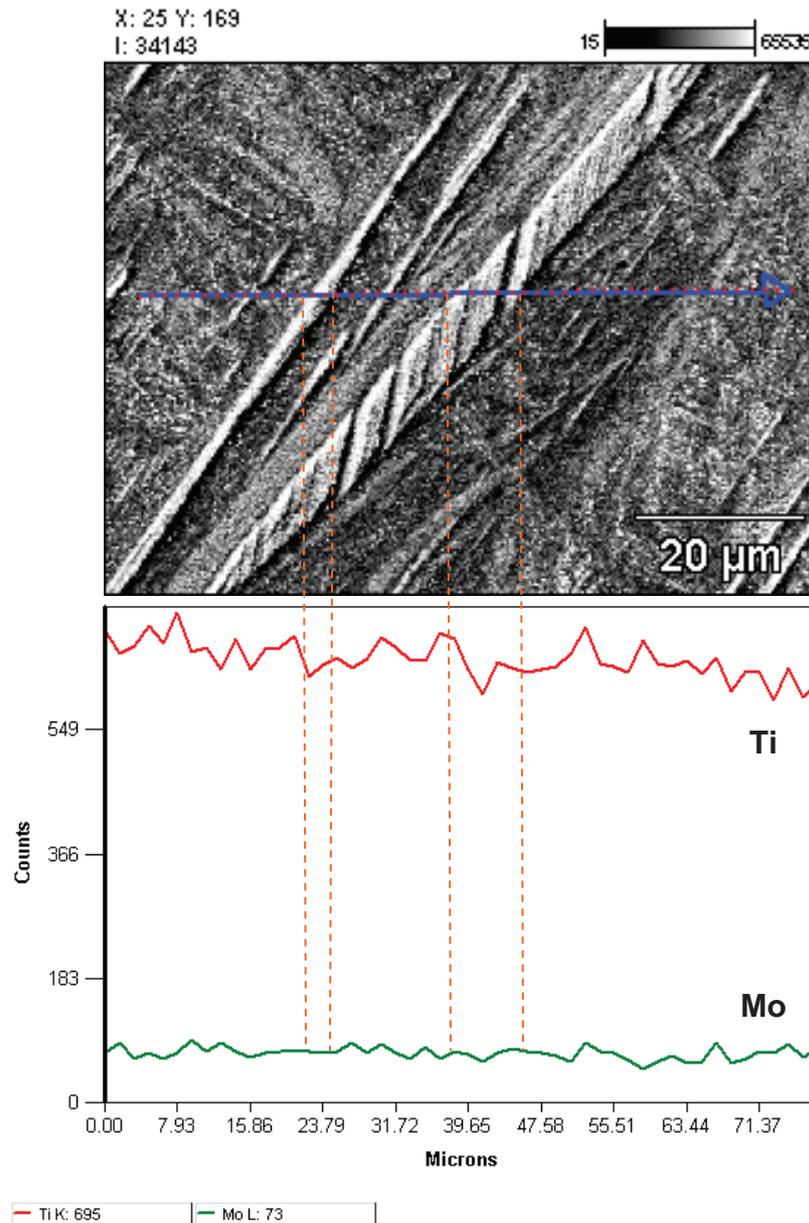


Figura 43. Imagem por ES da liga Ti-6%Mo, ilustrando a linha sobre a qual a microanálise por EDS foi realizada e variação de intensidade de emissão de raios X característicos dos elementos ao longo da linha indicada.

#### 4.5.2 Liga Ti-8%Mo

A Figura 44 ilustra a microestrutura da liga Ti-8%Mo, obtida no MEV por ES, utilizando-se um aumento de 450x. Esta figura também apresenta o mapeamento por raios X característicos do titânio e do molibdênio ( $TiK_{\alpha}$ ,  $TiL_{\alpha}$  e  $MoL_{\alpha}$ ) referentes à região apresentada.

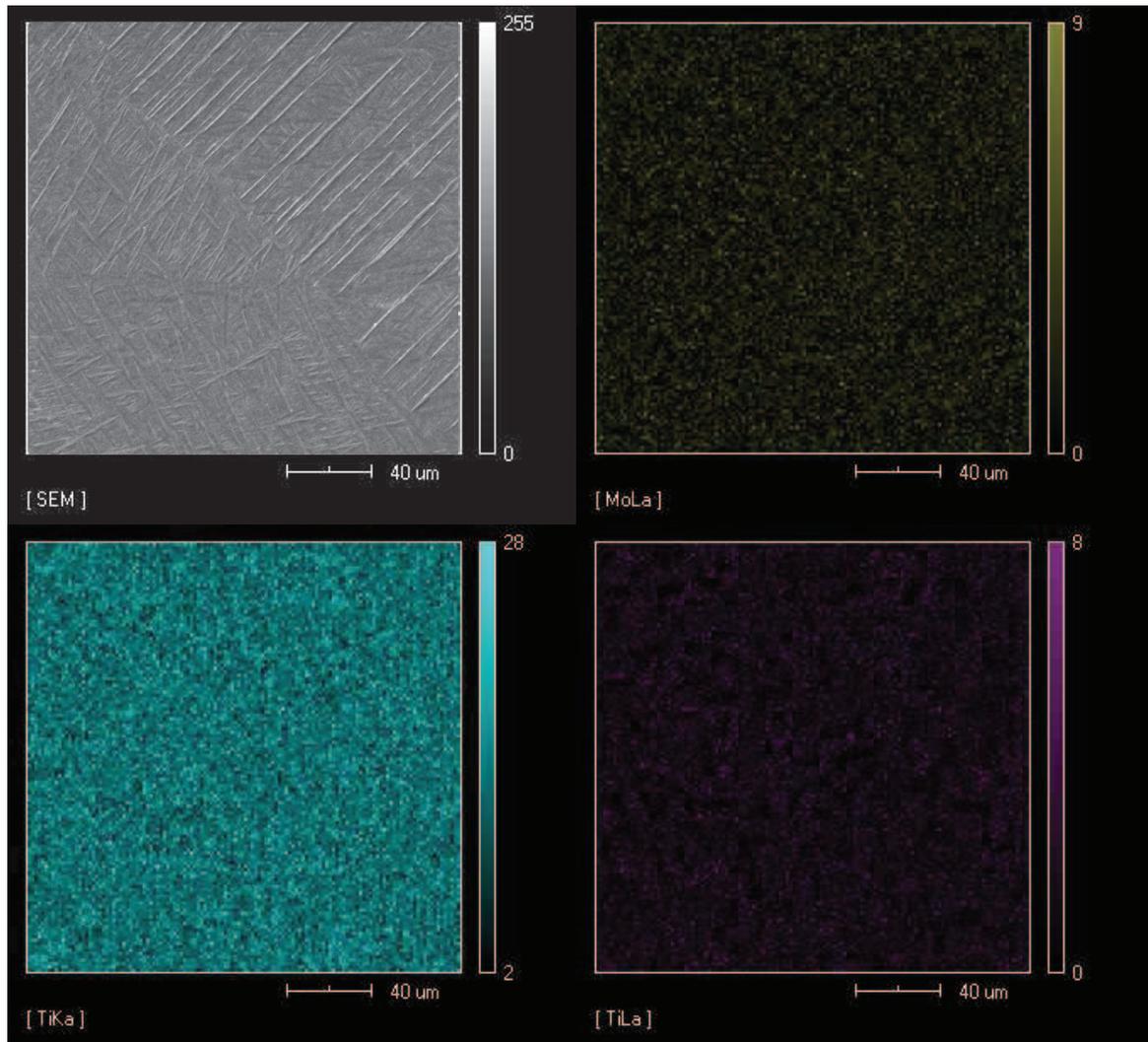


Figura 44. Imagem por ES da liga Ti-8%Mo e mapas de raios X característicos do Mo ( $\text{MoL}_\alpha$ ) e Ti ( $\text{TiK}_\alpha$  e  $\text{TiL}_\alpha$ ).

A Figura 45 apresenta a imagem da microestrutura da liga Ti-8%Mo, obtida por ES no MEV, indicando os pontos sobre os quais a microanálise por EDS foi realizada. Assim, como na liga contendo 6%Mo, foram escolhidos pontos de análise sobre uma lamela de martensita de placa fina e no interior de um grão da fase  $\beta$  transformada, em regiões contendo lamelas martensíticas características para a fase  $\alpha''$ . A composição química de cada ponto, obtida na microanálise semiquantitativa pontual está apresentada na Tabela 6. Na Figura 46 (a-d) são apresentados os espectros característicos de raios X dos elementos constituintes, para cada ponto avaliado. A análise destes dados permitiu observar que a composição nos pontos é bastante próxima a composição nominal da liga.

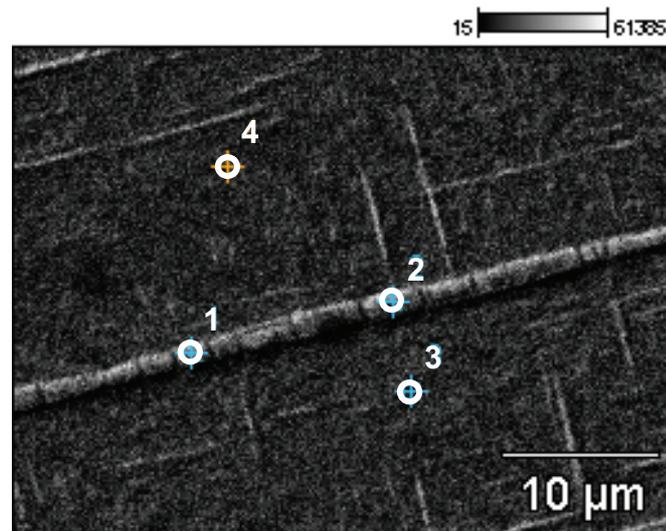


Figura 45. Imagem da microestrutura da liga Ti-8%Mo temperada a 1000°C obtida no MEV por ES, indicando os pontos selecionados para a microanálise por EDS.

Tabela 6. Teores de titânio e molibdênio da liga Ti-8%Mo, obtidos na microanálise pontual por EDS.

Pontos	Ti (% em peso)	Mo (% em peso)
Ponto 1 ( $\alpha'/\alpha''$ )	93,24	6,76
Ponto 2 ( $\alpha'/\alpha''$ )	92,63	7,37
Ponto 3 ( $\alpha''$ )	93,43	6,57
Ponto 4 ( $\alpha''$ )	92,54	7,46

De acordo com dados obtidos, não há diferença notável na composição em regiões com morfologias martensíticas diferentes. Os resultados obtidos na microanálise em linha da liga Ti-8%Mo são apresentados na Figura 47. Tal análise foi feita na mesma região escolhida para a microanálise pontual, porém ao longo de uma linha que atravessa a lamela de martensita de placa fina, a fim de verificar a uniformidade da distribuição dos elementos ao longo deste microconstituente. A variação composicional observada ao longo da linha analisada se revelou uniforme, mascarada pela morfologia da liga.

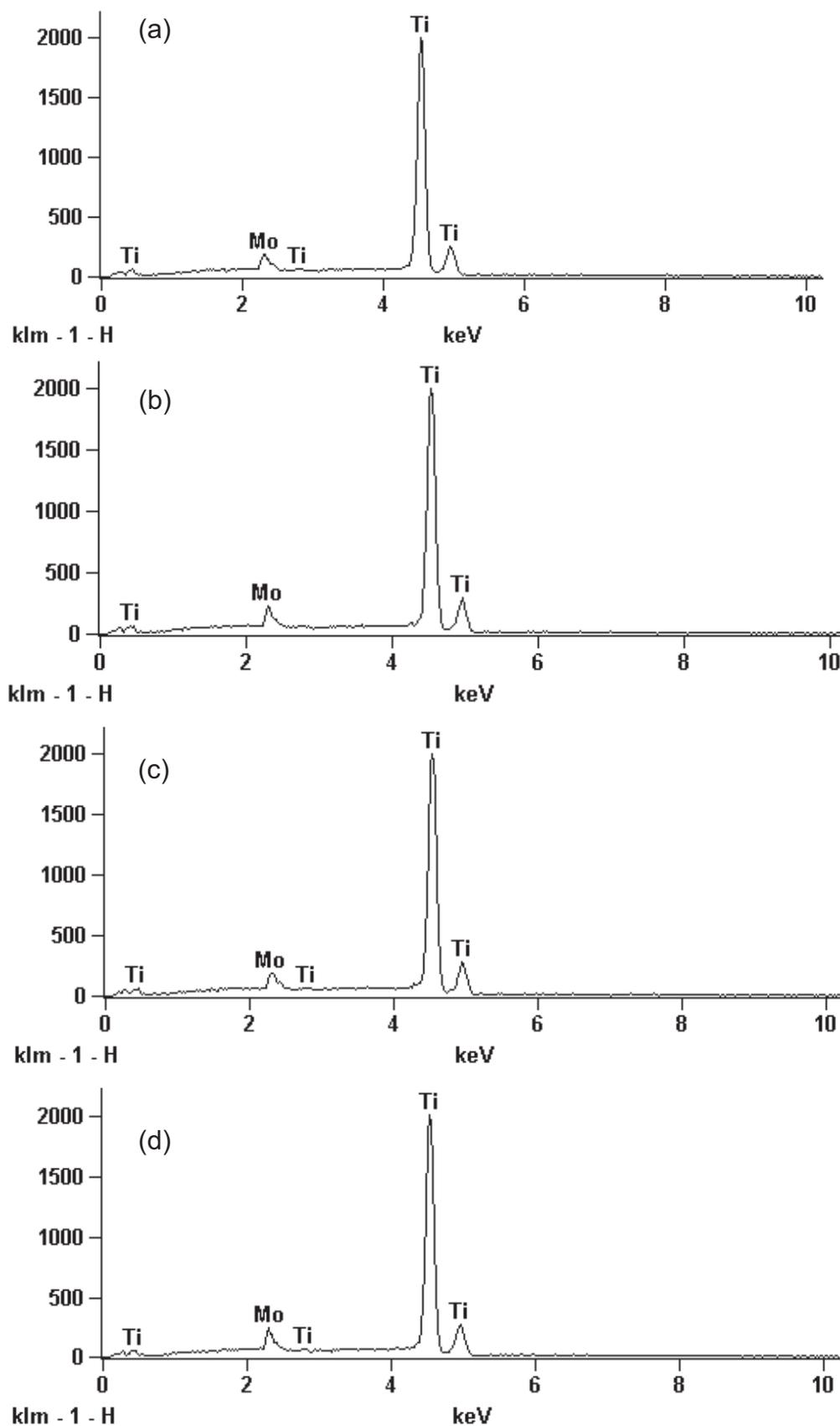


Figura 46. Espectros de emissão característica de raios-X da liga Ti-8% obtidos na análise pontual. (a) ponto 1; (b) ponto 2; (c) ponto 3 e (d) ponto 4.

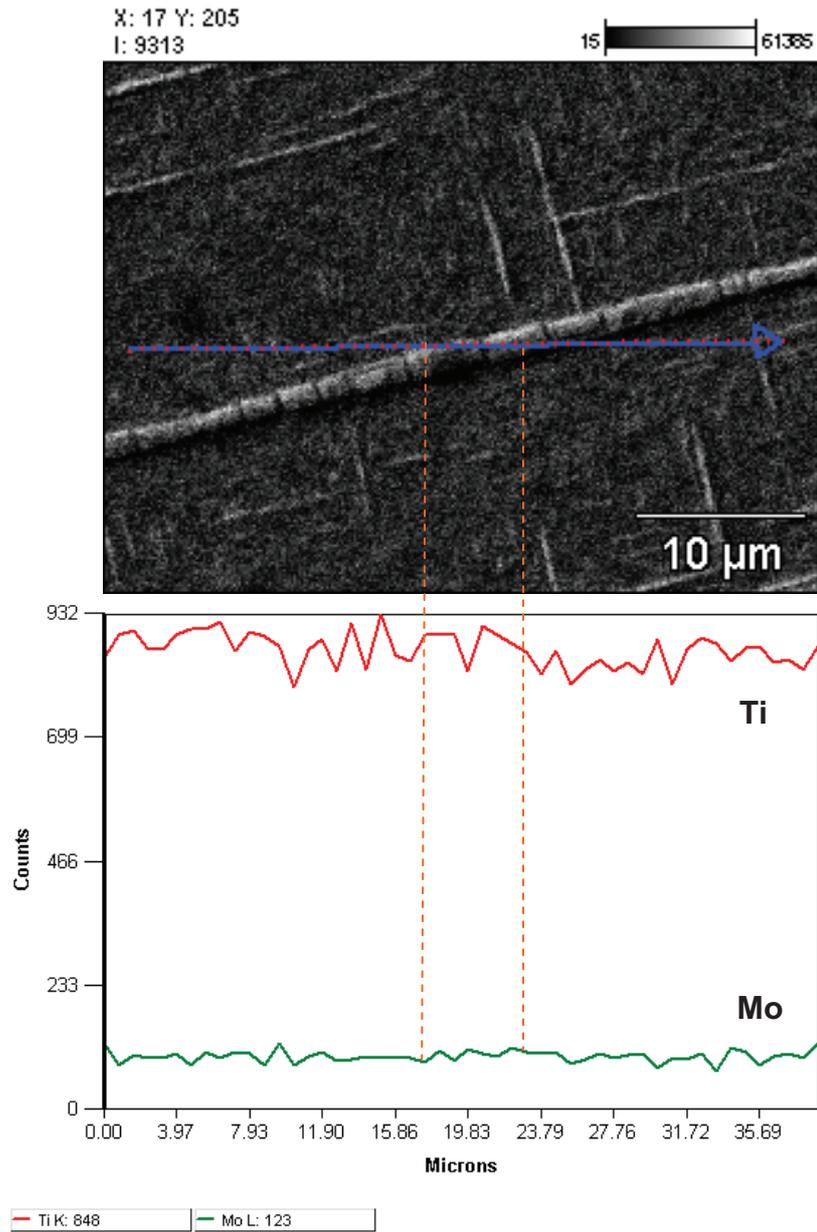


Figura 47. Imagem por ES da liga Ti-8%Mo, ilustrando a linha sobre a qual a microanálise por EDS foi realizada e variação de intensidade de emissão de raios X característicos dos elementos ao longo da linha indicada.

#### 4.5.3 Liga Ti-10%Mo

A Figura 48 ilustra a microestrutura da liga Ti-10%Mo obtida no MEV por ES, utilizando-se um aumento de 300x. Esta figura também apresenta o mapeamento por raios X característicos do titânio e do molibdênio ( $TiK_{\alpha}$ ,  $TiL_{\alpha}$  e  $MoL_{\alpha}$ ) referentes à região analisada.

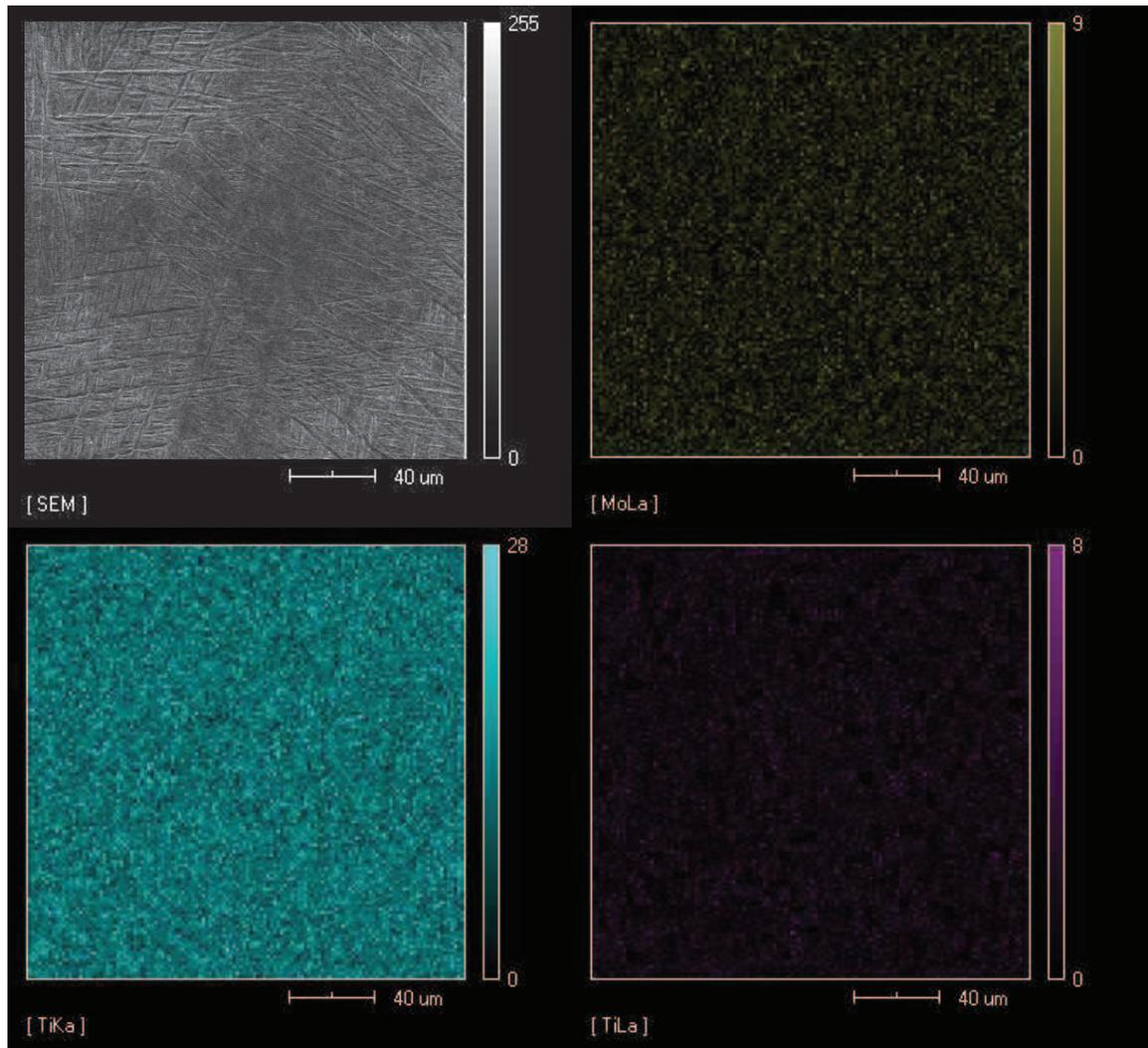


Figura 48. Imagem por ES da liga Ti-10%Mo e mapas de raios X característicos do Mo ( $\text{MoL}_\alpha$ ) e Ti ( $\text{TiK}_\alpha$  e  $\text{TiL}_\alpha$ ).

A Figura 49 apresenta a imagem da microestrutura da liga Ti-10%Mo, obtida por ES no MEV, indicando os pontos sobre os quais a microanálise por EDS foi realizada. Assim como nas ligas contendo 6% e 8%Mo, foram escolhidos pontos sobre uma lamela da martensita de placa fina, além de pontos localizados em regiões compostas pelas agulhas martensíticas da fase  $\alpha''$ . Os resultados semiquantitativos, obtidos na análise pontual, estão apresentados na Tabela 7. Na Figura 50 (a-d) são apresentados os espectros característicos de raios X dos elementos constituintes, comprovando a presença do titânio, como elemento principal, e do molibdênio.

Como nas ligas já analisadas, não foi identificada nenhuma diferença notável na composição em regiões com morfologias martensíticas diferentes. Além disso, a

composição determinada na análise pontual revelou-se próxima à composição nominal da liga.

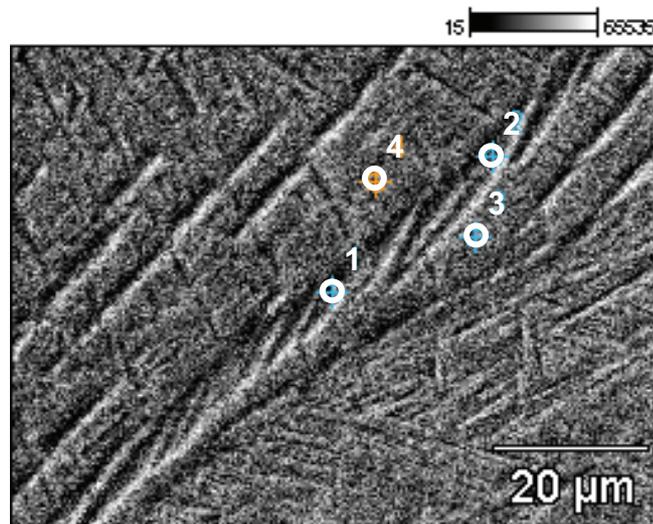


Figura 49. Imagem da microestrutura da liga Ti-10%Mo temperada a 1000°C obtida no MEV por ES, indicando os pontos selecionados para a microanálise por EDS.

Tabela 7. Teores de titânio e molibdênio da liga Ti-10%Mo, obtidos na microanálise pontual por EDS.

Pontos	Ti (% em peso)	Mo (% em peso)
Ponto 1 ( $\alpha'/\alpha''$ )	90,86	9,14
Ponto 2 ( $\alpha'/\alpha''$ )	90,60	9,40
Ponto 3 ( $\alpha''$ )	90,63	9,37
Ponto 4 ( $\alpha''$ )	90,37	9,63

Os resultados obtidos na microanálise em linha da liga Ti-10%Mo são apresentados na Figura 51. Tal análise foi feita na mesma região escolhida para a microanálise pontual, porém ao longo de uma linha que atravessa uma lamela da martensita de placa fina, além de regiões com morfologia martensítica característica para a fase  $\alpha''$ . Foram observadas, em algumas regiões, pequenas alterações na distribuição dos elementos constituintes. Contudo, o relevo martensítico dificulta a análise, pois mascara os resultados. Apesar disso, pode-se dizer que a composição da liga é aproximadamente homogênea, o que é típico para as ligas que sofrem TM (Matlakhova *et al*, 2005; Matlakhova *et al*, 2006; Matlakhova *et al*, 2008; Otsuka e Wayman, 1998; Reed Hill, 1964).

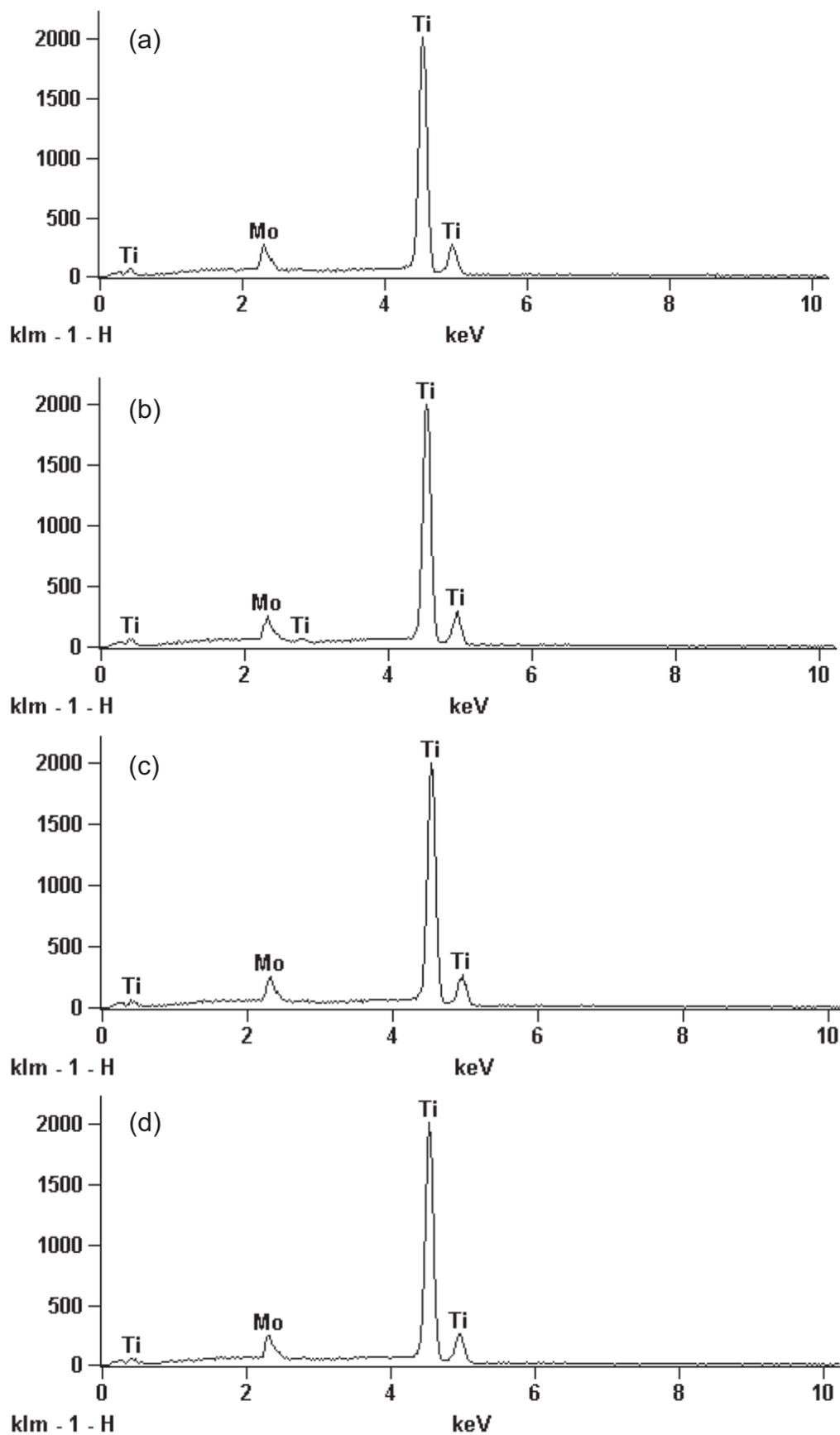


Figura 50. Espectros de emissão característica de raios-X da liga Ti-10% obtidos na análise pontual. (a) ponto 1; (b) ponto 2; (c) ponto 3 e (d) ponto 4.

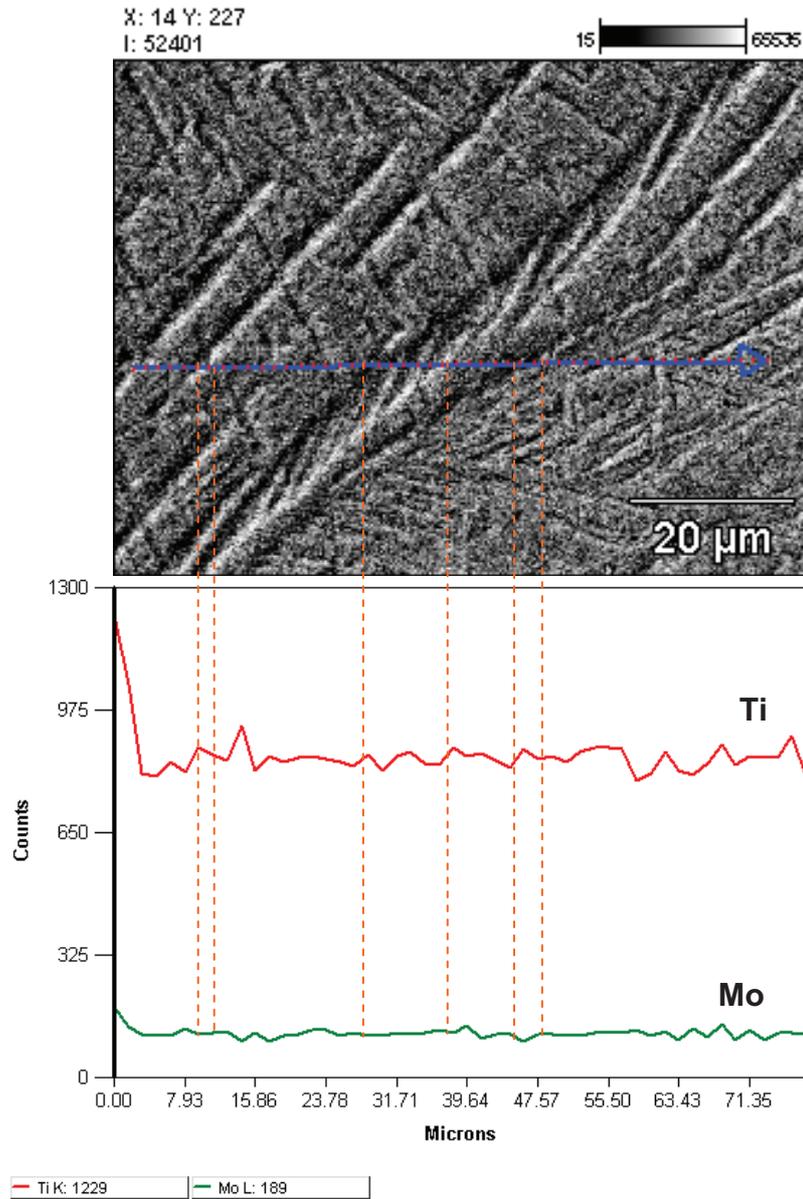


Figura 51. Imagem por ES da liga Ti-10%Mo, ilustrando a linha sobre a qual a microanálise por EDS foi realizada e variação de intensidade de emissão de raios X característicos dos elementos ao longo da linha indicada.

#### 4.5.4 Liga Ti-15%Mo

A Figura 52 ilustra a microestrutura da liga Ti-15%Mo obtida no MEV por ES, utilizando-se um aumento de 500x. Esta figura também apresenta o mapeamento por raios X característicos do titânio e do molibdênio ( $\text{TiK}_\alpha$ ,  $\text{TiL}_\alpha$  e  $\text{MoL}_\alpha$ ) para a região analisada. Como a microestrutura desta liga revelou-se composta unicamente

pela fase  $\beta$ , as análises em linha e em ponto não foram empregadas em sua microanálise química.

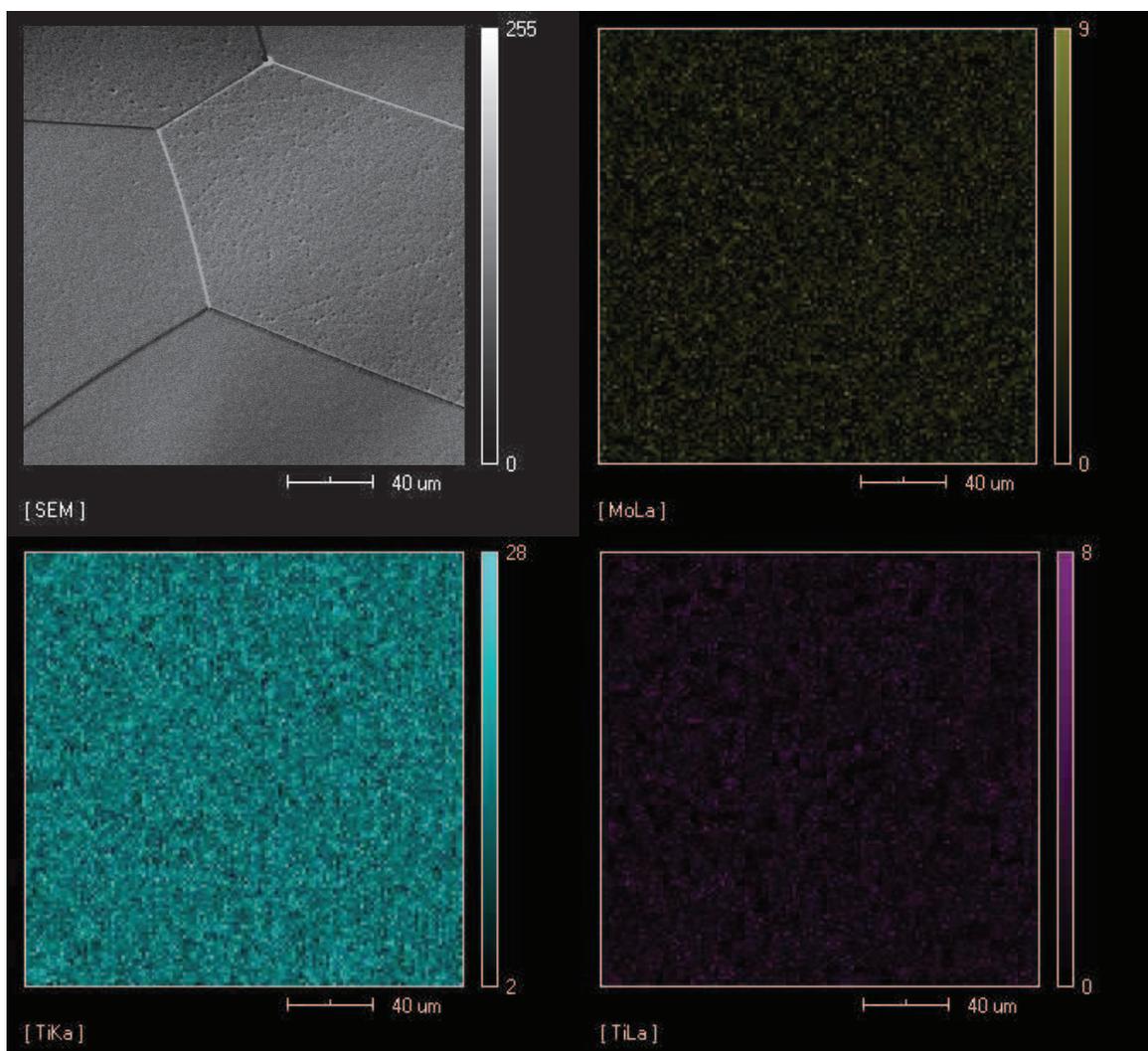


Figura 52. Imagem por ES da liga Ti-15%Mo e mapas de raios X característicos do Mo ( $\text{MoL}_\alpha$ ) e Ti ( $\text{TiK}_\alpha$  e  $\text{TiL}_\alpha$ ).

#### 4.6 Discussão da seção 4.5

Os resultados obtidos na microanálise química por EDS das ligas no estado temperado revelaram que a distribuição dos elementos constituintes é bastante uniforme em todas as amostras investigadas. As análises em área, ponto e linha não identificaram nenhuma variação significativa na contagem dos elementos, o que

confirma que todas as transformações sofridas pelas ligas ocorreram através do mecanismo martensítico, que é adifusional.

#### 4.7 Ensaio cíclicos de compressão

É conhecido que algumas ligas temperadas de Ti contendo elementos  $\beta$ -estabilizadores (Nb, Mo, Ta), dependendo de suas composições e das condições de tratamento, podem sofrer transformações martensíticas reversíveis (TMR), quando as transformações de fase ocorrem pelo mecanismo martensítico tanto no resfriamento como no aquecimento. Essas ligas, sendo deformadas, podem acumular a deformação sob tensão via TMI (transformação martensítica induzida) e viabilizar a realização de efeitos não elásticos (ENE), como o efeito de memória de forma (EMF) e superelasticidade (SE). Para maioria das ligas com TMR/ENE, a deformação acumulada depende da natureza cristalográfica das fases participantes e da quantidade das etapas de TMR, variando de um sistema para outro. Para ligas de TiNi, por exemplo, a deformação de retorno (EMF) fica próxima a 7-8%. (Otsuka e Ren, 2005; Wasilewski, 1971; Wasilewski, 1975). Em muitos sistemas, os elementos de força, produzidos das ligas com TMR, atuam durante múltiplas vezes, em regime cíclico.

O comportamento mecânico das ligas temperadas do sistema Ti-(6-15%)Mo, as quais possuem diferentes microestruturas (Item 4.1), foi avaliado através de ensaios cíclicos de compressão, efetuados à temperatura ambiente. Em cada ciclo de deformação (CD), a tensão de compressão foi aplicada às amostras até atingir uma deformação fixa de 10% do valor de seu comprimento inicial ( $L_0$ ) e, então, a tensão foi removida.

A fim de comparar a influência da composição fásica sobre o comportamento mecânico das ligas, foram apresentadas na Figura 53 as curvas tensão-deformação ( $\sigma$ - $\epsilon$ ) referentes ao primeiro ciclo de deformação (CD1), para três composições com estruturas notavelmente diferentes (no estado temperado): 6, 10 e 15%Mo. A liga Ti-6%Mo, com estrutura  $\alpha''+(\omega+\alpha')$ , apresentou um módulo de elasticidade de 128,40 GPa e uma tensão de escoamento de 737 MPa, acumulando uma deformação de 3,05% após CD1. Por sua vez, a liga Ti-10%Mo, cuja estrutura é composta pelas fases  $\alpha''+(\beta)+((\omega+\alpha'))$ , apresentou-se bastante elástica quando comparada às

demais, com valor de  $E$  correspondente a 76,85 GPa, além de ter acumulado uma pequena deformação ao final de CD1, no valor de 2,83%. Por sua vez, a liga contendo 15%Mo, cuja estrutura é predominantemente composta pela fase  $\beta$ , revelou um módulo de elasticidade de 131,20 GPa, além de maior tensão de escoamento (678 MPa) e maior deformação acumulada (4,8%), quando comparada às ligas com menores teores de molibdênio.

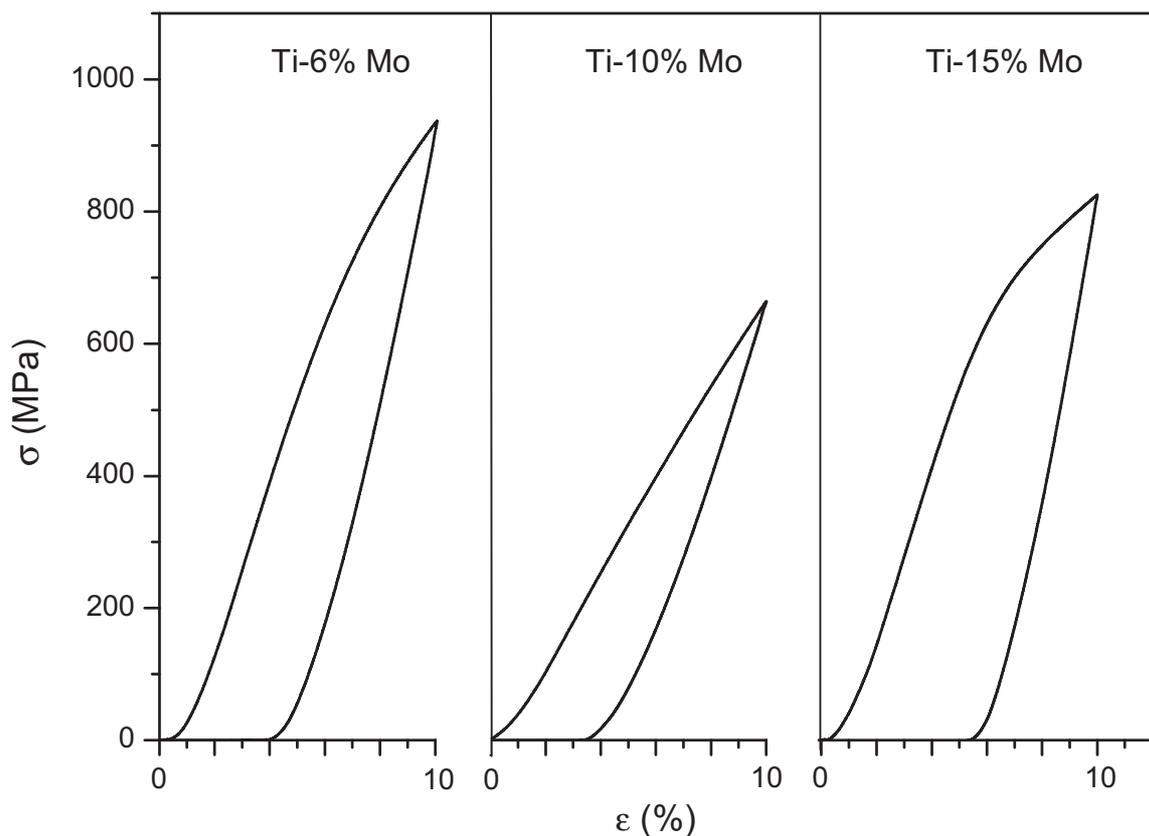


Figura 53. Curvas  $\sigma$ - $\epsilon$  obtidas no primeiro ciclo de deformação (CD1), para as ligas Ti-6%Mo, Ti-10%Mo e Ti-15%Mo.

As curvas tensão-deformação ( $\sigma$ - $\epsilon$ ) das ligas analisadas, obtidas em cada ciclo de deformação (CD) estão ilustradas nas Figuras 54 à 57. Através da resposta cíclica das curvas  $\sigma$ - $\epsilon$  é possível observar que todas as ligas apresentaram um comportamento bastante elástico, o que permitiu a recuperação de deformações superiores aos seus limites convencionais de elasticidade ao final de cada ciclo de deformação (Callister, 2008; Novikov, 1994).

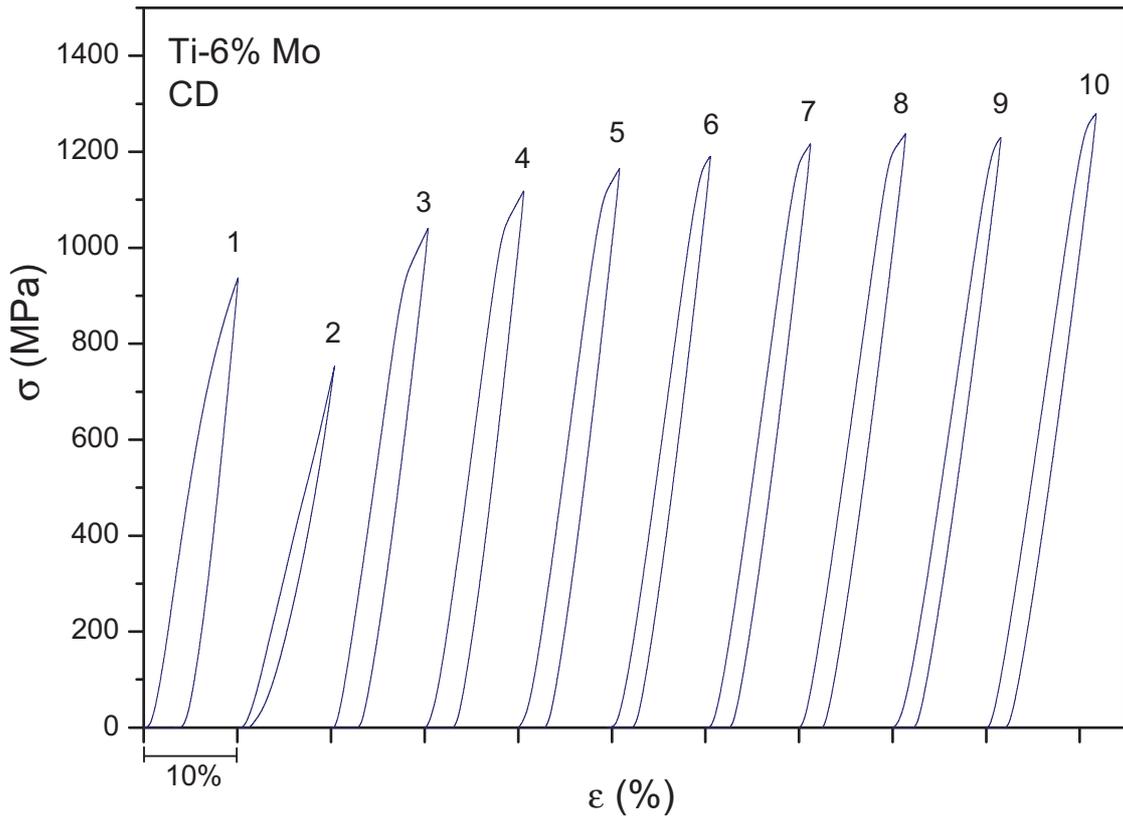


Figura 54. Efeito da deformação cíclica sobre o comportamento tensão-deformação da liga Ti-6%Mo.

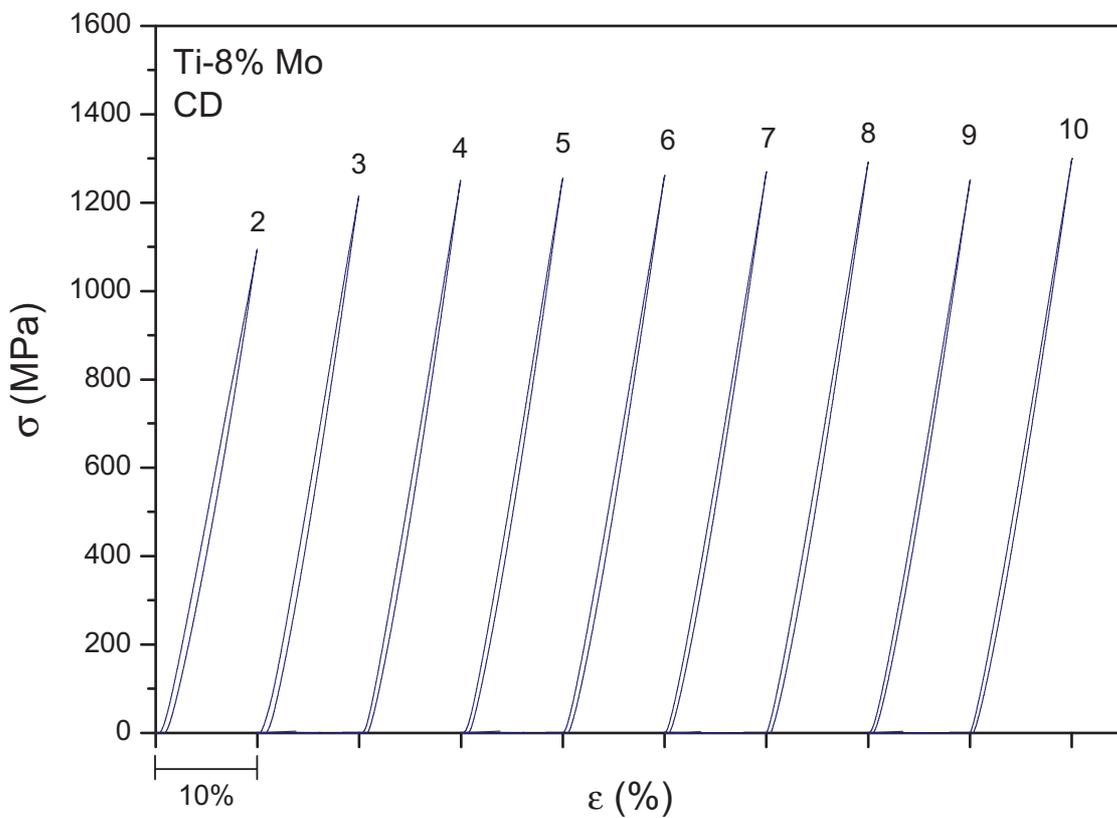


Figura 55. Efeito da deformação cíclica sobre o comportamento tensão-deformação da liga Ti-8%Mo.

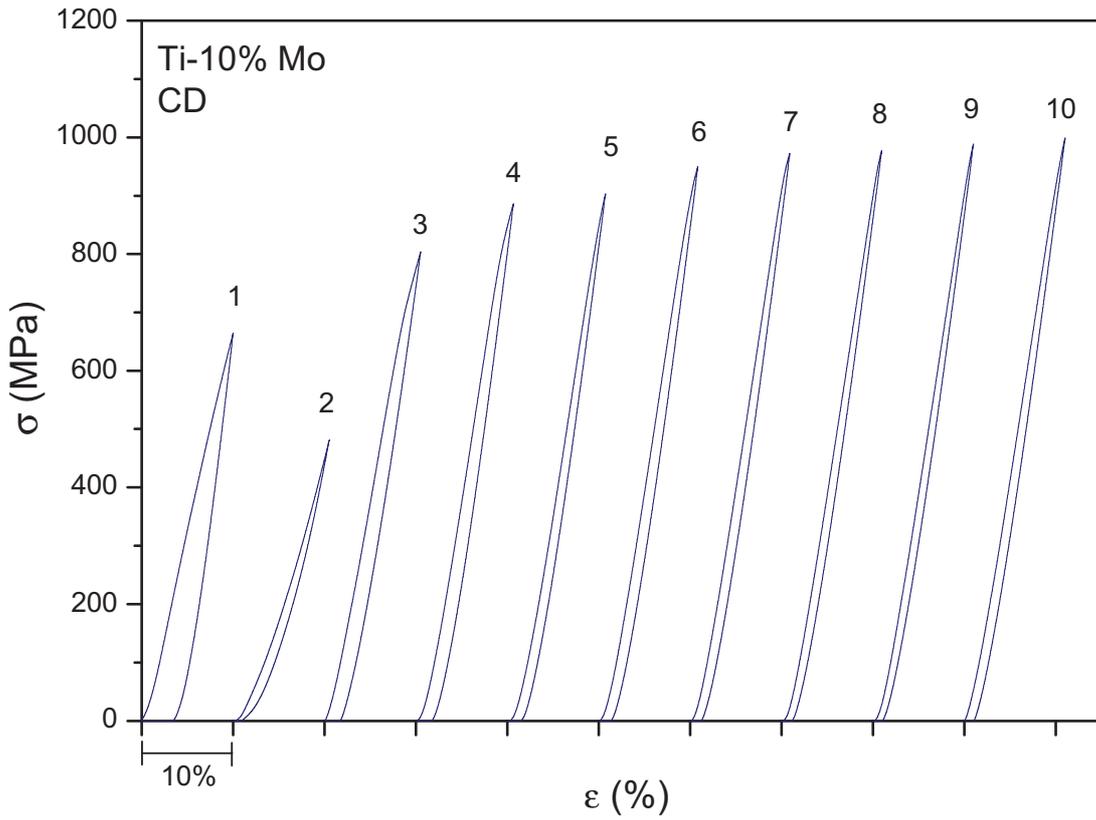


Figura 56. Efeito da deformação cíclica sobre o comportamento tensão-deformação da liga Ti-10%Mo.

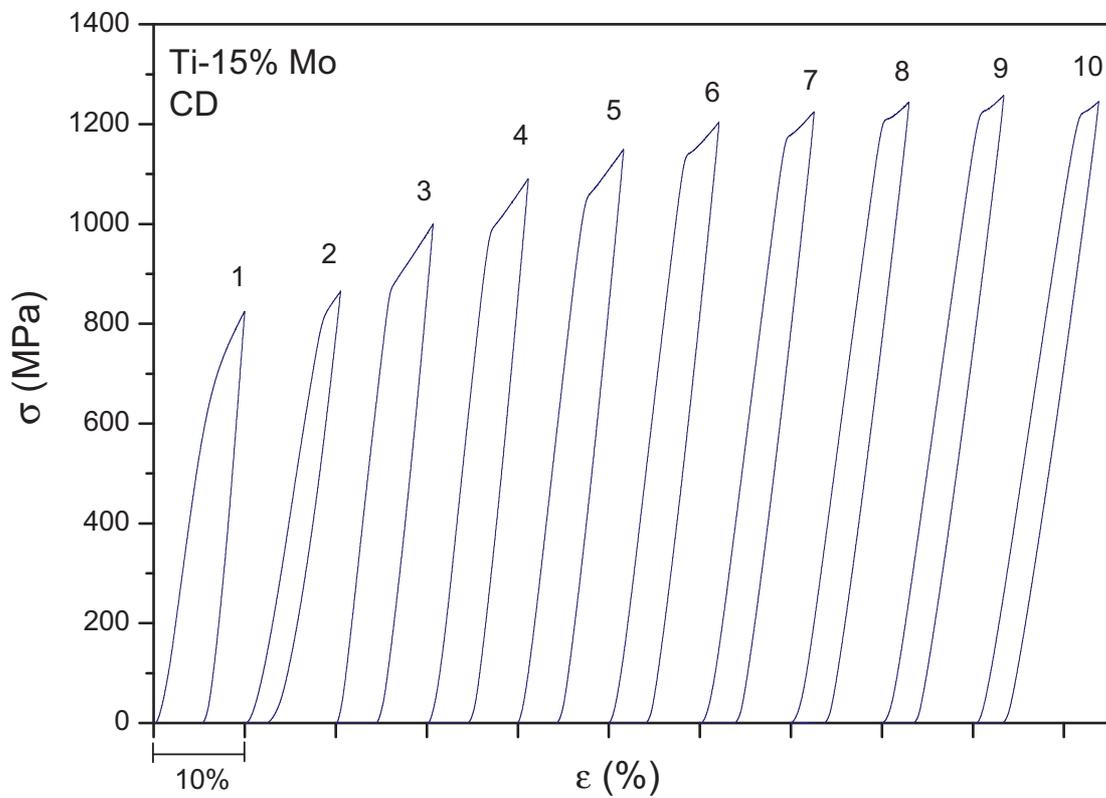


Figura 57. Efeito da deformação cíclica sobre o comportamento tensão-deformação da liga Ti-15%Mo.

## 4.8 Influência da deformação cíclica sobre a microestrutura das ligas

### 4.8.1 Liga Ti-6%Mo

As Figuras 58-62 ilustram os difratogramas da liga Ti-6%Mo, cuja estrutura inicial é composta pelas fases  $\alpha''+(\alpha'+\omega)$  (Figura 30), após os ciclos de deformação, representados por CD1 a CD10. A análise dos resultados permitiu verificar que, sob as condições analisadas, a composição física da liga é consideravelmente modificada em função dos ciclos de deformação, principalmente após o primeiro ciclo.

Considerando o estado inicial temperado (ET), notou-se que, após CD1 (Figura 58), os picos da fase  $\alpha''$ ,  $(021)_{\alpha''}$ ,  $(131)_{\alpha''}$  e  $(220)_{\alpha''}$ , identificados no ET, não foram observados, enquanto novos picos característicos da fase  $\alpha''$  foram identificados nas posições angulares referentes aos picos  $(202)_{\alpha''}$  e  $(222)_{\alpha''}$ . Notou-se também que os picos característicos  $(100)_{\alpha'}$  e  $(130)_{\alpha'}$  foram parcialmente reduzidos após a deformação. Observou-se ainda diminuição da intensidade relativa do pico característico  $(201)_{\alpha'}$  da fase  $\alpha'$  e o aparecimento do pico adjacente  $(132)_{\alpha''}$ , da fase  $\alpha''$ , na mesma faixa de ângulos. Tais resultados sugerem que a fase  $\alpha'$  também se transforma ( $\alpha' \rightarrow \alpha''$ ) mediante a imposição de uma tensão aplicada.

A análise por DRX após o segundo ciclo de deformação (Figura 59) permitiu verificar que o pico característico  $(023)_{\alpha''}$  da fase  $\alpha''$  sofreu uma reorientação parcial para o pico  $(113)_{\alpha''}$ . Observou-se também o surgimento do pico  $(200)_{\alpha''}$  da fase  $\alpha''$ , na mesma faixa de ângulos do pico  $(110)_{\alpha'}$  da fase  $\alpha'$ . Além disto, notou-se que o pico  $(222)_{\alpha''}$  da fase  $\alpha''$ , resultante do ciclo CD1, desapareceu em CD2. Observou-se também o surgimento dos picos das fases  $\beta$  e  $\omega$   $(110)_{\beta}$  e  $(021)_{\omega}$ , que permaneceram na estrutura da liga durante os ciclos de deformação subsequentes. Após CD3 (Figura 60), os picos  $(023)_{\alpha''}$  da fase  $\alpha''$  e  $(110)_{\alpha'}$  da fase  $\alpha'$  desaparecem e o pico  $(021)_{\alpha''}$ , presente no estado inicial, foi novamente identificado.

Com o aumento do número de ciclos, as alterações causadas pela deformação cíclica se tornam menos expressivas. Verificou-se que, após CD5 (Figura 61), o pico  $(100)_{\alpha'}$  da fase  $\alpha'$  é substituído parcialmente por  $(110)_{\alpha''}$  da fase  $\alpha''$  e que o pico  $(132)_{\alpha''}$ , resultante do ciclo CD1, é substituído parcialmente por  $(221)_{\alpha''}$ . Notou-se também que o pico  $(130)_{\alpha''}$  desapareceu após CD5, além de ter sido observada a participação do pico  $(220)_{\alpha''}$ , que até então não havia sido identificado.

Além disso, foi observado o surgimento do pico  $(002)_{\alpha''}$ , que permaneceu na estrutura da liga durante os ciclos de deformação subsequentes. A análise de DRX da liga Ti-6%Mo, realizada após o último ciclo de deformação (CD10) (Figura 62) revelou principalmente a reorientação da fase  $\alpha''$ , com diminuição das intensidades dos picos  $(020)_{\alpha''}$ ,  $(021)_{\alpha''}$  e  $(220)_{\alpha''}$ . Ainda, foi visto que o pico  $(100)_{\alpha'}$  da fase  $\alpha'$ , observado na estrutura inicial e até CD5, não foi identificado após CD10, sendo substituído na mesma faixa angular pelo pico  $(110)_{\alpha''}$  da fase  $\alpha''$ .

Os resultados apresentados indicam que as alterações na composição fásica da liga Ti-6%Mo em função da deformação cíclica envolvem principalmente as fases martensíticas  $\alpha'$  e  $\alpha''$ , ocorrendo as transformações  $\alpha'' \leftrightarrow \beta$ ,  $\alpha' \rightarrow \alpha''$ , reorientação da fase  $\alpha''$  e a produção/reorientação de fase  $\omega$ . Estas mudanças foram mais evidentes entre as posições angulares  $34^\circ$  e  $42^\circ$  e, desta forma, a referida região foi ampliada e é apresentada na Figura 63. Para fins comparativos, o perfil de DRX da mesma liga no estado inicial também foi representado. A análise desta figura permite observar também que o pico  $(111)_{\alpha''}$  se desloca para posições angulares cada vez menores conforme o número de ciclos aumenta, como resultado da distorção da fase  $\alpha''$ , causada pelo acúmulo de deformação residual na estrutura da liga.

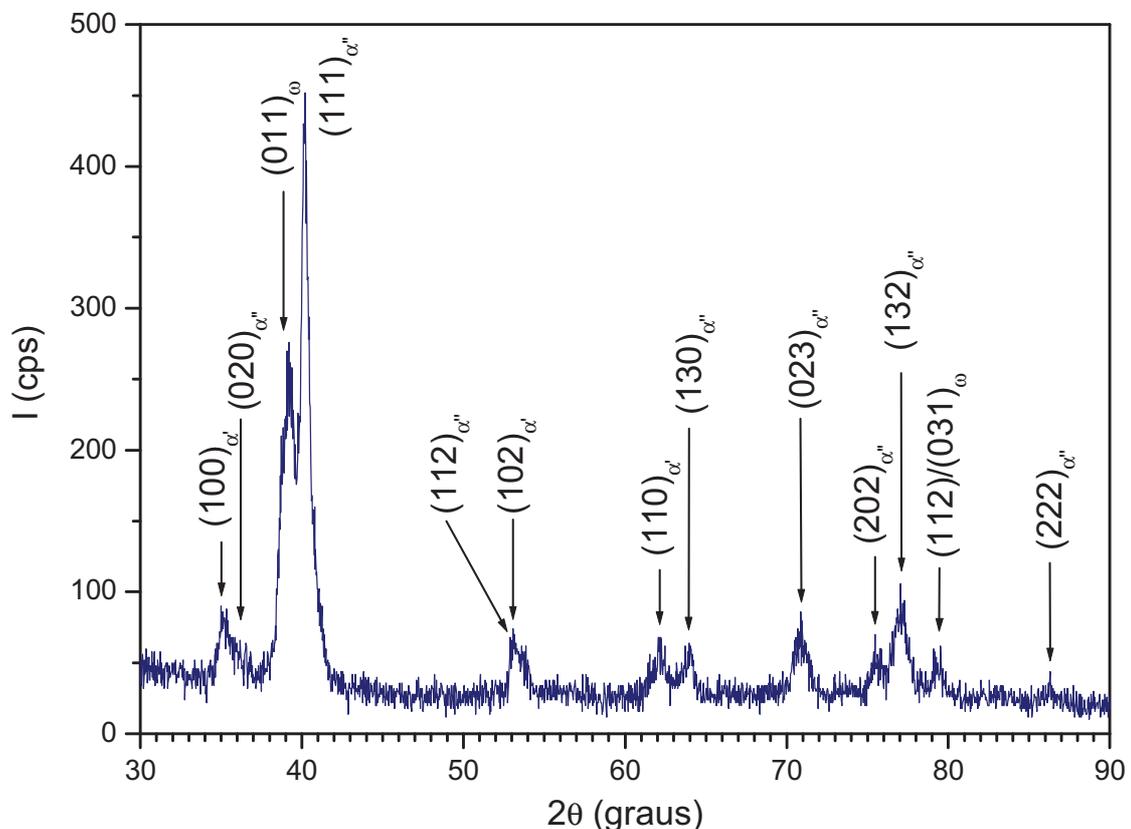


Figura 58. Difratograma da liga Ti-6%Mo após CD1.

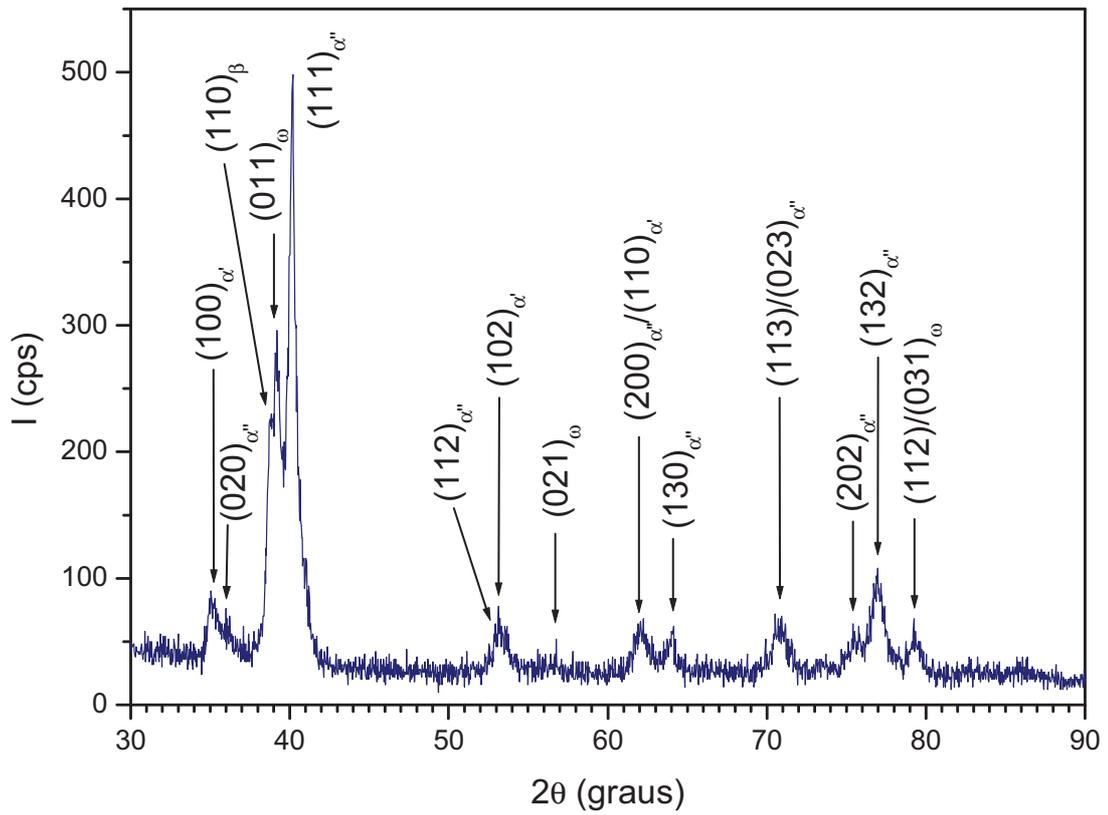


Figura 59. Difratoograma da liga Ti-6%Mo após CD2.

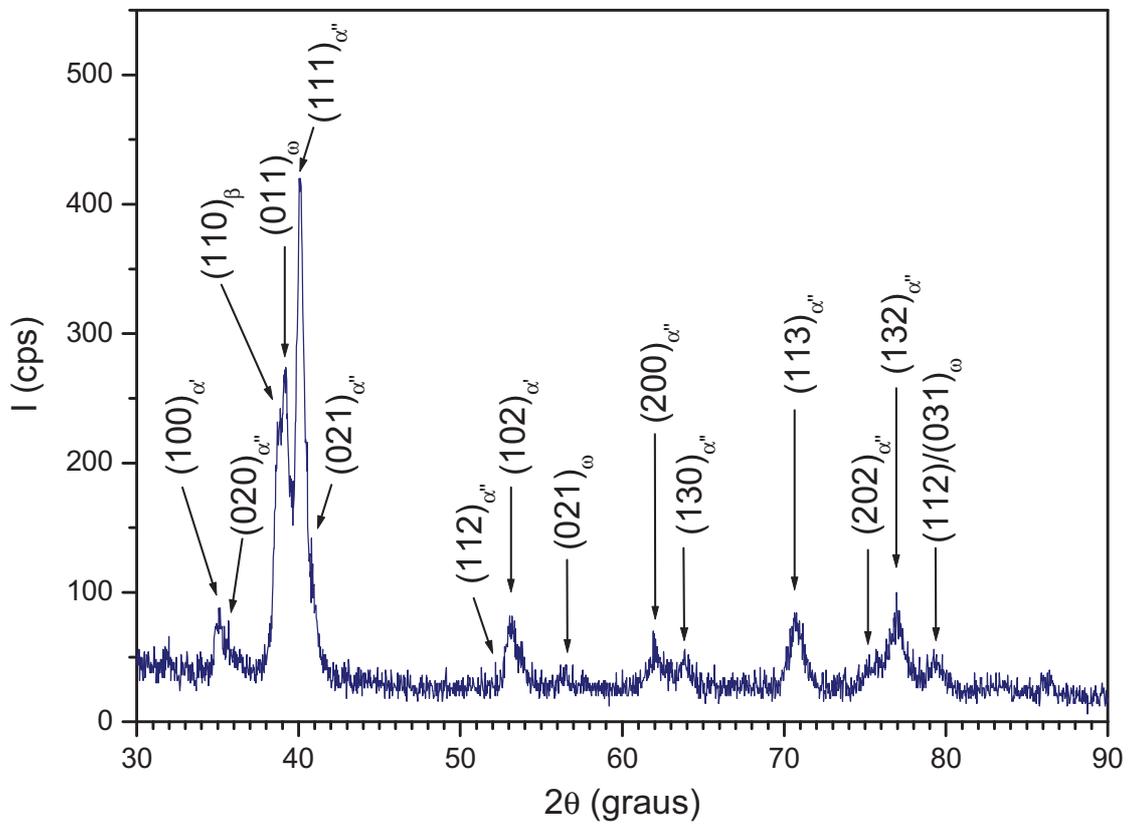


Figura 60. Difratoograma da liga Ti-6%Mo após CD3.

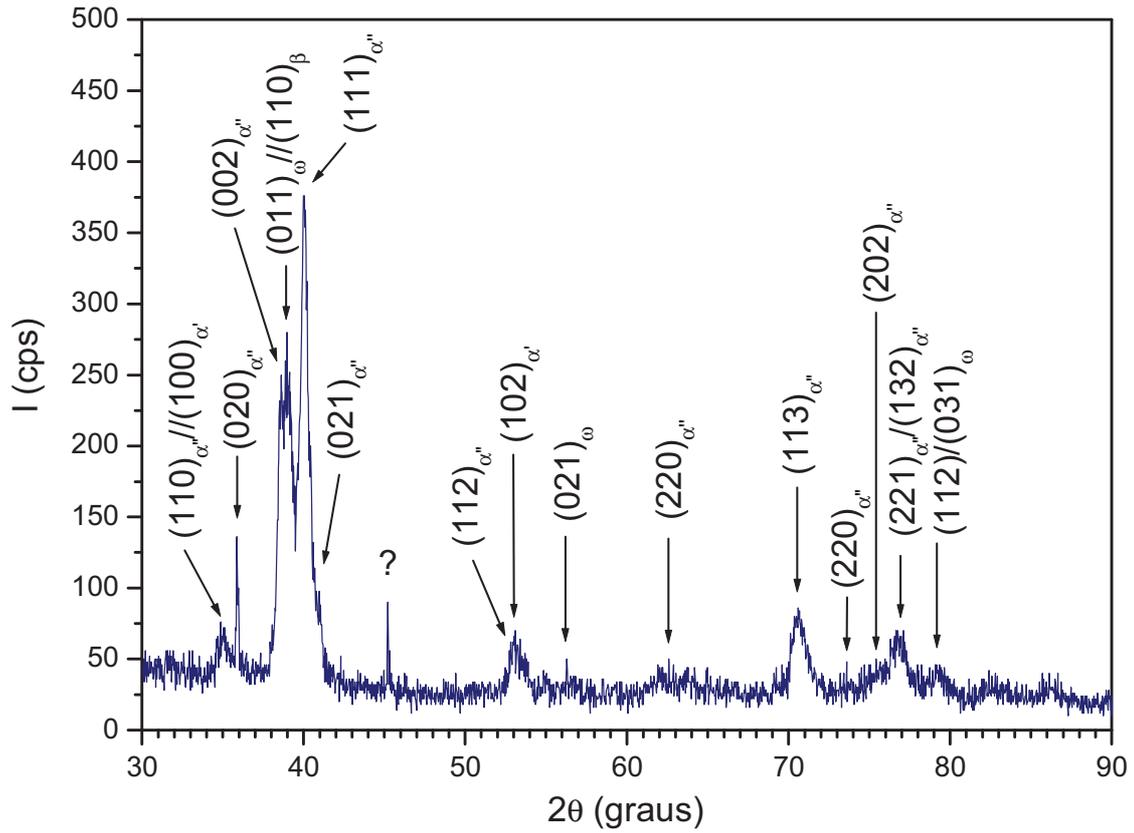


Figura 61. Difratoograma da liga Ti-6%Mo após CD5.

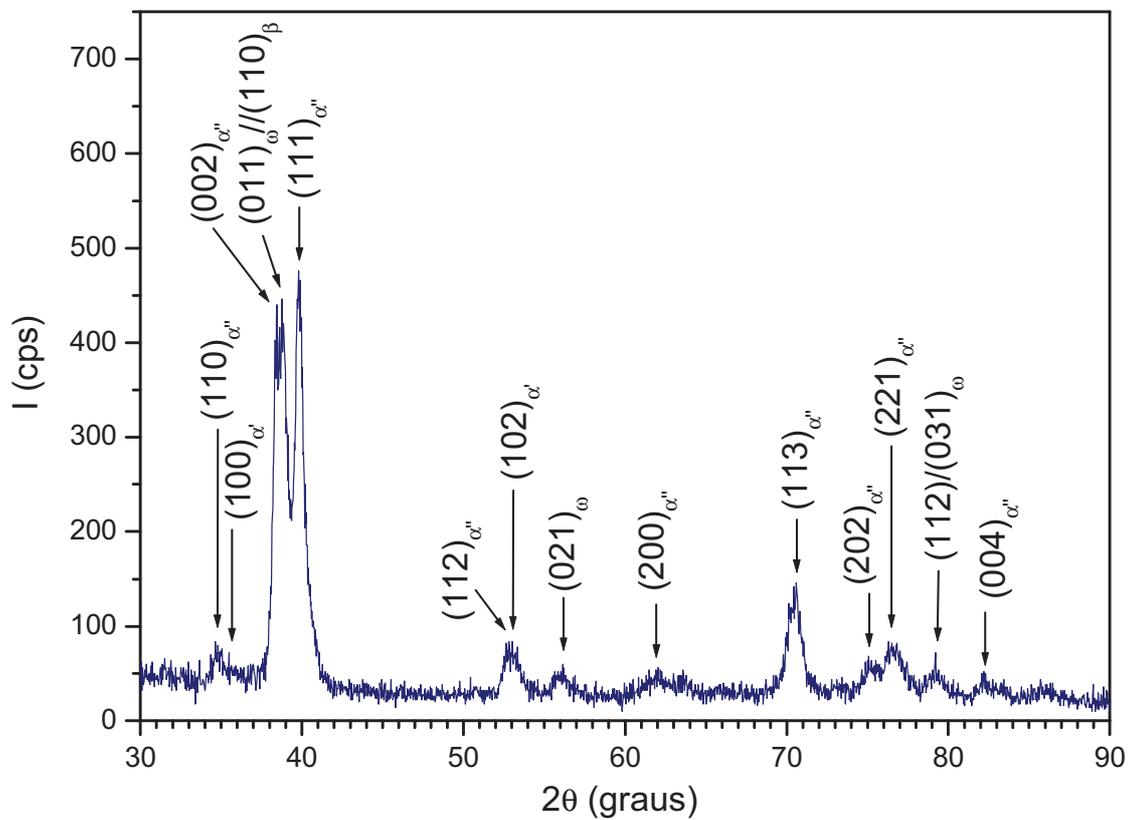


Figura 62. Difratoograma da liga Ti-6%Mo após CD10.

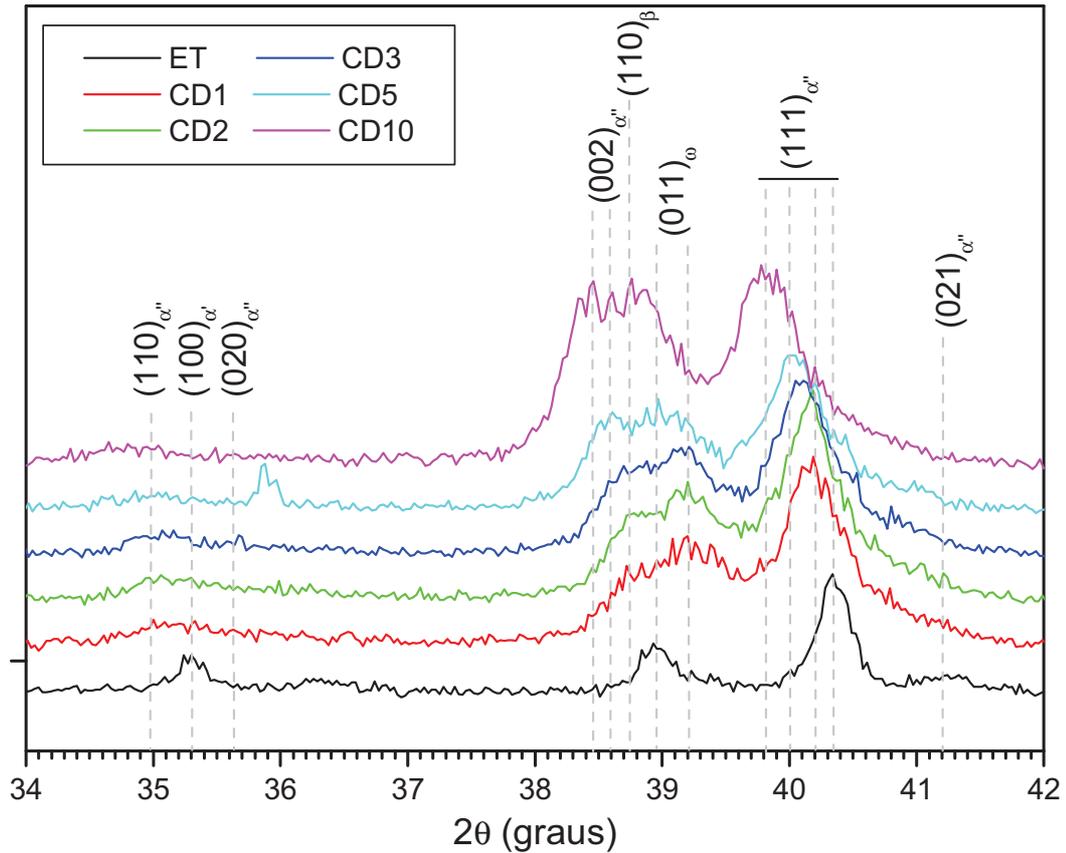
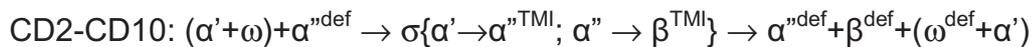
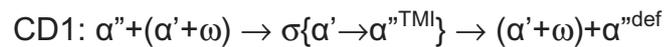


Figura 63. Imagem ampliada dos difratogramas da liga Ti-6%Mo no estado inicial temperado (ET) e após a deformação cíclica (CD).

Analisando a estrutura da liga Ti-6%Mo, no estado inicial temperado (ET) e após a deformação cíclica, as reações de transformação, sob a carga  $\sigma\{\}$  e após a descarga, em CD1 e entre CD2 e CD10, podem ser representadas como:



A Figura 64 ilustra a microestrutura da liga Ti-6%Mo após o décimo ciclo de deformação (CD10). É possível identificar os grãos da fase  $\beta$  transformada, com morfologia interna martensítica, além de uma maior quantidade de lamelas martensíticas em comparação ao estado inicial (Figura 34). Estas novas lamelas foram atribuídas ao produto da TMI sob tensão, principalmente à fase  $\alpha''$ . Estes resultados são coerentes com as análises de DRX realizadas após os vários ciclos de deformação, discutidas anteriormente.

Também é possível observar que, após a deformação, a subestrutura da martensita  $\alpha'$  revelou-se composta por pequenas lamelas martensíticas menores e

entrelaçadas entre si, como indicado pela seta na Figura 64-a. Esta subestrutura foi atribuída à fase martensítica  $\alpha''$ , resultante da transformação da fase  $\alpha'$  ocorrida durante a deformação cíclica, a qual foi comprovada na análise de DRX.

Notou-se também que nem todas as lamelas martensíticas da fase  $\alpha'$  sofreram a transformação para  $\alpha''$  durante o carregamento, como evidenciado na Figura 64-b, enquanto outras sofreram uma transformação parcial, o que pode ser visto com maior clareza nas Figuras 64 (c) e (d). Tais resultados são coerentes com a análise de DRX previamente discutida, que indicaram a transformação das fases  $\alpha'$  e  $\beta$  metaestável, cujo produto é a fase martensítica  $\alpha''$ , além da reorientação desta última como uma maneira de acomodar a tensão imposta.

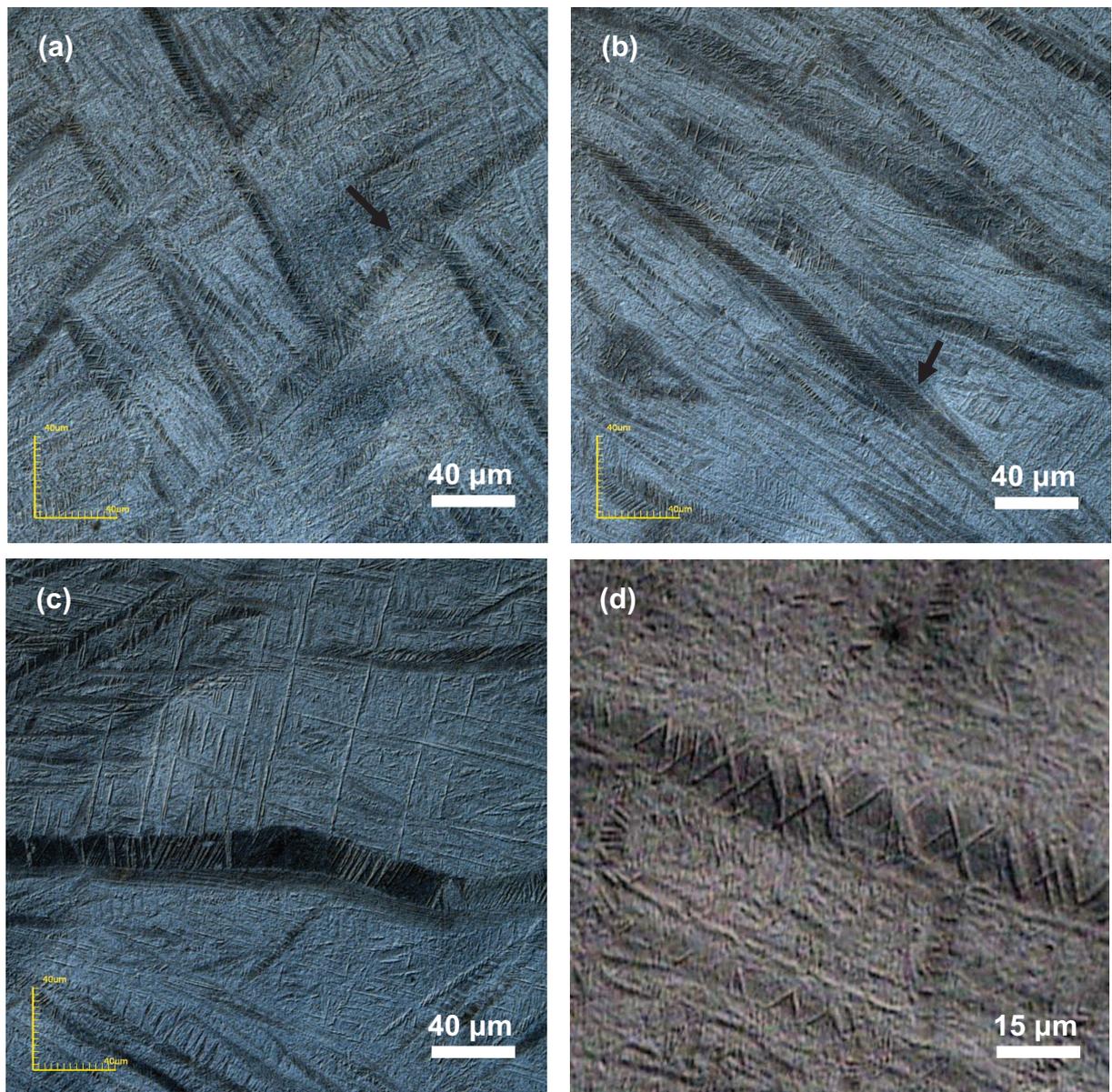


Figura 64. Microestrutura da liga Ti-6%Mo após CD10.

#### 4.8.2 Liga Ti-8%Mo

Os difratogramas, apresentados nas Figuras 65-69, ilustram influência da deformação cíclica sobre a composição fásica da liga Ti-8%Mo, que possui a estrutura inicial composta pelas fases  $\alpha'' + ((\alpha' + \omega))$ , como ilustrado na Figura 31. É possível observar que a estrutura da liga se modifica significativamente até o quinto ciclo de deformação (CD5), alterando-se de maneira menos pronunciada nos ciclos subsequentes.

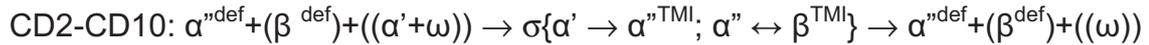
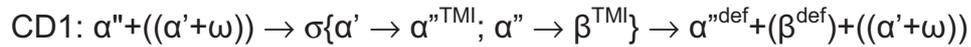
A liga sofre uma alteração considerável em sua composição fásica já no primeiro ciclo de deformação, já que, após CD1 (Figura 65), foi notado o aparecimento da fase  $\beta$ , ausente na estrutura da liga no estado inicial (ET). Esta fase foi identificada através dos picos característicos  $(110)_\beta$  e  $(211)_\beta$ . Observou-se também que os picos  $(021)_{\alpha''}$ ,  $(131)_{\alpha''}$  e  $(002)_\omega$  desapareceram após CD1, além de os picos  $(020)_{\alpha''}$ ,  $(200)_{\alpha''}$  e  $(102)_{\alpha'}$  sofrerem uma redução em suas intensidades relativas. Ademais, notou-se que o pico da fase  $\alpha''$   $(023)_{\alpha''}$  desapareceu, dando lugar ao pico característico  $(211)_\beta$  da fase  $\beta$ . O desdobramento do pico característico  $(002)_{\alpha''}$  em  $\{(002)_{\alpha''}/(110)_\beta\}$  pode ser melhor visualizado com o auxílio da Figura 70, que ilustra, para fins comparativos, os difratogramas da liga contendo 8%Mo no estado inicial temperado (ET) e após os ciclos de deformação (CD), com ampliação na região situada entre as posições angulares  $34^\circ$  e  $42^\circ$ .

Seguindo-se a deformação cíclica, o pico  $(102)_{\alpha'}$  da fase  $\alpha'$  desaparece totalmente após CD2 (Figura 66). Além disto, o pico  $(110)_\beta$  desaparece novamente, dando lugar ao pico  $(002)_{\alpha''}$ . Tal fato pode ser atribuído à instabilidade da fase  $\beta$  formada em CD1, o que permitiu a sua transformação para a fase  $\alpha''$  com a repetição do carregamento. Observou-se também que a intensidade do pico  $(020)_{\alpha''}$  foi diminuída ainda mais, enquanto que o pico  $(130)_{\alpha''}$  foi eliminado totalmente, evidenciando a ocorrência dos processos de TMI e reorientação das fases participantes.

O desdobramento do pico  $(002)_{\alpha''}$  em  $\{(002)_{\alpha''}/(110)_\beta\}$ , característico para planos coerentes, foi notado novamente após CD3 (Figura 67), o que revela a instabilidade da fase  $\alpha''$ . Semelhantemente, o pico  $(211)_\beta$ , notado após CD1, também se desdobra, dando origem aos planos coerentes  $\{(211)_\beta/(113)_{\alpha''}\}$ . Com a continuação da deformação cíclica (Figuras 68 e 69), a composição fásica da liga Ti-8%Mo sofre alterações menos significativas. Contudo, o aumento do número dos

ciclos torna mais expressivo o desdobramento dos picos dos planos coerentes  $\{(002)_{\alpha''}/(110)_{\beta}\}$ . Adicionalmente, os picos  $(220)_{\alpha''}$  e  $(004)_{\alpha''}$  desapareceram após CD10.

Analisando as estruturas da liga Ti-8%Mo, no estado ET e após os ciclos de deformação, as transformações ocorridas sob carregamento ( $\sigma\{\}$ ) e após o descarregamento podem ser apresentadas como:



As micrografias, apresentadas na Figura 71 (a-b), ilustram a microestrutura da liga contendo 8%Mo após CD10. Assim como na liga Ti-6%Mo, foram observadas, no interior dos grãos da fase  $\beta$ , as lamelas de martensita  $\alpha''$  e  $\alpha'$ , estas últimas com subestruturas compostas por finas lamelas martensíticas paralelas e entrelaçadas entre si, características para a fase  $\alpha''$ . Estes resultados são coerentes com a alteração microestrutural observada na análise dos perfis de DRX desta liga após a deformação cíclica, discutida anteriormente. A Figura 71 (b) indica com uma seta uma lamela martensítica  $\alpha'$  parcialmente transformada em  $\alpha''$ , após CD10.

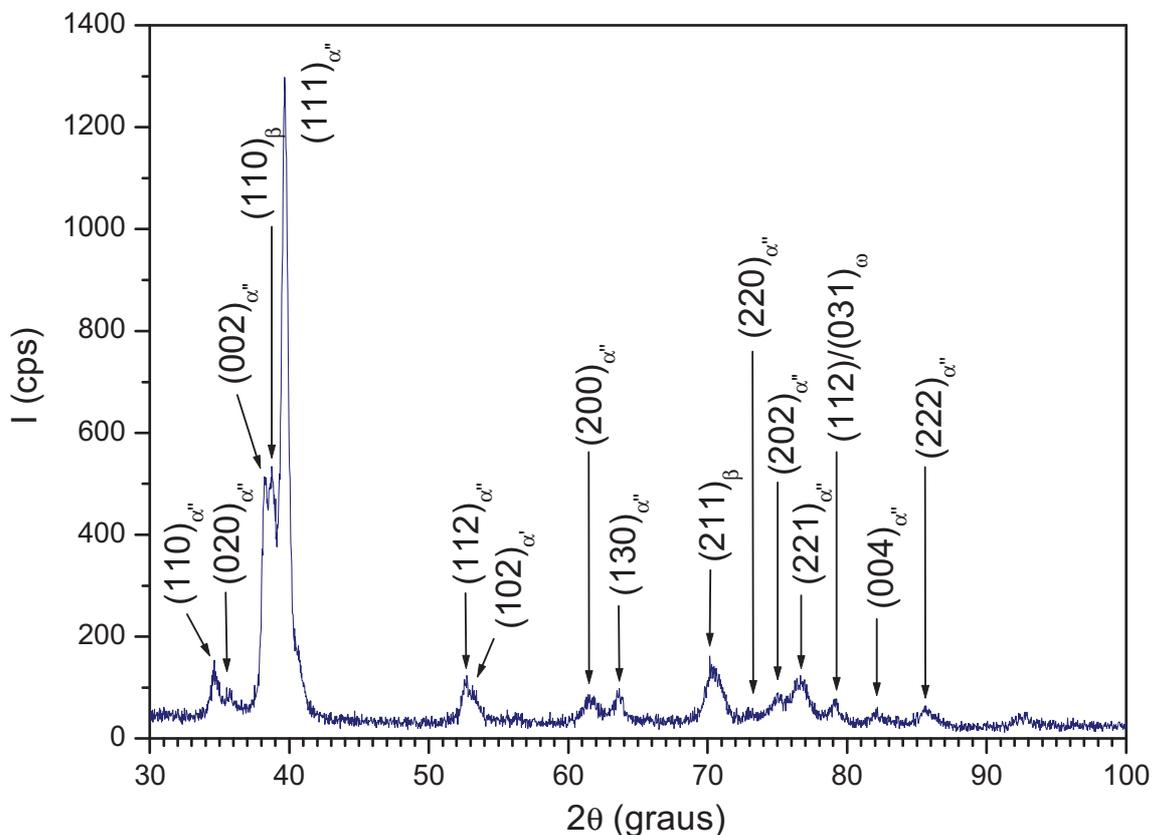


Figura 65. Difratograma da liga Ti-8%Mo após CD1.

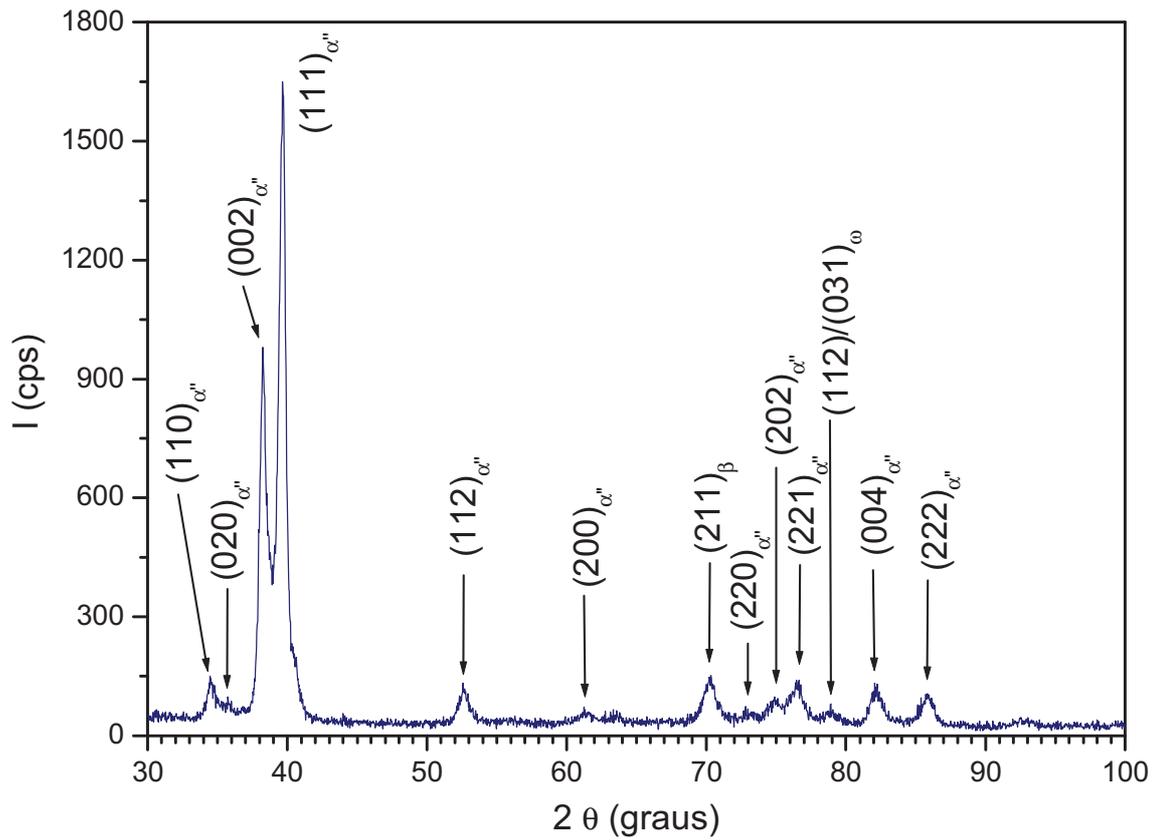


Figura 66. Difratoograma da liga Ti-8%Mo após CD2.

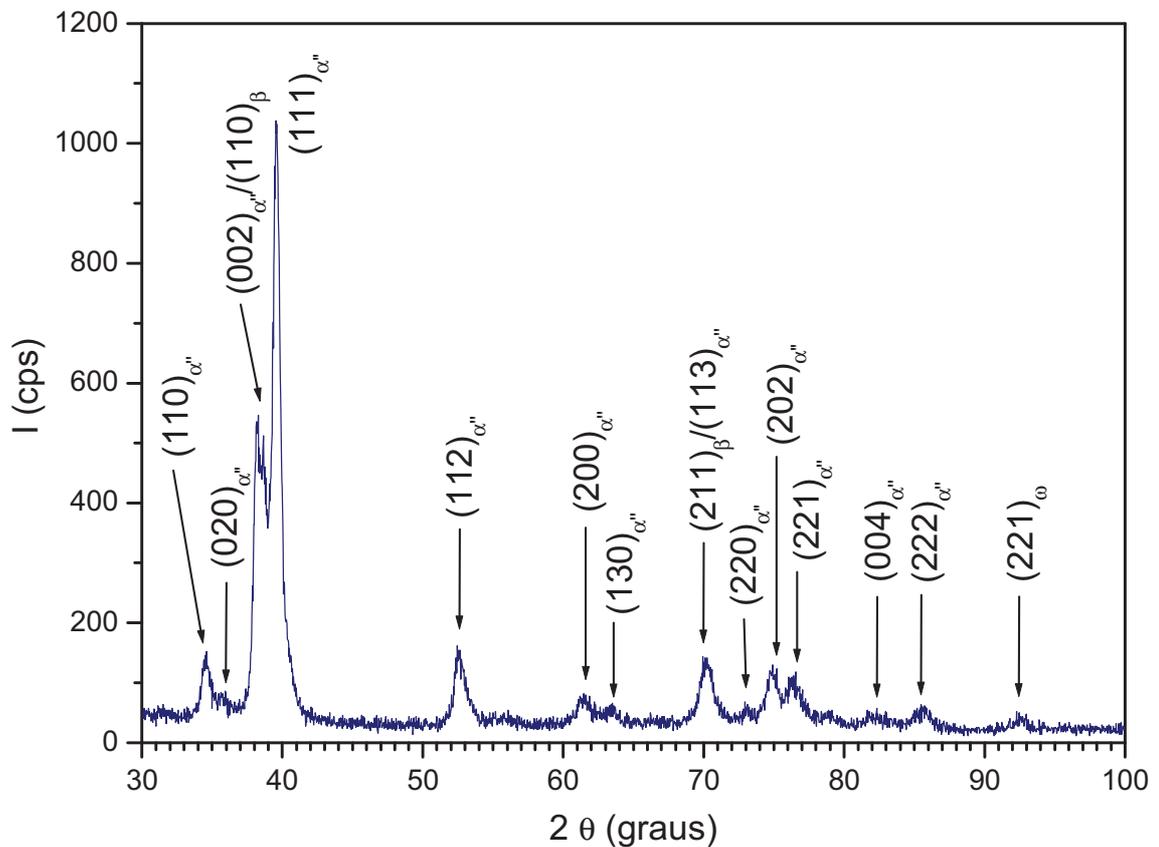


Figura 67. Difratoograma da liga Ti-8%Mo após CD3.

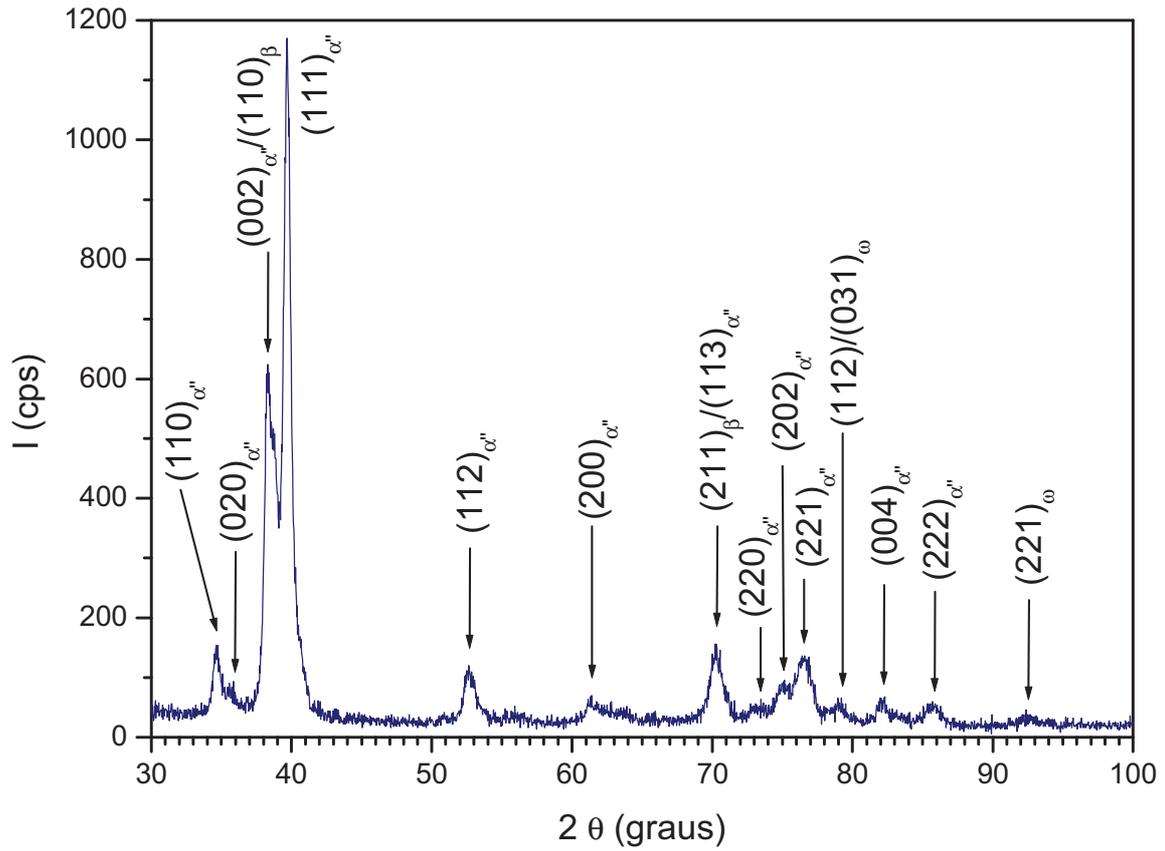


Figura 68. Difratoograma da liga Ti-8%Mo após CD5.

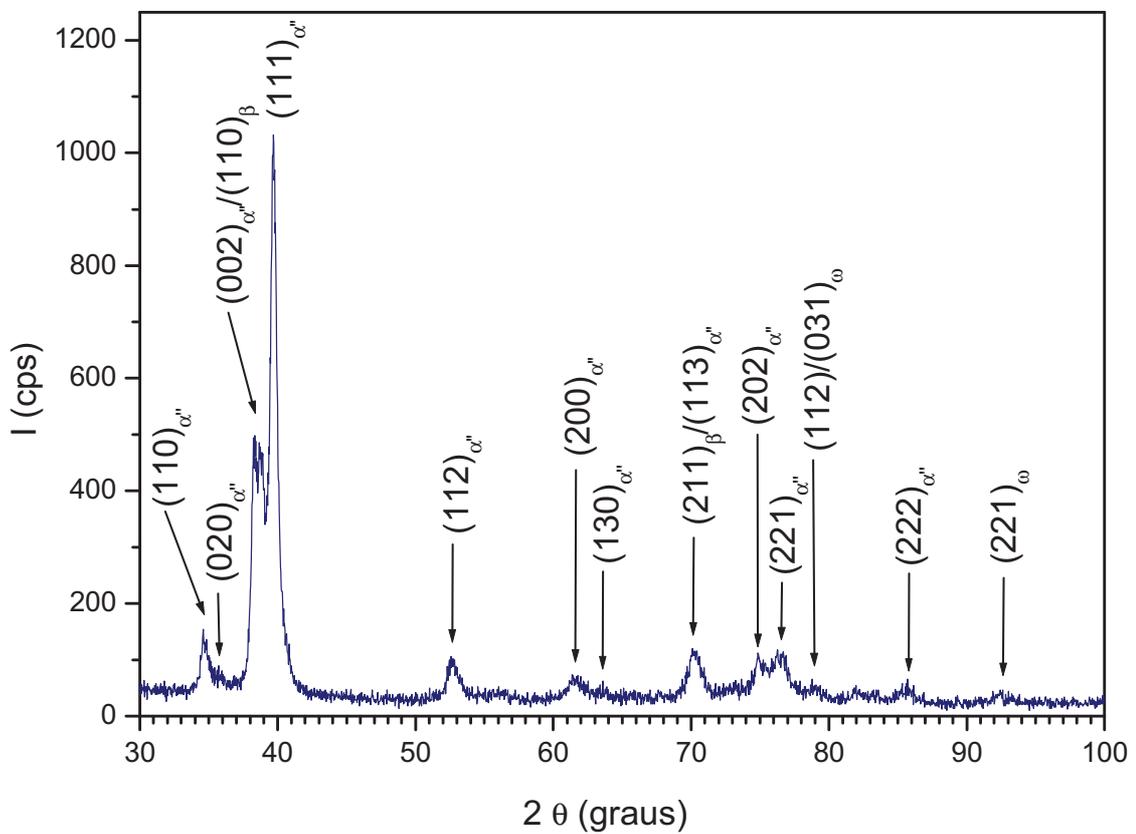


Figura 69. Difratoograma da liga Ti-8%Mo após CD10.

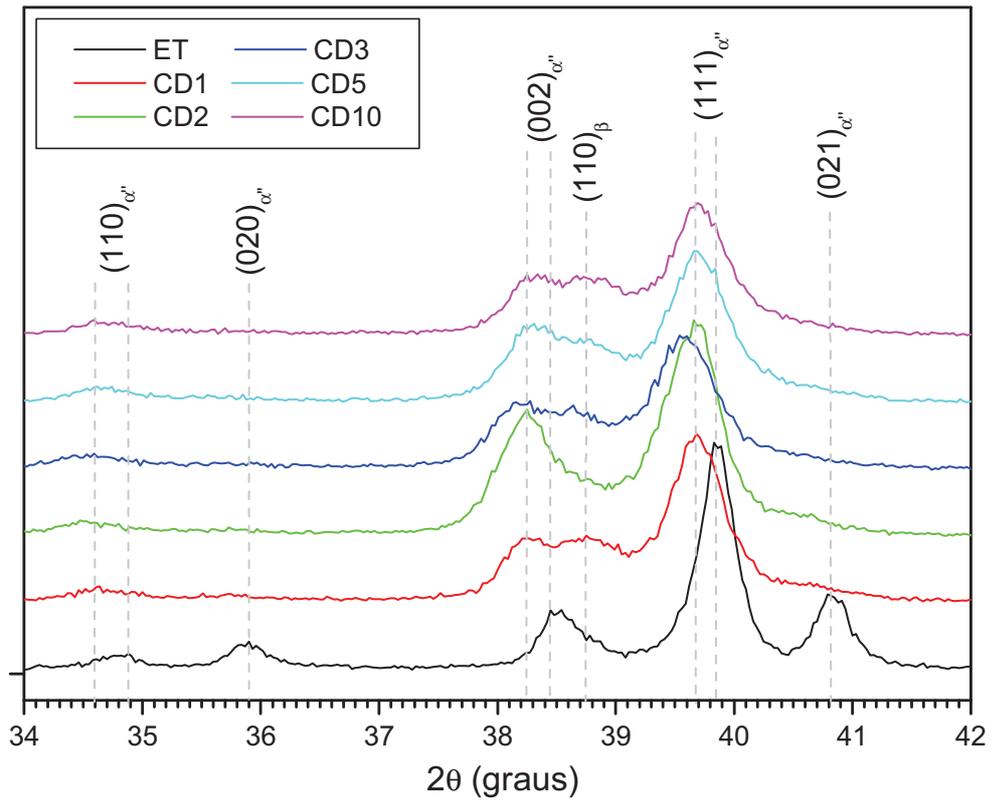


Figura 70. Imagem ampliada dos difratogramas da liga Ti-8%Mo no estado inicial temperado (ET) e após a deformação cíclica (CD).

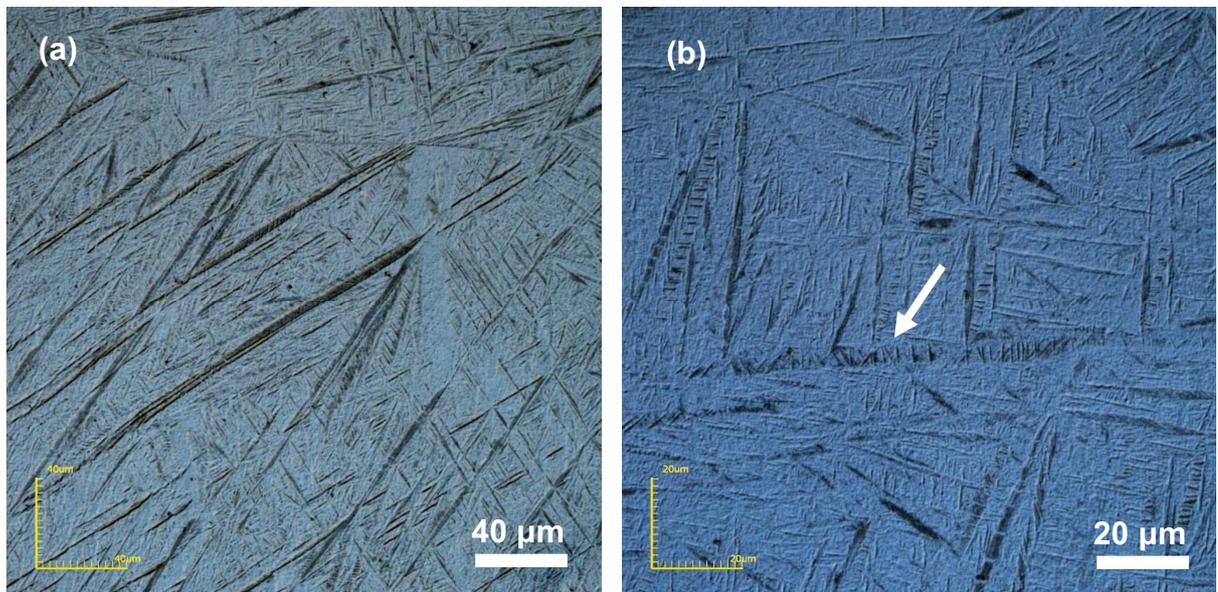


Figura 71. Microestrutura da liga Ti-8%Mo após CD10.

Contudo, comparando-se as composições 6%Mo e 8%Mo, pode-se dizer que a composição física da liga Ti-8%Mo apresenta uma tendência à estabilização para

um menor número de ciclos de deformação. Além disso, devido ao maior teor de elemento  $\beta$ -estabilizador, esta liga possui uma menor quantidade da fase  $\alpha'$  e, como consequência, as lamelas transformadas desta fase apresentaram-se mais discretas, sendo observadas apenas com maiores aumentos, assim como no estado inicial (Figura 36).

#### 4.8.3 Liga Ti-10%Mo

A Figura 72 ilustra o difratograma da liga contendo 10%Mo após o primeiro ciclo de deformação (CD1). Considerando que a composição fásica desta liga no estado inicial foi determinada como  $\alpha''+(\beta)+(\alpha'+\omega)$  (Figura 32), a mudança mais representativa causada por CD1 foi a redução das intensidades dos picos característicos da fase  $\alpha''$ ,  $(111)_{\alpha''}$  e  $(021)_{\alpha''}$ , dando lugar ao pico característico de alta intensidade  $(110)_{\beta}$ , o que significa que a fase  $\beta$  passou a ser majoritária na composição fásica. Esta transformação pode ser melhor acompanhada utilizando-se a Figura 77, que apresenta os difratogramas da liga Ti-10%Mo no estado inicial temperado (ET) e após a deformação cíclica (CD), ampliado para as posições angulares compreendidas entre  $30^\circ$  e  $44^\circ$ . Além do pico  $(110)_{\beta}$ , outros picos da fase  $\beta$ , como  $(220)_{\beta}$  e  $(310)_{\beta}$  foram também identificados. Adicionalmente, o pico da fase  $\alpha'$   $(100)_{\alpha'}$  desapareceu após CD1, bem como outros picos característicos das fases  $\alpha''$  e  $\omega$ , como  $(022)_{\alpha''}$ ,  $(021)_{\omega}$ ,  $(200)_{\alpha''}$ ,  $(002)_{\omega}$  e  $(022)/(220)_{\omega}$ . Por sua vez, picos característicos da fase  $\alpha''$  foram identificados em novas posições angulares:  $(112)_{\alpha''}$ ,  $(130)_{\alpha''}$ ,  $(132)_{\alpha''}$  e  $(222)_{\alpha''}$ , além de ter sido verificada a substituição do pico  $(023)_{\alpha''}$  por  $(113)_{\alpha''}$ , indicando a orientação da martensita.

Após CD2 (Figura 73), as alterações observadas incluem a o aparecimento de picos característicos  $(021)_{\omega}$  e  $(221)_{\alpha''}$  em detrimento dos picos  $(200)_{\beta}$  e  $(132)_{\alpha''}$ , respectivamente. Além disso, foi identificado o pico  $(004)_{\alpha''}$ , até então ausente na composição fásica da liga.

O difratograma obtido após CD3, ilustrado na Figura 74, revela o desaparecimento dos picos característicos  $(112)_{\alpha''}$ ,  $(130)_{\alpha''}$ ,  $(202)_{\alpha''}$ ,  $(221)_{\alpha''}$ ,  $(004)_{\alpha''}$  e  $(222)_{\alpha''}$  da fase  $\alpha''$ , evidenciando a reorientação desta fase como mecanismo de acomodação da deformação, resultado da TMI. A partir do quinto ciclo de deformação (CD5), cujo difratograma é apresentado na Figura 75, a composição

fásica da liga não sofreu alterações significativas, notando-se apenas o desaparecimento do pico  $(020)_{\alpha''}$  e o reaparecimento do pico  $(200)_{\alpha''}$  após CD10 (Figura 76). Vale ressaltar que a fase  $\beta$  se manteve como principal nos ciclos de deformação subsequentes a CD1.

Analisando as estruturas da liga Ti-10%Mo, no estado ET e após os ciclos de deformação, as reações de transformação, sob a carregamento ( $\sigma\{\}$ ) e após a descarga, em CD1 e entre CD2 e CD10, podem ser apresentadas como:

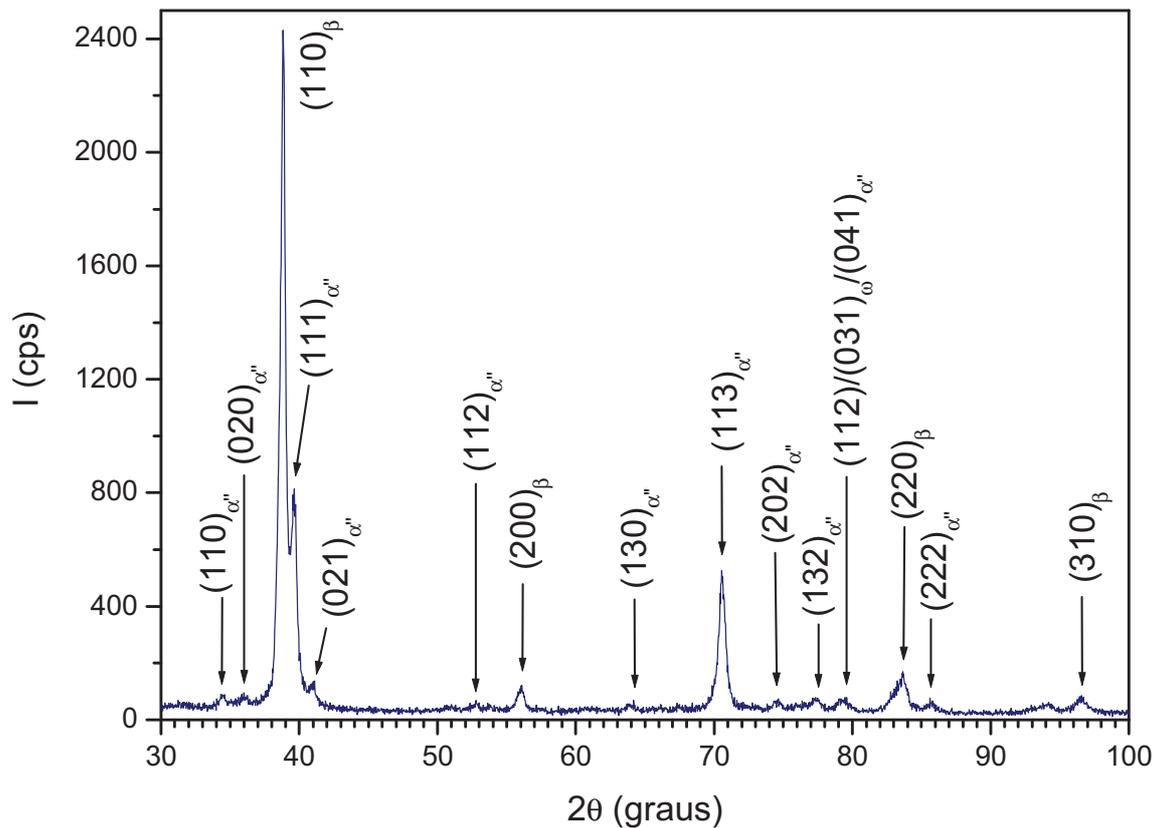
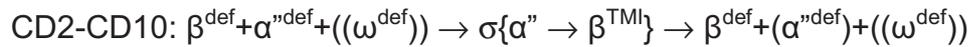
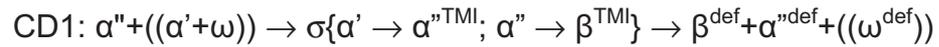


Figura 72. Difratograma da liga Ti-10%Mo após CD1.

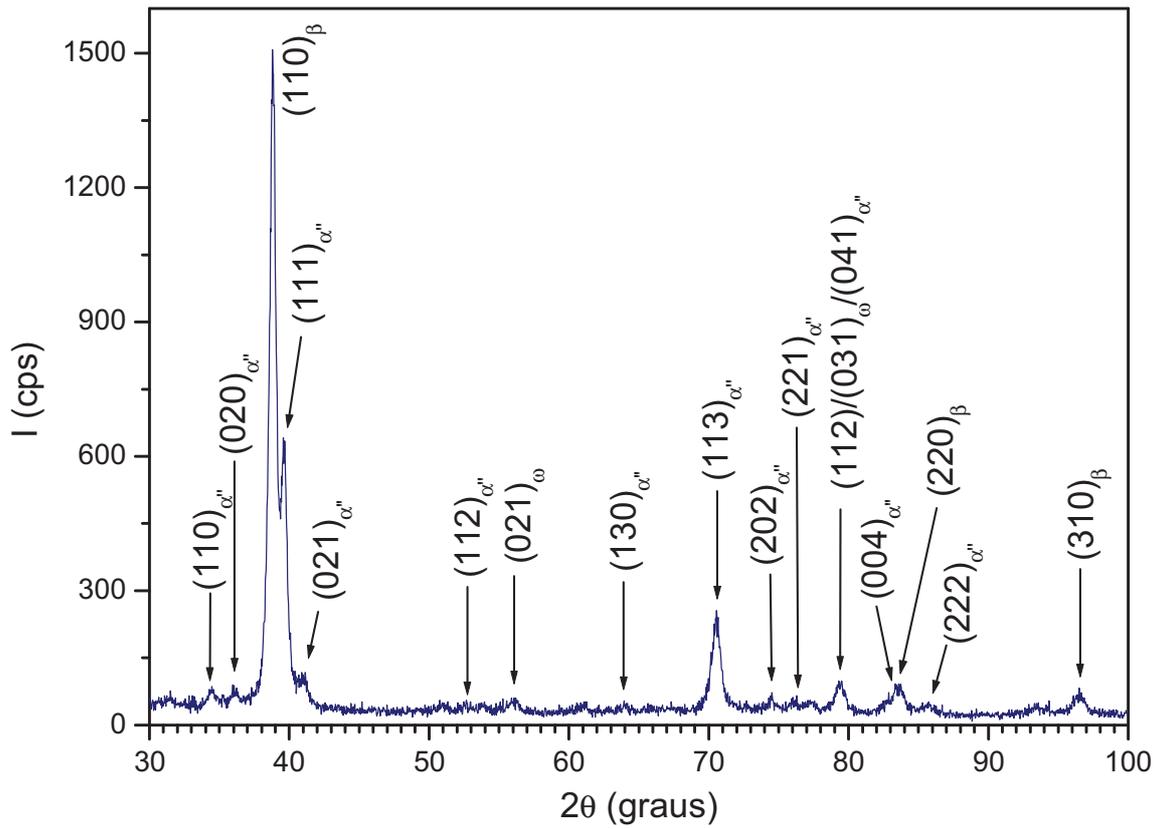


Figura 73. Difratoograma da liga Ti-10%Mo após CD2.

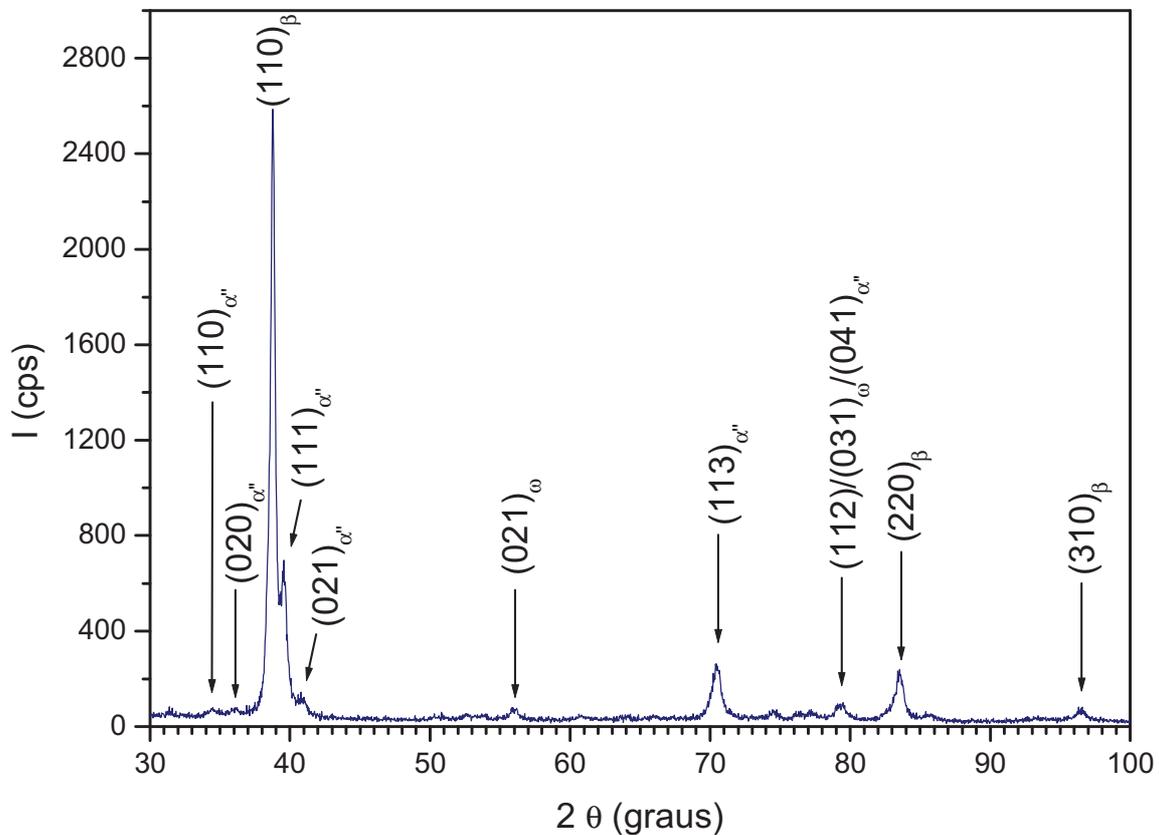


Figura 74. Difratoograma da liga Ti-10%Mo após CD3.

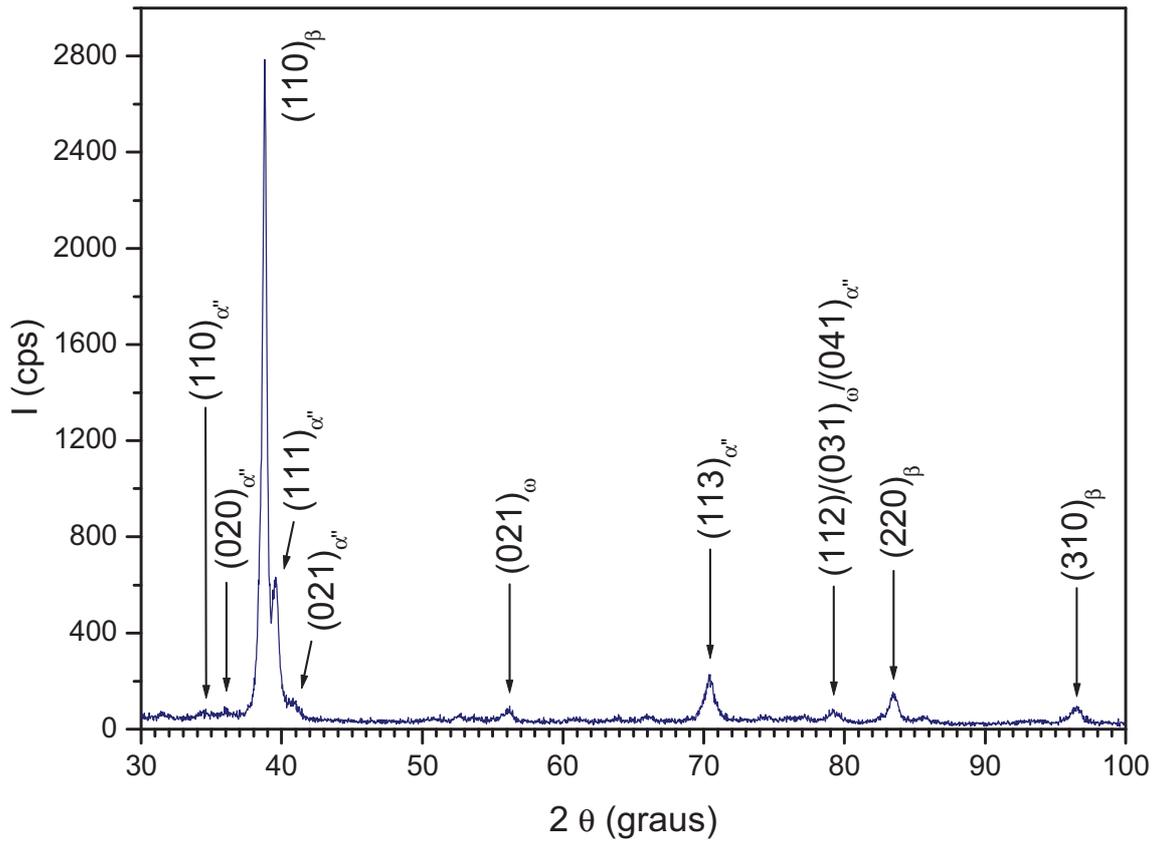


Figura 75. Difratoograma da liga Ti-10%Mo após CD5.

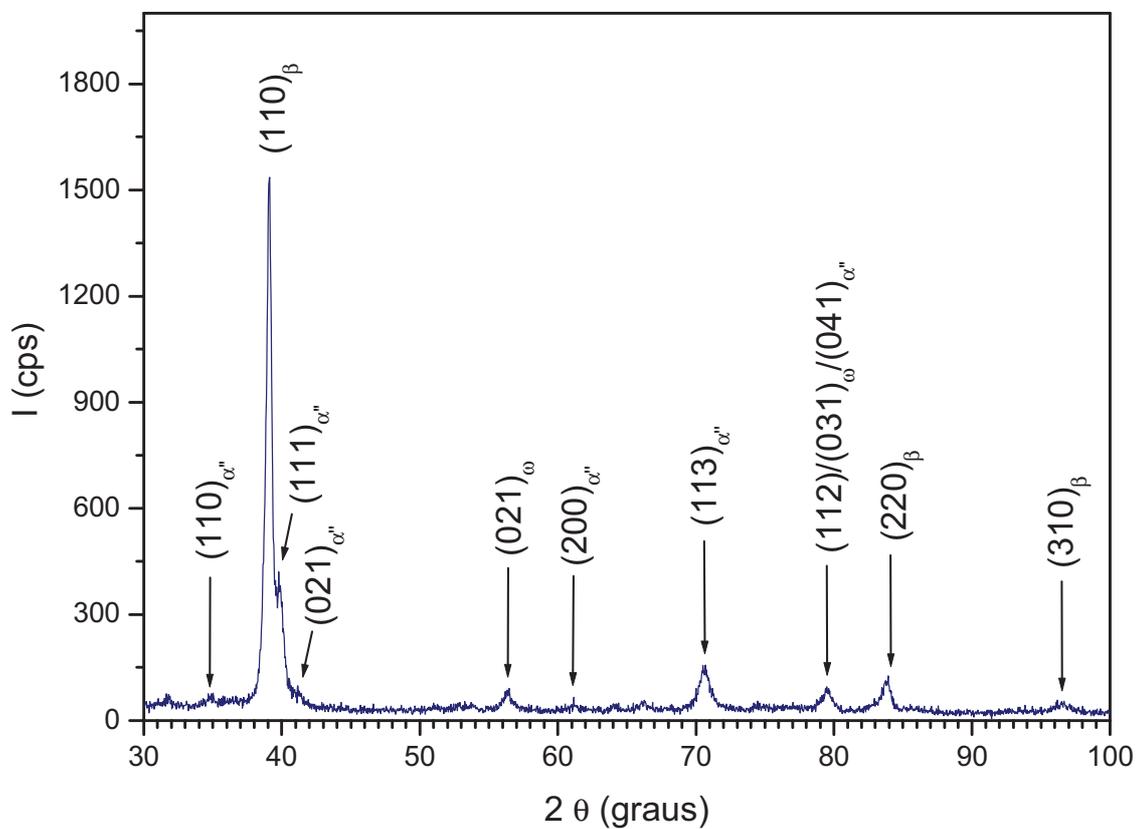


Figura 76. Difratoograma da liga Ti-10%Mo após CD10.

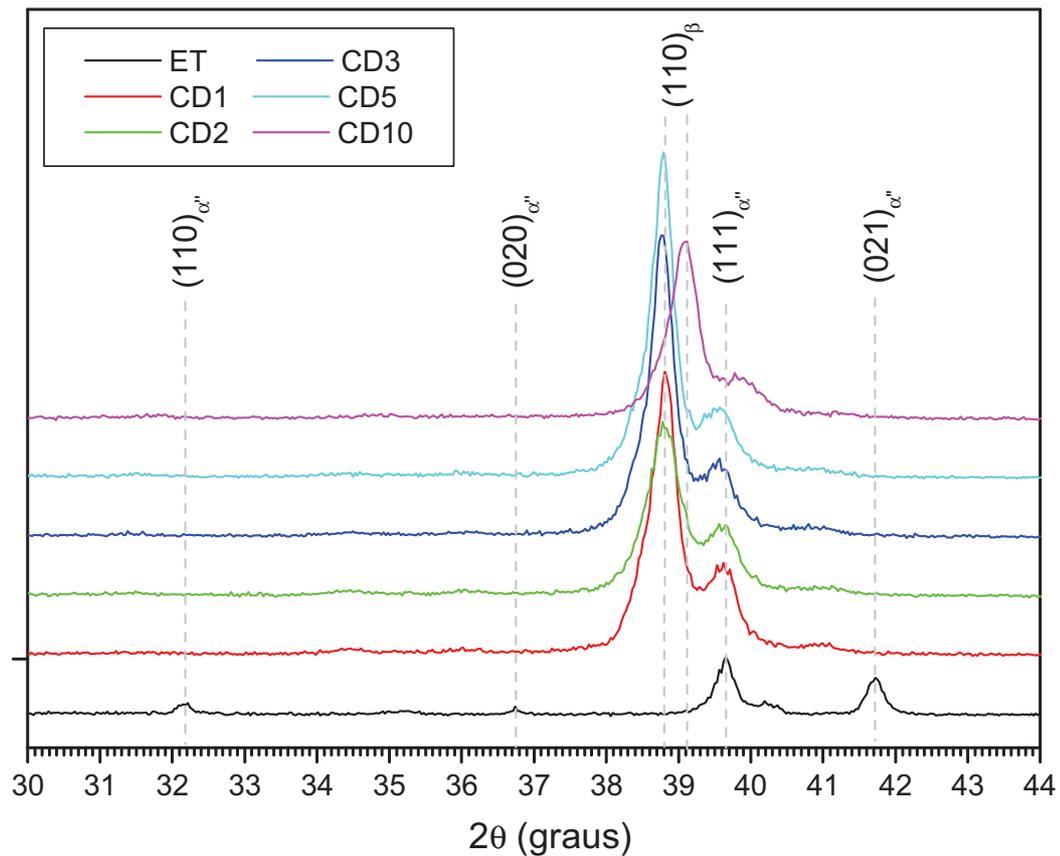


Figura 77. Imagem ampliada dos difratogramas da liga Ti-10%Mo no estado inicial temperado (ET) e após a deformação cíclica (CD).

O aspecto morfológico da liga Ti-10%Mo após o décimo ciclo de deformação (CD10) é apresentado na Figura 78. A análise microscópica permitiu identificar uma maior presença de finas agulhas martensíticas na microestrutura desta liga. As regiões da amostra que eram caracterizadas unicamente por grãos da fase  $\beta$  no estado inicial temperado (Figura 37), passaram a conter estas agulhas em seu interior. Tais regiões estão ilustradas na Figura 78 (a) e (b). Estas lamelas, por sua vez, foram identificadas como a fase martensítica  $\alpha''$ , como produto da TMI/TMR ocorrida durante a deformação cíclica. A permanência destas agulhas na microestrutura da liga evidencia a ocorrência mecanismos de deformação irreversíveis durante a deformação cíclica, resultando na recuperação incompleta da deformação imposta.

Também foram observadas algumas lamelas martensíticas da fase  $\alpha'$ , cuja subestrutura é também composta por lamelas martensíticas, sendo estas paralelas e entrelaçadas entre si, como resultado da transformação  $\alpha' \rightarrow \alpha''$  durante a deformação cíclica. Estas lamelas estão indicadas por setas na Figura 78 (c) e (d).

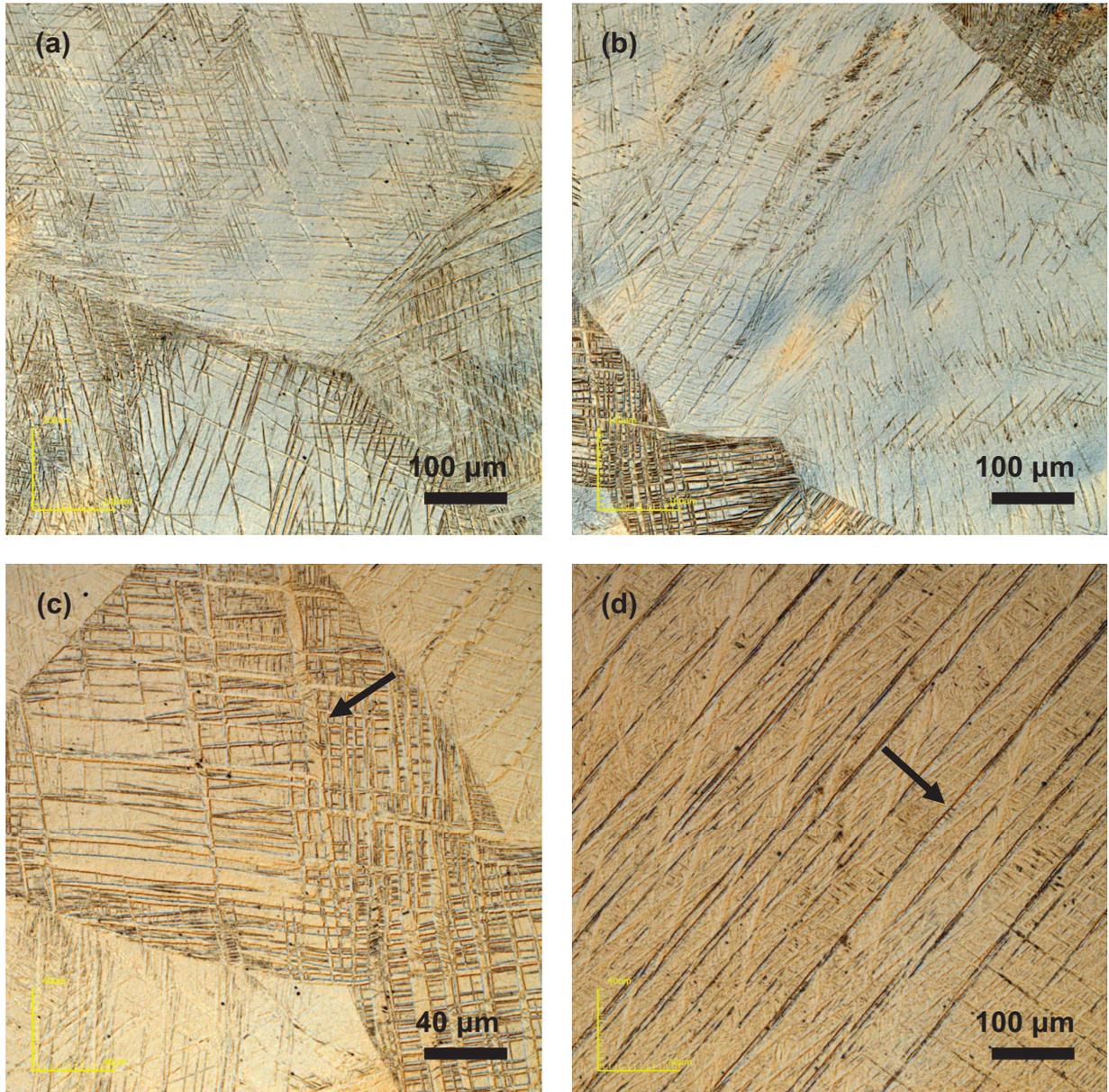


Figura 78. Microestrutura da liga Ti-10%Mo após CD10.

#### 4.8.4 Liga Ti-15%Mo

A Figura 79 ilustra os perfis da DRX da liga Ti-15%Mo no estado inicial (ET) e após o primeiro (CD1), segundo (CD2), terceiro (CD3), quinto (CD5) e décimo (CD10) ciclos de deformação. Observou-se que, após CD1, a composição fásica da liga foi alterada, já que foi detectada a presença da fase martensítica  $\alpha''$ , comprovada através do pico característico  $(113)_{\alpha''}$ , o qual não foi identificado nem na análise de DRX da liga no estado inicial temperado nem na sua microestrutura antes da

deformação. Este resultado evidencia a ocorrência de TMI/TMR durante o carregamento, com acúmulo de deformação residual, já que a fase  $\alpha''$  formada permaneceu na microestrutura após o descarregamento. Além disso, novos picos da fase  $\beta$  foram identificados em posições angulares diferentes, como  $(022)_\beta$ ,  $(220)_\beta$  e  $(310)_\beta$ , evidenciando a reorientação desta fase como mecanismo de acomodação da tensão imposta. Após os ciclos de deformação subsequentes, a composição fásica manteve-se inalterada.

Analisando as estruturas da liga Ti-15%Mo, no estado ET e após a deformação cíclica, as reações de transformação, sob a carga ( $\sigma\{\}$ ) e após a descarga, em CD1 e entre CD2 e CD10, podem ser apresentadas como:

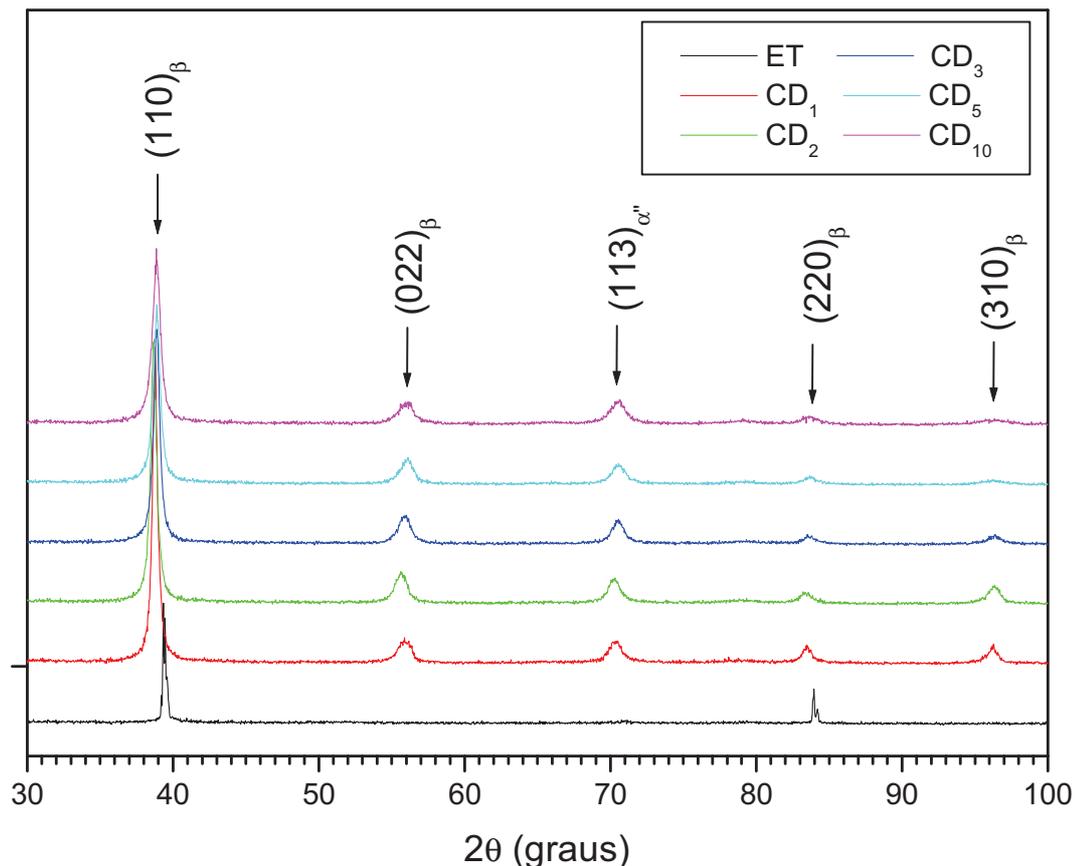
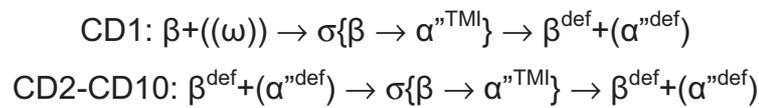


Figura 79. Difratogramas da liga Ti-15%Mo no estado inicial temperado (ET) e após os ciclos de deformação (CD).

O aspecto morfológico da liga Ti-15%Mo após a deformação cíclica é apresentado na Figura 80. A microestrutura desta liga revelou a presença de grãos da fase  $\beta$  isentos de morfologia martensítica, assim como no estado inicial (Figura 38). Contudo, também foram notados grãos da fase  $\beta$  contendo lamelas martensíticas paralelas e cruzadas em seu interior, características para a fase  $\alpha''$ , representando uma mudança bastante significativa na microestrutura da liga. A maioria destas lamelas se desenvolveu através de toda a extensão dos grãos da fase  $\beta$ , atravessando-os. Tais resultados evidenciam que a estrutura desta liga participou das transformações TMI/TMR, as quais ocorreram com graus de facilidade diferentes para cada grão individual. Conseqüentemente, no interior dos grãos da fase  $\beta$  surgiram linhas de deslizamento, como resultado de TMI/TMR e aparecimento da fase martensítica  $\alpha''$ . Alguns grãos, por possuírem orientação espacial desfavorável à força aplicada, ficaram mais estáveis a TMI e, portanto, não participaram destas transformações.

A presença da fase  $\alpha''$  foi atribuída à deformação acumulada pela liga, como resultado de TMI e TMR inversa incompleta. Desta forma, os resultados obtidos na análise microscópica são coerentes com a análise do perfil de DRX apresentado na Figura 79, já que ambos confirmam a ocorrência da TMR como um dos mecanismos de deformação operantes durante a deformação cíclica, com recuperação parcial da deformação ao término dos ensaios.

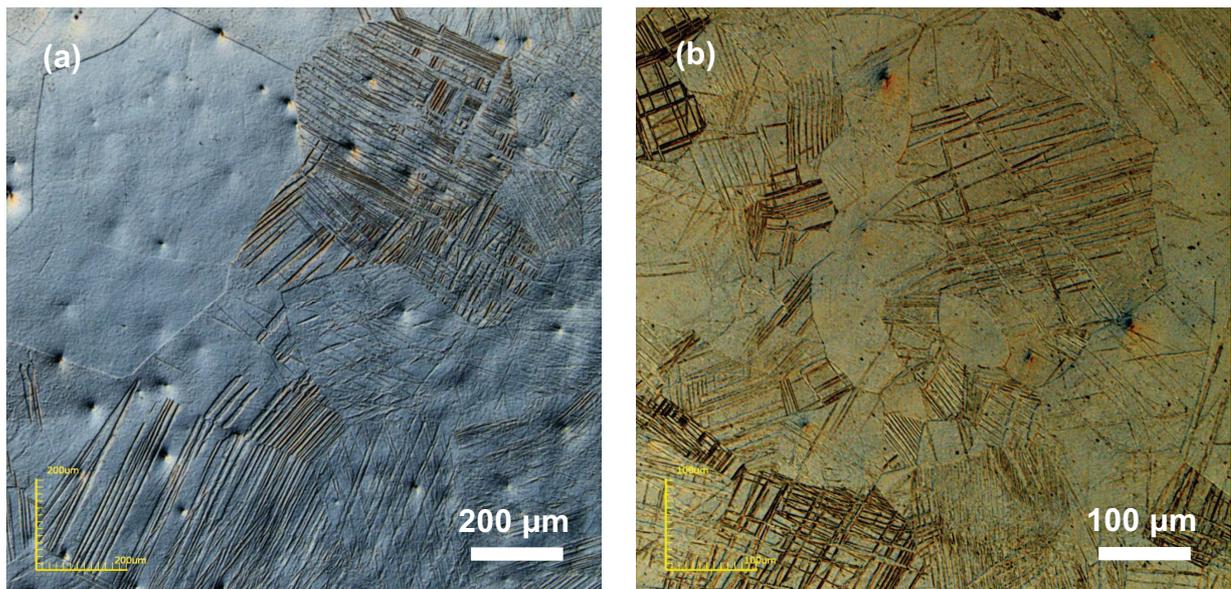


Figura 80. Microestrutura da liga Ti-15%Mo após CD10.

#### 4.9 Discussão das seções 4.7 e 4.8

Os resultados obtidos revelam que a deformação cíclica exerce uma influência significativa sobre a microestrutura das ligas analisadas. Para fins comparativos, a Tabela 8 apresenta as composições físicas das ligas no estado inicial temperado e após o décimo ciclo de deformação (CD10). A análise qualitativa detalhada por meio da DRX, realizada após os ciclos de deformação CD1, CD2, CD3, CD5 e CD10, permitiu detectar a ocorrência de diferentes fenômenos, os quais incluem as transformações  $\beta \rightarrow \alpha''$ ,  $\alpha'' \rightarrow \beta$ ,  $\alpha' \rightarrow \alpha''$  e  $\beta \rightarrow \omega$ , além da reorientação das fases  $\alpha''$  e  $\beta$ . Estes resultados comprovam a ocorrência da TMI/TMR durante a deformação cíclica, como um dos mecanismos de deformação operantes na acomodação da tensão imposta. Para todas as composições, estas mudanças foram bastante expressivas entre CD1 e CD3, tornando-se menos pronunciadas a partir de CD5, principalmente para as ligas contendo 8 e 10%Mo.

Observou-se também que os picos nos difratogramas obtidos após os ciclos de deformação apresentaram um gradual alargamento em função do número de ciclos, relacionado à deformação acumulada após CD1.

Tabela 8. Composição física das ligas analisadas no estado inicial temperado e após o décimo ciclo de deformação (CD10).

Composição Nominal	Composição física	
	Estado inicial temperado	Após CD10
Ti-6%Mo	$\alpha''+(\alpha'+\omega)$	$\alpha''+(\beta)+(\alpha'+\omega)$
Ti-8%Mo	$\alpha''+((\alpha'+\omega))$	$\alpha''+(\beta)+((\omega))$
Ti-10%Mo	$\alpha''+(\beta)+((\alpha'+\omega))$	$\beta+(\alpha'')+((\omega))$
Ti-15%Mo	$\beta+((\omega))$	$\beta+(\alpha'')$

As alterações na composição física, exibidas pelas ligas em função da deformação cíclica, implicam na variação dos seus valores de módulo de elasticidade (E), uma vez que este parâmetro depende significativamente das fases presentes na microestrutura e de suas frações volumétricas (Matlakhova *et al*, 2006;

Matlakhova *et al*, 2008; Zhou *et al*, 2011). A Figura 81 ilustra os valores de E para cada liga analisada em função do número de ciclos de deformação.

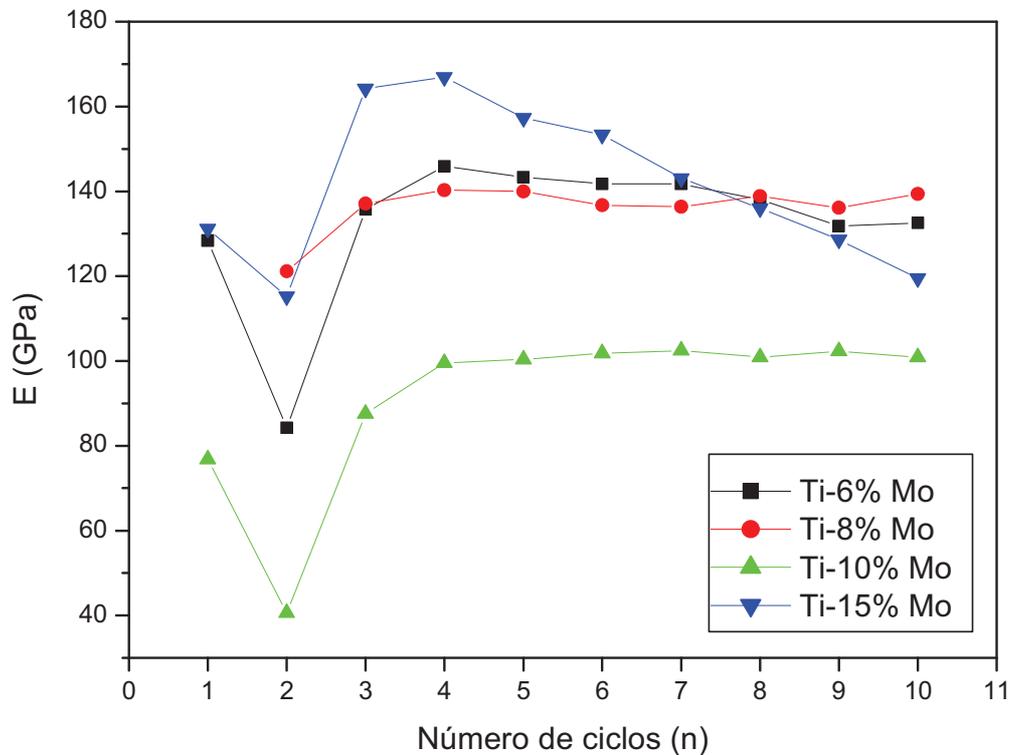


Figura 81. Influência da deformação cíclica sobre o módulo de elasticidade das ligas do sistema Ti-(6-15%)Mo.

Nas curvas apresentadas na Figura 81 é possível observar a existência de um ponto de mínimo dos valores de E, correspondente ao segundo ciclo de deformação (CD2). Este fenômeno de mínimo do módulo de elasticidade pode ser atribuído ao estado de baixa elasticidade com perda de rigidez elástica da rede cristalina, experimentada pelo sistema no desenvolvimento de TMR. Tal fato já foi observado nas ligas com TMR, aquecidas e resfriadas em seus intervalos críticos e em sistemas de ligas onde a alteração no teor de elementos  $\beta$ -estabilizadores modifica gradualmente a composição física (Matlakhova, 1988; Matlakhova, *et al*, 2005; Matlakhova, *et al*, 2008). De fato, foi verificado que todas as ligas sofreram uma modificação significativa em suas composições físicas após CD1, o que explica este comportamento. Com o aumento do número de ciclos de deformação, a nova estrutura (resultante da TMI), estabiliza-se, apresentando maior módulo de elasticidade. Tal fato foi verificado nos ciclos CD3 e CD4. Vale ressaltar que, para

maiores números de ciclos, o módulo E pode sofrer uma diminuição, observada para as ligas Ti-6%Mo e Ti-15%Mo, ou pouca alteração, apresentando uma tendência à estagnação, como nas ligas Ti-8%Mo e Ti-10%Mo. Este comportamento será discutido adiante.

O comportamento observado nas curvas tensão-deformação das ligas analisadas é explicado pela ocorrência da TMI durante o carregamento, envolvendo a transformação da fase  $\alpha''$  para a fase  $\beta$  (típica para estrutura inicial martensítica) ou da fase  $\beta$  para a fase  $\alpha''$  (com a fase inicial de alta temperatura), além da reorientação das variantes martensíticas da fase  $\alpha''$ , através da maclação, o que permitiu que grande parte da deformação imposta fosse recuperada após o descarregamento, através da realização da transformação reversa.

Nas ligas com TMR deformadas, a completa recuperação da forma depende da reversibilidade cristalográfica da transformação e do modo de deformação, que deve ocorrer unicamente por maclação, como exposto por Otsuka e Wayman (1998). Para ligas Ti- $\beta$  com estrutura  $\beta$ , a acomodação da tensão aplicada pode ser conseguida através da maclação, da transformação martensítica induzida ou do escorregamento. O aumento do teor de  $Mo_{eq}$  dificulta a realização da TMR, de forma que, quanto maior for a estabilidade da fase  $\beta$ , maior será a participação do deslizamento como mecanismo de deformação preferencial. Por outro lado, nas ligas onde a estabilidade da fase  $\beta$  é baixa, a fase  $\alpha''$  pode se formar facilmente com uma pequena tensão aplicada (Li *et al*, 2011; Laheurte *et al*, 2005; Marteleur *et al*, 2012; Min *et al*, 2011; Sakaguchi *et al*, 2005; Xu *et al*, 2006).

As ligas analisadas no presente trabalho apresentam uma microestrutura metaestável, capaz de sofrer transformações sob as condições de carregamento aplicadas. Os resultados obtidos permitem afirmar que solicitação mecânica imposta pelos ensaios cíclicos de compressão foi acomodada na estrutura das ligas através da realização de TMI/TMR e por deslizamento, já que parte da deformação sofrida permaneceu no material após o processo de carregamento ter sido cessado. Esta deformação acumulada está associada à permanência da fase  $\alpha''$  (produto da TMR) na microestrutura destes materiais após o descarregamento, além do acúmulo de defeitos cristalinos resultantes da deformação plástica. Esta deformação residual foi comprovada pela análise por DRX e pela microscopia ótica, que detectou a presença de novas lamelas martensíticas características para a fase  $\alpha''$  na microestrutura das ligas deformadas, quando comparadas ao estado inicial.

A fim de avaliar a influência da deformação cíclica sobre a deformação acumulada pelas ligas, a Figura 82 apresenta os dados relativos à deformação residual ( $\epsilon_{res}$ ) em cada ciclo de deformação, calculada de acordo com a Equação 3.4.

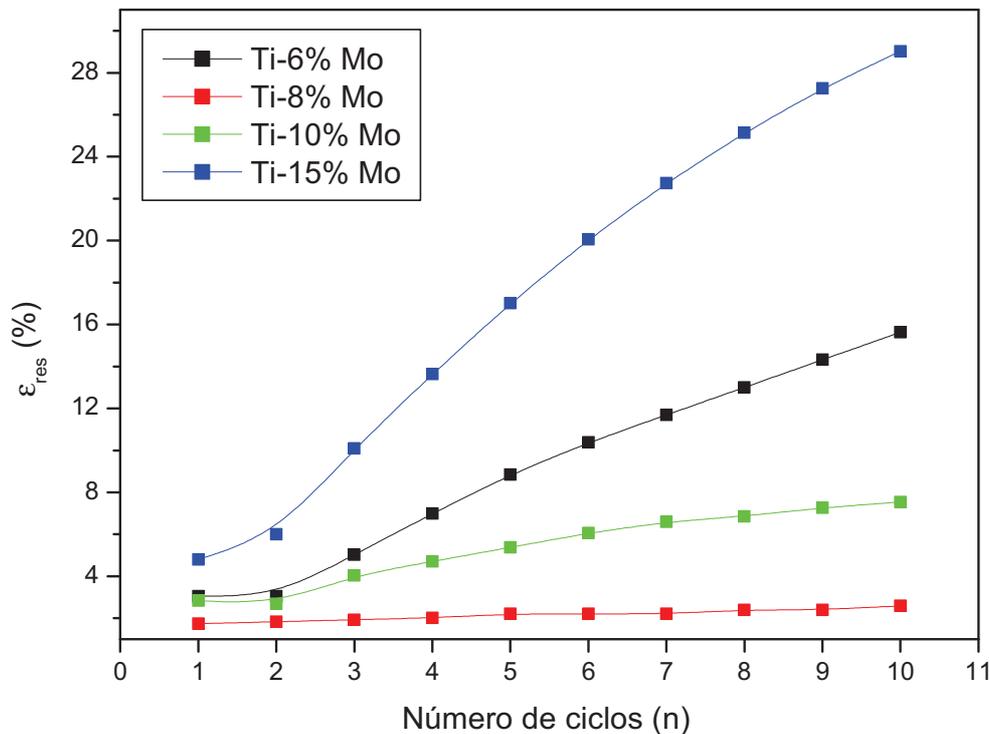


Figura 82. Efeito da deformação cíclica sobre a deformação acumulada ( $\epsilon_{res}$ ) por cada liga.

Entre as composições investigadas, as ligas contendo 8 e 10%Mo exibiram os menores valores de deformação residual ao final do último ciclo de deformação (CD10), correspondentes a 2,59% e 7,54%, respectivamente. Este comportamento pode ser atribuído à maior instabilidade da fase  $\alpha''$  na microestrutura destas ligas, o que permitiu a sua transformação para a fase  $\beta$  e sua reorientação quando estas foram submetidas ao carregamento. Além disto, estas ligas apresentaram uma tendência à estabilização do valor de  $\epsilon_{res}$  nos últimos ciclos de deformação, o que pode ser observado pela existência de um patamar nas curvas da Figura 82 referentes às mesmas. Este fato pode ser atribuído à tendência que estas ligas revelaram à estabilização de suas estruturas para um menor número de ciclos de deformação, quando comparadas às outras composições analisadas. Verificou-se

que, além de apresentar os menores valores de deformação acumulada por ciclo de deformação, a liga Ti-8%Mo revelou uma tênue variação de  $\epsilon_{res}$  em função do número de ciclos.

Por sua vez, a liga contendo 6%Mo apresentou um acúmulo de deformação correspondente a 15,62% após CD10, o que pode ser relacionado com a presença da fase  $\alpha'$  em sua microestrutura, que pode participar da TMI, mas cuja participação na TMR reversa é pouco provável. Esta fase se apresentou na forma de grandes lamelas aciculares com subestrutura composta pelo *midrib*. De acordo com Christian (2002), apenas a martensita de placa fina possui uma interface móvel que permite a realização de TMR/ENE's, o que sugere que a morfologia apresentada pela fase  $\alpha'$  na liga Ti-6%Mo dificultou a realização da TMR nesta liga, resultando em uma deformação residual superior à das ligas contendo 8 e 10%Mo. Finalmente, o alto valor de  $\epsilon_{res}$  exibido pela liga Ti-15%Mo após CD10 (29,02%) está relacionado com o alto teor de molibdênio em sua composição, o que proporciona maior estabilidade da fase  $\beta$ , revelada no trabalho pelo alto valor do módulo de elasticidade, o que, consequentemente, dificulta a realização da TMR.

Durante o tratamento cíclico, a fase  $\beta$ , sendo deformada e acumulando deformação residual, perde sua estabilidade, dificultando seu retorno, no descarregamento. Isso explica a diminuição notável do valor E da liga Ti-15%Mo após CD4, como ilustrado na Figura 81, bem como o crescente valor de  $\epsilon_{res}$  exibido por esta liga em função do número de ciclos. A liga Ti-6%Mo apresentou um comportamento semelhante, porém o aumento do valor de  $\epsilon_{res}$  nesta liga se revelou menos pronunciado, o que resultou em uma diminuição menos pronunciada dos valores de E com o aumento do número de ciclos de deformação. Por sua vez, as ligas contendo 8 e 10%Mo apresentam uma tendência à estagnação dos valores de  $\epsilon_{res}$  com a continuação da deformação cíclica, o que também resulta na tendência à estagnação dos seus valores de E, observada na Figura 81.

O comportamento superelástico das ligas também pode ser avaliado por meio da tensão crítica necessária para induzir a TM ( $\sigma_{TMI}$ ), já que esta propriedade é considerada como um parâmetro de estabilidade da fase inicial (martensita e/ou  $\beta$ ) (Wasilewski, 1975, Grosdidier e Philippe, 2000-a, Zhang *et al*, 2013). A Figura 83 apresenta os valores de  $\sigma_{TMI}$  estimados em cada ciclo de deformação, para cada composição investigada. A análise desta figura permite observar que, para todas as ligas, os valores de  $\sigma_{TMI}$  aumentam em função de número de ciclos, indicando que a

deformação acumulada dificulta a ocorrência da TMR a cada novo ciclo de deformação. Tal fato é atribuído ao acúmulo da deformação residual, o que dificulta o movimento da interface durante a TM, aumentando a tensão necessária para induzi-la (Grosdidier e Philippe, 2000-a). Para todas as composições avaliadas, o valor de  $\sigma_{TMI}$  aumenta pronunciadamente nos primeiros ciclos de deformação, tendendo a uma estagnação nos últimos ciclos, devido à tendência que as ligas apresentam à estabilização de suas composições fásicas com o aumento do número de ciclos.

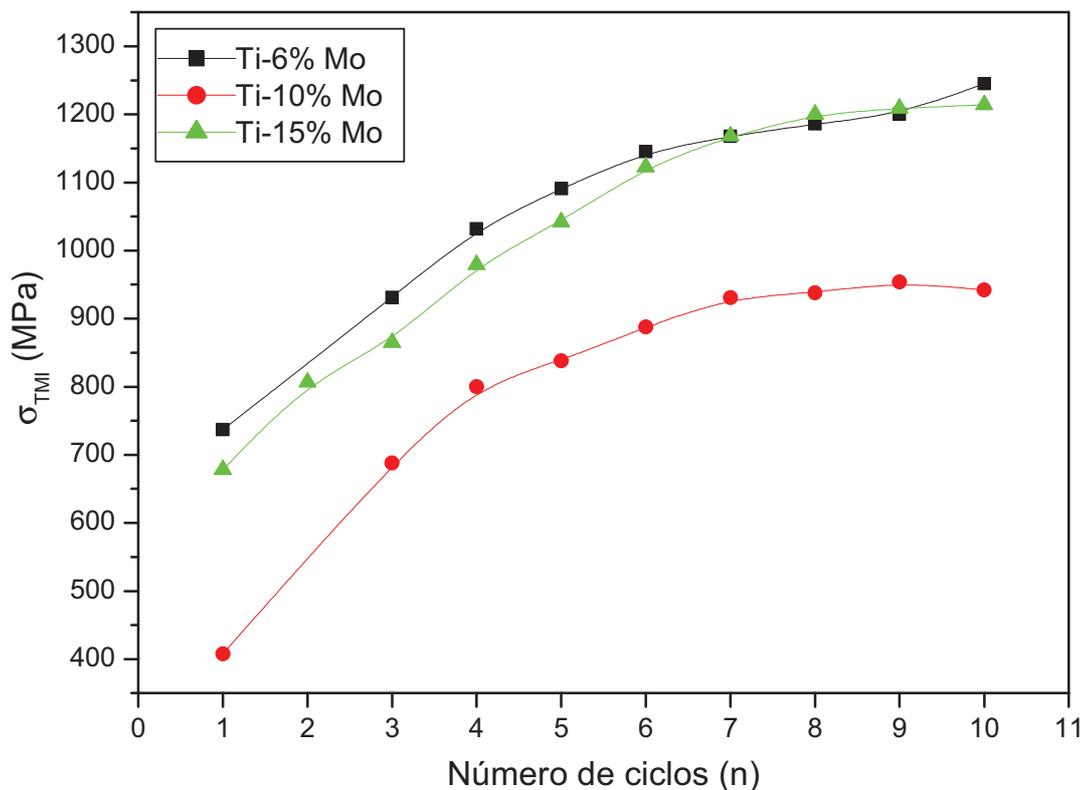


Figura 83. Efeito da deformação cíclica sobre  $\sigma_{TMI}$  nas ligas analisadas.

Entre as composições investigadas, verificou-se que a liga Ti-6%Mo apresentou um valor de  $\sigma_{TMI}$  maior do que a liga Ti-15%Mo, enquanto a liga contendo 10%Mo exibiu o menor valor de  $\sigma_{TMI}$  observado. Como já discutido anteriormente, a formação da fase  $\omega$  atérmica durante a têmpera compete com a transformação martensítica  $\beta \rightarrow \alpha''$ , diminuindo a temperatura  $M_s$  severamente (Al Zain *et al*, 2011). Contudo, o aumento do teor de elementos  $\beta$ -estabilizadores tende a diminuir a fração em volume de fase  $\omega$  presente, pois diminui a sua temperatura

de formação, sendo necessária uma maior força motriz para permitir a ocorrência da transformação  $\beta \rightarrow \omega$  durante a têmpera (Al Zain *et al*, 2011; Sukedai *et al*, 2002; Tahara *et al*, 2009-b).

Sendo assim, o maior valor de  $\sigma_{TMI}$  verificado na liga com 6%Mo pode ser atribuído à maior fração em volume das fases  $\alpha'$  e  $\omega$  presentes em sua composição fásica, o que dificultou a realização da TMI durante o carregamento. Todavia, o aumento do teor de Mo tende a diminuir a fração de fase  $\omega$  presente, além de diminuir a temperatura  $M_s$ , fazendo com que esta se aproxime da temperatura ambiente e, conseqüentemente, diminuindo o estímulo termodinâmico requerido para a realização da TMI (Tahara *et al*, 2009-b). Desta forma, a tensão necessária para induzir a TM é diminuída, o que justifica o comportamento apresentado pela liga Ti-10%Mo na Figura 83. Por sua vez, os maiores valores de  $\sigma_{TMI}$  exibidos pela liga Ti-15%Mo em comparação à liga Ti-10%Mo são justificados considerando-se a presença majoritária e mais estável da fase  $\beta$ , o que dificulta a realização da TM, devido à esperada diminuição de  $M_s$  para valores ainda mais baixos; sendo assim, um maior valor de  $\sigma_{TMI}$  é requerido (Kim *et al*, 2006-a; Ma *et al*, 2010). Além disso, o endurecimento por solução sólida, causado pelo maior teor de elemento de liga presente, também contribui para o aumento do valor de  $\sigma_{TMI}$  (Miyazaki *et al*, 2006).

Considerando os resultados apresentados nas Figuras 82 e 83, observa-se que o maior valor da deformação acumulada ( $\epsilon_{res}$ ) pelas ligas contendo 6% e 15%Mo sugere a maior dificuldade que estes materiais encontraram na realização de TMI/TMR. Estes resultados são coerentes com os valores de  $\sigma_{TMI}$  avaliados, os quais foram maiores para as ligas Ti-6%Mo e Ti-15%Mo. Em geral, a recuperação da deformação é maior quanto menor o valor de  $\sigma_{TMI}$ , como observado na liga Ti-10%Mo.

As ligas do sistema Ti-(6-15%)Mo temperadas a partir de 1000°C apresentaram um comportamento superelástico superior àquele obtido nas mesmas ligas quando a têmpera foi realizada partir de 800°C, temperatura localizada dentro da região bifásica ( $\alpha+\beta$ ) (Silva *et al*, 2012). Este fato pode ser visualizado na Figura 84, que ilustra a deformação residual ( $\epsilon_{res}$ ) acumulada pelas ligas em cada ciclo de deformação, para as duas temperaturas de têmpera empregadas. Tais resultados são atribuídos a dois fatores. Primeiramente, a precipitação da fase  $\alpha$  estável, que foi verificada para todas as ligas temperadas a 800°C, deixa a matriz rica em molibdênio, por ser rica em titânio. Desta forma, a temperatura  $T_0$  é diminuída, sendo

necessário um maior estímulo termodinâmico para a ocorrência da TMI, o que dificulta a realização deste processo. Sendo assim, a fase  $\beta$ , mais estável, acomoda a deformação sem que haja TMR (Grosdidier *et al*, 2000; Laheurte *et al*, 2005). De acordo com Warlimont *et al* (1974), qualquer transformação sofrida pela fase matriz antes da TM, que diminua a sua fração em volume, reduzirá a magnitude da deformação recuperada. Desta forma, a deformação acumulada pelas ligas temperadas a 800°C foi maior do que para as mesmas composições temperadas a 1000°C.

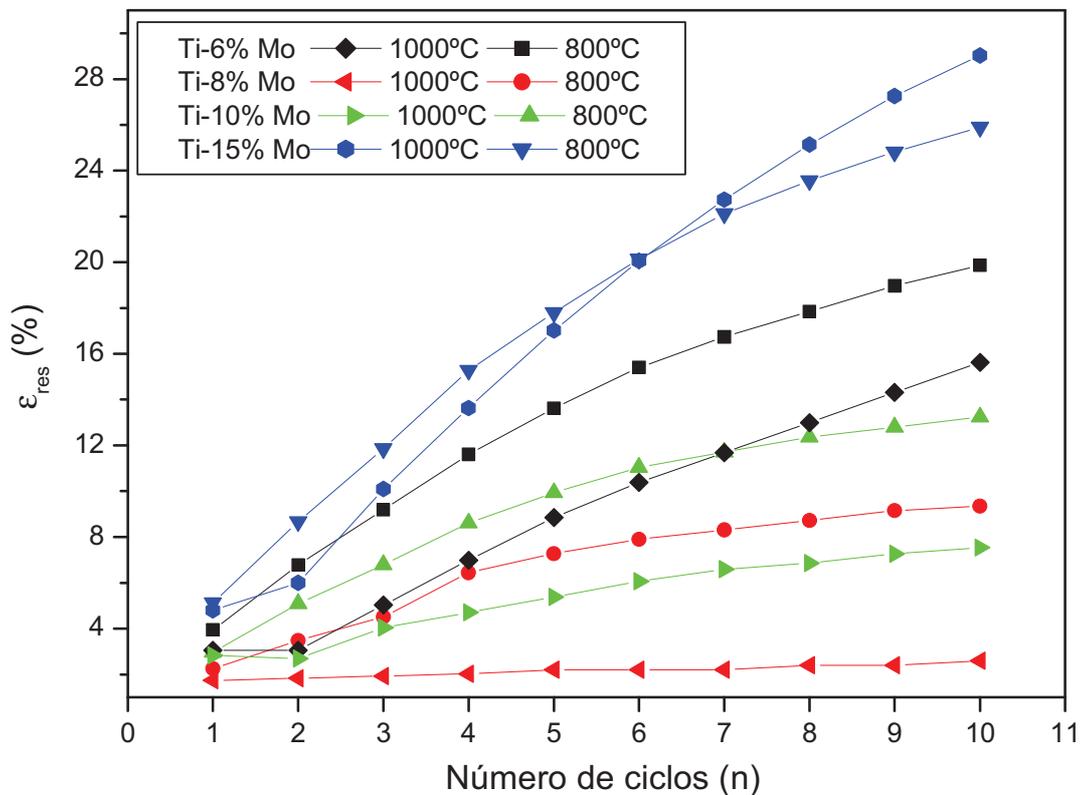


Figura 84. Influência da deformação cíclica sobre a deformação residual ( $\epsilon_{res}$ ) das ligas do sistema Ti-(6-15%)Mo, em função da temperatura de têmpera empregada no presente trabalho e na literatura (Silva *et al*, 2012).

Além disso a precipitação da fase  $\alpha$  estável limita o tamanho dos domínios da fase  $\beta$  onde a TM pode ocorrer. Sendo assim a acomodação da deformação associada à TM é dificultada, diminuindo a temperatura  $M_s$  e, conseqüentemente, dificultando o processo de acomodação da tensão imposta através da TMR (Grosdidier *et al*, 2000; Zhou *et al*, 2011).

#### 4.10 Resistividade Elétrica

A variação dos valores de resistividade elétrica das ligas do sistema Ti-(6-15%)Mo em função do teor de molibdênio adicionado, no estado inicial temperado ( $\rho_{ET}$ ) e após CD10 ( $\rho_{CD}$ ), está ilustrada na Figura 85. A Tabela 9 apresenta os valores médios de resistividade elétrica das ligas, bem como o desvio padrão ( $\sigma$ ) e o erro absoluto ( $\epsilon$ ) das medidas.

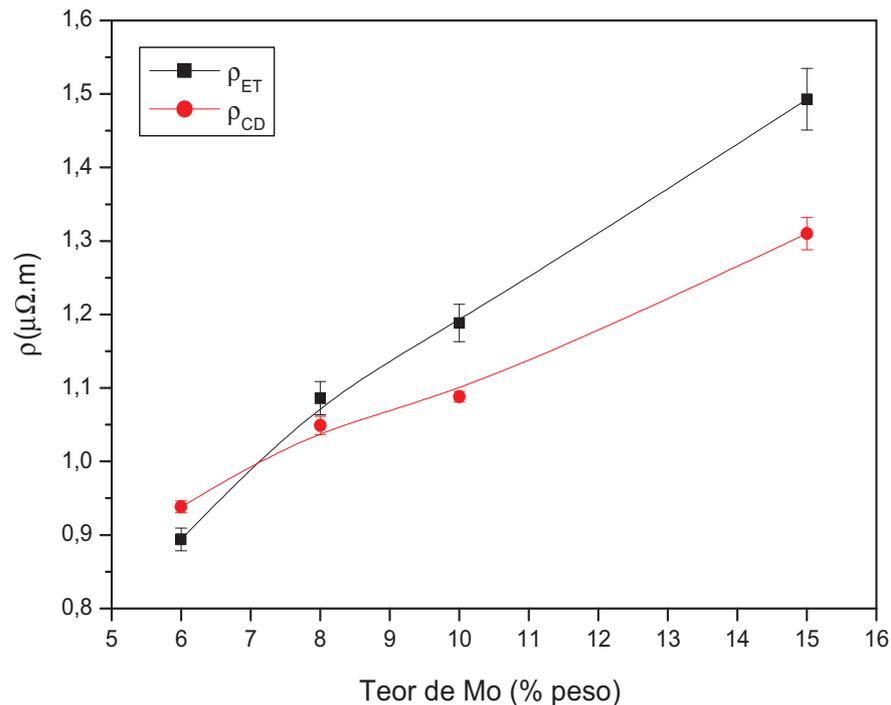


Figura 85. Resistividade elétrica das ligas do sistema Ti-(6-15%)Mo temperadas a partir de 1000°C (ET) e após a deformação cíclica (CD).

Tabela 9. Resistividade elétrica das ligas do sistema Ti-(6-15%)Mo no estado inicial temperado ( $\rho_{ET}$ ) e após a deformação cíclica ( $\rho_{CD}$ ).

Composição nominal da liga	$\rho_{ET}$ ( $\mu\Omega m$ )	$\sigma_{ET}$ ( $\mu\Omega m$ )	$\epsilon_{ET}$ ( $\mu\Omega m$ )	$\rho_{CD}$ ( $\mu\Omega m$ )	$\sigma_{CD}$ ( $\mu\Omega m$ )	$\epsilon_{CD}$ ( $\mu\Omega m$ )
Ti-6%Mo	0,8939	0,0163	0,0155	0,9381	0,0085	0,0081
Ti-8%Mo	1,0862	0,0238	0,0226	1,0491	0,0130	0,0124
Ti-10%Mo	1,1884	0,0267	0,0254	1,0882	0,0075	0,0071
Ti-15%Mo	1,4929	0,0441	0,0419	1,3101	0,0230	0,0218

Os resultados obtidos permitem observar que a resistividade elétrica tem seu valor aumentado com o aumento do teor de molibdênio na composição química das ligas, devido ao impedimento que o soluto causa à passagem de elétrons. O comportamento das curvas ilustradas na Figura 85 pode ser explicado devido ao rápido endurecimento causado pela adição de Mo ao Ti, como exposto por Collings (1984).

Foi verificado também que os valores de resistividade elétrica das ligas sofreram alterações após a deformação cíclica. Observou-se que, com exceção da liga Ti-6%Mo, todas as composições tiveram seus valores de  $\rho$  reduzido após o último ciclo de deformação (CD10). Tal fato pode ser atribuído às transformações estruturais sofridas pelas ligas durante a deformação cíclica (transformações de fase e reorientação de fases presentes), discutidas anteriormente. Além disso, a reorientação espacial dos planos cristalográficos em função da deformação também pode ter contribuído com este comportamento. Por sua vez, o aumento do valor da resistividade elétrica da liga Ti-6%Mo, em relação ao estado inicial, pode ser atribuído à formação/reorientação de fase  $\omega$  durante a deformação cíclica, já que esta fase é responsável pelo aumento dos valores de  $\rho$  nas ligas de titânio (Banerjee e Williams, 2013; Collings, 1984; Suedai *et al*, 2002).

## CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES

1 – Foi estabelecido que a estrutura das ligas do sistema Ti-(6-15%)Mo temperadas a partir de 1000°C é sensível ao teor de Mo ( $\beta$ -estabilizador) adicionado, modificando a composição física e a morfologia. As alterações microestruturais resultantes do acréscimo de Mo nas ligas foram definidas através da sequência de transformação  $\alpha' \rightarrow \alpha'' \rightarrow \beta$ . Estabilizando a fase  $\beta$ , o Mo também dificulta a transformação  $\beta \rightarrow \omega$ , reduzindo a fração de fase  $\omega$  atérmica presente na estrutura das ligas.

2 – Nas ligas temperadas a partir de 1000°C, com teores de Mo entre 6 e 10%, a fase  $\alpha''$  é majoritária, apresentando-se na forma de finas agulhas martensíticas, paralelas e cruzadas em forma de V, com morfologia acicular. A fase  $\alpha'$ , identificada nas ligas com até 8%Mo, se apresentou na forma de espessas lamelas martensíticas com subestrutura do tipo *midrib*. A fase  $\beta$  metaestável, observada nas ligas com maiores teores de Mo, apresentou-se na forma de grãos parcialmente (10%Mo) e completamente (15%) isentos de morfologia martensítica em seu interior.

3 – A têmpera a partir de 1000°C, a partir do campo da fase  $\beta$  estável, resulta em uma microestrutura com distribuição uniforme dos elementos constituintes (característica para a TM) e próxima à composição nominal das ligas. Pequenas variações composicionais foram identificadas através dos microconstituintes, porém estes resultados são mascarados pela morfologia.

4 – Durante o tratamento cíclico, com até 10% de deformação por ciclo, as ligas temperadas sofreram a deformação elástica, deformação pseudo-plástica, correlacionada com TMI e reorientação das fases participantes, além de possível deformação do produto dessa transformação. Após o descarregamento, a deformação é parcialmente recuperada, evidenciando a ocorrência de transformações de fase sob tensão.

5 – A composição física das ligas sofreu alterações significativas logo no primeiro ciclo de deformação (CD1), revelando a ocorrência das transformações  $\alpha'' \rightarrow \beta$ ,

$\alpha' \rightarrow \alpha''$ ,  $\beta \rightarrow \alpha''$  e  $\beta \rightarrow \omega$ , dependendo da composição. Estas alterações se tornaram menos pronunciadas com o aumento do número de ciclos, evidenciando a tendência que estes materiais apresentam à estabilização de suas estruturas. Conseqüentemente, a microestrutura das ligas também se alterou, revelando, após a deformação, regiões parcialmente transformadas para a fase martensítica  $\alpha''$ .

6 – Entre as composições analisadas, temperadas a partir de 1000°C, as ligas Ti-6%Mo e Ti-15%Mo, com estruturas compostas pelas fases  $\alpha''+(\alpha'+\omega)$  e  $\beta+(\omega)$ , respectivamente, revelaram maior dificuldade em realizar a TMR, uma vez que estas apresentaram os maiores valores de deformação acumulada ( $\epsilon_{res}$ ) e da tensão necessária para induzir a TM ( $\sigma_{TMI}$ ). Por sua vez, as ligas Ti-8%Mo e Ti-10%Mo, com estruturas compostas pelas fases  $\alpha''+(\alpha'+\omega)$  e  $\alpha''+(\beta+(\alpha'+\omega))$ , respectivamente, apresentaram os menores valores de  $\epsilon_{res}$  e  $\sigma_{TMI}$ , evidenciando suas habilidades de sofrer TMI sob carregamento e descarregamento e, conseqüentemente, viabilizar a realização do fenômeno de superelasticidade.

7 – A têmpera das ligas do sistema Ti-(6-15%)Mo realizada a partir do campo da fase  $\beta$  estável (1000°C) resultou na obtenção de fases metaestáveis, capazes de se transformar sob tensão, proporcionando um comportamento superelástico superior àquele verificado para a têmpera a partir do campo bifásico  $\alpha+\beta$  (800°C).

8 – O aumento do teor de Mo promove um aumento nos valores da resistividade elétrica das ligas analisadas, tanto no estado inicial quanto no estado deformado. O tratamento mecânico cíclico empregado modificou os valores de  $\rho$ , o que foi atribuído às transformações de fases sofridas pelas ligas durante este processo e à reorientação espacial dos planos cristalográficos em consequência da deformação.

---

## CAPÍTULO 6: SUGESTÕES

- 1 – Submeter as ligas do sistema Ti-(6-15%)Mo, temperadas a 1000°C, à análise térmica por DSC, a fim de determinar as temperaturas críticas de transformação martensítica e, desta forma, avaliar o efeito da adição de molibdênio sobre as mesmas. A realização desta análise daria suporte aos resultados obtidos pela microscopia ótica e pela análise de DRX.
  
- 2 – Aquecer as amostras deformadas acima de  $A_f$ , a fim de verificar se as ligas analisadas são capazes de realizar o EMF, bem como a eficiência deste fenômeno em função da composição da liga.
  
- 3 – Repetir o tratamento cíclico utilizando um equipamento que permita a realização da análise de DRX durante os ensaios de compressão, o que permitiria determinar quais transformações ocorrem mediante o carregamento e o descarregamento.
  
- 4 – Aumentar o número de ciclos de deformação, a fim de estimar o número de ciclos para o qual a estrutura das ligas se estabilizaria, bem como a deformação acumulada por ciclo ao final do tratamento.

---

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

Al-Zain, Y.; Kim, H.Y.; Hosoda, H.; Nam, T.H.; Miyazaki, S. (2010) Shape memory properties of Ti–Nb–Mo biomedical alloys. *Acta Materialia*. Vol. 58, p.4212–4223.

Al-Zain, Y.; Kim, H. Y.; Koyano, T.; Hosoda, H.; Nam, T.H.; Miyazaki, S. (2011) Anomalous temperature dependence of the superelastic behavior of Ti-Nb-Mo alloys. *Acta Materialia*. Vol. 59, p.1464-1473.

Ankem, S., Greene, C. A. (1999) Recent developments in microstructure/property relationships of beta titanium alloys. *Materials Science and Engineering*. Vol. A263, p. 127-131.

Antipov, A. I.; Moiseev, V. N. (1997) Coefficient of  $\beta$ -stabilization of titanium alloys. *Metal Science and Heat Treatment*. Vol, 39, p. 499-503.

ASM Handbook (1992) Alloy phase diagrams. Vol. 3. EUA.

ASM Handbook (2004) Metallography and Microstructures. Vol. 9. EUA.

ASM Handbook (1990) Properties and Selection: Non-Ferrous alloys and special purpose materials. Vol. 2. EUA.

ASTM Standards E-9. (2009) Standard Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature. Philadelphia, USA, 8 p.

Banerjee, S.; Mukhopadhyay, P. (2007) Phase transformations: Examples from titanium and zirconium alloys. Oxford: Elsevier.

Banerjee, D.; Williams, J. C. (2013) Perspectives on Titanium Science and Technology. *Acta Materialia*. Vol. 61, p. 844–879.

- Bania, P. J. (1993). Beta titanium alloys in the 1990's. Warrendale, PA: TMS. p. 3-14.
- Bertrand, E.; Castany, P.; Gloriant, T. (2012) Investigation of the martensitic transformation and the damping behavior of a superelastic Ti-Ta-Nb alloy. *Acta Materialia*. Vol. 62, p. 511-518.
- Bhattacharya, K. (2004) Theory of martensitic microstructure and the shape memory effect. Division of Engineering & Applied Science. California Institute of Technology. 87 p.
- Cai, M. H.; Lee, C. Y.; Lee, Y. K. (2012) Effect of grain size on tensile properties of fine-grained metastable  $\beta$  titanium alloys fabricated by stress-induced martensite and its reverse transformations. *Scripta Materialia*. Vol. 66, p. 606-609.
- Callister Jr, W.D. (2008) *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 7<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro. LTC Editora. 705 p.
- Calvert, L. (1993) JCPDS 441288. Private Communication.
- Christian, J. W. (2002) *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*. Pergamon Press. 1200 p.
- Collings, E.W. (1984) *The Physical Metallurgy of Titanium Alloys*. Ohio. American Society for Metals, Metal Park. 261 p.
- Chandrasekaran, V.; Taggart, R.; Polonis, H. (1972) Phase separation processes in the beta phase of Ti-Mo binary alloys. *Metallography*. Vol. 5, p. 393-398.
- Davis, R.; Flower, H.M. (1979) Martensitic transformations in Ti-Mo alloys. *Journal of Materials Science*. Vol. 14, 712-722.
- Dobromyslov, A. V. Elkin, V. A. (2006) The orthorhombic  $\alpha''$ -phase in binary titanium based alloys with d-metals of V-VIII groups. *Materials Science and Engineering A*. p. 324-326.

Dombrovskiy, Y. M. (2004) Propriedades Físicas de Metais e Ligas. Rostov, Rússia, DGTU. (em russo).

Donachie Junior, M. J. (1988) Titanium: a technical guide. Ohio. ASM International. 469 p.

Fedotov, S.G.; Konstantinov, K.M.; Koknaev, R.G.; Sinodova, E.P. (1982a) Estrutura, Propriedades e Decomposição da Martensita nas Ligas de Titânio - Nióbio. Ligas de Titânio com Propriedades Especiais. Moscou, Nauka, p. 29-32. (em russo)

Fedotov, S.G.; Konstantinov, K.M.; Sinodova, E.P. (1982b) Propriedades, Estruturas e Transformações nas Ligas Temperadas de Titânio - Nióbio com Estruturas ( $\alpha'+\omega+\beta$ ), ( $\omega+\beta$ ) e  $\beta$ . Ligas de Titânio com Propriedades Especiais. Moscou, Nauka, p. 78 - 82. (em russo).

Fernandes, F. M. B. (2003) Ligas com memória de forma. Universidade Nova de Lisboa. p. 17.

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, Vol. 54, p. 397–425.

Giroto, E.M., Santos, I.A. (2002) Medidas de Resistividade Elétrica dc em Sólidos: Como Efetuá-las Corretamente. Quim. Nova. Vol. 25, No. 4, p. 639-647.

Gloriant, T.; Texier, G.; Sun, F.; Thibon, I.; Prima, F; Soubeyroux, J. L. (2008) Characterization of the nanophase precipitation in a metastable beta titanium-based alloy by electrical resistivity, dilatometry and neutron diffraction. Scripta Materialia. Vol. 58, p. 271-274.

Grosdidier, T. Philippe, M. J. (2000-a) Deformation induced martensite and superelasticity in a  $\beta$ -metastable titanium alloy. Materials Science and Engineering. Vol. A291, p. 218-223.

Grosdidier, T.; Combres, Y.; Gautier, E.; Philippe, M. J. (2000-b). Effect of microstructure variations on the formation of deformation-induced martensite and associated tensile properties in a  $\beta$  metastable Ti alloy. *Metallurgical and Materials Transactions*, Vol. 31A, p. 1095-1106.

Guseva, L. N.; Égiz, I. V. (1974) Metastable diagram of high-purity titanium alloys. *Metallovedenie i Termieheskaya Obrabotka Metallov*. No. 4, p. 71-72.

Hao, Y. L.; Li, S. J.; Sun, S. Y.; Yang, R. (2006) Effect of Zr and Sn on Young's modulus and superelasticity of Ti-Nb based alloys. *Materials Science and Engineering*. Vol. A441, p. 112-118.

Ho, W. F.; Ju, C. P.; Chern Lin, J. H. (1999) Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys. *Biomaterials*. Vol. 20, p. 2115–2122.

Jani, J. M.; Leary, M.; Subic, A.; Gibson, M. A. (2014) A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. *Materials and Design*. Vol. 56, p. 1078-1113.

Kim, H. Y.; Satoru, H.; Kim, J.; Hosoda, H.; Miyazaki, S. (2004) Mechanical properties and shape memory behavior of Ti-Nb alloys. *Materials Transactions*, Vol. 45, p. 2443-2448.

Kim, H.Y.; Kim, J. I.; Inamura, T.; Hosoda, H.; Miyazaki, S. (2006-a) Effect of thermo-mechanical treatment on mechanical properties and shape memory behavior of Ti–(26–28) at.% Nb alloys. *Materials Science and Engineering*. Vol. A438–440, p. 839-843.

Kim, H.Y.; Ikehara, Y.; Kim, J. I.; Hosoda, H.; Miyazaki, S. (2006-b) Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti-Nb binary alloys, *Acta Materialia*. Vol. 54, p. 2419-2429.

Kim, H.Y.; Hashimoto, S.; Kim, J. I.; Inamura, T.; Hosoda, H.; Miyazaki, S. (2006-c) Effect of Ta addition on shape memory behavior of Ti-22Nb alloy. *Materials Science and Engineering*. Vol. A417, p. 120-128.

Kim, H. S.; Lim, S. H.; Yeo, I. D.; Kim, W. Y. (2007). Stress-induced martensitic transformation of metastable  $\beta$ -titanium alloy. *Materials Science and Engineering*. Vol. A449–451, p. 322–325.

Kolachev, B. A.; Mamonova, F. S.; Lyasotskaya, V. S. (1975) Characteristics of the structure and properties of quenched titanium alloys. *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, No. 8, p. 52-56.

Kostorz, G. (ed) (2001) *Phase transformations in materials*. Wiley-VCH.

Kurdyumov, G. V.; Khandros, L. G. (1949) On the “thermoelastic” equilibrium on martensitic transformations. *Doklady Akademii Nauk. SSSR*, Vol. 2, p. 211-214.

Kusy, R. P.; Whitley, J. Q. (2007) Thermal and mechanical characteristics of stainless steel, titanium-molybdenum and nickel-titanium archwires. *American Association of Orthodontists*.

Laheurte, P.; Eberhardt, A.; Philippe, M. J. (2005) Influence of the microstructure on the pseudoelasticity of a metastable beta titanium alloy. *Materials Science and Engineering*. Vol. A396, p. 223–230.

Lai, M.; Xue, X.; Zhou, Z.; Tang, B.; Li, J.; Zhou, L. (2011) First-principles prediction of ductility in  $\beta$ -type Ti-Mo binary alloys. *J. Shanghai Jiaotong Univ.* p. 227-230.

Lee, C. M.; Ju, C. P.; Chern Lin, J. H. (2002) Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys. *Journal of Oral Rehabilitation*, Vol. 29, p. 314-322.

Leyens, C., Peters, M. (2003) *Titanium and Titanium Alloys*. Germany. Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA. 513 p.

Li, S. J.; Cui, T. C.; Li, Y. L.; Hao, Y. L.; Yang, R. (2008) Ultrafine-grained  $\beta$ -type titanium alloy with nonlinear elasticity and high ductility. *Applied Physics Letters*. Vol. 92.

Li, C.; Wu, X.; Chen, J. H.; Zwaag, S. (2011) Influence of  $\alpha$  morphology and volume fraction on the stress-induced martensitic transformation in Ti-10V-2Fe-3Al. *Materials Science and Engineering*. Vol. A 528, p.5854-5860.

Lutjering, G., Williams, J. C. (2003) *Titanium – Engineering Materials and Processes*. Germany Springer. 367 p.

Ma, J.; Karaman, I.; Maier, H. J.; Chumlyakov, Y. I. (2010) Superelastic cycling and room temperature recovery of Ti<sub>74</sub>Nb<sub>26</sub> shape memory alloy. *Acta Materialia*, Vol. 58, p. 2216–2224.

Maeshima, T.; Ushimaru, S.; Yamauchi, K.; Nishida, M. (2006). Effect of heat treatment on shape memory effect and superelasticity in Ti–Mo–Sn alloys. *Materials Science and Engineering*. Vol. A438–440, p. 844–847.

Maliska, A. M. (1998) Relatório técnico: Microscopia Eletrônica de Varredura e microanálise. Universidade Federal de Santa Catarina - Departamento de engenharia Mecânica - Laboratório de Materiais - Laboratório de caracterização micro-estrutural e análise de imagens. Disponível em: <[http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV\\_Apostila.pdf](http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf)>. Acesso em: 10 set. 2008

Marteleur, M.; Sun, F.; Gloriant, T.; Vermaut, P.; Jacques, P.; Prima, F. (2012) On the design of new  $\beta$ -metastable titanium alloys with improved work hardening rate thanks to simultaneous TRIP and TWIP effects. *Scripta Materialia*, Vol. 66, p. 749-752.

Matlakhov, A. N. (2010) *Caracterização dos Materiais I*. Certidão de Registro de Direitos Autorais nº 621481 EDA/FBN. Rio de Janeiro, 107 p.

Matlakhova, L. A. (1988) Desenvolvimento dos regimes de deformação e tratamento termomecânico das ligas a base de TiNi para criação dos elementos de força em construções com o efeito de memória de forma. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais Metálicos e Tratamentos Térmicos). Instituto de Metalurgia e Materiais (IMET), Moscou, Rússia. 193 p.

Matlakhova, L. A.; Matlakhov, A. N.; Monteiro, S. N.; Kovneristy, Y. K. (2000) Influência de deformação e temperatura na estrutura e propriedades das ligas à base de TiNi. Anais do 55º Congresso da ABM, realizado no período de 16 a 20 de Julho de 2000, no Rio de Janeiro – RJ – Brasil.

Matlakhova, L. A.; Matlakhov, A. N.; Monteiro, S. N. (2008) Temperature effect on the elastic modulus, internal friction and related phase transformations in Ti-Nb-2%Al. *Materials Characterization*, Vol. 59, p.1234-1240.

Matlakhova, L. A.; Silva, M. A.; Matlakhov, A. N.; Goncharenko, B. A.; Carvalho, E. A. (2011). Estrutura e propriedades das ligas de Ti-Mo temperadas e ciclicamente deformadas. Anais do 12º Seminário de Metais Não-Ferrosos, realizado no período de 31 de Outubro a 01 de Novembro de 2011, em São Paulo - SP – Brasil.

Min, X. H.; Emura, S.; Zhang, L.; Tsuzaki, K. (2008) Effect of Fe and Zr additions on  $\omega$  phase formation in  $\beta$ -type Ti-Mo alloys. *Materials Science and Engineering*. Vol. A497, p. 74-78.

Min, X. H.; Emura, S.; Nishimura, T.; Zhang, L.; Tamilselvi, S.; Tsuchiya, K.; Tsuzaki, K. (2010) Effects of  $\alpha$  phase precipitation on crevice corrosion and tensile strength in Ti-15Mo alloy. *Materials Science and Engineering*. Vol. A527, p. 1480–1488.

Miyazaki, S.; Kim, H. Y.; Hosoda, H. (2006) Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys. *Materials Science and Engineering*. Vol. A438-440, p. 18-24.

Moiseev, V. N.; Polyak, É. V.; Sokolova, A. Y. (1975) Martensite strengthening of titanium alloys. *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*. No. 8, p. 45-49.

Moiseyev, V. N. (2006) Titanium Alloys: Russian Aircraft and Aerospace Applications. New York. CRC Press. 207 p.

Morettin, P. A., Bussab, W. O. (2005) Estatística Básica. 5ª ed. São Paulo. Editora Saraiva.

Novikov, I. (1994) Teoria dos tratamentos térmicos dos metais. Rio de Janeiro: Editora UFRJ, 550 p.

Oliveira, H. P. (2007). Análise da estrutura das ligas de Ti–Nb–3%Al temperadas e sua alteração à temperatura. Tese (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 157 p.

Oliveira, N. T. C.; Aleixo, G.; Caram, R.; Guastaldi, A. C. (2007) Development of Ti–Mo alloys for biomedical applications: Microstructure and electrochemical characterization. Materials Science and Engineering A. p. 727-731.

Otsuka, K. e Kakeshita. T. (2002) Science and Technology of shape-memory alloys: new developments. MRS Bulletin.

Otsuka, K.; Ren, X. (2005) Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys. Progress in Materials Science. Vol. 50, p. 511–678.

Otsuka, K., Wayman, C.M. (1999) Shape Memory Materials. Cambridge University Press. 284 p.

Pionnier, D.; Humbert, M.; Philippe, M. J.; Combres, Y. (1998) Study of the  $\alpha''$  texture obtained by martensitic  $\beta \rightarrow \alpha''$  phase transformation induced by tensile test in a sheet of Ti5Al2Sn4Zr4Mo2Cr1Fe. Acta Materialia. Vol. 46, No. 16, p. 5891-5898.

Polmear, I. J. (2006). Light alloys: from traditional alloys to nanocrystals. 4ª ed. Oxford. Butterworth-Heinemann.

Porter, D. A.; Easterling, K. E. (1981) Phase transformations in metals and alloys. London: Chapman & Hall.

Reed Hill, R. E., Abbaschian, R. (1994) Physical metallurgy principles. 3<sup>a</sup> ed. Boston. PWS Publishing Co.

Roitburd, A. L.; Kurdjumov, G. V. (1979) The nature of martensitic transformations. Materials Science and Engineering, Vol. 39, p. 141-167.

Sakaguchi, N.; Niinomi, M.; Akahori, T.; Takeda, J.; Toda, H. (2005) Relationships between tensile deformation behavior and microstructure in Ti-Nb-Ta-Zr system alloys. Materials Science and Engineering, Vol. C 25, p. 363-369.

Schneider, S. G.; Macedo, B. Z.; Netto, N. C.; Schneider, S. (2010) Avaliação da transformação de fase induzida por tensão na nova liga Ti-35Nb-7Zr. Anais do 6th Latin American Congress of Artificial Organs and Biomaterials (COLAOB 2010).

Schryvers, D.; Holland-Moritz, D. (1999) Martensitic transformations and microstructures in splat-cooled Ni-Al. Materials Science and Engineering, Vol. A273–275, p. 697–702.

Shibata, A.; Morito, S.; Furuhashi, T.; Maki, T. (2005) Local orientation change inside lenticular martensite plate in Fe-33Ni alloy. Vol. 29, n° 6, p. 1242-1248.

Shibata, A.; Murakami, T.; Morito, S.; Furuhashi, T.; Maki, T. (2008) The origin of midrib in lenticular martensite. Materials Transactions. Vol. 29, n° 6, p. 1242-1248.

Silcock, J. M. (1958) An X-Ray Examination of the  $\omega$  phase in TiV, TiMo, and TiCr alloys. Acta Metallurgica. Vol. 6. p. 481-493.

Silva, M. A.; Matlakhova, L. A.; Matlakhov, A. N.; Paes Jr, H. R.; Goncharenko, B. A. (2010) Estrutura e propriedades das ligas de Ti-(40-4X)%Nb-X%Mo com ENE

termicamente tratadas. Anais do 65° Congresso da AB M, realizado no período de 26 a 30 de Julho de 2010, no Rio de Janeiro – RJ – Brasil.

Silva, M. A.; Matlakhova, L. A. (2012) Análise da estrutura e propriedades de ligas Ti-Mo temperadas e deformadas ciclicamente. Anais do 20° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, realizado no período de 04 a 08 de Novembro de 2012, em Joinville – SC, Brasil.

Souza, S.A. (1993) Ensaio Mecânicos de Materiais Metálicos: Fundamentos Teóricos e Práticos. 6ª reimp. São Paulo. Edgard Blucher.

Sukedai, E.; Matsumoto, H.; Hashimoto, H. (2002). Electron microscopy study on Mo content dependence of  $\beta$  to  $\omega$  phase transformation due to cooling in Ti-Mo alloys. *Journal of Electron Microscopy*. Vol. 51, p. S143-S147.

Sukedai, E.; Yoshimitsu, D.; Matsumoto, H.; Hashimoto, H.; Kiritani, M. (2003).  $\beta$  to  $\omega$  phase transformation due to aging in a Ti-Mo alloy deformed in impact compression. *Materials Science and Engineering*. Vol. A350, p. 133-138.

Sun, F.; Prima, F.; Gloriant, T. (2010-a) High-strength nanostructured Ti-12Mo alloy from ductile metastable beta state precursor. *Materials Science and Engineering A527*, p.4262-4269.

Sun, F.; Nowak, S.; Gloriant, T.; Laheurte, P.; Eberhardt, A.; Prima, F. (2010-b) Influence of a short thermal treatment on the superelastic properties of a titanium-based alloy. *Scripta Materialia*. Vol. 63, p. 1053-1056.

Sun, F.; Hao, Y. L.; Nowak, S.; Gloriant, T.; Laheurte, P.; Prima, F. (2011) A thermo-mechanical treatment to improve the superelastic performances of biomedical Ti-26Nb and Ti-20Nb-6Zr (at.%) alloys. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 4. p. 1864-1872.

Sutou, Y.; Yamauchi, K.; Takagi, T.; Maeshima, T.; Nishida, M. (2006) Mechanical properties of Ti-6at.%Mo-4at.%Sn alloy wires and their application to medical guidewire. *Materials Science and Engineering A*, p.1097-1100.

Tahara, M.; Kim, H. Y.; Hosoda, H.; Miyazaki, S. (2009-a) Cyclic deformation behavior of a Ti-26 at.% Nb alloy. *Acta Materialia*. Vol. 57, p. 2641-2469.

Tahara, M.; Kim, H. Y.; Hosoda, H.; Miyazaki, S. (2009-b) Shape memory effect and cyclic deformation behavior of Ti-Nb-N alloys. *Functional Materials Letters*, Vol. 2, p. 79-82.

Taylor, B.; Weidmann, E. Metallographic preparation of titanium. Disponível em <[http://www.struers.com/resources/elements/12/104827/Application\\_Note\\_Titanium\\_English.pdf](http://www.struers.com/resources/elements/12/104827/Application_Note_Titanium_English.pdf)>. Acesso em: 10 set. 2008

Thompson, S. A. (2000) An overview of nickel-titanium alloys used in dentistry. *International Endodontic Journal*. Vol. 33, p. 297-310.

Tobe, H.; Kim, H. Y.; Inamura, T.; Hosoda, H.; Nam, T. H.; Miyazaki, S. (2013) Effect of Nb content on deformation behavior and shape memory properties of Ti-Nb alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 577S, 435-438.

Warlimont, H.; Krishnan, R. V.; Delaey, L.; Tas, H. (1974) Thermoplasticity, pseudoelasticity and the memory effects associated with martensitic transformations. Part 2: The macroscopic mechanical behaviour. *Journal of Materials Science*. Vol. 9, p. 1536-1544.

Wasilewski, R. J. (1971) The effects of applied stress on the martensitic transformation in TiNi. *Metallurgical Transactions*. Vol. 2, p. 2973-1981.

Wasilewski, R. J. (1975) On the nature of the martensitic transformation. *Metallurgical Transactions A*. Vol. 6, p. 1405-1418.

Williams, J. C.; Hickman, B. S. (1970) Tempering behavior of orthorhombic martensite in titanium alloys. *Metallurgical Transitions*. Vol. 1, p.2648-2650.

Xu, L. J.; Chen, Y. Y.; Liu, Zh. G.; Kong, F. T. (2008) The microstructure and properties of Ti–Mo–Nb alloys for biomedical application. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 453, p. 320–324.

Yao, Q.; Sun, J.; Xig, H.; Guo, W. (2007) Influence of Nb and Mo contents on phase stability and elastic property of  $\beta$ -type Ti-X alloys. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. Vol. 17, p. 1417-1421.

Zhang, L. C.; Zhou, T.; Aindow, M.; Alpay, S. P.; Blackburn, J. (2005-a) Nucleation of stress-induced martensites in Ti/Mo-based alloy. *Journal of Materials Science*. Vol. 40, p. 2833-2836.

Zhang, L. C.; Zhou, T.; Alpay, S. P.; Aindow, M. (2005-b) Origin of pseudoelastic behavior in Ti-Mo based alloys. *Applied Physics Letters*. Vol. 87.

Zhang, D.C.; Mao, Y.F.; Yan, M.; Li, J. J.; Su, E. L.; Li, Y. L.; Tan, S. W.; Lin, J. G. (2013) Superelastic behavior of a  $\beta$ -type titanium alloy. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. Vol. 20, p. 29-35.

Zhou, T.; Aindow, M.; Alpay, S. P.; Blackburn, M. J.; Wu, M. H. (2004-a) Pseudoelastic deformation behavior in a Ti/Mo-based alloy. *Scripta Materialia*. Vol. 50, p. 343–348.

Zhou, Y.L.; Niinomi, M.; Akahori, T. (2004-b) Decomposition of martensite  $\alpha''$  during aging treatments and resulting mechanical properties of Ti-Ta alloys. *Materials Science and Engineering A384*, p.92-101.

Zhou, Y.L.; Niinomi, M.; Akahori, T. (2004-c) Effects of Ta content on Young's modulus and tensile properties of binary Ti-Ta alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering A371*, p.283-290.

---

Zhou, Y. L., Luo, D. M. (2011) Microstructures and mechanical properties of Ti–Mo alloys cold-rolled and heat treated. *Materials Characterization*. Vol. 62, p. 931-937.