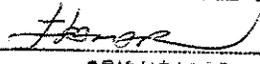


TESE DEFENDIDA POR VOLNEY MATTOS Z
OLIVEIRA E APROVADA PE
COMISSÃO JULGADORA EM 23/09/04.


ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**Liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr: microestrutura e
propriedades mecânicas e de corrosão**

Autor: Volney Mattos de Oliveira
Orientador: Itamar Ferreira

09/04

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr: microestrutura e propriedades mecânicas e de corrosão

**Autor: Volney Mattos de Oliveira
Orientador: Itamar Ferreira**

Curso: Engenharia Mecânica
Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Tese de doutorado apresentada à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2004
S.P. - Brasil

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	T/UNICAMP
	OL4L
V	EX
TOMBO BCI	63457
PROC.	16-P-00086-05
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	11,00
DATA	05/05/05
Nº CPD	

BIBID - 348548

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

OL4I

Oliveira, Volney Mattos de
Liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr: microestrutura e propriedades
mecânicas e de corrosão / Volney Mattos de oliveira. --
Campinas, SP: [s.n.], 2004.

Orientador: Itamar Ferreira
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Ligas de titânio. 2. Ligas de titânio – Propriedades
mecânicas. 3. Materiais resistentes a corrosão. 4.
Biocompatibilidade. 5. Materiais biomédicos. 6.
Microestrutura. I. Ferreira, Itamar. II. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
Mecânica. III. Título.

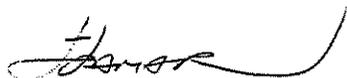
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

**Liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr: microestrutura e
propriedades mecânicas e de corrosão**

Autor: Volney Mattos de Oliveira

Orientador: Itamar Ferreira



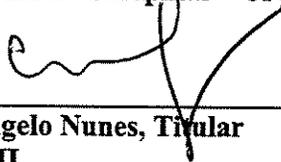
Prof. Dr. Itamar Ferreira, Presidente
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP



Prof. Dr. Prof. Dr. Amauri Garcia, Titular
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP



Profa. Dra. Cecília Amélia de C. Zavaglia, Titular
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP



Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes, Titular
DEMAR/FAENQUIL



Prof. Dr. Ruis Camargo Tokimatu, Titular
FEIS/UNESP

Campinas, 23 de Setembro de 2004

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha esposa Maria Angélica Alves Mattos de Oliveira e a minha filha Marina Magnoni Oliveira.

Flora

AGRADECIMENTOS

Este trabalho se faz presente graças à colaboração das seguintes pessoas e instituições:

Ao Prof. Dr. Itamar Ferreira pela orientação dada durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

A Prof. Dra. Cecília A. C. Zavaglia pelo esclarecimento de dúvidas, sugestões e empréstimos de equipamentos.

A Prof. Dra. Célia Marina A. Freire pelo esclarecimento de dúvidas, sugestões e empréstimos de equipamentos de ensaios de corrosão. E a sua orientada de doutorado Sheila Natalia Silva pela realização dos ensaios de corrosão.

Ao Prof. Dr. Paulo Roberto Mei e ao técnico Emílio Cardoso pela realização da laminação e do forjamento rotativo.

Ao Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes e ao Dr. Alfeu Ramos pela fundição dos corpos de provas, sugestões e esclarecimentos de dúvidas.

Ao Prof. Dr. Carmo Roberto Pellicisri de Lima, pelas sugestões e esclarecimentos de dúvidas e ajuda nas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Ao Prof. Flavio Kopitar, pelas sugestões e ajudas nos tratamentos das imagens e colaborar nas viagens para a FEM.

À senhora Rita Helena B. Jacon pela ajuda nas técnicas de caracterização microestrutural.

A todos os funcionários da FEM-UNICAMP, especialmente ao José Luiz do Laboratório de Propriedades Mecânicas, Claudenete e Sérgio do Laboratório de Caracterização Microestrutural e Daniel e Maria do Carmo da secretaria do DEMA.

Ao Diretor acadêmico Prof. Olavo Lázaro M. Soares Filho, ao Diretor administrativo Antonio Epaminondas Filho e a secretaria Alessandra Mouro da FIB pelos serviços de informática.

Aos demais colegas e técnicos da FEM-UNICAMP, pela colaboração no decorrer do trabalho e pela amizade compartilhada.

À biblioteca central da UNICAMP, especialmente às funcionárias da BAE pela ajuda e atenção na busca das referências bibliográficas.

Aos Professores e funcionários da FEM-UNICAMP.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudo.

À FAPESP pelo auxílio à pesquisa (nº 99/09013-9) que deu suporte financeiro ao trabalho.

Ao DEMa-FEM-UNICAMP.

Ao DEMAR/FAENQUIL de Lorena.

A FIB (Faculdades Integradas de Boituva).

A todos que direta ou indiretamente colaboraram na elaboração deste trabalho.

Abstract

Oliveira, Volney Mattos. *Ti-35Nb-5Ta-7Zr alloy: microstructure and mechanical and corrosion properties*. Campinas: Faculty of Mechanical Engineering, State University of Campinas, São Paulo State, Brazil. 2004. 92 p. Doctoral Thesis.

The pure titanium and the titanium alloys present interesting characteristics like high relation strength/weight, good corrosion resistance, and very good biocompatibility, that are very useful for implant applications. The pure titanium application is limited to applications involving low mechanical solicitations. The purpose of this work is the fabrication and characterization of the Ti-35Nb-5Ta-7Zr alloy that has all the elements biocompatible and low modulus of elasticity that is very important in terms of minimizing bone reabsorption. The start materials were ingotes fabricated in an arc voltaic furnace, in vacuum with addition of inert gas, of 20 mm in diameter and 150 mm in length. These ingotes were transformed, by rolling, at 950°C and 1230°C, to a rectangular form, with an approximated total reduction of 60% in area, in five passing, for defining the best temperature in terms of homogeneity and refining of the microstructure. It was possible to conclude, from this first stage, that the 1230°C was the best temperature. After rolling at 1230°C, square samples of 7 x 7 mm were rotary swaging (radial forging), at 700°C, to a little bar of 3.8 mm in diameter, representing 77% of reduction in area, and from that, the samples were cold rotary swaging to 3.3 mm of diameter samples. These 3.3 mm in diameter samples were isostatic pressing at 20°C and from 200 to 1000°C, in 100 to 100°C. Optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction, and differential thermal analysis (DTA) have been conducted in order to microstructural characterization and analysis. For all conditions - casting, rolling, radial forging, and isostatic pressing - the microstructure has been characterized and analysed and the mechanical properties (Vickers hardness and microhardness, yield strength, tensile strength, compression strength, modulus of elasticity, and elongation) for some of these conditions have been determined and analysed. The potential and density of corrosion were also determined and analysed. The analysis of the individual constituents of the studied alloy shown that the used process of fabrication of the alloy produced a good homogeneity and refining of the microstructure. The microstructure is strongly affected by the thermal treatments. It was possible to observe an alotropic transformation between 700°C and 800°C that was characterized by DTA as an endothermic transformation associated to the alotropic transformation of the titanium (α - β). The Ti-35Nb-5Ta-7Zr alloy is noble when compared to the pure titanium in terms of corrosion properties; however, on the other hand, once the corrosion processes takes place the velocity of corrosion was higher for the alloy. The X-ray diffraction technique confirmed that the studied alloy is a β alloy. The tensile mechanical properties of this alloy are as expected and good for implants, mainly in terms of the low modulus of elasticity, that was the main factor of motivation of this thesis.

Keywords: Titanium alloys, Titanium alloys - Mechanical properties, Materials resistant corrosion, Biocompatibility, Biomaterials, Microstructure.

Resumo

OLIVEIRA, Volney Mattos. *Liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr: microestrutura e propriedades mecânicas e de corrosão*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2004. 93 p. Tese (Doutorado).

O titânio puro, bem como suas ligas, apresenta características interessantes como alta relação resistência/peso, boa resistência à corrosão e elevada biocompatibilidade, apropriadas para aplicações em implantes. O emprego do titânio puro limita-se a aplicações onde as solicitações mecânicas não são elevadas, como nos implantes dentários. O propósito do presente trabalho é a obtenção e caracterização da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr que além de todos os elementos serem biocompatíveis, tem menor módulo de elasticidade o que minimiza o problema de reabsorção óssea, comum em implantes. As matérias primas de partida foram lingotes fundidos, em forno a arco voltáico, a vácuo e com injeção de gás inerte, de 20 mm de diâmetro por 150 mm de comprimento. Esses lingotes foram inicialmente laminados a 950 e 1.230°C, para uma forma retangular, com redução total de aproximadamente 60% em área, em cinco passes, para se definir a melhor temperatura em termos de homogeneidade e refino microestrutural. Foi possível concluir, nessa primeira etapa, que a temperatura de 1.230°C levou aos melhores resultados. Após a laminação a 1.230°C, amostras com seção quadrada de 7 x 7 mm foram forjadas, rotativamente, a 700°C, obtendo-se amostras de seção circular com diâmetro de 3,8 mm, redução de 77% em área, a partir desse diâmetro foi realizada a redução a frio, de 3,8 mm ao diâmetro de 3,3 mm. Essas amostras laminadas foram comprimidas isotermicamente nas temperaturas: ambiente (20°C) e de 200 a 1.000°C, de 100 em 100°C. Para caracterização microestrutural do material, foram utilizadas as técnicas de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e análise térmica diferencial. A microestrutura foi observada em todas as condições analisadas neste trabalho, ou seja, bruta de fusão, laminadas, forjadas e com compressão isotérmica. As propriedades mecânicas, determinadas para algumas dessas condições, foram: a dureza e a microdureza Vickers, o limite de escoamento, o limite de resistência à tração e a compressão, o módulo de elasticidade e o alongamento. O potencial de corrosão e a densidade de corrosão foram caracterizados e analisados. A análise dos constituintes da liga comprovou que o processo de preparação da liga utilizado neste trabalho levou a uma razoável homogeneidade. A análise microestrutural mostrou que as microestruturas são fortemente influenciadas pelos tratamentos termo-mecânicos. O ensaio de compressão isotérmica permitiu observar a existência de uma transformação alotrópica na faixa de temperatura entre 700°C e 800°C, confirmada no ensaio de DTA, como sendo uma transformação endotérmica associada com a transformação alotrópica do titânio ($\alpha - \beta$). Os ensaios de corrosão indicaram que a liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr é um material mais nobre quando comparado com o titânio puro; entretanto, uma vez iniciado o processo de corrosão, a mesma apresentou uma maior velocidade de corrosão em relação ao titânio puro. A análise por difração de raios-X da liga estudada confirmou ser uma liga β . As propriedades mecânicas da liga obtidas no ensaio de tração são as esperadas e adequadas para implantes, principalmente o módulo de elasticidade, que é o principal fator que motivou este trabalho.

Palavras chave: Ligas de titânio, Ligas de titânio - Propriedades mecânicas, Materiais resistentes a corrosão, Biocompatibilidade, Materiais Biomédicos, Microestrutura.

Sumário

Lista de Figuras.....	<i>i</i>
Lista de Tabelas.....	<i>vi</i>
Nomenclatura.....	<i>vii</i>
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Considerações Iniciais	1
1.2. Objetivos do Presente Trabalho	7
2. ASPECTOS METALÚRGICOS DE LIGAS DE TITÂNIO	9
2.1. Elementos de Liga	9
2.1.1. O Titânio.....	9
2.1.2. O Zircônio.....	11
2.1.3. O Nióbio.....	13
2.1.4. O Tântalo.....	15
2.2. Ligas de Titânio	17
2.3. Classificação das Ligas de Titânio	19
2.3.a. De acordo com a Microestrutura.....	19
2.3.b. De acordo com as Linhas de Transformação Martensítica.....	21
2.3.c. De acordo com as Propriedades.....	26
2.4. Propriedades Mecânicas das Ligas de Titânio	27
2.4.a. Resistência Mecânica.....	27
2.4.b. Ductilidade.....	28
2.4.c. Tenacidade à Fratura.....	28
3. ASPECTOS FUNDAMENTAIS NA CONCEPÇÃO DE PRÓTESES	30
3.1. Introdução	30
3.2. Interação entre Implantes e Organismo	31
3.3. Considerações na Seleção de Biomateriais	33
3.4. Concepção de Próteses Coxo-Femurais.....	35

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	42
4.1. Obtenção do Material	42
4.2. Tratamentos Termo-Mecânicos	43
4.3. Análise Metalográfica	44
4.3.1. Microscopia Óptica.....	45
4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	46
4.4. Análise por Difração de Raios X	46
4.5. Caracterização das Propriedades Mecânicas	47
4.5.1. Ensaios de Dureza e Microdureza.....	47
4.5.2. Ensaio de Tração.....	48
4.5.3. Ensaio de Compressão Isotérmica.....	49
4.6. Ensaios de Corrosão	50
4.7. Análise Térmica Diferencial	51
<hr/>	
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1. Considerações Iniciais	58
5.2. Análise Quantitativa	58
5.3. Análise Microestrutural	60
5.3.1. Análise da Microestrutura.....	60
5.3.2. Microestrutura Observada em Microscopia Eletrônica de Varredura..	69
5.4. Análise por Difração de Raios-X	77
5.5. Caracterização das Propriedades Mecânicas	78
5.5.1. Ensaios de Dureza e Microdureza.....	78
5.5.2. Ensaios de Tração.....	79
5.5.3. Ensaio de Compressão Isotérmico.....	80
5.6. Ensaios de Corrosão	81
5.7. Análise Térmica Diferencial	83
6. CONCLUSÕES	84
7. PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

Lista de Figuras

1.1- Exemplos de utilização de próteses no corpo humano.....	3
2.1- Transformações alotrópicas do titânio puro.....	10
2.2- Transformações alotrópicas do zircônio puro.....	12
2.3- Temperaturas de mudança de estado do nióbio puro.....	14
2.4- Temperaturas de mudança de estado do tântalo puro.....	16
2.5- Parte do diagrama de fases de ligas de titânio contendo estabilizadores α e β	22
2.6- Diagrama de equilíbrio das fases do sistema Ti-Nb.....	29
2.7- Diagrama de equilíbrio das fases do sistema Ti-Ta.....	31
2.8- Diagrama de equilíbrio das fases do sistema Ti-Zr.....	32
3.1- Diagrama esquemático dos ossos e articulações na região do quadril humano.....	40
3.2- Diagrama esquemático dos ossos e articulações na região do quadril, com implante.....	41
3.3- Evolução do pH dos fluidos corporais após o implante de uma prótese.....	42
4.1- Método de localização e designação da área mostrada em micrografia em amostras de formato retangular.....	48
4.2- Método de localização e designação da área mostrada em micrografia em amostras de formato cilíndrico.....	48
4.3- Desenho esquemático dos corpos de prova de tração (dimensões em milímetros)	52
4.4- Diagrama esquemático do compartimento da amostra na análise DTA.....	56
4.5- Curva típica de uma análise térmica diferencial.....	57
5.1- Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, associado ao estado bruto de fusão, na direção perpendicular ao fundo do cadinho, observada em microscópio ótico.....	61

5.2-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, associado ao estado bruto de fusão, na direção perpendicular ao fundo do cadinho, observada em microscópio ótico.....	61
5.3-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, associado ao estado bruto de fusão, na direção perpendicular ao fundo do cadinho apresentando estrutura dendrítica, observada em microscópio ótico.....	61
5.4-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, associado ao estado bruto de fusão, na direção perpendicular ao fundo do cadinho apresentando estrutura granular, observada em microscópio ótico.....	61
5.5-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 950°C, na direção perpendicular ao fundo do cadinho, observada em microscópio ótico.....	62
5.6-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 950°C, na direção perpendicular ao fundo do cadinho, observada em microscópio ótico.....	62
5.7-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, na direção transversal à laminação, observada em microscópio ótico.....	63
5.8-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, na direção transversal à laminação, observada em microscópio ótico.....	63
5.9-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, na direção transversal à laminação, observada em microscópio ótico.....	63
5.10-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, na direção transversal à laminação, observada em microscópio ótico.....	63
5.11-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, e forjada a frio, observada em microscópio ótico.....	64
5.12-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, e forjada a frio, observada em microscópio ótico.....	64
5.13-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 700°C e comprimida a temperatura ambiente, observada em microscópio ótico.....	65
5.14-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 700°C e comprimida a temperatura ambiente, observada em microscópio ótico.....	65
5.15-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 700°C e comprimida a 300°C, observada em microscópio ótico.....	65
5.16-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 700°C e comprimida a 300°C, observada em microscópio ótico.....	65
5.17-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 700°C e comprimida a 400°C, observada em microscópio ótico.....	66
5.18-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 700°C e comprimida a 400°C, observada em microscópio ótico.....	66
5.19-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 700°C e comprimida a 500°C, observada em microscópio ótico.....	66

5.20-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 700°C e comprimida a 500°C, observada em microscópio ótico.....	66
5.21-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 700°C e comprimida a 600°C, observada em microscópio ótico.....	67
5.22-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 700°C e comprimida a 600°C, observada em microscópio ótico.....	67
5.23-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 700°C e comprimida a 700°C, observada em microscópio ótico.....	67
5.24-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 700°C e comprimida a 700°C, observada em microscópio ótico.....	67
5.25-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 700°C e comprimida a 800°C, observada em microscópio ótico.....	68
5.26-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 700°C e comprimida a 800°C, observada em microscópio ótico.....	68
5.27-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 700°C e comprimida a 900°C, observada em microscópio ótico.....	68
5.28-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 700°C e comprimida a 900°C, observada em microscópio ótico.....	68
5.29-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 700°C e comprimida a 1000°C, observada em microscópio ótico.....	69
5.30-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 700°C e comprimida a 1000°C, observada em microscópio ótico.....	69
5.31-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 8 no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.....	70
5.32-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 8 no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.....	70
5.33-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 8 no sentido longitudinal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.....	70
5.34-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 8 no sentido longitudinal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.....	70
5.35-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.....	71

5.36- Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.....	71
5.37- Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 no sentido longitudinal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.....	71
5.38- Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 no sentido longitudinal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.....	71
5.39- Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 comprimida a temperatura ambiente no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.....	72
5.40- Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 comprimida a temperatura de 200°C no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.....	72
5.41 Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 comprimida a temperatura de 300°C no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.....	72
5.42- Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 comprimida a temperatura de 400°C no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.....	72
5.43- Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 comprimida a temperatura de 500°C no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.....	74
5.44- Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 comprimida a temperatura de 600°C no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.....	74
5.45- Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 comprimida a temperatura de 600°C no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.....	74
5.46- Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 comprimida a temperatura de 700°C no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.....	74
5.47- Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 comprimida a temperatura de 700°C no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.....	75
5.48- Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 comprimida a temperatura de 700°C no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.....	75

5.49-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 comprimida a temperatura de 800°C no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.....	75
5.50-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 comprimida a temperatura de 800°C no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.....	75
5.51-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 comprimida a temperatura de 900°C no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.....	76
5.52-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 comprimida a temperatura de 900°C no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.....	76
5.53-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 comprimida a temperatura de 1000°C no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.....	76
5.54-	Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 comprimida a temperatura de 1000°C no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.....	76
5.55-	Difratograma da liga TNZT na condição bruta de fusão em relação ao ângulo de varredura (2θ).....	77
5.56-	Curva da tensão em função da deformação obtida em um ensaio de tração.....	79
5.57-	Curva Tensão limite de escoamento e limite de resistência em função da temperatura do ensaio de compressão isotérmico.....	81
5.58-	Curva de polarização da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr e do Titânio puro, onde I e a corrente (em A) e a área (em cm^2).....	82
5.59-	Análise térmica diferencial (DTA) realizada da temperatura de 20°C a 1000°C, com um taxa de variação de 5°C/min em uma amostra laminada a 1230°C e forjada a 700°C.....	83

Lista de Tabelas

1.1- Microestrutura e propriedades mecânicas das principais ligas desenvolvidas e em desenvolvimento para implantes ortopédicos.....	6
2.1- Principais características dos elementos de liga adicionados nas ligas TNZT.....	9
2.2- Propriedades mecânicas do titânio puro.....	10
2.3- Propriedades mecânicas do zircônio puro.....	11
2.4- Propriedades mecânicas do nióbio comercialmente puro.....	14
2.5- Propriedades mecânicas do tântalo comercialmente puro.....	16
2.6- Efeito de elementos na transformação alotrópica α - β no titânio.....	18
2.7- Pontos de transformação dos componentes puros do sistema Ti-Nb.....	30
2.8- Pontos de transformação dos componentes puros do sistema Ti-Ta.....	31
2.9- Pontos principais de transformação do diagrama de fase Ti-Zr.....	33
3.1- Características mecânicas de ossos humanos longos.....	39
3.2- Valores médios das forças nas articulações do quadril e do joelho durante algumas atividades.....	43
3.3- Comparação entre o módulo de elasticidade de materiais utilizados em implantes e dos tecidos naturais.....	44
5.1- Análise química semi-quantitativa na amostra 1.....	58
5.2- Análise química semi-quantitativa na amostra 2.....	58
5.3- Análise química semi-quantitativa na Região Clara da amostra.....	59
5.4- Análise química semi-quantitativa na Região Escura da amostra.....	59
5.5- Picos detectados em relação ao ângulo de varredura (2θ) comparados com os dados das fichas JCPDS.....	78
5.6- Resultados dos ensaios de Dureza Vickers HV 10.....	78
5.7- Resultados dos ensaios de Microdureza Vickers.....	79
5.8- Resultados dos ensaios de tração.....	80

Nomenclatura

Letras Latinas

d – distância entre planos

E – módulo de elasticidade

F – Força

h – altura

K – Kelvin

T – temperatura

Letras Gregas

α – fase alfa (estrutura cristalina cúbica de corpo centrado)

β – fase beta (estrutura cristalina hexagonal compacta)

ε – epsilon (deformação)

θ – ângulo teta

λ – comprimento de onda

σ – sigma (tensão)

ϕ – fi (diâmetro)

ω – fase ômega (fase intermediária da decomposição das fases α e β)

Abreviações

ccc – estrutura cristalina cúbica de corpo centrado

DTA – Análise Térmica Diferencial

D_0 – diâmetro inicial

ELI – extra-low intersticial

gf – unidade de força (grama-força)

h_0 – altura inicial

hc – estrutura cristalina hexagonal compacta

HV – número dureza Vickers

JCPDS – “*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*”

ppm – partes por milhão

M_d – linha da transformação por deformação

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MTS – Materials Testing System

S_c – limite de resistência à compressão

$S_{y0,5}$ – limite de escoamento pelo critério de 0,5 % da deformação plástica

TNZZ – Liga contendo os elementos Ti-Nb-Ta-Zr

σ_e – limite de escoamento

σ_t – limite de resistência à tração

Siglas

ASM – American Society for Metals

ASTM – American Society for Testing and Materials

1. INTRODUÇÃO

1.1. Considerações Iniciais

Em função de seu desempenho incomparável, o corpo humano pode ser considerado como uma máquina de natureza perfeita em relação às máquinas convencionais, construídas pelo homem.

Infelizmente, seja resultado de acidentes ou mesmo de enfermidades, tal funcionamento pode ser interrompido, comprometendo, em certos casos, até a sobrevivência do indivíduo. Em considerável parcela de problemas observado nessas situações, a solução passa por tentativas de recuperação de partes do corpo através de implantes de materiais estranhos ao mesmo. Um caso típico e que exemplifica tal situação, ocorre quando há a necessidade de utilizar implantes ortopédicos na recomposição de funções exercidas por ossos e articulações.

A história dos implantes é bastante antiga. Um dos primeiros casos de implante relatados na literatura remonta ao século XVI e está relacionado ao emprego de placas de ouro na recuperação do osso palato. Dois séculos mais tarde ocorreu o primeiro caso de implante de fios metálicos, quando a prata foi utilizada com o objetivo de facilitar a recuperação de fraturas ósseas. [Zierold, 1924]; [Mears, 1979]

Apesar dessa inovação médica e do potencial que as operações de implante representavam, o entusiasmo dos cirurgiões da época chocava-se frontalmente com dois tipos de obstáculos: o alto índice de infecções e os problemas de rejeição, ambos resultantes da introdução de materiais estranhos ao corpo do paciente. [Zierold, 1924]; [Mears, 1979]

Pode-se afirmar que o estudo científico dos implantes foi iniciado em 1829, quando pela primeira vez analisou-se o efeito de fios metálicos no organismo de animais. Utilizando cães, observou-se a resposta do organismo aos metais ouro, prata, chumbo e platina. [Zierold, 1924]. Nessa investigação pioneira, constatou-se que a platina apresentava o melhor comportamento em termos de tolerância pelo organismo receptor. Pode-se afirmar que tal investigação foi a precursora dos estudos de biocompatibilidade existentes atualmente.

Se a tolerância a corpos estranhos por um organismo podia ser, mesmo de forma precária, prevista, o mesmo não ocorria com relação às infecções. As infecções após implantes, resultado das condições em que o paciente sofria as cirurgias, apenas começaram a ser compreendidas a partir da evolução da patologia celular. Tais avanços resultaram dos trabalhos desenvolvidos por Virchow, com a publicação do texto "Cellular Pathology" em 1857 e por Pasteur, com suas descobertas associadas aos microrganismos causadores de doenças e às inflamações, publicado em 1870. [Cohen, 1983]

A evolução dos implantes, bem como estudos sobre biocompatibilidade de metais no organismo humano tiveram impulso significativo durante a guerra civil americana (1861 – 1865). Os primeiros implantes empregados nessa época eram constituídos de metais nobre e de metais e ligas desenvolvidos para outros fins. A resposta do organismo, em função da presença de implantes metálicos ou de projéteis remanescentes no corpo de soldados, era, basicamente, associada à infecção por bactérias ou à irritação causada pela presença de materiais estranhos ao corpo. [Cohen, 1983]

Mais uma vez, conflitos militares foram responsáveis pelo desenvolvimento dos implantes em seres humanos. Nas primeiras décadas deste século, devido à 1ª Grande Guerra, as infecções começaram a ser controladas pelo contínuo aperfeiçoamento das técnicas de esterilização, que passaram ser rotina obrigatória em qualquer intervenção cirúrgica. Também, em função desta guerra, a metalurgia teve desenvolvimento significativo, e que resultou na concepção de novas ligas metálicas, como os aços inoxidáveis. Esses aços, devido à resistência à corrosão resultante da presença de níquel e cromo, foram amplamente empregados em próteses ortopédicas. O emprego de placas e parafusos para fixar ossos fraturados foi iniciado em 1920. Alguns anos mais tarde, com o desenvolvimento das ligas à base de cromo e de cobalto, os implantes metálicos tiveram novo impulso. [Cohen, 1983]

Na década de 40, novamente devido a conflitos militares, os implantes metálicos tiveram expansão bastante considerável, o que foi resultado principalmente do desenvolvimento da metalurgia e das técnicas cirúrgicas. Dentro dessa expansão enquadra-se o emprego de materiais metálicos na fabricação de articulações entre ossos. Em relação ao titânio, o primeiro implante do

mesmo foi realizado em 1951 e envolvia o emprego desse metal, puro, na confecção de placas e parafusos usados na fixação de ossos fraturados. [Semlistch, 1986].

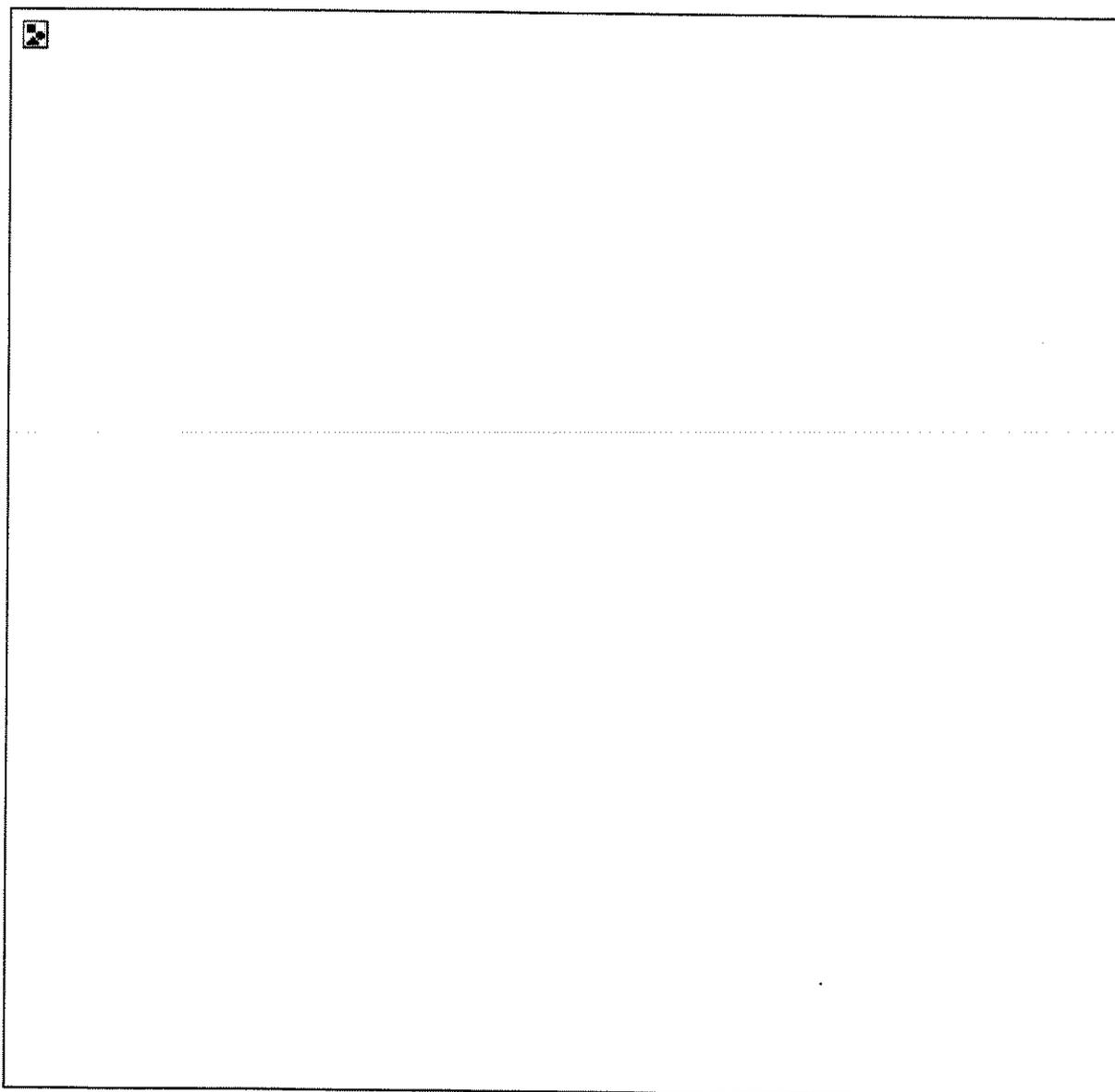


Figura 1.1 – Exemplos de utilização de próteses no corpo humano. [Adaptado de Zavaglia, 1993]

Atualmente, diversas regiões do corpo humano podem ser reparadas, com suas funções recuperadas, com a utilização de implantes protéticos, como ilustra a figura 1.1.

O titânio puro tem excelente resistência à corrosão e por isso tem aplicação na fabricação de implantes. Como as propriedades mecânicas desse metal (resistência à tração, à compressão, à flexão e à fadiga) não são consideradas as ideais, com o objetivo de melhorá-las, atualmente esses implantes são confeccionadas a partir de ligas de titânio. O emprego pioneiro de ligas de titânio foi executado na antiga União Soviética, em 1959. Nessa ocasião foi utilizada a tradicional liga Ti-6Al-4V, que devido as suas excepcionais propriedades mecânicas, foi usada na fabricação de próteses ortopédicas. A liga Ti-6Al-4V, exibe como característica principal o fato de ter boa trabalhabilidade a quente e ótimas propriedades mecânicas em baixa temperatura, resultante da estabilização de fases em temperaturas apropriadas. Apesar de intensamente utilizada ainda hoje em implantes metálicos, próteses constituídas por essa liga, formam em suas superfícies, óxido de vanádio. Esse óxido, por ser termodinamicamente instável, é considerado tóxico ao corpo humano, conforme estudos realizados no final dos anos 70. [Semlitsch,1992], [Wang, 1996]

O vanádio é um metal biologicamente ativo e que tem sido utilizado terapeuticamente no tratamento de infecções. Um dos problemas observados no emprego da liga Ti-6Al-4V refere-se ao acúmulo de vanádio, provocado pela degradação da liga em decorrência de desgaste da prótese. [Scales, 1991]

A presença de compostos de vanádio no organismo resulta, principalmente, na irritação do sistema respiratório. Quando o organismo é submetido a exposição prolongada ao vanádio, os pulmões podem ser afetados. No entanto, relatos sobre os efeitos desse metal no organismo, geralmente, envolvem controvérsias. Existem relatos de reações agudas, mas jamais crônicas. A primeira descrição dos efeitos tóxicos do vanádio no corpo humano foi relativa a polycythemia, seguido de destruição de glóbulos vermelhos e anemia. Além disso, como efeitos adicionais, o vanádio pode provocar a perda do apetite, a palidez, o emagrecimento, a presença de albumina na urina e a hematuria (eliminação de sangue pela urina). [Sax, 1975]

A procura por materiais alternativos às ligas contendo vanádio levou à pesquisa e ao desenvolvimento de inúmeras novas ligas. No caso de ligas de titânio, tais desenvolvimentos objetivavam encontrar elementos que possibilitassem estabilizar as fases α e β do titânio, adequadamente, e ainda que fossem considerados inertes ao organismo. [Semlitsch, 1985]

Na procura por biomateriais mais avançados surgiu, na década de 70, a primeira geração de ligas de titânio biocompatíveis; dentre essas, incluem-se as ligas Ti-6Al-7Nb e Ti-5Al-2,5Fe, com propriedades mecânicas similares às da liga Ti-6Al-4V sem o elemento Vanádio. Desta nova geração de ligas, a Ti-6Al-7Nb foi a mais utilizada sendo que a produção e comercialização em escala dessa liga, na forma de produtos semi-acabados, com a designação de IMI-367, foram iniciadas em 1990, pela empresa IMI Titanium Ltd., de Birmingham - Inglaterra. [Semlitsch, 1990]. [Matsuno, 2001] A presença de Alumínio nas ligas, passou a ser revisto com mais cuidado, pois segundo Okazaki, o mesmo está relacionado com a ocorrência de debilidade mental, doença de Alzheimer e desordens neurais. [Okazaki, 1998-a] Sendo que Long associa o Alumínio com a destruição de tecidos ósseos. [Long, 1998]

Uma segunda geração de materiais tinha como objetivo alcançar um módulo de elasticidade menor, ou seja, que se aproximasse mais do módulo de elasticidade do osso. Surgiram então várias ligas, dentre as quais destacamos: Ti-12Mo-6Zr-2Fe 'TMZF', Ti-15Mo-5Zr-3Al, Ti-15Mo-3Nb-3O, Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0. Desta segunda geração surgiu a liga Ti-13Nb-13Zr na qual todos os elementos que a constituem são biocompatíveis. [Wang, 1996]; [Niinomi, 1999]

A Tabela 1 mostra a microestrutura e as propriedades mecânicas das principais ligas desenvolvidas e em desenvolvimento para implantes ortopédicos. Como referência foi colocado nessa tabela o módulo de elasticidade do tecido ósseo, da dentina, e do esmalte dentário. Observa-se que a liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr possui o menor módulo de elasticidade, dentre os vários materiais metálicos indicados na tabela, sendo este valor (55 GPa) o que mais se aproxima do tecido ósseo (10-30 GPa) e da dentina (18,2 GPa). [Long, 1998]

Para melhorar estas ligas, tem-se como objetivo reduzir ainda mais o módulo de elasticidade. A importância disto se deve ao fato de que o material ideal para implante deve ter o módulo de elasticidade semelhante ao do tecido ósseo, quando mais próximo do módulo de elasticidade do tecido ósseo o material estiver, minimiza-se o problema de reabsorção óssea problema este comum em próteses. Diferenças significativas entre módulos de elasticidade, do tecido ósseo e da prótese, podem levar à destruição do tecido ósseo na região do implante. [Oliveira, 1995]; [Lehman, 2004]

O tecido ósseo é um tecido vivo que para se manter e crescer tem que ser solicitado mecanicamente. Em função desta solicitação o mesmo vai crescendo e se moldando, caso não ocorra solicitação mecânica no tecido ósseo, haverá um processo de absorção. Quando se implanta uma prótese com módulo de elasticidade muito superior, devido à rigidez da mesma uma parte do tecido ósseo não será solicitada, provocando assim uma má distribuição das tensões no tecido ósseo e na prótese, iniciando assim um processo de falha no implante por reabsorção óssea e concentração de tensão na prótese. [Engh, 1988]

Tabela 1.1 – Microestrutura e propriedades mecânicas das principais ligas desenvolvidas e em desenvolvimento para implantes ortopédicos. [Loreim, 1988]; [Long, 1998]

Liga	Microestrutura	E (GPa)	σ_e (MPa)	σ_t (MPa)
Ti	α	105	692	785
Ti-6Al-4V	α/β	110	859-900	960-970
Ti-6Al-7Nb (protasul-100)	α/β	105	921	1024
Ti-5Al-2.5Fe	α/β	110	914	1033
Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF)	near- β	74-85	1000-1060	1060-1100
Ti-13Nb-13Zr	α'/β	79	900	1030
Ti-35Nb-5Ta-7Zr (TNZT)	near-β	55	530	590
Aço Inox	Austenita	200	170-750	465-950
Tecido Ósseo	-	10-30	-	-
Dentina	-	18,2	-	-
Esmalte Dentário	-	82,4	-	-

Nota: E é o módulo de elasticidade, σ_e o limite de escoamento e σ_t o limite de resistência à tração.

Tendo em vista o exposto acima, recentemente tem-se desenvolvido as ligas Ti-Nb-Zr-Ta ‘TNZT’ que, além de todos os elementos serem biocompatíveis, tem módulo de elasticidade

menor em relação às demais ligas de titânio. Dentre estas ligas a que tem merecido maior atenção é a Ti-35Nb-5Ta-7Zr. [Long, 1998] Assim, muitos esforços vem sendo concentrados no sentido de caracterizar e entender o comportamento mecânico e bioquímico dessa liga.

1.2. Objetivos do Presente Trabalho

Com o propósito de ampliar as opções de materiais empregados em próteses, o objetivo deste trabalho é:

- a) *Preparação da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr* em forno a arco voltaico com atmosfera pré-purificada com argônio, utilizando como matérias-primas metais com alta pureza;
- b) *Laminação a quente* de algumas amostras, como o objetivo de homogeneização e refino da microestrutura e comparando-as com as amostras que apresenta a microestrutura bruta de fusão;
- c) *Forjamento em forja rotativa* de algumas amostras, como o objetivo de uma melhora na microestrutura da liga, um acabamento superficial de melhor qualidade e preparo das amostras nas dimensões desejadas;
- d) Caracterização e análise da microestrutura:
 - d.1) *Por meio de microscopia óptica*, visando a determinação do tamanho e homogeneidade dos grãos;
 - d.2) *Por meio de microscopia eletrônica de varredura*, visando a caracterização dos constituintes da microestrutura. A microscopia eletrônica de varredura permite também, além da análise quantitativa e qualitativa desses constituintes, verificar o grau de homogeneidade dos lingotes, a segregação e a distribuição dos elementos nos grãos e nos contornos dos grãos;
 - d.3) *Por meio de difração de raios-X*, que terá como objetivo identificar, na medida do possível, os constituintes da microestrutura, inclusive os intermetálicos;
 - d.4) *Por meio de análise térmica diferencial*, que visa identificar as temperaturas de transformação das fases.
- e) Caracterização e análise das propriedades mecânicas:

e.1) *Por meio de ensaios de dureza e microdureza*, que serão realizados como ensaios preliminares para a avaliação do processo de fundição do material;

e.2) *Por meio de ensaios de tração*, visando a determinação das propriedades de tração (limite de escoamento, limite de resistência à tração, módulo de elasticidade e ductilidade);

e.3) *Por meio de ensaios de compressão isotérmica*, visando determinar a influência da temperatura nas propriedades mecânicas e na microestrutura da liga;

f) Caracterização e análise da *resistência à corrosão*, utilizando o método da intensidade de corrente em função do potencial (Eletrodo de Calomelano Saturado), sendo o meio corrosivo uma solução de 3,5% de NaCl, pH 6.

2. ASPECTOS METALÚRGICOS DAS LIGAS DE TITÂNIO

2.1. Elementos da Liga

Tabela 2.1 - Principais características dos elementos de liga adicionados nas ligas TNZT.
[Shackelford, 1990], [Van Vlack, 1984]

Elemento	Titânio (Ti)	Zircônio (Zr)	Nióbio (Nb)	Tântalo (Ta)
Número Atômico	22	40	41	73
Massa Atômica (g/mol)	47,90	91,22	92,91	180,95
Ponto de Fusão (°C)	1.672	1.852	2.468	2.996
Ponto de Ebulição(°C)	3.260	4.377	4.927	5.427
Densidade (g/cm ³) a 20°C	4,507	6,505	8,57	16,6
Estrutura Cristalina a 20°C	HC	HC	CCC	CCC
Raio Atômico (nm)	0,146	0,158	0,143	0,143
Valência (mais comum)	+ 4	+ 4	+ 4	+ 5

2.1.1. O Titânio

Apesar de ser considerado um elemento raro, o titânio ocupa o nono lugar na ordem de abundância de elementos na crosta terrestre, sendo o quarto metal mais abundante. As jazidas de exploração economicamente viáveis de titânio não são encontradas com frequência, pois esse metal encontra-se distribuído quase que uniformemente pela crosta terrestre, o que dificulta sobremaneira a sua extração. Seus principais minérios são o rutilo (TiO₂) e o ilmenito (FeTiO₃), dos quais se extrai o titânio metálico através de complexas operações. Na temperatura ambiente, o titânio revela ser bastante frágil, tornando-se dúctil quando aquecido. [Collings, 1983]

O titânio foi descoberto em 1789 por W. Gregor (Inglaterra), que lhe deu o nome de menacanita. Alguns anos mais tarde, M. H. Klaproth (Alemanha) descobriu um novo metal contido no rutilo e o denominou titânio. Mais tarde, concluiu-se que os metais descobertos por

Klaproth e Gregor eram o mesmo metal. Como o nome titânio já havia sido adotado internacionalmente, o mesmo foi conservado. [Collings, 1983]

Tabela 2.2 - Propriedades mecânicas do titânio puro. [Black, 1988], [Semlitsch, 1987]

Limite de escoamento (MPa)	485
Limite de resistência à tração (MPa)	550
Alongamento (%)	15
Módulo de Elasticidade (GPa)	100

A aplicação comercial do titânio foi iniciada na década de 50, estimulada pelo desenvolvimento da indústria aeronáutica/espacial. Inicialmente, o emprego do titânio visava a substituição de ligas de alumínio ou a fabricação de componentes submetidos a temperaturas elevadas. [Collings, 1983]

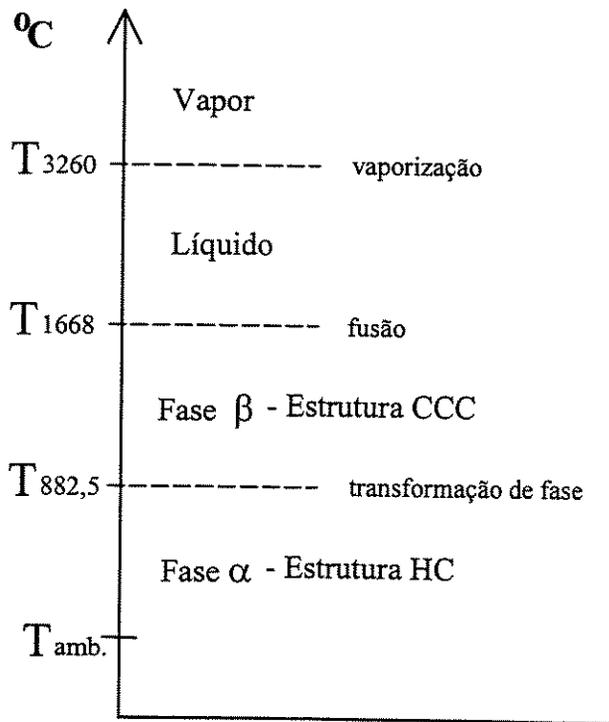


Figura 2.1 - Transformações alotrópicas do titânio puro. [ASM, 1996]; [Collings, 1983]; [Shackelford, 1990].

Uma das características mais interessantes do titânio está associada a suas transformações alotrópicas. O titânio puro, da temperatura ambiente até 882,5°C, exibe estrutura cristalina do tipo hexagonal compacta (hc) e em tal faixa, esta estrutura é denominada de fase α (figura 2.1). Em 882,5°C o titânio sofre transformação alotrópica e passa a apresentar estrutura cúbica de corpo centrado (ccc), conhecida como fase β . Em 1.668°C o titânio se funde e sua vaporização ocorre na temperatura de 3.260°C. [Weiss, 1996], [Shackelford, 1990]

2.1.2. O Zircônio

Descoberto em 1789 por M. H. Klaproth. Isolado pela primeira vez em 1824, por J. J. Berzéliu, pelo aquecimento de fluozirconato de potássio com potássio metálico. Seus principais minerais são a brasilita, constituída de dióxido de zircônio e zirquelita, constituída de mistura de óxido e silicato de zircônio, encontrados no Brasil, principalmente nos Estados de São Paulo e Minas Gerais, o zircão e a eudialita, são encontrados nos Estados Unidos.

A isolamento do zircônio oferece dificuldades, devido à facilidade com que esse metal se combina, em altas temperaturas, com o hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, carbono e com diversos metais. Obtido, em forma impura, pela redução do óxido pelo magnésio, cálcio ou sódio metálicos. O zircônio puro é obtido pela decomposição do tetraiodeto de zircônio a altas temperaturas. [Mei, 1988], [Shackelford, 1990]

Tabela 2.3 - Propriedades mecânicas do zircônio puro. [ASM, 1996], [Callister, 1997]

Limite de escoamento (MPa)	207
Limite de resistência à tração (MPa)	379
Alongamento (%)	16
Módulo de Elasticidade (GPa)	99

Não se dissolve nos ácidos clorídrico, sulfúrico ou nítrico, a temperatura ambiente. Dissolve-se, lentamente, nos ácidos clorídrico e sulfúrico, concentrados e quentes, no ácido fluorídrico e na água-régia a temperatura ambiente. Dissolve-se, também, nos hidróxidos

alcalinos fundidos. Forma diversos compostos que apresentam valência II, III e IV. Empregado na fabricação de explosivos, de lâmpadas para fotografias e de aparelhagem de laboratório.

O zircônio é muito usado como um revestimento resistente à corrosão para o urânio em reatores nucleares, como um material estrutural resistente à corrosão em equipamento de processamento de substância química como: recipientes de pressão, trocadores de calor, bombas, e válvulas. Tendo como grande vantagem o fato de ser biocompatível.

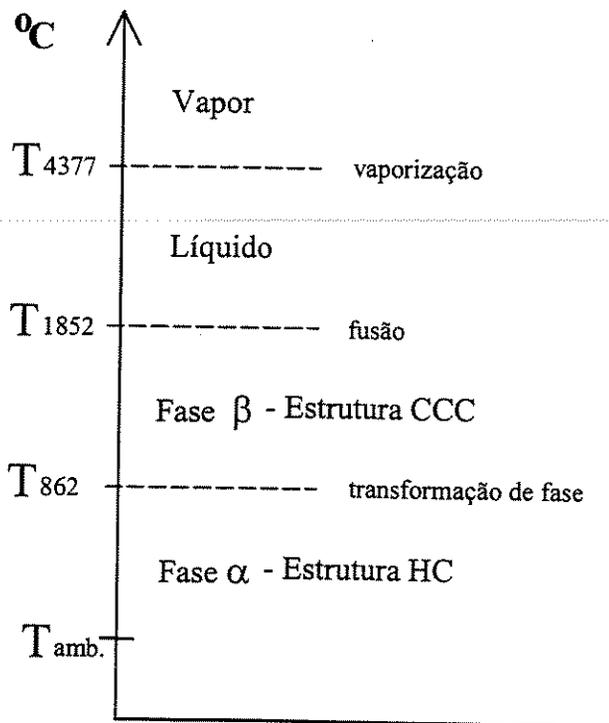


Figura 2.2 - Transformações alotrópicas do zircônio puro. [ASM, 1996]; [Shackelford, 1990]

O zircônio é um metal pirofórico, pelo fato de sua reação com o oxigênio produzir muito calor. Pedacos grandes (barras, tubos e lingotes) podem ser aquecidos a temperaturas altas sem oxidação excessiva, mas são inflamáveis pedacos pequenos com uma relação alta de área de superfície, como cavacos de torneamentos, facilmente se queimam a temperaturas elevadas. É recomendado evitar grandes acumulações de cavacos; sem o devido cuidado, deixar cavacos exposto ao ar, em ambientes com temperatura elevada, pode levar a um incêndio. Se começar um incêndio acidentalmente em zircônio, não se deve tentar apagá-lo com água ou extintores de

incêndio comum; deve-se usar areia seca diretamente sobre o incêndio e água ao redor para diminuir a temperatura do ambiente. [ASM, 1996], [Mei, 1988], [Shackelford, 1990]

Uma das características interessantes do zircônio está associada a suas transformações alotrópicas. O zircônio puro, da temperatura ambiente até 862°C, exibe estrutura cristalina do tipo hexagonal compacta (hc) e em tal faixa esta estrutura é denominada de fase α (figura 2.2). Em 862°C o zircônio sofre transformação alotrópica e passa a apresentar estrutura cúbica de corpo centrado (ccc), conhecida como fase β . Em 1.852°C o zircônio se funde e sua vaporização ocorre na temperatura de 4.377°C. [ASM, 1996], [Shackelford, 1990]

2.1.3. O Nióbio

Em 1801, o químico inglês Charles Hatchett descobriu o que acreditava ser um novo elemento químico numa amostra de minério, extraído na região americana da Nova Inglaterra, e deu-lhe o nome de colúmbio. Em 1844, o alemão Heinrich Rose distinguiu no colúmbio dois elementos distintos, e chamou-os tântalo e nióbio. O nome colúmbio, no entanto, continua a ser usado pela indústria metalúrgica americana para designar o nióbio.

Abundante no Brasil, sobretudo em Minas Gerais, onde se localiza sua maior reserva mundial, o nióbio recebeu este nome em homenagem à deusa grega Níobe. Canadá, República Democrática do Congo, Nigéria e Estados Unidos, também têm grandes reservas. O elemento nióbio, de símbolo químico Nb, é um metal de transição que, como o vanádio e o tântalo, integra o grupo Vb da tabela periódica. Unido ao tântalo ocorre em minerais como a columbita e a tantalita. A separação dos dois metais é difícil, pois estes apresentam propriedades muito semelhantes. [ASM, 1996]

Em estado puro, o nióbio é maleável e dúctil. De cor branca brilhante, parece-se com o aço e quando polido com a platina. Quanto à resistência à corrosão o mesmo é considerado como tendo de alta a média resistência, sendo suscetível à oxidação acima de 400°C, por oxigênio absorvido. Na faixa de temperatura que varia entre 250 a 950°C absorve hidrogênio com muita facilidade, sendo que a contaminação se dá por meio de elemento intersticial, comprometendo a ductilidade do material, quando o mesmo retorna à temperatura ambiente. É usado na forma de

ligas na fabricação de ímãs supercondutores e de fios supercondutores. As ligas mais utilizadas para este fim são as ligas Nióbio-Zircônio (Nb-Zr) e as ligas Nióbio-Titânio (Nb-Ti). Em pequenas quantidades, e adicionado como elemento de liga em aços inoxidáveis para evitar corrosão intergranular, nas superligas e sob a forma de carbetos, na fabricação de ferramentas confeccionadas em carbetos duros. [ASM, 1996], [Callister, 1997]

Tabela 2.4 - Propriedades mecânicas do nióbio comercialmente puro. [ASM, 1996]

	Recozido	Forjado
Limite de resistência à tração (MPa)	275	585
Alongamento (%)	30	5
Módulo de Elasticidade (GPa)	103	-

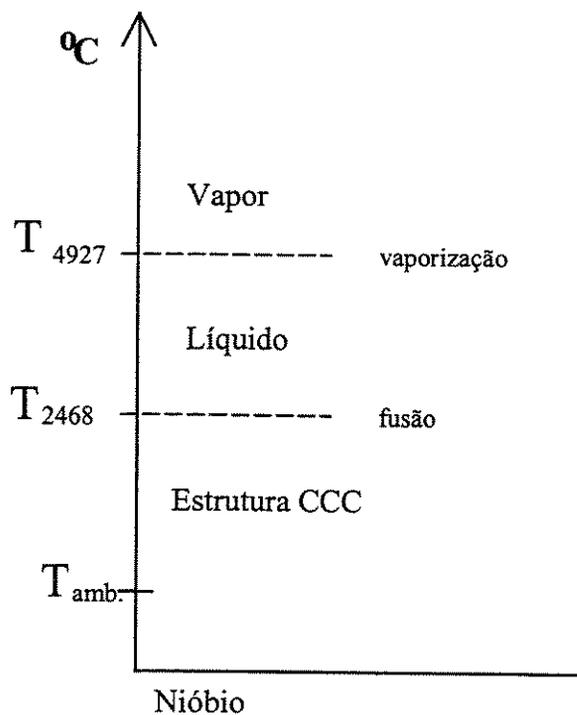


Figura 2.3 – Temperaturas de mudança de estado do nióbio puro. [ASM, 1996]

As propriedades mecânicas do nióbio são fortemente influenciadas pelo grau de pureza, principalmente pela presença de elementos intersticiais. Os valores comerciais de pureza do

mesmo estão na faixa de apenas 100 ppm a 200 ppm de contaminação intersticial. Os tratamentos termo-mecânicos também alteram de maneira significativa as propriedades mecânicas da liga; na tabela 2.4 encontram-se as principais propriedades mecânicas do nióbio puro. [ASM, 1996]

O nióbio deve ser fundido em alto vácuo, utilizando eletrodos consumíveis, com técnicas de purificação de alto vácuo a 1980°C, excluindo assim qualquer elemento que o contamina. Apresenta estrutura cúbica de corpo centrado (ccc), se funde a 2468 °C e sua evaporação ocorre na temperatura de 4927 °C como pode ser observado na figura 2.3. A temperatura ambiente ele pode ser deformado com uma taxa de redução de 70 a 80% e se recristaliza durante uma hora, na temperatura de 1090°C. A temperatura recomendada para deformação a quente está na faixa de 800 a 1100°C. [ASM, 1996]

2.1.4. O Tântalo

Foi descoberto em 1802 por A. B. Ekeberg. Pode ser obtido pelo aquecimento do fluoreto duplo de tântalo, sob pressão reduzida, ou pela eletrólise do fluoreto duplo de tântalo fundido em recipiente de ferro, com eletrodos de grafita. Os principais minérios de tântalo são a columbita e a tantalita, sendo que há grandes jazidas desses minérios no Brasil, na Austrália, na República do Congo e nos Estados Unidos. O tântalo tem largo emprego industrial, na fabricação de retificadores eletrolíticos, aparelhos e instrumentos cirúrgicos e químicos, em obturações dentárias e no preparo de penas para canetas.

O tântalo combina propriedades que poucos metais refratários apresentam: excelente trabalhabilidade, baixa temperatura de transição dúctil-frágil e alto ponto de fusão. Tem grande aplicação industrial, principalmente na fabricação de capacitores eletrolíticos, de equipamentos de processamento de produtos químicos, usados para manusear nitretos, ácidos clorídricos, bromídicos e sulfúricos, ou combinações destes ácidos com muitas outras substâncias químicas.

As propriedades mecânicas do tântalo são fortemente influenciadas pelo grau de pureza do mesmo, principalmente pela presença de elementos intersticiais (oxigênio, nitrogênio, carbono e hidrogênio). O acréscimo destes elementos resulta num aumento da tensão de ruptura com uma redução na ductilidade. Os valores comerciais de pureza do mesmo estão na faixa de

apenas 100 ppm a 200 ppm de contaminação intersticial. As propriedades mecânicas do tântalo comercialmente puro estão indicadas na tabela 2.5. [ASM, 1996]

Tabela 2.5 - Propriedades mecânicas do tântalo comercialmente puro. [ASM, 1996]

Limite de resistência à tração (MPa)	420
Alongamento (%)	38
Módulo de Elasticidade (GPa)	186

O tântalo oxida ao ar a partir de temperaturas de 300°C. Tem excelente resistência à corrosão para uma grande quantidade de ácidos, no entanto, soluções aquosas de sais podem induzir a formação de ácidos, que ataquem o tântalo. Exibe boa resistência a muitos gases corrosivos e para muitos metais líquidos. [ASM, 1996]

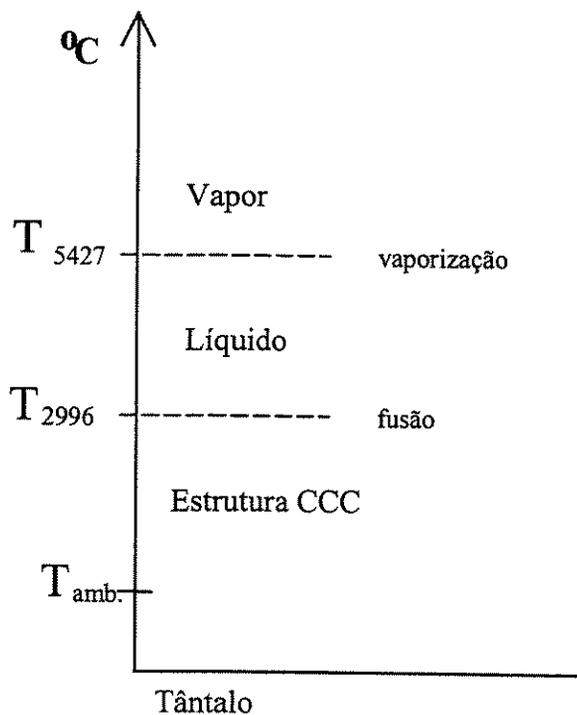


Figura 2.4 – Temperaturas de mudança de estado do tântalo puro. [ASM, 1996]

O tântalo deve ser fundido a vácuo em atmosfera inerte, livre de oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e carbono e purificado com argônio ou hélio. Apresenta estrutura cúbica de corpo

centrado (ccc) na temperatura ambiente, se funde a 2.996°C e vaporiza na temperatura de 5.427°C, como pode ser observado na figura 2.4. [ASM, 1996]

Por apresentar alto ponto de fusão, é usado para a confecção de elementos de aquecimento, de proteções de calor, em componentes de fornos a vácuo, em aplicações aeroespaciais e nucleares e como elemento de superligas. O carboneto de tântalo é um importante componente em ferramentas de corte e abrasivos. Quando misturado com o titânio e o tungstênio, passa a ter uma nova aplicação militar em penetração de blindagens.

Devido à facilidade de contaminação com elementos intersticiais, o mesmo somente pode ser trabalhado a frio, nunca a quente. Podendo ter um taxa de redução de 75% entre cada etapa de recozimento. O recozimento deve ser feito em forno de alto vácuo, na temperatura de 1050°C durante uma hora.

Apresenta grande biocompatibilidade, podendo ser utilizado em dispositivos protéticos que entram em contato direto com os fluidos do corpo.

2.2. Ligas de Titânio

O principal objetivo da adição de elementos de liga ao titânio está associado à mudança de equilíbrio termodinâmico das fases α e β . Através de tratamentos térmicos ou termomecânicos, pode-se obter grandes variações microestruturais, alterando-se significativamente suas propriedades. A adição de alguns elementos ao titânio puro altera a temperatura e a estabilidade das formas alotrópicas desse elemento. Alguns elementos resultam na estabilização da fase α , aumentando a temperatura de transformação alotrópica, enquanto outros estabilizam a fase β , diminuindo a temperatura desta transformação. [Weiss, 1996]; [Mitchell, 1998]

Os elementos que estabilizam a fase α , chamados de elementos alfa-gênicos, são os metais simples dos grupos IIIA e IVA (Al, Ga, Sn) e os elementos intersticiais H, C, N e O. Os elementos estabilizadores da fase β , chamados de elementos beta-gênicos, são os metais de transição V, Nb, Mo, Mg, Cu, Cr, Fe e os metais nobres, isto é, os metais com afinidade com o Ti

e que apresentam a banda de elétron "d" (subnível "d") não-ocupada ou parcialmente ocupada. [Mei, 1988], [Collings, 1983]

Tabela 2.6 - Efeito de elementos na transformação alotrópica α - β no titânio. [Collings, 1983], [Savrun, 1989]

Elemento	Tipo de Estabilizador	Efeito
Al	α	Aumenta temperatura de transição α - β
O	α	Aumenta temperatura de transição α - β
C	α	Aumenta temperatura de transição α - β
N	α	Aumenta temperatura de transição α - β
V	β	Reduz temperatura de transição α - β
Mo	β	Reduz temperatura de transição α - β
Mg	β	Reduz temperatura de transição α - β
Cu	β	Reduz temperatura de transição α - β
Cr	β	Reduz temperatura de transição α - β
Fe	β	Reduz temperatura de transição α - β

O titânio tem grande afinidade pelos elementos hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio, todos formadores de soluções sólidas intersticiais. A presença destes elementos tende a aumentar a dureza e a resistência mecânica. Uma vez que o oxigênio é, normalmente, o elemento intersticial mais importante em termos de alteração das características mecânicas do titânio, é comum expressar o efeito total destes elementos intersticiais como "oxigênio equivalente". É importante observar que efeitos benéficos do oxigênio nas propriedades do titânio deixam de existir acima de 300°C. [Mei, 1988]

Como estes elementos intersticiais reduzem a tenacidade do titânio e suas ligas, tanto à temperatura ambiente, como a baixas temperaturas, aplicações onde existe elevado nível de sollicitação mecânica exigem o emprego de ligas do tipo ELI ("extra-low intersticial"), com teores de elementos intersticiais extremamente baixos. Além disso, a elevada solubilidade do oxigênio resulta em outro problema peculiar no processamento do titânio e suas ligas. Ao lado da oxidação

superficial, normalmente esperada, o oxigênio se difunde em uma camada superficial, endurecendo-a por solução sólida. [Weiss, 1996]

2.3. Classificação das Ligas de Titânio

Na literatura, diversas formas de classificação das ligas de titânio podem ser encontradas e dentre as mesmas pode-se listar as seguintes:

a. De Acordo com a Microestrutura:

Ligas α

Ligas $\alpha + \beta$

Ligas β

b. De Acordo com as Linhas de Transformação Martensítica:

Ligas α

Ligas near- α

Ligas $\alpha + \beta$

Ligas near- β

Ligas β

c. De Acordo com suas Propriedades:

Ligas resistentes à corrosão

Ligas estruturais

2.3.a. De Acordo com a Microestrutura

Ligas α

O Ti puro, bem como as ligas de titânio contendo elementos estabilizadores da fase α , individualmente ou combinados, apresentam, na temperatura ambiente, estrutura cristalina do tipo "hc" e são classificadas como ligas α .

Estas ligas caracterizam-se por níveis satisfatórios de resistência mecânica, tenacidade, resistência à fluência e soldabilidade. Além disso, a ausência de uma transformação dúctil-frágil, um fenômeno tipicamente observado em estruturas cristalinas "ccc", tornam as ligas α apropriadas para aplicações criogênicas. [Collings, 1983], [Weiss, 1996]

Ligas $\alpha + \beta$

Existem ligas cuja composição leva à existência, na temperatura ambiente, de uma mistura das fases α e β , coexistindo em equilíbrio. Estas ligas são designadas de ligas $\alpha + \beta$, e são constituídas das fases α e β estabilizadas.

Uma das ligas de titânio mais estudadas e com emprego industrial bastante significativo é a liga Ti-6Al-4V, cuja característica principal está associada ao fato de ser do tipo $\alpha + \beta$. Ainda que esta liga seja difícil de se conformar, em certas condições, a mesma apresenta boa trabalhabilidade, bem como alta resistência à temperatura ambiente e moderada resistência em altas temperaturas.

Na temperatura ambiente, as ligas do tipo $\alpha + \beta$ podem conter entre 10% a 50% (em volume) da fase β . Quando tal volume passa de 20%, a soldabilidade da mesma torna-se comprometida.

As propriedades das ligas $\alpha + \beta$ podem ser controladas por tratamento térmico, que é usado para o ajuste da microestrutura através do controle da precipitação da fase β , que pode ficar retida, transformar-se em estruturas martensíticas α^m (α' e α'') ou então, transformar-se alotropicamente na fase α . [Collings, 1983], [Weiss, 1996]

Ligas β

Como mencionado anteriormente, a adição de solutos de metais de transição em ligas de titânio estabiliza a fase β de estrutura cristalina "ccc". Deste modo, todas as ligas β contêm adições, em grandes quantidades, de um ou mais dos chamados formadores de " β isomorfos": V, Nb, Ta (grupo V - metais de transição) e Mo (grupo VI - metais de transição). A estabilidade da

fase β em sistemas binários pode ser obtida facilmente e uma prova disso é a existência da liga Ti-Mo, onde a fase β apresenta-se estabilizada. [Ankem, 1999]

Dentre as ligas comerciais do tipo β , uma das mais interessantes é a Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn, que é facilmente conformada. Além dessa liga, as ligas Ti-15Mo-5Zr e Ti-15Mo-3Zr-3Al são do tipo β e exibem elevado grau de importância comercial. [Weiss, 1998]

Estas ligas contudo, são propensas à fratura, por apresentarem transição dúctil-frágil e por serem ligas de estrutura cristalina "ccc", são impróprias para aplicações em baixas temperaturas. No entanto, são ligas para trabalho a frio, com alta conformabilidade, endurecem por tratamento térmico e são preferidas quando é necessária resistência elevada em temperaturas relativamente baixas. [Collings, 1983], [Weiss, 1996]

2.3.b. De Acordo com as Linhas de Transformação Martensítica

Esta classificação é a mais ampla dentro das ligas de titânio, sendo feita com referência às linhas de transformação martensítica inicial e final, que, em geral, são muito próximas ou quase coincidentes. As ligas de titânio que exibem transformação martensítica podem ser divididas em cinco classes, em função da retenção das fases α e β , na temperatura ambiente, como mostra a figura 2.5. [Flower, 1990]

Ligas α

São ligas cuja composição, na temperatura ambiente, não exibem retenção da fase β , mesmo na forma metaestável. A presença de elementos estabilizadores de α , como os elementos intersticiais e/ou de metais simples, como solutos na matriz de titânio, elevam as linhas de transformação $\alpha/\alpha+\beta$ e $\alpha+\beta/\beta$. Tal fenômeno faz com que, mesmo que a liga seja resfriada na faixa de temperatura do campo $\alpha+\beta$, a porção de fase β existente exiba composição associada à região à esquerda da linha M_i/M_f , na temperatura ambiente. Isto resulta na instabilidade termodinâmica da fase β na temperatura ambiente, o que leva a mesma a se transformar em fases α .

As ligas α , por não apresentarem transformação martensítica, não são tratáveis termicamente. Assim, só é possível alterar suas propriedades mecânicas através da mudança na quantidade de estabilizadores α , que causam endurecimento por solução sólida.

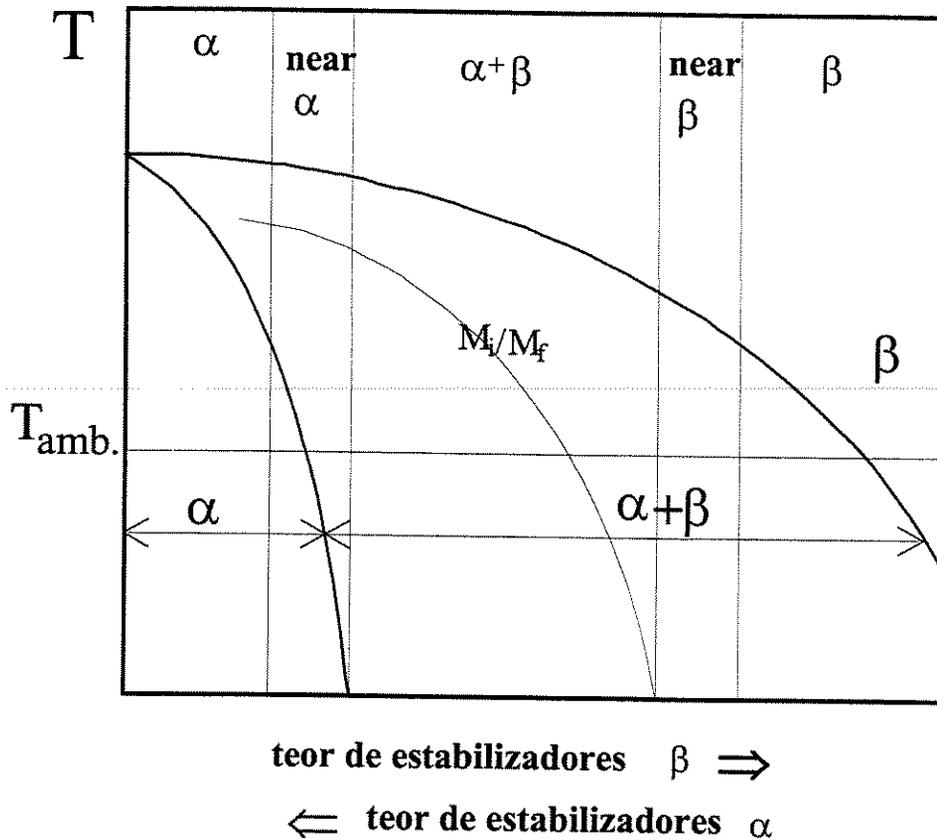


Figura 2.5 - Parte do diagrama de fases de ligas de titânio contendo estabilizadores α e β [Flower, 1990].

Com relação às propriedades mecânicas, estas ligas caracterizam-se por apresentarem boa resistência mecânica, tenacidade, resistência à fluência e soldabilidade, entretanto, são de difícil conformabilidade. Por não apresentarem transição dúctil-frágil e apresentarem estrutura cristalina "hc", são apropriadas para aplicações criogênicas.

Quanto ao aspecto microscópico, essas ligas podem apresentar dois aspectos típicos de microestruturas: grãos equiaxiais de α quando resfriadas a partir do campo α , ou então, grãos muito grandes de α (β -transformado), quando resfriadas a partir do campo β . Desta forma, a morfologia microestrutural destas ligas depende da composição e da taxa de resfriamento. Como

exemplo de liga α , pode-se citar a liga Ti-5Al-2,5Sn, que é utilizada em aplicações criogênicas e na indústria química. [Flower, 1990]

Ligas near- α

As ligas near- α (ou "lean"- α , ou super- α), são semelhantes às ligas α e contêm elementos estabilizadores da fase α . Entretanto, possuem, em pequenas quantidades, elementos estabilizadores de β , que aumentam o campo $\alpha+\beta$ o suficiente para permitir que uma pequena quantidade de fase β , em equilíbrio metaestável, possa ser retida na temperatura ambiente. Tal fato permite a ocorrência de transformação martensítica de β em α' (que é uma fase martensítica da estrutura cristalina "hc"), dentro de uma faixa muito limitada, obtida com altas taxas de resfriamento, a partir do campo $\alpha+\beta$. Em relação às propriedades mecânicas, as ligas near- α apresentam comportamento ligeiramente superior ao das ligas α , com destaque para a resistência à fluência e à soldabilidade, particularmente quando contêm teores de silício. São indicadas para componentes empregados em temperaturas muito elevadas (acima de 600°C).

Quanto ao aspecto microscópico, a morfologia de suas microestruturas depende também da taxa de resfriamento, composição e temperatura de recozimento. Para ligas resfriadas da região β (aproximadamente 1.100°C) em óleo, ou mesmo, em condições pouco menos severas, um pequeno volume de β metaestável fica retido nos contornos dos grãos de α . Em ligas tratadas no campo $\alpha+\beta$, verifica-se um volume ainda menor de β e quando ocorre transformação martensítica, pode-se observar a presença de α' nos contornos de α .

As ligas near- α mais comuns, como as ligas Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/Si (Ti-6242), Ti-5,5Al-3,5Zr-3Sn-1Nb-0,25Mo-0,3Si (IMI 829) e Ti-5,5Al-4Sn-3,5Zr-0,8Nb-0,5Mo-0,3Si-0,06C (IMI 834), apresentam razoável forjabilidade e são empregadas na produção de componentes para motores aeronáuticos e automotivos. [Flower, 1990]

Ligas $\alpha+\beta$

A composição química das ligas $\alpha+\beta$ visa ampliar significativamente o campo de estabilidade da fase $\alpha+\beta$, trazendo-o até a temperatura ambiente. Para isso, possuem estabilizadores das fases α e β em teores apropriados. Com relação as linhas M_i e M_f (isto é, fora do equilíbrio), verifica-se através da figura 2.5 que a faixa de composição de β para a qual ocorre retenção de β e de estruturas martensíticas α^m (α' e α''), é muito pequena. No resfriamento rápido, a fase β pode ser transformada completamente em martensita ou ficar retida na forma metaestável. A fase metaestável pode conter o precipitado ω que se forma atermicamente durante o resfriamento.

A estabilidade das fases α e β à temperatura ambiente, para uma mesma composição química, permite obter uma variedade muito grande de microestruturas através de tratamentos térmicos. Com relação às suas propriedades, as ligas $\alpha+\beta$ são as mais versáteis dentre as ligas de titânio, por combinarem propriedades das fases α e β e serem tratáveis termicamente. Possuem boa resistência mecânica em qualquer faixa de temperatura acima da ambiente, boas condições de conformabilidade e usinabilidade, razoável soldabilidade, ótima relação resistência/peso, além da boa resistência à corrosão. [Weiss, 1996]. A liga Ti-6Al-4V (IMI 318), que é a mais empregada dentre as ligas de titânio, pertence a esta classe. Ela é utilizada nas mais diversas áreas da engenharia, desde estruturas aeronáuticas até próteses ortopédicas. [Collings, 1983], [Flower, 1990]

Ligas near- β

São ligas com elementos estabilizadores da fase β (metais de transição) em quantidade suficiente para que as linhas de transformação martensítica passem abaixo da temperatura ambiente e para que a linha $\beta/\alpha+\beta$ transus fique bem abaixo da temperatura de transformação alotrópica do titânio puro. Estas ligas podem ainda, apresentar baixos teores de solutos estabilizadores da fase α . A cinética de nucleação e crescimento da fase estável α é muito baixa, permitindo a manutenção da fase β metaestável à temperatura ambiente, mesmo sem resfriamento rápido.

No entanto, se estas ligas estiverem sendo deformadas, a temperatura desta transformação alotrópica passará a estar acima da temperatura ambiente, ou seja, a linha da transformação por deformação (M_d), ocorrerá acima da temperatura ambiente, possibilitando, assim, o aparecimento da estrutura martensítica por trabalho mecânico à temperatura ambiente. As ligas near- β são tratáveis termicamente por envelhecimento dentro do campo $\alpha+\beta$, podendo ocorrer a formação da fase ω metaestável e reversão da estrutura martensítica obtida por deformação. Essas ligas podem ser temperadas ou, simplesmente, apresentar uma mistura estável de α e β , com a fase α precipitando-se no contorno de grão de β . [Weiss, 1996]

É nesta classe de ligas que se verificam os maiores níveis de resistência mecânica. Estas ligas têm boa conformabilidade, mas baixa soldabilidade. São frágeis em temperaturas criogênicas e não são indicadas para uso acima de 350°C, pois a fase β não permite alta resistência à fluência. Dentro desta classe, destaca-se a liga Ti-10V-2Fe-3Al (Ti-10-2-3) pela sua boa forjabilidade, apresentando, ainda, ótima relação resistência/peso em comparação às ligas comerciais de Titânio. É utilizada na fabricação de componentes estruturais forjados do Boeing 757 e 737-300. Devido a sua limitada estabilidade térmica, determinada pela rápida difusividade do ferro e do vanádio no titânio, é restrita a aplicações que envolvam temperaturas de exposição inferiores a 200°C. [Flower, 1990], [Savrun, 1989]

Ligas β

A princípio, as ligas β exibem concentrações muito altas de solutos estabilizadores da fase β , apresentando somente esta fase em equilíbrio termodinâmico à temperatura ambiente. Após tratamentos térmicos convencionais, devido à baixa cinética de nucleação e crescimento da fase α , teoricamente não existe possibilidade de ocorrência de α ou $\alpha+\beta$, predominando a fase β metaestável. Na prática, nas ligas β comerciais, existe sempre algum grau de precipitação de α durante o envelhecimento. [Flower, 1990]

As ligas β são indicadas para trabalho a frio, com alta conformabilidade. Apresentam boa resistência mecânica (superior às ligas α), principalmente até 350°C, mas não são indicadas para

aplicações em baixa temperatura por apresentarem transição dúctil-frágil, como outros metais de estrutura cúbica de corpo centrado.

A primeira liga β a ser comercializada foi a Ti-13V-11Cr-3Al, desenvolvida em 1952 com o objetivo de combinar propriedades como alta relação resistência/peso e conformabilidade, tendo sido empregada no avião de reconhecimento Lockheed SR-71 Blackbird. [Froes, 1985]

Devido às aplicações biomédicas das novas ligas β , estas tem tido grande desenvolvimento em suas propriedades mecânica e microestrutura, principalmente as ligas Ti-Nb-Ta e Ti-Nb-Ta-Zr (TNZT), pelo fato destas apresentarem baixo módulo de elasticidade e os elementos constituintes das mesmas serem todos biocompatíveis. [Tang, 2000], [Kuroda, 1998]

2.3.c. De Acordo com as Propriedades

As ligas de Titânio são também descritas na literatura, de forma genérica, através de duas classes principais: quanto à resistência à corrosão e associadas a aplicações estruturais.

Ligas resistentes à corrosão

Na classe das ligas resistentes à corrosão encontram-se, basicamente, o titânio comercialmente puro e as ligas α , que são empregadas em ambientes quimicamente agressivos e/ou de elevada temperatura. Por apresentarem somente a fase α em equilíbrio, estas ligas têm, ainda, boa soldabilidade e fácil adaptação aos processos de fabricação, como usinagem e fundição. [Kahles, 1985]

Ligas estruturais

As ligas estruturais são aquelas em que o comportamento mecânico pode ser otimizado com a presença da fase β metaestável, que ocorre nas ligas near- α , $\alpha+\beta$, near- β e β . De forma aproximada, as ligas resistentes à corrosão representam 25% das ligas de titânio comercializada nos E.U.A., sendo o restante representado pelas ligas estruturais. A liga Ti-6Al-4V é responsável por 60% da demanda total em tal mercado. [Kahles, 1985]

2.4. Propriedades Mecânicas das Ligas de Titânio

As propriedades mecânicas de maior interesse em ligas de titânio correspondem à resistência mecânica, à ductilidade e à tenacidade. A microestrutura metalúrgica dessas ligas afeta, de forma significativa, o comportamento mecânico da mesma.

2.4.a. Resistência Mecânica

O limite de resistência à tração das ligas de titânio pode variar desde 500 MPa, para o caso do titânio comercialmente puro, até 1.500 MPa para ligas β endurecidas; para as ligas intermediárias $\alpha+\beta$ tem-se um valor em torno de 900 a 1.300 MPa. [Flower, 1990]

Os aspectos microestruturais que mais influenciam o limite de resistência à tração estão associados com processos de envelhecimento por precipitação da fase β , ou têmpera martensítica. Ainda que o encruamento da fase β seja o caminho mais efetivo para um incremento de resistência, a têmpera martensítica pode resultar em um substancial incremento de resistência. Por exemplo, as ligas $\alpha+\beta$, tipo IMI 550, quando temperadas em água no campo $\alpha+\beta$, a partir de uma temperatura de 500°C, apresentam um acréscimo em 25% na resistência mecânica, em relação a um material resfriado no ar. [Flower, 1990]

No forjamento de uma secção espessa, em que esta possua uma velocidade crítica de resfriamento para a formação da martensita, a mesma não poderá ser realizada igualmente ao longo da secção inteira. Devido à espessura ser grande, haverá diferenças de temperatura ao longo da secção em função da espessura. Estas diferenças de temperatura resultarão, também, em diferenças na transformação da martensita ao longo da espessura da secção, conseqüentemente, a resistência irá variar em função da espessura da secção.

As ligas β possuem maior endurecibilidade pelo fato da taxa de resfriamento requerida para induzir a transformação por difusão de β ser menor. Portanto, a fase β pode ser retida em secções mais espessas, e o endurecimento produzido é mais uniforme ao longo da secção e, conseqüentemente, a distribuição da resistência com a espessura da secção. [Lütjering, 1999]

O aspecto microestrutural, particularmente o relativo à soma das fases $\alpha+\beta$ presentes, também afeta a resistência. Apenas uma fração da fase presente é necessariamente relativo à composição química, devendo, portanto, ser levado em consideração também o grau da homogeneidade da distribuição dos solutos nas fases e a estabilidade da fase β , e cada um destes fatores a mais devem ser considerados. [Flower, 1990]

2.4.b. Ductilidade

O aspecto de maior influência na ductilidade está ligado à variação microestrutural resultante ao se processar a liga no campo β ao invés do campo $\alpha+\beta$. Para as ligas processadas no campo $\alpha+\beta$, a redução de área na fratura é reduzida para a metade em relação às ligas processadas no campo β . Isto reflete o substancial aumento no tamanho microestrutural no conjunto de microestruturas como um todo, resultando num rápido crescimento de grão no campo β . Estudos sobre deformação plástica das ligas $\alpha+\beta$ mostram que ao se eliminar os vazios da nucleação, aumenta-se a ductibilidade, o que é obtido da redução no tamanho de grão. [Flower, 1990]

2.4.c. Tenacidade à Fratura

Para uma ampla faixa de ligas de titânio, a tenacidade à fratura pode ser aumentada por um tratamento da fase β para uma dada microestrutura que contenha uma morfologia de plaquetas α . No entanto, a tenacidade à fratura nestas ligas está mais relacionada com a trajetória da fratura associada com a microestrutura e com a alta incidência de múltiplas fissuras, do que quando compara-se apenas com o processamento da fase $\alpha+\beta$.

As interfaces α/β são importantes no curso da fratura. Porém, as vantagens que se obtém do processamento em β são perdidas se a velocidade de resfriamento é suficientemente alta para produzir martensita, que está associada com a baixa tenacidade: resfriamento ao ar ou têmpera em óleo (para ligas near- α) são comumente empregados industrialmente.

Quando as plaquetas de α formam colônias de orientação paralela, fraturas podem rapidamente cruzar a colônia e as interfaces entre as plaquetas não são eficientes para deter a

fratura. O desvio da fratura irá ocorrer apenas quando houver um desvio de uma colônia para outra. [Flower, 1990]

2.5. Diagramas de equilíbrio

2.5.1. Diagrama de equilíbrio do sistema Ti-Nb

No diagrama de equilíbrio das fases sólidas no sistema Ti-Nb conforme figura 2.6 encontramos:

- Uma solução sólida de estrutura “ccc” (β Ti, Nb), com uma completa solubilidade acima de 882°C, sendo que a fase (β Ti, Nb) será chamada apenas de fase β . O limite $\beta/[\beta+(\alpha$ Ti)] será chamada de linha de transformação β .

- Uma solução sólida de estrutura “hc” (α Ti) em baixa temperatura, com restrita solubilidade do Nb.

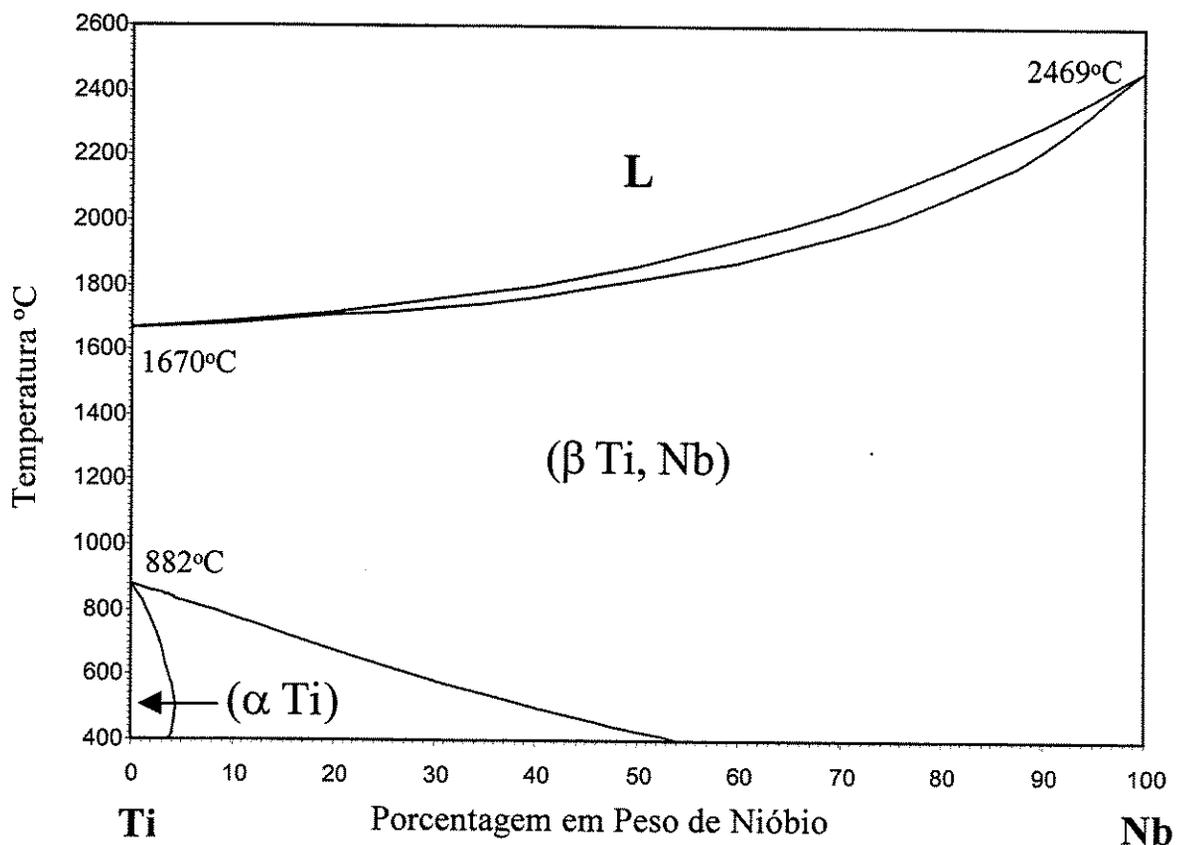


Figura 2.6 – Diagrama de equilíbrio das fases do sistema Ti-Nb. [Murray, 1997]

O diagrama de equilíbrio estável do sistema Ti-Nb esta sem as reações metaestáveis, transformações de fases isotérmicas ou pontos críticos. Os pontos de transformações dos componentes puros são estão na tabela 2.7.

Tabela 2.7- Pontos de transformação dos componentes puros do sistema Ti-Nb.

Transformação	Composição (% de Nb)	Temperatura (°C)
L ↔ (β Ti)	0	1670
L ↔ (Nb)	100	2469
(β Ti) ↔ (α Ti)	0	882

A linha solidus foi determinada examinando microscopicamente os sinais da transferência de calor na solidificação embrionária, com uma incerteza de $\pm 25^{\circ}\text{C}$. Dados experimentais não estão disponíveis para a linha liquidus, por causa da estreita gama da fusão.

A máxima solubilidade do Nb na fase (α Ti) esta em $2,2 \pm 0,5$ % em átomos para uma temperatura em torno de 600 a 650°C . As solubilidades mais altas foram encontradas em amostras trabalhadas a frio antes de serem recozidas.

Dados experimentais da linha de transformação β apresentam considerável dispersão. Para esta determinação utiliza-se a clássica metalografia e análise microscópica do recozimento por difusão, que são essenciais para esta análise principalmente em baixas temperaturas. Abaixo dos 600°C fica difícil encontrar um ponto de equilíbrio, mesmo após um longo recozimento. [Murray, 1997]

2.5.2. Diagrama de equilíbrio do sistema Ti-Ta

O diagrama de equilíbrio de fase do sistema Ti-Ta é do tipo isomorfo simples. O equilíbrio das fases no sistema Ti-Ta são:

- Uma solução sólida de estrutura “ccc” (βTi , Ta), com uma completa e mutua solubilidade acima da temperatura da transição (β Ti) ↔ (α Ti) do titânio puro (882°C).

- Uma solução sólida de estrutura "hc" (α Ti) em baixa temperatura, com restrita solubilidade. Existem alterações nas propriedades físicas que sugestionam um equilíbrio do composto Ti_3Ta , entretanto estas alterações não são observadas no estudo da microestrutura ou da estrutura cristalina.

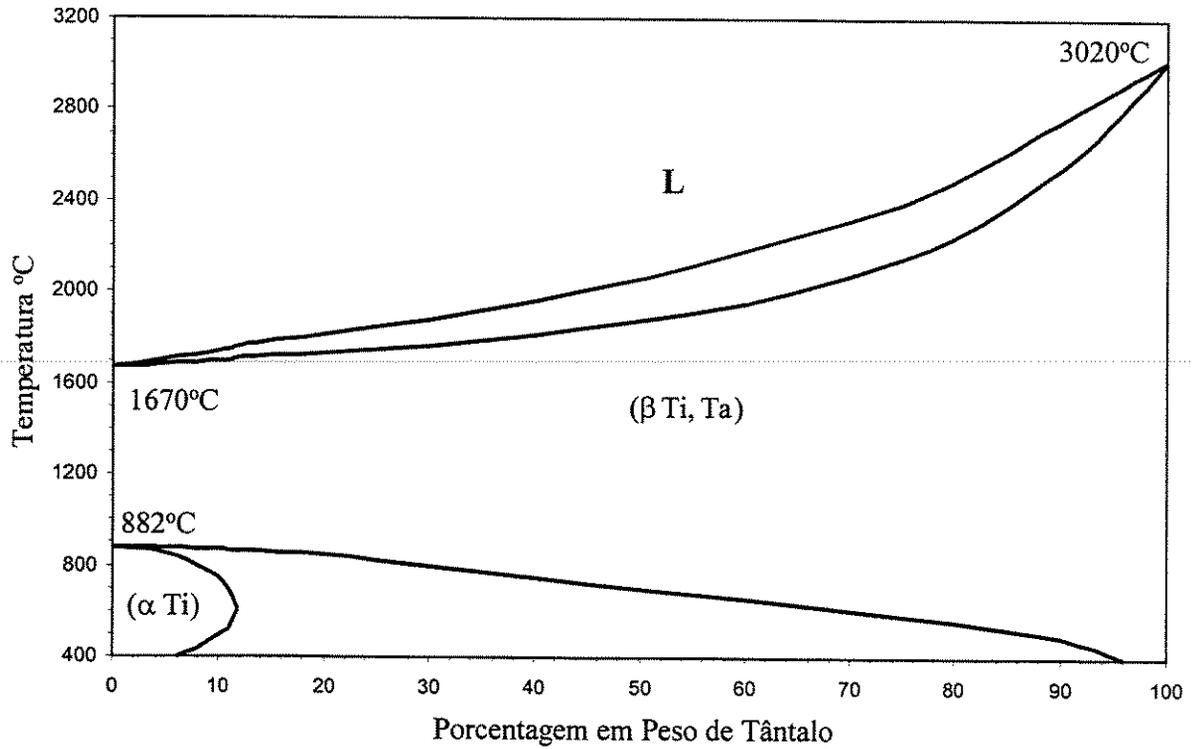


Figura 2.7 – Diagrama de equilíbrio das fases do sistema Ti-Ta. [Murray, 1997]

O diagrama de equilíbrio estável do sistema Ti-Ta esta sem as reações metaestáveis, transformações de fases isotérmicas ou pontos críticos. Os pontos de transformações dos componentes puros são estão na tabela 2.8.

Tabela 2.8- Pontos de transformação dos componentes puros do sistema Ti-Ta.

Transformação	Composição (% de Ta)	Temperatura (°C)
$L \leftrightarrow (\beta \text{ Ti})$	0	1670
$(\beta \text{ Ti}) \leftrightarrow (\alpha \text{ Ti})$	0	882
$L \leftrightarrow (\text{Ta})$	100	3020
$(\beta \text{ Ti, Ta}) \leftrightarrow (\beta \text{ Ti}) + (\text{Ta})$	80	450

Fases metaestáveis são formadas no resfriamento brusco (tratamento térmico) da fase (β Ti). Em ligas com maior porcentagem de titânio ocorre uma distorção fase “ccc” formando uma fase martensítica (α' Ti); Em ligas com maior teor de Ta, a distorção da fase “ccc” forma a fase martensítica (α'' Ti); Quantidades maiores de Ta pode reter a fase (β Ti) da liga. A fase ω se forma como uma das fases intermediária da decomposição das fases (β Ti) e (α Ti) em baixa temperatura. [Murray, 1997]

2.5.3. Diagrama de equilíbrio do sistema Ti-Zr

Neste diagrama de equilíbrio para ambos os elementos Ti e Zr ocorre uma transformação alotrópica da fase β “ccc” em alta temperatura para a fase α “hc” em baixa temperatura. As fases de solução sólida (β Ti, β Zr) e (α Ti, α Zr) são chamadas respectivamente de β e α . O diagrama de fase é caracterizado através de duas transformações correspondentes, $L \Leftrightarrow \beta$ e $\beta \Leftrightarrow \alpha$. O diagrama de fase é mostrado na figura 2.8 e os seus pontos principais de transformação são mostrados na tabela 2.9. O diagrama montado é o resultado de cálculos termodinâmicos que reproduzem os dados experimentais dentro da incerteza calculada. [Murray, 1997]

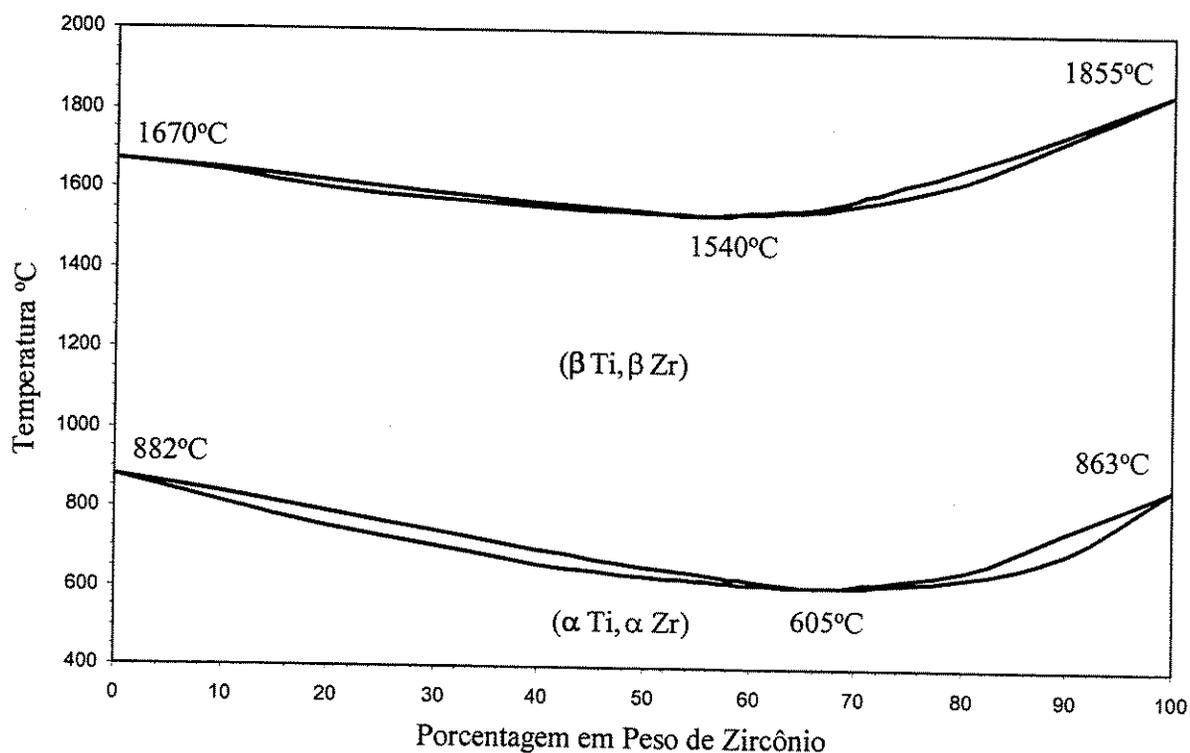


Figura 2.8 – Diagrama de equilíbrio das fases do sistema Ti-Zr. [Murray, 1997]

Tabela 2.9 - Pontos principais de transformação do diagrama de fase Ti-Zr.

Transformação	Composição (% de Zr)	Temperatura (°C)
L ↔ (βTi, βZr)	56 ± 2	1540 ± 15
(βTi, βZr) ↔ (αTi, αZr)	62 ± 2	605 ± 10
L ↔ (β Ti)	0	1670
(β Ti) ↔ (α Ti)	0	882
L ↔ (βZr)	100	1855
(βZr) ↔ (αZr)	100	863

3. ASPECTOS FUNDAMENTAIS NA CONCEPÇÃO DE PRÓTESES

3.1. Introdução

Os materiais biocompatíveis ou biomateriais desempenham papel essencial na vida de muitos seres humanos. Os biomateriais designam uma classe bastante ampla de substâncias, naturais ou sintéticas, com propriedades mecânicas, físicas e químicas, que quando em contato com tecidos e fluidos de seres vivos, de forma permanente ou não, não provocam danos aos mesmos. [Peppas, 1994]

A utilização dos biomateriais no corpo humano, geralmente, enfrenta dois tipos de problema:

a. O primeiro relaciona-se ao comportamento físico e químico desses materiais, que nem sempre são completamente compreendidos, o que, conseqüentemente, afeta a forma como o corpo humano responde ao contato com os biomateriais;

b. A outra dificuldade relaciona-se com o desempenho dos biomateriais no corpo humano, que nem sempre é o desejado. Isto é, até certo ponto, previsível, pois a grande maioria dos biomateriais não foi desenvolvida para esse fim, mas com o propósito de ser empregado em outros campos da engenharia. Um exemplo típico é a fabricação de implantes utilizando a liga Ti-6Al-4V, largamente utilizada na indústria aeronáutica e espacial. [Zavaglia, 1993]

Dentre as diversas aplicações dos biomateriais, encontra-se a substituição de partes do corpo humano, na tentativa de recompor funções de tecidos e órgão humanos. De maneira genérica, o sucesso de tal substituição está intimamente associado ao conhecimento das características básicas e papéis do tecido ou órgão a ser recuperado, bem como ao comportamento e desempenho do biomaterial empregado e a reação do corpo humano em relação a este corpo estranho ao mesmo.

Com a evolução do conhecimento nas áreas associadas à medicina e à engenharia, pode-se afirmar que hoje, é relativamente comum a substituição e recuperação de partes do corpo humano por materiais, sejam eles do tipo metálico, cerâmico ou polimérico. [Cohen, 1993]

Um dos campos mais promissores associados aos biomateriais refere-se à aplicação dos mesmos em implantes ortopédicas. Esses implantes, que são principalmente constituídos de materiais metálicos, são usados no desenvolvimento de dispositivos que podem reparar, ou mesmo substituir, ossos e articulações com problemas. Os implantes ortopédicos podem ser de natureza permanente ou temporária.

Os implantes ortopédicos permanentes são empregados em casos onde partes do corpo danificadas, devido a acidentes ou a doença, necessitam ser reparadas, o que é feito com dispositivos implantados de maneira permanente. Exemplos de implantes permanentes envolvem articulações do quadril, joelho, ombro, cotovelo, etc. Por outro lado, os implantes temporários têm o objetivo de estabilizar fraturas ósseas e são mantidos no corpo até que o processo natural de reparação do osso esteja finalizado. Dentre os implantes temporários pode-se listar: as placas, os parafusos e os fios que são utilizados para a fixação de segmentos ósseos fraturados ou recuperados cirurgicamente.

A análise da substituição de partes do corpo humano, do ponto de vista puramente mecânico, revela que os implantes são relativamente simples. Entretanto, tal substituição engloba outros aspectos, que podem ser sintetizados nas necessidades de biocompatibilidade entre o implante e o corpo receptor. O termo biocompatibilidade agrega um conjunto de características ligadas à capacidade que um material exibe em ser tolerado pelos tecidos de um organismo, bem como o fato de não causar alterações no funcionamento do mesmo.

3.2. Interação entre Implantes e o Organismo

Como em qualquer ramo das engenharias, a utilização de um material para fabricação de implantes envolve o estudo detalhado das características e propriedades do mesmo. A seleção e especificação de um material a ser empregado na construção de implantes são realizadas de acordo com dois aspectos básicos:

- a. Análise da região do corpo humano a receber o implante;
- b. Análise das funções a serem desempenhadas por tal implante.

Em função desses dois aspectos pode-se proceder à escolha conveniente do material a ser empregado, por exemplo: gelatinas e silicone são empregados para suplementação de tecidos macios; materiais elásticos para reposição de músculos, pele, cartilagens e órgãos internos; materiais rígidos são usados em ortopedia. [Black, 1988]

Além disso, a etapa de seleção e especificação do material deve considerar a reação do corpo humano ao implante, pois a presença de um corpo estranho causa reações do organismo, tanto localizadamente, como também reações sistêmicas. [Black, 1992]

As reações localizadas envolvem resposta do organismo apenas no local do implante, por exemplo: em geral, a resposta do organismo ao implante materializa-se com a formação de um tecido fibroso, pouco vascularizado, que tende a separar o implante dos tecidos ao seu redor, encapsulando-o. No caso de tecidos moles, a espessura do tecido fibroso é inversamente proporcional ao grau de aceitação do implante pelo corpo. No caso de tecidos ósseos, a reação do organismo manifesta-se na forma menos intensa com neoformação ou reabsorção óssea ao redor do implante de um infiltrado inflamatório, com presença de células macrófagas e até de células gigantes, que afetam a reabsorção óssea e afrouxamento do implante. [Cohen, 1983]; [Loreim, 1977]

No corpo humano, as reações causadas por implantes podem ser de natureza carcinogênica, metabólica, imunológica ou bacteriológica. [Black, 1984]

Em termos carcinogênicos, os poucos estudos existentes não apresentam informações conclusivas em relação à ocorrência de câncer devido a implantes de biomateriais. Tais estudos indicam, em experimentos com animais, suspeitas que a liberação de íons metálicos pode ser responsável por carcinogênese química. No caso de implantes ortopédicos, a utilização dos mesmos, até recentemente, era quase sempre feita de maneira não totalmente permanente, ocorrendo a retirada dos mesmos após intervalos de tempo não muito longos. Apesar de tais implantes serem utilizadas em regiões do corpo com pouca sensibilidade a tumores primários, existem indícios sobre a ocorrência de tal enfermidade em tecidos próximos aos implantes. [Cohen, 1983]

Os implantes podem resultar em reações que alteram o metabolismo do corpo humano. Em termos metabólicos, implantes metálicos resultam em respostas do organismo de acordo com a natureza dos elementos metálicos que fazem parte de sua composição. Elementos como o Pb (chumbo), o Cd (cádmio) e o Hg (mercúrio) são considerados tóxicos ao organismo. Já o Na (sódio), o K (potássio) e o Ca (cálcio) tem papel importante e são designados de fisiológicos. Elementos como o Ti (titânio), o Nb (nióbio), o Zr (zircônio), o Ta (tântalo) e a Pt (Platina), por não produzirem reações adversas significativas no organismo, são bem tolerados e estão sendo utilizados na produção de implantes atualmente. [Okazaki, 1998-b]

Ainda em relação à resposta metabólica do organismo, no caso de implantes de materiais poliméricos, a degradação dos mesmos pode alterar a produção de substâncias naturais do corpo humano, como as proteínas. Os materiais poliméricos são, em alguns aspectos, semelhantes a tais substâncias e podem participar das reações químicas e biológicas.

Em termos imunológicos, o emprego de implantes no corpo humano, constituídos por materiais metálicos, ou poliméricos, podem ativar o sistema de resposta auto-imune, produzindo sintomas sistêmicos como asma, urticária e fenômenos de hipersensibilidade. [Sax, 1975]

Em termos bacteriológicos, implantes contendo determinados elementos metálicos, podem alterar o tipo de reação do organismo a certas bactérias, aumentando ou diminuindo a resistência do corpo humano a ataque bacterianos. Por exemplo, no caso de implantes contendo cromo e cobalto, experimentos em animais revelam nítida alteração na resposta do organismo a bactérias. [Black, 1984]

3.3. Considerações na Seleção de Biomateriais

Na concepção de uma prótese, é necessário analisar profundamente determinados aspectos relativos ao implante da mesma e que permitirão que tal prótese desempenhe, de maneira adequada, as funções a ela definidas. Dentre tais aspectos, deve-se considerar o projeto da prótese e suas características e propriedades físicas, químicas e mecânicas, bem como a biocompatibilidade do material a ser empregado na fabricação dessa prótese. [Callister, 1994]

A biocompatibilidade de um material está associada à reação que o organismo tem em relação à presença do implante, como também a reação que o implante tem em relação ao contato com o organismo. Um material pode ser descrito como biocompatível quando ele não afeta, de maneira prejudicial, o organismo e nem sofre alterações em suas características por estar em contato com o mesmo organismo.

Em termos clínicos, o material que constitui uma prótese a ser implantado deve ser:

a. *Biocompatível* - a presença da mesma não deve resultar em efeitos negativos ao organismo;

b. *Quimicamente Estável* - o contato da prótese com tecidos do organismo não deve resultar em degradação da mesma, como a corrosão dos metais;

c. *Funcional* - a prótese deve substituir, de maneira apropriada, as partes do organismo a que se planejou substituir;

d. *Esterilizável* - as propriedades do implante não devem se alterar durante etapas de esterilização. [Shackelford, 1990]

Em geral, a análise de biocompatibilidade de um material pode ser realizada a partir de dois métodos básicos, quais sejam: "in vitro" e "in vivo". O método "in vitro" é realizado em culturas de células, onde o biomaterial é colocado em contato com as mesmas. Tal cultura é desenvolvida a partir do mesmo tipo de célula em que se deseja avaliar a reação do biomaterial, ou seja, as células que constituíram os tecidos que entraram em contato com este biomaterial. Este método caracteriza-se por ser rápido e a cultura de células é sensível à toxicidade do material. No entanto, esse método apresenta como limitação a dificuldade de se transferir resultados obtidos numa cultura de células, para o organismo como um todo. Os resultados obtidos em tal método são parciais quando comparados com respostas obtidas num sistema mais complexo de tecidos, como o organismo. [Galante, 1991]

O método "in vivo" é realizado através de implantes de próteses completas ou então, do material na forma de bastões ou pó, em animais. Neste método, analisa-se a biocompatibilidade do implante através do comportamento dos tecidos em torno da região do implante. A análise de resultados é feita através do monitoramento de alterações das características dos tecidos próximos

ao implante. Pode-se afirmar que o método "in vitro" complementa o método "in vivo" e vice-versa. [Galante, 1991]

3.4. Concepção de Próteses Coxo-Femurais

Na concepção de próteses coxo-femurais é necessário analisar não apenas esse tipo de prótese, como também aspectos associados às características anatômicas das articulações de um modo genérico. Uma articulação é parte fundamental do sistema ósseo de um organismo e é responsável pela união entre os ossos do esqueleto, permitindo que esforços sejam transmitidos de um osso a outro. O tecido ósseo é constituído de um composto natural bastante complexo onde se pode observar uma mistura de colágenos de baixa e alta resistência mecânica com hidroxiapatita frágil e dura. A densidade do tecido ósseo varia entre 1,6 a 1,7 g/cm³. Como os ossos exibem características anisotrópicas, suas propriedades mecânicas variam de acordo com a direção considerada, conforme mostra a tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Características mecânicas de ossos humanos longos. [Loreim, 1988]

Propriedade	Direção Longitudinal	Direção Transversal
Módulo de Elasticidade (GPa)	17,4	11,7
Máxima Resistência à Tração (MPa)	135	61,8
Máxima Resistência à Compressão (MPa)	196	135
Coefficiente de Poisson	0,46	0,58
Deformação na Fratura (%)	3 - 4	---

As superfícies das articulações são recobertas com tecido diferenciado, denominada cartilagem articular ou hialina lubrificada pelo líquido sinovial para sua nutrição e para diminuir o atrito entre as superfícies. O quadril humano, é a articulação entre a pelvis e a parte superior do fêmur. Esta articulação permite movimentos amplos devido a sua forma como mostra a figura 3.1.

Pela importância que esta articulação representa no movimento do corpo humano, fraturas nesta região são consideradas problemáticas. Fraturas na região do quadril ocorrem, geralmente, no colo ou porção trocantérica do fêmur localizadas abaixo da região cefálica.

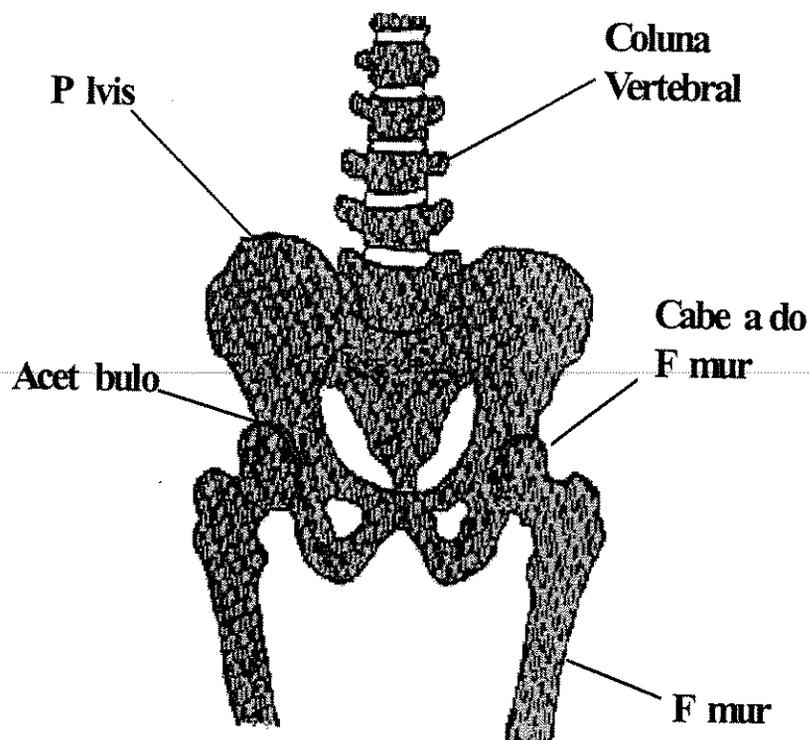


Figura 3.1 - Diagrama esquemático dos ossos e articulações na região do quadril humano.

Uma maneira de reparar esse problema, e ainda permitir recuperação de movimentos, é a partir do implante de próteses coxo-femorais. O implante de uma prótese total de quadril é feito através da remoção da cabeça e da parte superior do fêmur, bem como da medula na extremidade superior do segmento restante desse osso. A prótese é inserida no orifício da cavidade medular, conforme mostra a figura 3.2. [Callister, 1994]

Existem quatro componentes básicos a serem considerados em próteses coxo-femorais: a haste da prótese, a cabeça, o componente acetabular, o agente de fixação entre o componente femoral e pélvico. [Callister, 1994]

Existem quatro componentes básicos a serem considerados em próteses coxo-femorais: a haste da prótese, a cabeça, o componente acetabular, o agente de fixação entre o componente femoral e pélvico. [Callister, 1994]

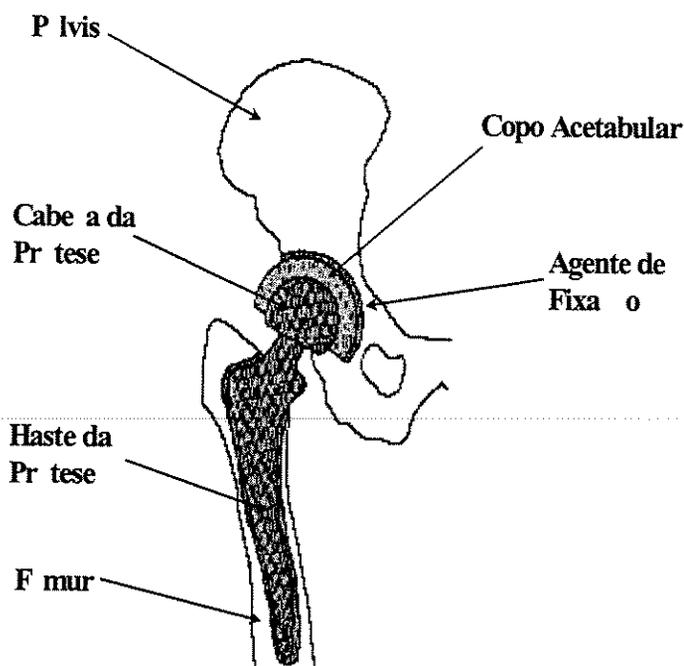


Figura 3.2 - Diagrama esquemático dos ossos e articulações na região do quadril, com implante.

Devido às complexidades químicas e físicas da aplicação de próteses no corpo humano, as propriedades dos materiais empregados em tais componentes devem satisfazer requisitos bastante rígidos. Sempre que um material estranho é introduzido no corpo humano, reações de rejeição podem ocorrer. A intensidade de tal rejeição pode variar de uma irritação a uma inflamação intensa.

Em termos geométricos, um implante que apresente cantos arredondados e bom acabamento superficial será mais bem aceito pelo organismo. Nestes casos, as arestas e os cantos vivos não provocam ruptura de células em contato com os implantes, independente do tamanho do corpo que está sendo implantado.

Em termos de características químicas, a interação entre o implante e os fluidos corporais é fundamental. Os fluidos corporais, em geral, consistem de uma solução de 1% de NaCl com

outros sais e compostos orgânicos em menor quantidade, à temperatura próxima de 37°C. Em geral, tais fluidos exibem pH próximo de 7,4, porém no caso de cirurgias de implante, temporariamente, tal valor pode ser alterado profundamente. Logo após a cirurgia, as células dos tecidos em contato com o implante reagem devido à presença do mesmo, o que resulta na diminuição do pH. As características normais somente serão atingidas após alguns dias. Em casos onde ocorrem hematomas e com drenagem deficiente da área de implante, o pH ácido é mantido por semanas. Em casos de infecção, a acidez pode atingir níveis altíssimos. Em todos esses casos, o pH ácido corresponderá à significativa solicitação do material do implante. A figura 3.3 exibe um diagrama da evolução do pH de fluidos corporais após uma cirurgia de implante. [Zavaglia, 1993]

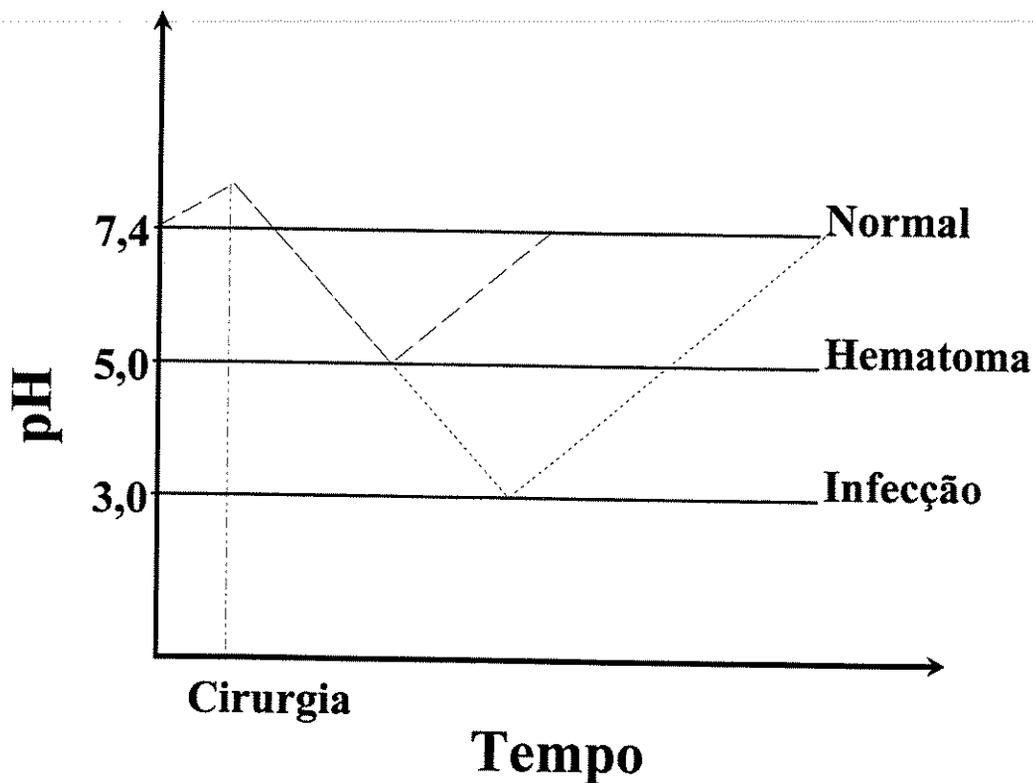


Figura 3.3 - Evolução do pH dos fluidos corporais após o implante de uma prótese.

Assim, os fluidos corporais são bastante corrosíveis, o que pode resultar, no caso de implantes metálicos, corrosão uniforme e também corrosão localizada, principalmente em regiões submetidas a esforços mecânicos. Outra consequência problemática da corrosão é a geração de

produtos, que pode ter caráter tóxico ou pode interferir nas funções normais do organismo. Em alguns casos, tais produtos podem ser transportados com relativa facilidade através do corpo e atingir órgãos específicos. Apesar dessas substâncias poderem ser eliminadas do corpo, na maioria dos casos, quantidade significativa das mesmas permanece, principalmente devido à presença contínua do processo de corrosão. [Cohen, 1983]

Os ossos e os implantes empregados na recomposição do quadril humano suportam forças externas ao corpo, como a resultante da atração gravitacional. Além dessas forças externas, os ossos e próteses devem transmitir satisfatoriamente forças resultantes de ação muscular, como as observadas durante uma caminhada. Devido à natureza do movimento e forma do corpo humano, as forças atuando nos ossos e próteses de um quadril são razoavelmente complexas e variam em termos de direção e de intensidade com o tempo. A tabela 3.2 exhibe valores de forças nas articulações observadas no movimento humano. [Black, 1992]

Tabela 3.2 - Valores médios das forças nas articulações do quadril e do joelho durante algumas atividades. [Park, 1980]

Atividade	Força Máxima nas Articulações (Múltiplos do Peso do Corpo)	
	Quadril	Joelho
Andar Devagar	4,9	2,7
Andar Normal	4,9	2,8
Andar Rápido	7,6	4,3
Subir Escadas	7,2	4,4
Descer escadas	7,1	4,9
Saltar	5,9	3,7

As propriedades mecânicas como módulo de elasticidade, resistência à tração, limite de escoamento, resistência à fadiga, tenacidade à fratura e ductilidade são importantes na etapa de seleção e especificação de um material a ser utilizado na confecção de uma prótese. Por exemplo, o material a ser empregado na confecção de uma prótese coxo-femural deve apresentar, no mínimo, limite de escoamento de 500MPa, resistência à tração de 650MPa e ductilidade

(alongamento) de 8%. Além desses valores, o material deve ter boa resistência à fadiga e módulo de elasticidade semelhante ao de um osso. [Niinomi, 1998]

Tabela 3.3 - Comparação entre o módulo de elasticidade de materiais utilizados em implantes e dos tecidos naturais. [Ahmed, 1995]; [Long, 1998]

Material	Módulo de Elasticidade (GPa)
Aço Inox 316 L	200
Liga Co-Cr (fundida)	200
Titânio	110
Ti-6Al-4V	110
Ti-13Nb-13Zr	79
Ti-35Nb-5Ta-7Zr (TNZT)	55
Osso Cortical	3,8 - 11,7
Osso Esponjoso	0,7 - 4
Dentina	18,2
Esmalte Dentário	82,4

A importância da semelhança entre os módulos de elasticidade dos materiais (osso e implante), segundo Belangero, reside na redistribuição da carga que se faz entre o osso e o implante. Assim, quanto mais rígido for o implante, maior será a quantidade de carga absorvida por ele, fazendo com que o osso subjacente seja protegido. Esta situação favorece a remodelação óssea adaptativa, neste local, que se manifesta através da atrofia cortical e do aumento da porosidade do tecido ósseo. Isto é, não existindo uma boa compatibilidade mecânica entre o implante e o osso, este poderá sofrer alterações em sua estrutura. A utilização de materiais com módulo de elasticidade semelhante ao do osso, produzirá uma situação inversa, com manutenção da estrutura e portanto propriedades mecânicas, normais deste tecido ósseo. A tabela 3.3 exhibe valores do módulo de elasticidade de materiais usados na fabricação de implantes e de materiais do corpo humano. [Van Vlack, 1970]; [Christel, 1987]; [Belangero, 1988]

Em relação à cabeça do fêmur de uma prótese, deve-se considerar com cuidado as condições de atrito entre esta e a cavidade acetabular. O uso de materiais pouco duros pode levar à modificação nas geometrias originais e causar o funcionamento deficiente da prótese.

Finalizando, na concepção de uma prótese coxo-femural, deve-se considerar cuidadosamente alguns aspectos: a densidade e o módulo de elasticidade dos materiais envolvidos, materiais com propriedades que não se modificam com o tempo e custos de produção compatível com a aplicação descrita. Pensando em termos ideais, uma prótese coxo-femural deve funcionar satisfatoriamente durante toda a vida do paciente que a recebeu. Para a maioria das próteses existentes atualmente, a vida útil delas varia de 5 a 10 anos, o que mostra que o desenvolvimento de materiais e processos que possibilitariam vida útil maior, é bastante desejável.

Dentro desse quadro de condições, a liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr apresenta-se como uma opção adicional na etapa de seleção de materiais utilizados na confecção de próteses coxo-femurais.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Obtenção do Material

Os corpos de prova da liga de titânio Ti-35Nb-5Ta-7Zr foram inicialmente confeccionados em escala laboratorial na forma de lingotes pequenos da ordem de 25g, com 40mm de comprimento e 15mm de diâmetro. Para isso foi utilizado um forno a arco com eletrodo não-consumível, onde as matérias-primas foram fundidas em cadinho de cobre refrigerado a água. Para a confecção dos mesmos, foram seguidas as seguintes etapas:

- As matérias-primas (metais puros) utilizadas para a fusão foram chapas de metais com pureza química elevada (99,9%). Estas chapas de Ti, Ta, Zr e Nb, devidamente cortadas, foram inicialmente decapadas usando as seguintes soluções para cada chapa de metal:

- Ti: HNO_3/HF 4:1
- Ta: $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 3:1:1
- Nb: $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$ 3:1:1
- Zr: $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ 3:1

- A seguir, as massas foram pesadas, segundo a relação-peso desejada, em balança analítica com precisão de 10^{-2}g .

- A etapa de fusão foi iniciada após uma operação de vácuo no sistema (vácuo + injeção de Argônio + vácuo + injeção de Argônio) com a fusão de uma esponja de Ti (getter), com o objetivo também de contribuir para uma minimização da contaminação com N e O no produto final.

- Após a fusão inicial, o lingote já formado foi virado e fundido novamente, até totalizar 5 fusões (sempre virando o lingote após cada fusão), para garantir a homogeneidade química da liga. Utilizou-se até 380 A de corrente em todas as fusões.

- Após as fusões, as amostras foram novamente pesadas, para se verificar possíveis perdas ou ganhos de massa durante as etapas de fundição, não sendo observado perda ou ganho de massa nas mesmas.

- Os corpos de prova inicialmente obtidos foram submetidos a uma análise quantitativa com o objetivo de analisar a distribuição dos elementos da liga ao longo das amostras preparadas em forno a arco; foram escolhidas duas regiões distintas na amostra para análise e verificação do grau da homogeneidade ao longo de toda a área da região escolhida.

- Foram escolhidas duas regiões: A região da amostra 1 selecionada para esta verificação foi a região do meio da amostra, paralela ao fundo do cadinho. Enquanto a região da amostra 2 é a região do meio da amostra, perpendicular ao fundo do cadinho. Sendo que estas análises confirmaram a homogeneidade das mesmas, o que será mais bem discutido no próximo capítulo.

- Os corpos foram então confeccionadas em uma escala maior, passando a apresentar as dimensões de aproximadamente 150mm de comprimento e 20 mm de diâmetro. O que facilitaria os tratamentos termo-mecânicos e a confecção de corpos de prova maiores para o ensaio de tração.

4.2. Tratamentos Termo-mecânicos

Devido ao fato dos tarugos obtidos apresentarem uma estrutura bruta de fusão grosseira, os mesmos foram laminados a quente, na temperatura de 950°C, como o objetivo de se garantir um refino da microestrutura e homogeneidade nos tamanhos de grão.

Como não se obteve o resultando esperado nesta temperatura, elevou-se a temperatura do tratamento termo-mecânico, sendo que as amostras foram recozidas a 1230°C, por 3 horas, e depois laminadas nesta mesma temperatura, obtendo-se desta forma o refino na microestrutura desejado. Ensaio de dureza Vickers, que serão vistos com mais detalhes no item 4.5.1, mostraram que este tratamento termo-mecânico foi eficiente.

Visando obter uma melhora na microestrutura da liga e um acabamento superficial de melhor qualidade, as amostras foram forjadas a quente, na temperatura de 700°C, numa forja rotativa, ate o diâmetro de 3,8mm representando uma redução de 77% em área; a partir daí o forjamento rotativo foi a frio, levando a um diâmetro final de 3,3mm, representando uma redução em área de 25%. O processo de forjamento foi realizado em cinco etapas; neste tratamento termo-mecânico finalmente se conseguiu o refino e a homogeneização desejado na microestrutura.

4.3. Análise Metalográfica

A análise metalográfica envolve a escolha apropriada de planos em direções distintas das amostras que possibilitem assim uma visualização da microestrutura das amostras. As direções destes planos em amostras de formato retangular (as amostras fundidas e as laminadas) são mostradas na figura 4.1. Nas amostras de formato cilíndrico, as direções dos planos são mostradas na figura 4.2.

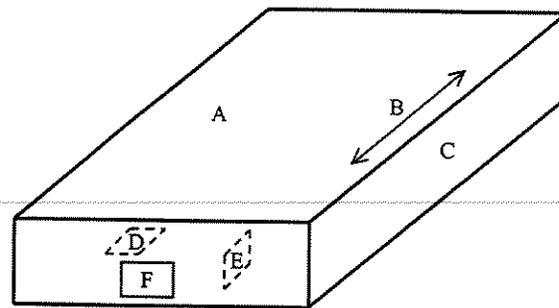


Figura 4.1 – Método de localização e designação da área mostrada em micrografia em amostras de formato retangular.

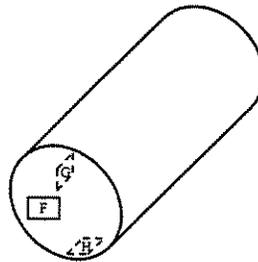


Figura 4.2 – Método de localização e designação da área mostrada em micrografia em amostras de formato cilíndrico.

Legenda das letras indicadas nas figuras 4.1 e 4.2, que corresponde à área na direção dos planos na amostra:

- A – Superfície Laminada;
- B – Direção da Laminação;

- C – Borda Laminada;
- D – Seção Longitudinal paralela à superfície laminada;
- E – Seção Longitudinal perpendicular à superfície laminada;
- F – Seção Transversal;
- G – Seção Longitudinal Radial;
- H – Seção Longitudinal Tangencial.

A preparação adequada destas superfícies, que representam planos distintos das amostras para a análise microestrutural, seguiu as recomendações da ASTM E3-01. A seqüência de preparação das amostras foi a seguinte:

a. Embutimento: em baquelite

b. Polimento Mecânico: usando-se, seqüencialmente, as lixas de grana 120, 220, 320, 400, 500, 600, 800 e 1200, e lixas de 15 μ m e 9 μ m. Nesta etapa, a mudança para a lixa de grana maior foi feita assim que os riscos da outra desaparecia. Após o procedimento inicial o polimento mecânico foi continuado com o uso de pasta de diamante de 3 μ m, em pano de nylon umedecido com álcool etílico absoluto, e na seqüência após a eliminação dos riscos da lixa, com pasta de diamante de 1 μ m. Após esta etapa, passou para o polimento com solução OPS, acrescida de partículas de alumina de 0,04 μ m em suspensão, até a total eliminação de riscos.

c. Ataque químico: Após o polimento a amostra foi atacada com uma solução de ataque desenvolvida para este tipo de liga de titânio. [ASTM E407-99, 1999] A solução usada, com o objetivo de revelar a microestrutura, mais adequada para esta material, foi: 20 ml HNO₃ + 10 ml HF + 50 ml H₂O.

4.3.1. Microscopia Óptica

Após o preparo das amostras, as mesmas foram observadas em um microscópio ótico NEOPHOT-ZEISS 32. Para facilitar a observação procurou-se a melhor definição e aumento do contraste, utilizando lâmpada de halogênio com polarizador e, em alguns casos, filtro de contraste por interferência. A este microscópio ótico está acoplado um analisador de imagens Leica Q 500 MC que auxilia no tratamento das imagens, facilitando assim a interpretação das mesmas.

Por meio desta técnica, foram analisados o tamanho e homogeneidade dos grãos das amostras. Tendo em vista que a homogeneidade da microestrutura ao longo das amostras é fator determinante para as propriedades mecânicas de um material, além da grande influência que a mesma tem na resistência à corrosão.

4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

O procedimento de preparação da amostra para a análise no microscópio eletrônico foi o mesmo feito para a análise no microscópio ótico. O equipamento utilizado para este experimento foi um Microscópio Eletrônico de Varredura JOEL, modelo JXA 840A.

Neste equipamento, além das fotos da microestrutura, serão realizadas análises qualitativas e quantitativas da composição química na liga estudada. Apesar da precisão desse método não ser elevada, a mesma é suficiente para estabelecer o grau de homogeneidade dos lingotes.

Esta análise permitiu determinar a distribuição dos elementos (titânio, nióbio, zircônio e tântalo) nas amostras preparadas em forno a arco, verificando o grau de homogeneidade dos lingotes além de um estudo do processo de segregação e da distribuição dos elementos nos grãos e nos contornos de grãos ao longo das amostras. A análise quantitativa foi realizada com a utilização de amostras de referência, que permite obter maior precisão que a análise qualitativa.

4.4. Análise por Difração de Raios-X

A análise por difração de raios-X foi realizada no difratômetro RIGAKU. Este experimento tem como objetivo determinar os intermetálicos e as fases (estruturas cristalinas) presentes na liga que esta sendo objeto de estudo deste trabalho. O conhecimento que se tem a respeito das estruturas cristalinas se deve principalmente às técnicas de difração de raios-X. Neste método de análise, ondas eletromagnéticas de alta frequência são utilizadas para se obter comprimentos de onda menores que o espaçamento interplanar dos cristais. Ao incidirem em cristais, estas ondas são difratadas de acordo com leis físicas e os ângulos de difração, permitem descrever a estrutura dos cristais com alto grau de precisão. A partir da difração de raios-X, pode-

se determinar espaçamentos interplanares e raios atômicos em metais com precisão. [Van Vlack, 1984]

Para a produção de raios-X para difração é necessária a aplicação de uma voltagem da ordem de 35kV entre um catodo e um anodo, ambos colocados em vácuo. O catodo é aquecido e elétrons são liberados por emissão termo-iônica e acelerados no vácuo devido à alta diferença de potencial entre o catodo e o eletrodo. Quando os elétrons colidem com o alvo, há emissão de raios-X. A aceleração dos elétrons provoca um aumento da energia cinética cuja maior porcentagem (aproximadamente 98%) é convertida em calor na colisão dos mesmos com o alvo, que necessita, de resfriamento externo.

Quando os raios-X encontram o material cristalino são difratados pelos planos atômicos (ou iônicos) dentro do cristal. O ângulo de difração " θ " depende do comprimento de onda " λ " dos raios-X e da distância " d " entre os planos, de acordo com a lei de Bragg para a condição de interferência construtiva, isto é, produção de pico de difração devido à radiação:

$$n\lambda = 2d \text{ sen}\theta \quad (\text{Lei de Bragg})$$

Onde n é a ordem de difração. Como na maioria dos casos se usa difração de primeira ordem, pode-se adotar $n = 1$. [Van Vlack, 1984]

As análises foram realizados em amostras da liga em seu estado bruto de fusão na seção transversal do corpo de prova em uma superfície quadrada com aproximadamente 15mm de lado, lixada até na lixa de grana 1200. Para a identificação dos picos característicos das fases e intermetálicos foram consultadas as fichas JCPDS ("*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*").

4.5. Caracterização das Propriedades Mecânicas

4.5.1. Ensaios de Dureza e Microdureza

Os ensaios de dureza Vickers foram realizados no medidor de dureza Vickers/Brinell modelo HPO 250 HECKERT – WPM, sendo aplicado na amostra uma carga de 98,1 Newton, por

15 segundos. Os ensaios foram realizados em amostras da liga em seu estado bruto de fusão e em amostras laminadas à quente. Estes ensaios foram realizados como ensaios preliminares para se verificar a influência dos tratamentos termo-mecânicos nas propriedades mecânicas do material. [ASTM E92-03, 2003]

Os ensaios de microdureza foram realizados através de um dispositivo especial do microscópio óptico Neophot 32, sendo que neste ensaio foi aplicada uma carga de 65gf (637mN), por 15 segundos. Os ensaios de microdureza indicam o grau de homogeneidade do material; grande dispersão nos resultados indica que o material não está homogêneo, podendo existir fases ou segregados com propriedades mecânicas diferentes. [ASTM E384-99e1, 1999]

4.5.2. Ensaio de Tração

Após a preparação da liga, a mesma foi laminada a 1230°C e depois forjada a 800°C em uma forja rotativa até a dimensão final para confecção dos corpos de prova, sendo a última etapa de forjamento realizada a frio, com o objetivo de obter um melhor acabamento superficial e melhora na microestrutura. Finalmente, os mesmos foram usinados chegando à dimensão final conforme figura 4.3. As dimensões dos corpos de prova foram feitas de acordo com a norma ASTM E8M-01.

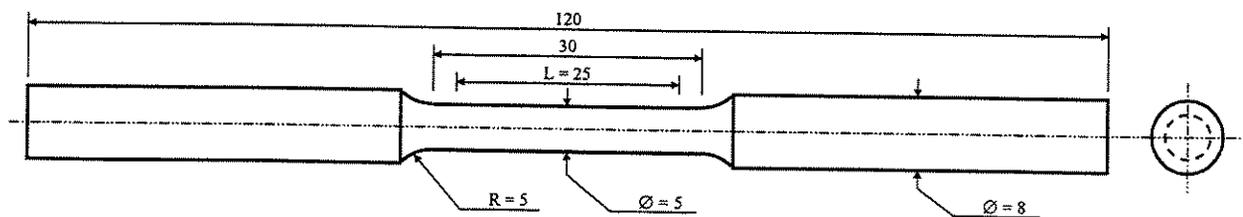


Figura 4.3 – Desenho esquemático dos corpos de prova de tração (dimensões em milímetros).

Os corpos de prova obtidos foram submetidos a ensaios de tração, com carregamento monotônico. A velocidade utilizada para o deslocamento do pistão foi de 0,04 mm/mim, o que representa uma taxa de deformação de aproximadamente $1,6 \times 10^{-3} \text{ mim}^{-1}$. A fixação do corpo de prova no equipamento ficou a cargo da garra hidráulica própria da máquina. O extensômetro foi colocado na região útil do corpo de prova, que é a região indicada pela “dimensão $L = 25$ ”,

conforme figura 4.3. Esse extensômetro utilizado foi o MTS modelo 623.24C50, com comprimento inicial de 25mm e abertura de 25mm, que possibilita medições de até 100% para o alongamento com precisão de 1% podendo ser utilizado em temperaturas na faixa de -100°C a 150°C (173K a 423K).

Estes ensaios de tração foram realizados em uma máquina de ensaios servo-hidráulica, TestStar II da MTS (Materials Testing System). A aquisição dos dados foi feita por meio do software TestStar II da MTS (Materials Testing System).

4.5.3. Ensaio de Compressão Isotérmica

O procedimento usando para o preparo do corpos de prova neste ensaio, foram os mesmos utilizados no ensaio de tração (ver item 4.5.2), deixando os corpos de prova na forja rotativa na dimensão de 3,3mm de diâmetro ($D_0 = 3,3\text{mm}$), sendo a última etapa de forjamento realizada a frio e depois cortado na altura de 4,0mm ($h_0 = 4,0\text{mm}$), ou seja, as amostras utilizadas no ensaio de compressão isotérmica foram cilíndricas com $\phi 3,3 \times 4\text{mm}$. Com estas dimensões a amostra apresentou a relação $D_0/h_0 = 0,825$, valor este que segundo Dieter [1988] o corpo de prova não flamba durante o ensaio de compressão e minimiza a influência do atrito nas extremidades do corpo de prova. [Dieter, 1988]

Os corpos de prova obtidos foram submetidos aos ensaios de compressão isotérmicos até a altura de 2mm, representado uma redução de 50% na altura. A velocidade utilizada para o deslocamento do pistão foi de 0,01 mm/mim, o que representa uma taxa de deformação de aproximadamente $2,5 \times 10^{-3} \text{ mim}^{-1}$. [Dieter, 1988] O corpo de prova foi comprimido pelo pistão de uma máquina de ensaios servo-hidráulica, modelo TestStar II da MTS (Materials Testing System). A aquisição dos dados foi feita por meio do software TestStar II da MTS (Materials Testing System).

Esses dados coletados apresentam-se em forma de tabela com três colunas, sendo que na primeira coluna os dados referem-se ao tempo do ensaio em segundos, na segunda coluna referem à força de compressão aplicada nos corpos em Newtons e finalmente na terceira coluna, a deformação do pistão em milímetros. Estes dados foram processados e plotados num gráfico

para melhor visualização e a análise das propriedades mecânicas de acordo com as normas da ASTM E9-89a e ASTM E209-00. No gráfico o eixo das abscissas corresponde à deformação, definida pela equação da deformação compressiva verdadeira. O eixo das ordenadas corresponde à tensão, definida pela equação da tensão compressiva verdadeira, sendo que ambas as equações estão descritas abaixo.

O modelo matemático usado neste ensaio para interpretação dos dados foi a equação descrita por Dieter, sendo que:

O da deformação compressiva verdadeira foi:
$$\varepsilon_c = \ln\left(\frac{h_0}{h}\right)$$

O da tensão compressiva verdadeira foi:
$$\sigma = \frac{4 \cdot F \cdot h}{\pi \cdot D_0^2 \cdot h_0}$$

As propriedades mecânicas analisadas neste ensaio foram as seguintes: o limite de escoamento pelo critério de 0,5 % da deformação plástica ($S_{y0,5}$) pelo método “Offset” e o limite de resistência à compressão (S_c). Estas propriedades mecânicas foram plotadas em função da temperatura em que foram realizados os ensaios. A temperatura do ensaio variou da temperatura ambiente até a temperatura de 1000°C, visando assim analisar a influência da temperatura nas propriedades mecânicas e na microestrutura da liga.

4.6. Ensaio de Corrosão

O ensaio de corrosão foi executado em um Potenciostato/Galvanostato da marca Princeton Applied Research (PAR). Associado a este potenciostato foi empregado um microcomputador para aquisição e tratamento de dados. As amostras utilizadas neste ensaio foram confeccionadas em forma de chapas de Titânio puro e da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, devidamente lixadas e polidas, com área de 1 cm² em contato com a solução eletrolítica (que simula as soluções do organismo humano) de 3,5% de NaCl, pH 6, com taxa de varredura de potencial de 0,2mV/s. A evolução da intensidade de corrente em função do potencial (Eletrodo de Calomelano Saturado), pode ser empregada na avaliação da resistência à corrosão de um material, em um dado meio corrosivo.

Os ensaios utilizados são ensaios de Extrapolação de Tafel, que permite definir o potencial de corrosão e a densidade de corrosão.

Nas curvas obtidas, a parte inicial (menor potencial) representa o processo de corrosão, onde o metal tem interação direta com o meio, sofrendo corrosão ativa. Nesta fase obtemos uma curva de polarização catódica.

Num segundo estágio, onde o potencial de corrosão torna-se constante, temos condição de realizar uma análise qualitativa dos materiais. Um potencial de corrosão maior indica um material mais nobre. Uma intensidade de corrente de corrosão maior indica uma maior velocidade de corrosão (maior perda de material).

No terceiro estágio, com o aumento do potencial, obtém-se de uma curva de polarização anódica, onde o material sofre um processo de corrosão passiva, com a ruptura da camada de passivação. É neste estágio que o material realmente sofre o processo de corrosão, com perda de material.

4.7. Análise Térmica Diferencial - DTA

DTA (Análise Térmica Diferencial) é a técnica de análise térmica mais simples e mais utilizada. Esta técnica está baseada no princípio de que, quando um material sofre uma mudança física ou alotrópica, observa-se uma variação correspondente na entalpia. O processo é promovido por uma variação controlada de temperatura.

A variação em função da temperatura, é detectada pela medida da diferença de temperatura (ΔT), entre o material em estudo e uma outra amostra inerte como referência ou padrão. A análise é realizada com um programa de aquecimento ou resfriamento, com velocidade de variação de temperatura programável (em geral, na faixa de 5 a 20°C/min). [Brown, 1988], [Lucas, 2001]

A figura 4.4 mostra o diagrama do compartimento de DTA, no qual são colocados os dois porta-amostras (da amostra **A** e da referência **R**), e o sistema é aquecido por meio de uma única fonte de aquecimento, com uma velocidade de aquecimento uniforme.

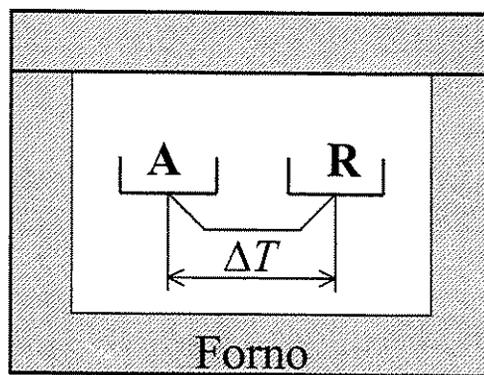


Figura 4.4 – Diagrama esquemático do compartimento da amostra na análise DTA.

A temperatura da amostra é monitorada por meio de um termopar e comparada com a temperatura da referência inerte (a referência pode ser alumina em pó, ou simplesmente uma cápsula vazia).

À medida que a temperatura do local onde estão as cápsulas é elevada, a temperatura da amostra (T_A) e da referência (T_R) irão se manter iguais, até que ocorra alguma alteração física ou alotrópica na amostra.

Se a variação for:

- 1- Exotérmica, a amostra irá liberar calor e $T_A > T_R$ por um curto período de tempo.
- 2- Endotérmica, a amostra irá absorver calor e $T_A < T_R$ por um curto período de tempo.

Esta diferença de temperatura, (ΔT), é registrada em um gráfico, em função da temperatura (T), e mudanças na amostra tais como fusão e transformação alotrópica são registradas sob a forma de picos.

Como o (ΔT) medido no DTA é uma função da condutividade térmica e da densidade da amostra, a análise não é quantitativa em termos de quantidade de calor envolvido nas variações de temperatura. O registro fornece somente os valores das temperaturas nas quais ocorrem as mudanças na amostra, se essas transformações são endotérmicas ou exotérmicas, e ou se ocorre apenas uma variação na capacidade calorífica, que será o deslocamento da linha base. O que pode ser observado na figura 4.5. [Brown, 1988], [Lucas, 2001]

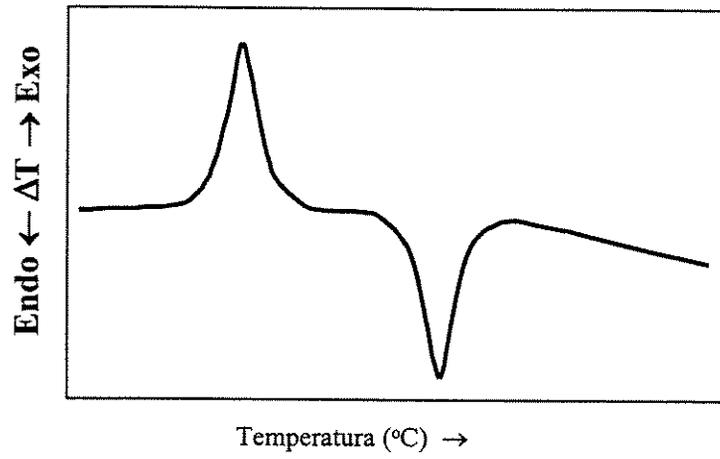


Figura 4.5– Curva típica de uma análise térmica diferencial.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Considerações iniciais

Os resultados aqui apresentados estão associados à liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr obtida em forno a arco voltáico. Primeiramente, será apresentada, no item 5.2, a análise quantitativa da microestrutura bruta de fusão obtida neste processo, observando se houve uma homogeneização dos elementos constituintes da liga, da microestrutura formada e conseqüentemente das propriedades mecânicas ao longo do lingote obtido. Em seguida (item 5.3) será analisada a influência dos tratamentos termo-mecânicos na microestrutura e nas propriedades mecânicas (item 5.5). No item 5.4 serão feitas as considerações sobre a presença de intermetálicos, de fases e de elementos da liga. A resistência à corrosão da liga será discutida no item 5.6. Finalmente, no item 5.7 serão analisadas as possíveis transformações alotrópicas que poderão ocorrer na liga.

5.2. Análise Quantitativa

Visando analisar a distribuição dos elementos da liga nas amostras preparadas em forno a arco, as análises quantitativas foram realizadas com a utilização de amostras de referência no MEV, conforme procedimento descrito no item 4.3.2.

Vale ressaltar que as análises foram feitas em duas regiões com direções de planos perpendiculares entre si para verificação do grau da homogeneidade ao longo de toda a área da região escolhida. A região da amostra 1, corresponde ao meio da amostra, paralela ao fundo do cadinho. A região da amostra 2, corresponde ao meio da amostra, perpendicular ao fundo do cadinho. Os resultados estão nas tabelas 5.1 e 5.2.

Tabela 5.1 – Análise química semi-quantitativa na amostra 1.

Amostra 1	Ti	Nb	Ta	Zr
Média	51,64	30,19	9,38	8,79
Desvio Padrão	0,50	1,49	0,39	1,68

Tabela 5.2 – Análise química semi-quantitativa na amostra 2.

Amostra 2	Ti	Nb	Ta	Zr
Média	53,59	30,89	7,12	8,4
Desvio Padrão	1,07	1,05	0,92	1,42

Observando as tabelas 5.1 e 5.2, notamos que o desvio padrão da composição química é pequeno ao longo das amostras, o que nos permite concluir que os elementos se encontram uniformemente distribuídos ao longo da amostra, garantindo assim uma homogeneidade da composição química, o que nos dá uma segurança para prosseguir com os tratamentos termomecânicos e demais análises da liga.

Foram feitas análises quantitativas também nas regiões claras e escuras das amostras, com o objetivo de verificar se predomina algum elemento em relação a outro. As regiões claras correspondem ao contorno de grão conforme figuras 5.31 a 5.54. Os resultados estão nas tabelas 5.3 e 5.4.

Tabela 5.3 – Análise química semi-quantitativa na Região Clara da amostra.

Região Clara	Ti	Nb	Ta	Zr
Media	54,36	33,16	5,7	6,77
Desvio Padrão	1,55	1,78	0,09	0,32

Tabela 5.4 – Análise química semi-quantitativa na Região Escura da amostra.

Região Escura	Ti	Nb	Ta	Zr
Media	58,59	29,38	4,07	7,96
Desvio Padrão	0,88	1,09	0,51	0,73

Observando as tabelas 5.3 e 5.4, notamos um pequeno aumento da quantidade de Ti e de Zr na região escura em relação à clara, com conseqüente diminuição da quantidade de Nb e Ta, o que sugere a possibilidade de segregação destes elementos para o contorno de grão.

5.3. Análise Microestrutural

Foi feita a caracterização microestrutural da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr nas seguintes condições microestruturais:

- a) bruta de fusão;
- b) laminada nas temperaturas de 950 e 1230°C;
- c) forjada a 700°C;
- d) com compressão isotérmica nas temperaturas: ambiente (20°C) e de 200 a 1.000°C, de 100 em 100°C com 50% de redução.

5.3.1 Análise da Microestrutura

Da Estrutura Bruta de Fusão

A análise da microestrutura foi feita observando a morfologia da liga ao longo do lingote, nas direções paralela e perpendicular ao fundo do cadinho de cobre, onde se inicia a solidificação, pelo fato de haver uma troca bem maior de calor, pois o mesmo é refrigerado a água. Na direção perpendicular ao fundo do cadinho, observamos nitidamente dois tipos de microestrutura; uma dendrítica e outra granular, conforme figura 5.1 e 5.2. A estrutura dendrítica é observada na parte inferior, enquanto a parte superior corresponde à estrutura granular.

A solidificação tem início no fundo do cadinho, pelo fato de ser a única região refrigerada a água, onde inicia as primeiras células cristalinas unitárias para o “crescimento” dos cristais formando as dendritas com a direção de crescimento orientado do fundo do cadinho para a parte superior do lingote, que se encontra no vácuo, onde as taxas de troca de calor são baixas.

Uma vez formada as dendritas com orientação na direção perpendicular em relação ao fundo do cadinho conforme figura 5.3 nesta mesma direção na parte superior do lingote, devido à taxa de transferência de calor ser baixa e esta região ainda se encontra na temperatura crítica de recristalização, o que permite a formação e o crescimento dos grãos, conforme figura 5.4.

Ou seja, a estrutura dendrítica se deve ao fato da taxa de resfriamento no fundo do cadinho ser alta e ser onde se inicia a cristalização, possibilitando um rápido crescimento das dendritas, conforme figura 5.3. Já na região superior do lingote, as taxas de resfriamento são menores,

possibilitando assim uma recristalização das dendritas decorrente das temperaturas elevadas, conforme figura 5.4. Enquanto a região estiver acima da temperatura crítica de recristalização a estrutura tem uma transformação de fase no estado sólido formando os grãos.

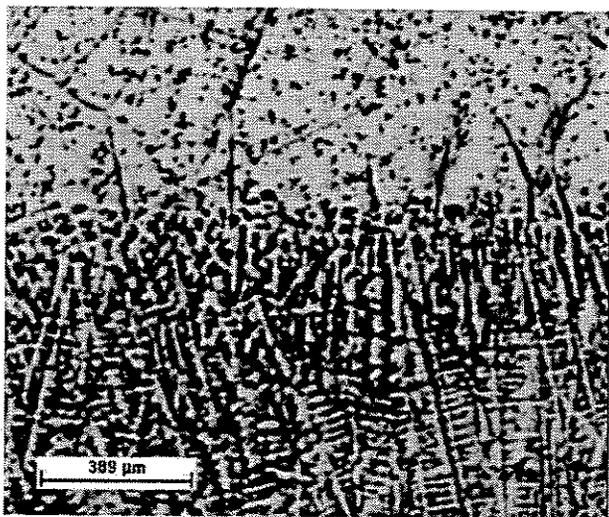


Figura 5.1 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, associado ao estado bruto de fusão, na direção perpendicular ao fundo do cadinho, observada em microscópio ótico.

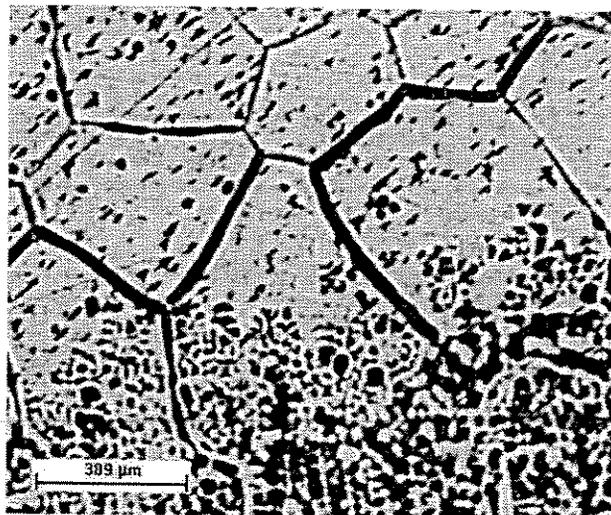


Figura 5.2 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, associado ao estado bruto de fusão, na direção perpendicular ao fundo do cadinho, observada em microscópio ótico.

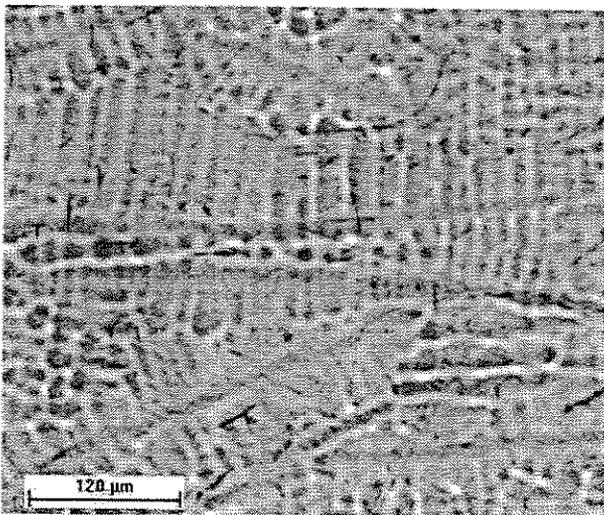


Figura 5.3 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, associado ao estado bruto de fusão, na direção perpendicular ao fundo do cadinho apresentando estrutura dendrítica, observada em microscópio ótico.

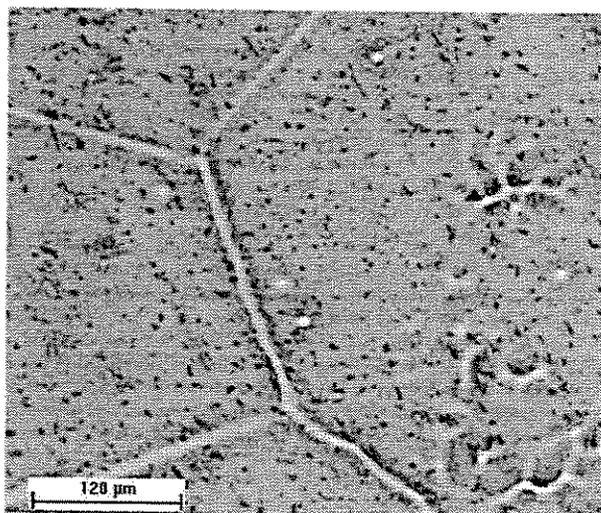


Figura 5.4 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, associado ao estado bruto de fusão, na direção perpendicular ao fundo do cadinho apresentando estrutura granular, observada em microscópio ótico.

Da Estrutura Laminada a 950°C

Na análise da microestrutura laminada a 950°C, foi adotado o mesmo procedimento de análise da liga associado ao estado bruto de fusão. A laminação, a princípio, tinha como objetivo refino e homogeneização da microestrutura, mas o que se observou, foi um realce nas diferenças entre as microestruturas, na direção perpendicular à laminação, como podemos observar nas figura 5.5 e figura 5.6, que mostra esta interface. A região dendrítica ficou orientada com a laminação.

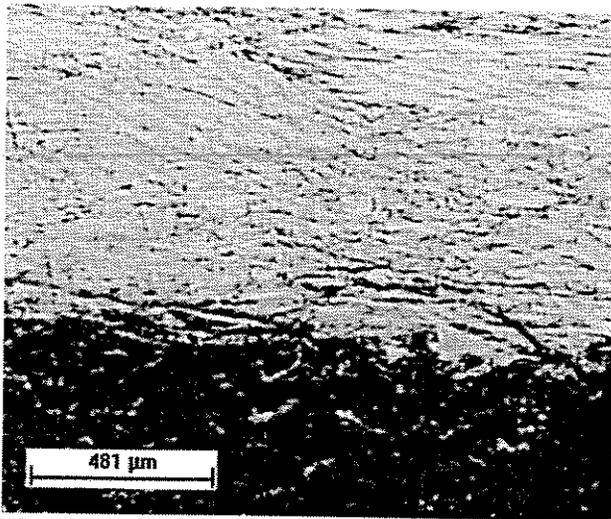


Figura 5.5 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 950°C, na direção perpendicular ao fundo do cadinho, observada em microscópio ótico.

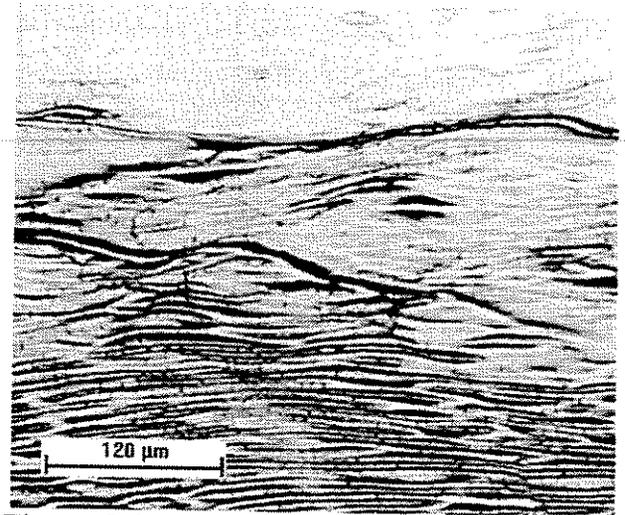


Figura 5.6 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 950°C, na direção perpendicular ao fundo do cadinho, observada em microscópio ótico.

Da Estrutura Laminada a 1230°C

Na análise da microestrutura recozida e laminada a 1230°C foi adotado o mesmo procedimento de análise da liga associado ao estado bruto de fusão. Neste caso, conseguiu-se um refino e homogeneização da microestrutura, com uma diminuição do tamanho do grão e uma estrutura granular, conforme figura 5.7 e figura 5.8.

Foi observada a formação de uma microestrutura monofásica, na direção transversal, no meio da amostra conforme figura 5.9 e figura 5.10. Esta somente foi eliminada com o forjamento rotativo a frio, conforme figura 5.11 e figura 5.12.

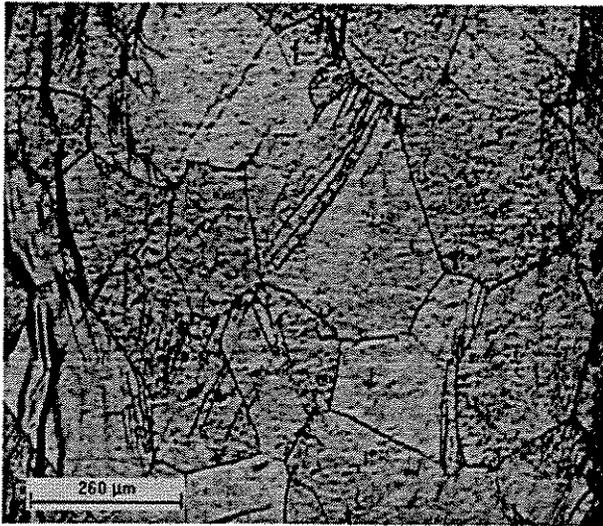


Figura 5.7 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, na direção transversal à laminação, observada em microscópio ótico.

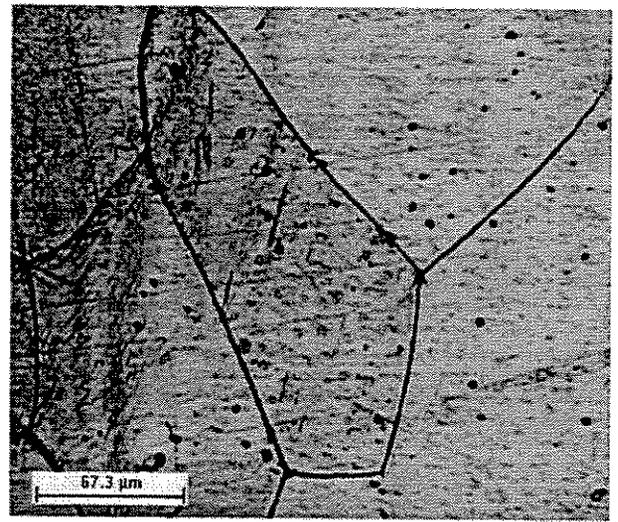


Figura 5.8 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, na direção transversal à laminação, observada em microscópio ótico.

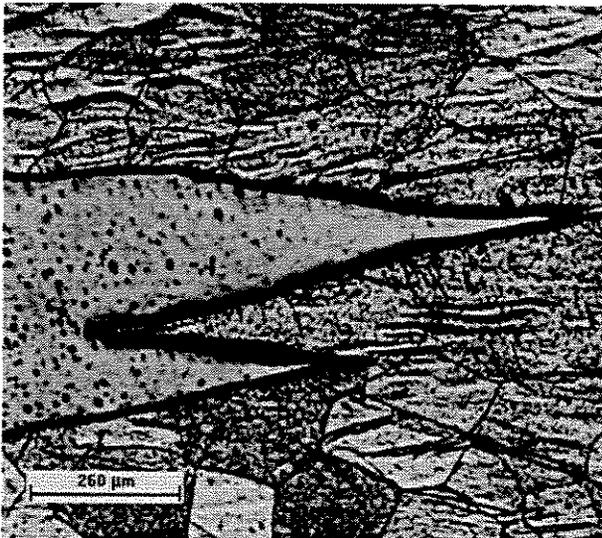


Figura 5.9 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, na direção transversal à laminação, observada em microscópio ótico.

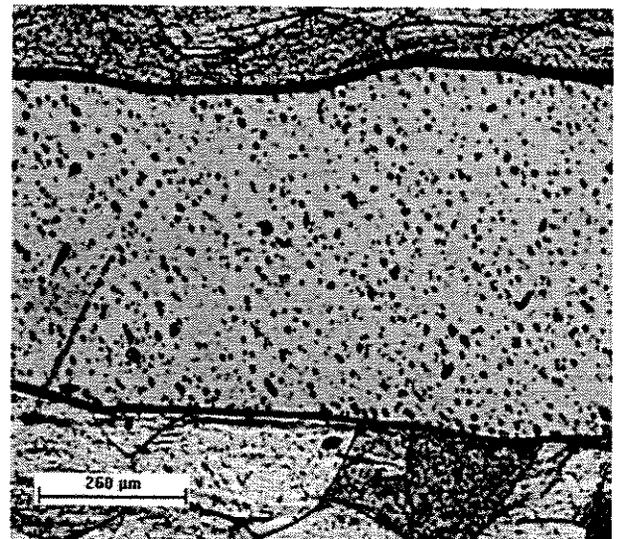


Figura 5.10 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, na direção transversal à laminação, observada em microscópio ótico.

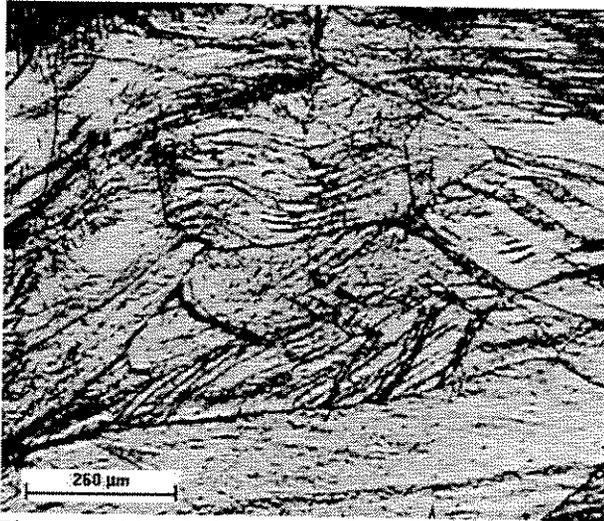


Figura 5.11 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, e forjada a frio, observada em microscópio ótico.

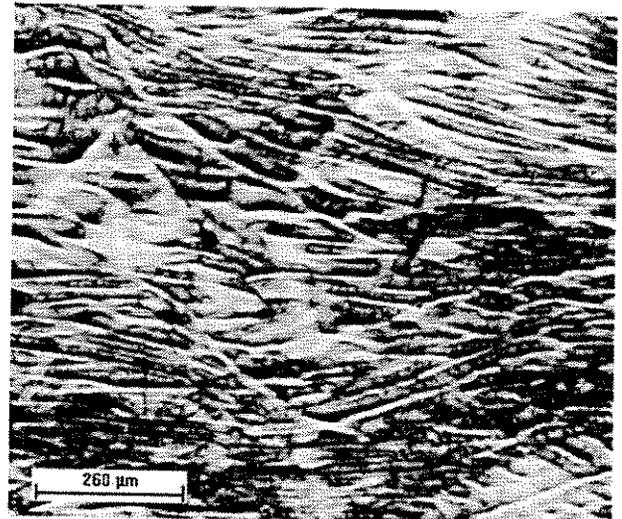


Figura 5.12 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, e forjada a frio, observada em microscópio ótico.

Devido aos resultados obtidos no forjamento rotativo, como o refinamento e a homogeneização da microestrutura, associados com um bom acabamento superficial, todas as amostras foram submetidas ao forjamento na temperatura de 700°C com o objetivo de se conseguir taxas maiores de redução e um refinamento e a homogeneização da microestrutura, para depois então submeter às amostras a uma compressão isotérmica, variando de 100°C em 100°C da temperatura ambiente até 1000°C, e analisar a influência deste tratamento em cada temperatura na microestrutura das mesmas, além de levantar as propriedades mecânicas nestas condições.

As figuras 5.13 e 5.14 mostram a microestrutura de uma amostra que foi submetida à compressão na temperatura ambiente. Este procedimento refinou e homogeneizou ainda mais a microestrutura, o que salienta a importância e influência do processo de produção por conformação mecânica destas ligas. Devendo assim, serem levados em consideração esses fatores com o objetivo de otimizar as propriedades mecânicas do material, garantindo uma melhor qualidade do implante e redução dos custos de fabricação.

A compressão isotérmica na temperatura 300°C altera a microestrutura no contorno de grão, conforme figuras 5.15 e 5.16, sugerindo assim alguma transformação alotrópica. O que

pode ser observado na figura 5.57 do limite de escoamento em função da temperatura do ensaio de compressão isotérmico.

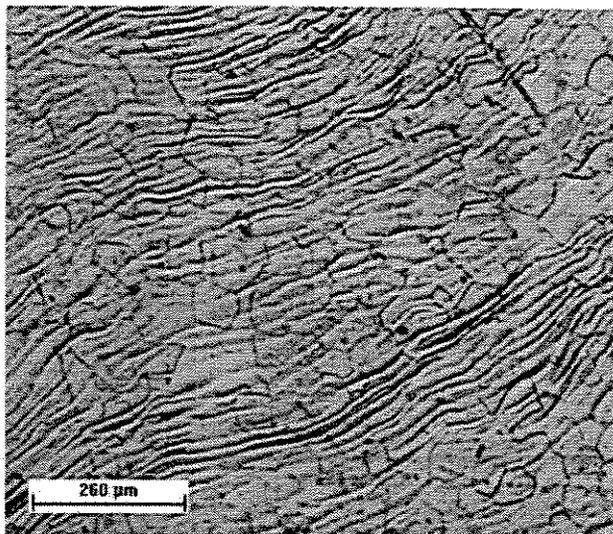


Figura 5.13 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 700°C e comprimida a temperatura ambiente, observada em microscópio ótico.

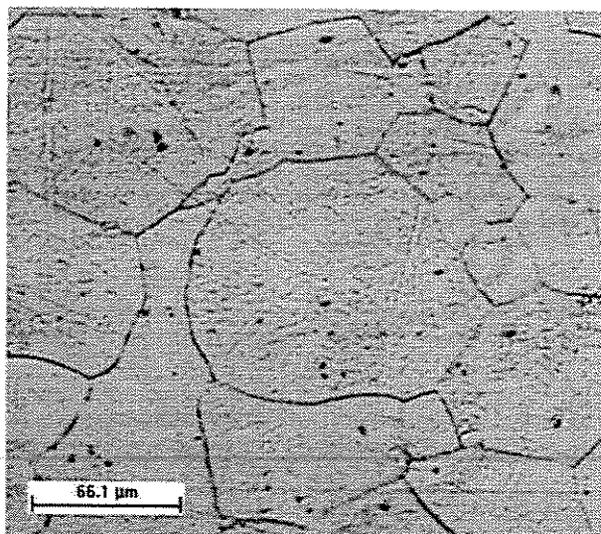


Figura 5.14 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 700°C e comprimida a temperatura ambiente, observada em microscópio ótico.

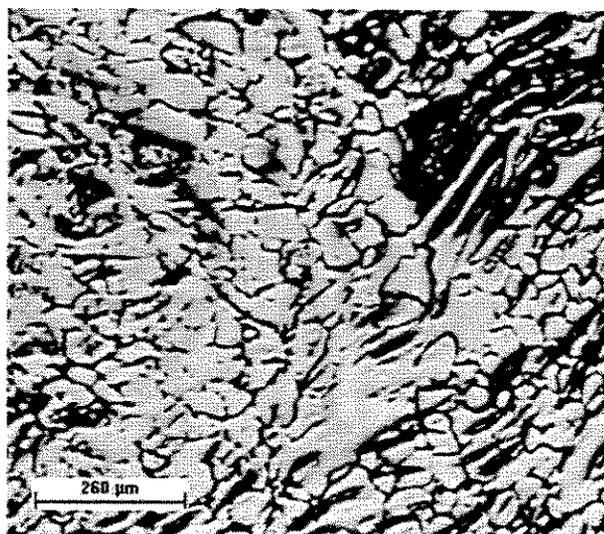


Figura 5.15 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 700°C e comprimida a 300°C, observada em microscópio ótico.

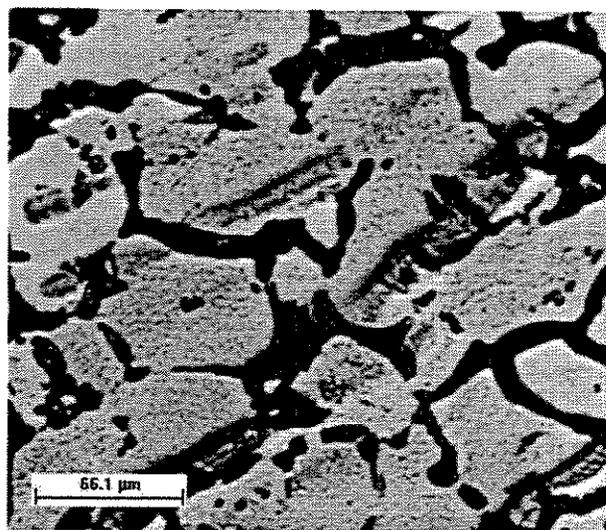


Figura 5.16 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 700°C e comprimida a 300°C, observada em microscópio ótico.

Na compressão isotérmica nas temperaturas de 400°C (figuras 5.17 e 5.18) e de 500°C (figuras 5.19 e 5.20) a alteração nos contornos de grãos não é mais observada. Isto salienta que

algo acontece na faixa de temperatura dos 300°C, alterando assim a microestrutura, principalmente no contorno de grão.

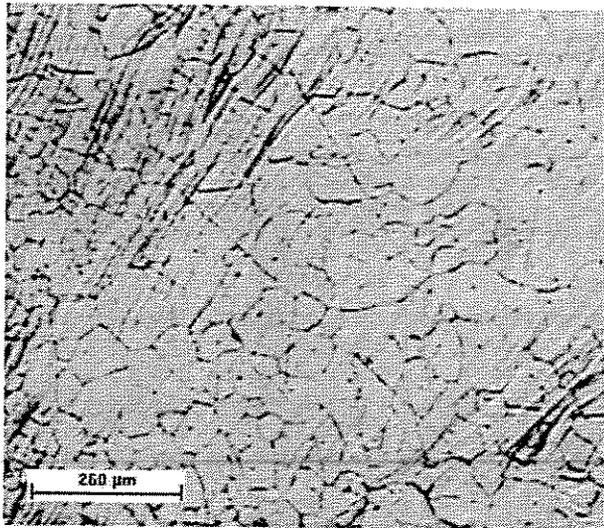


Figura 5.17 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 700°C e comprimida a 400°C, observada em microscópio ótico.

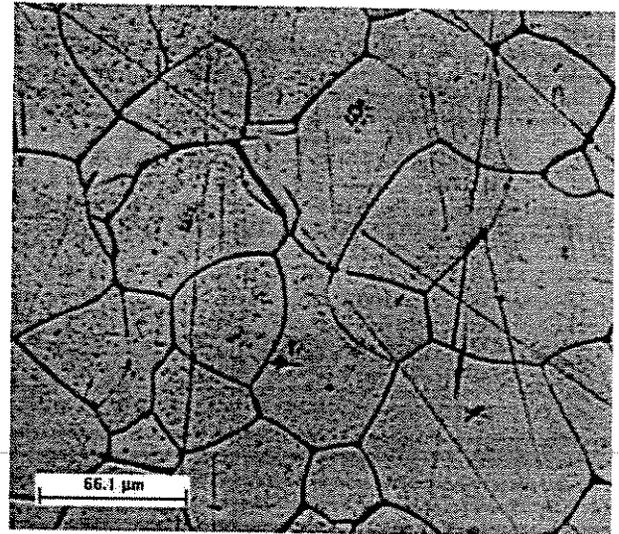


Figura 5.18 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 700°C e comprimida a 400°C, observada em microscópio ótico.

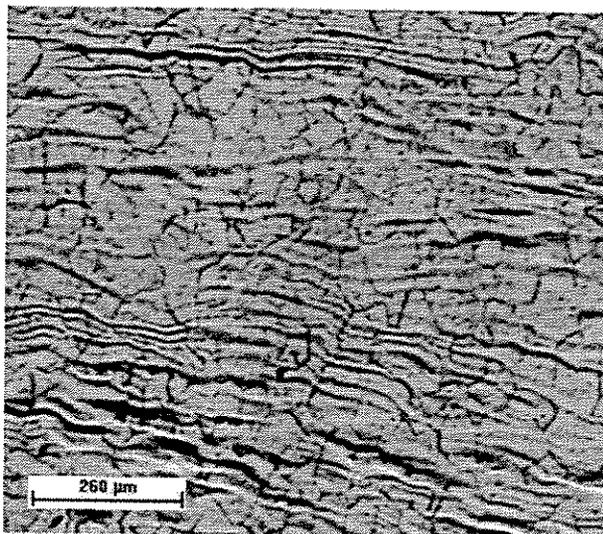


Figura 5.19 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 700°C e comprimida a 500°C, observada em microscópio ótico.

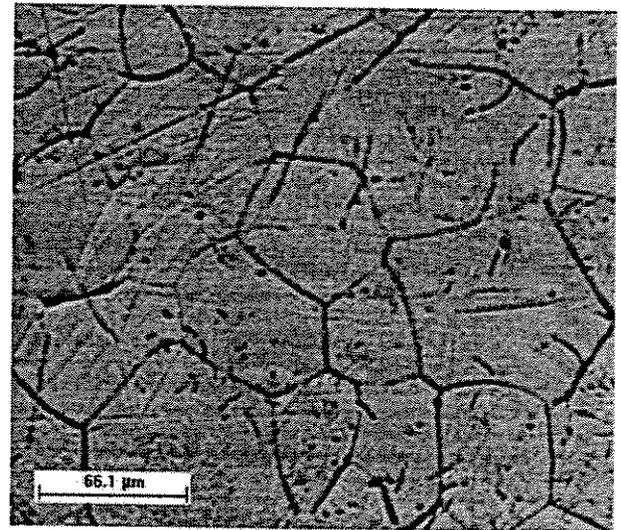


Figura 5.20 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 700°C e comprimida a 500°C, observada em microscópio ótico.

Na compressão isotérmica na temperatura 600°C (figuras 5.21 e 5.22) nota-se novamente alterações nos contornos de grãos e o começo da formação de duas regiões distintas. Na

compressão isotérmica na temperatura 700°C (figuras 5.23 e 5.24) as duas regiões distintas são nítidas como também as alterações nos contornos de grão. Novamente estas alterações na microestrutura são confirmadas nas alterações das propriedades mecânicas em ensaio de compressão isotérmico (figura 5.57) e no ensaio de DTA (figura 5.59).

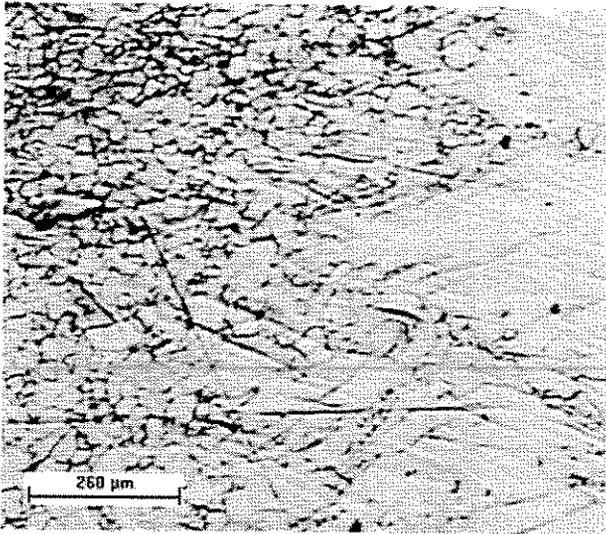


Figura 5.21 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 700°C e comprimida a 600°C, observada em microscópio ótico.

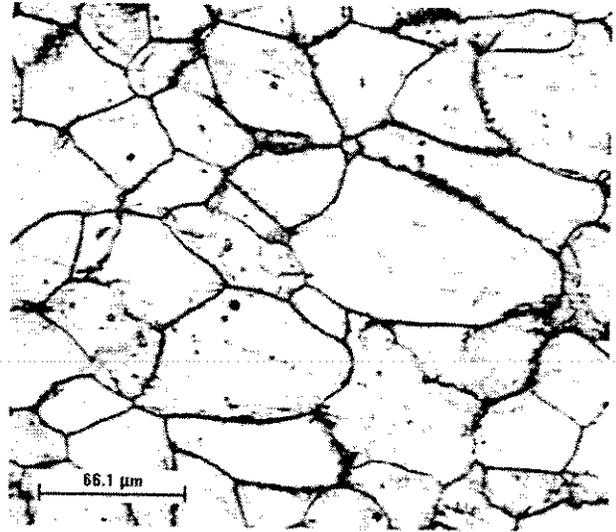


Figura 5.22 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 700°C e comprimida a 600°C, observada em microscópio ótico.

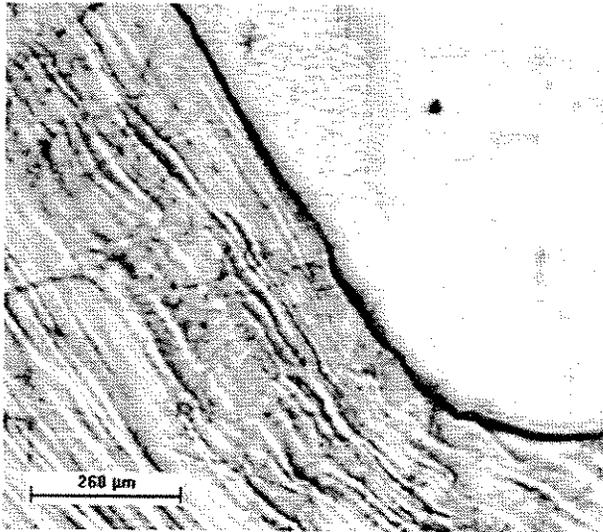


Figura 5.23 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 700°C e comprimida a 700°C, observada em microscópio ótico.

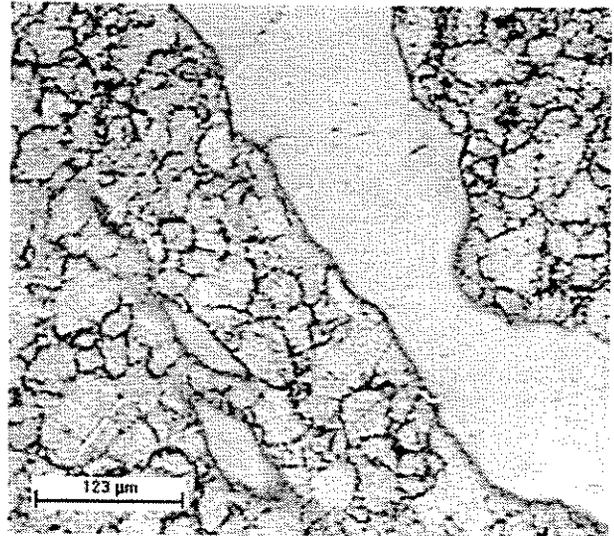


Figura 5.24 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 700°C e comprimida a 700°C, observada em microscópio ótico.

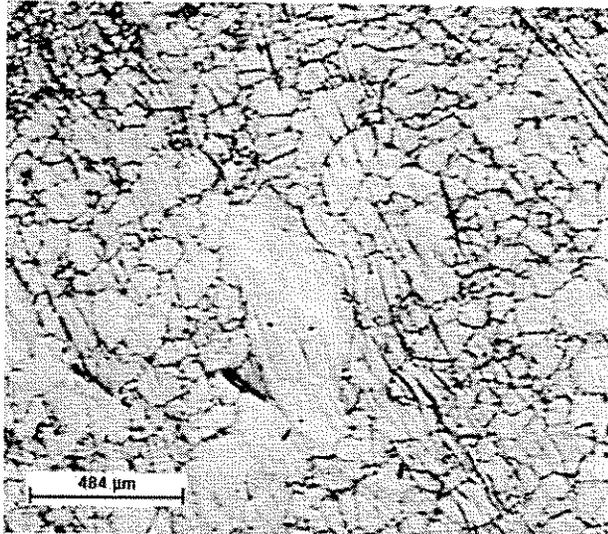


Figura 5.25 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 700°C e comprimida a 800°C, observada em microscópio ótico.

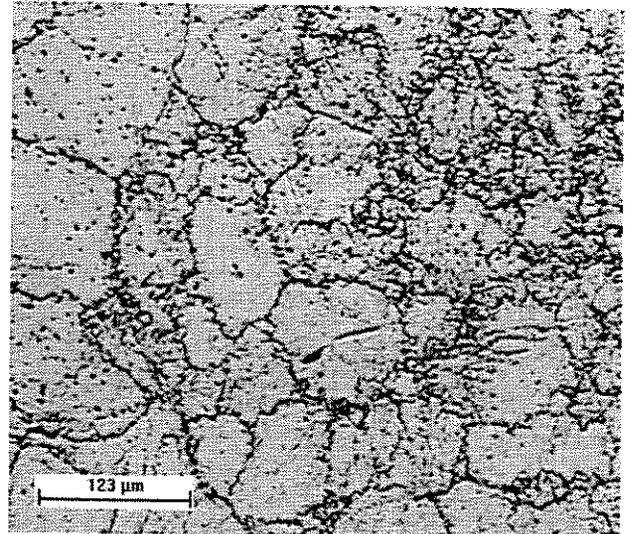


Figura 5.26 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 700°C e comprimida a 800°C, observada em microscópio ótico.

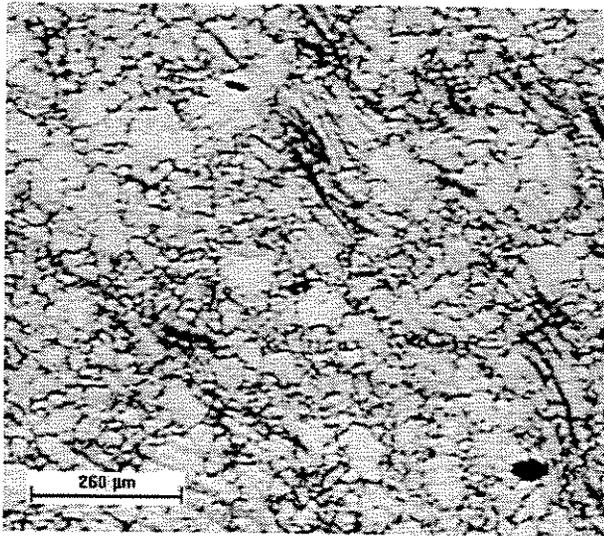


Figura 5.27 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 700°C e comprimida a 900°C, observada em microscópio ótico.

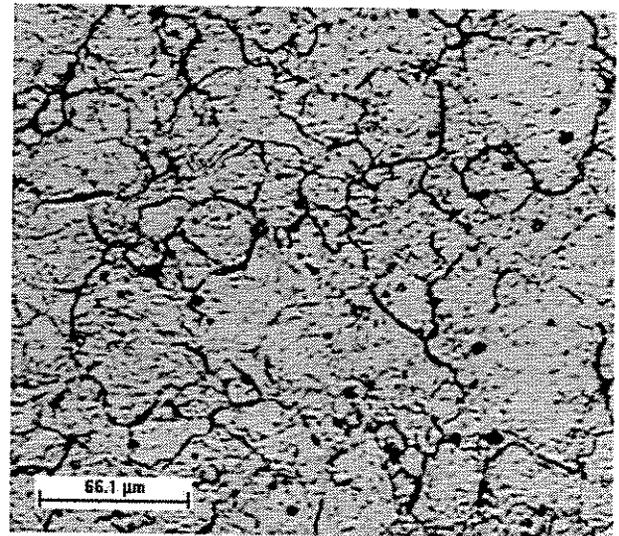


Figura 5.28 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 700°C e comprimida a 900°C, observada em microscópio ótico.

Na compressão isotérmica na temperatura 800°C (figuras 5.25 e 5.26) as alterações nos contornos de grãos estão diminuindo e não se nota mais a formação de duas regiões distintas. Na

compressão isotérmica na temperatura 900°C (figuras 5.27 e 5.28) as alterações nos contornos de grãos desapareceram bem como as duas regiões distintas.

Na compressão isotérmica na temperatura 1000°C (figuras 5.29 e 5.30) o contorno de grão é nítido e os grãos apresentam-se homogêneos.

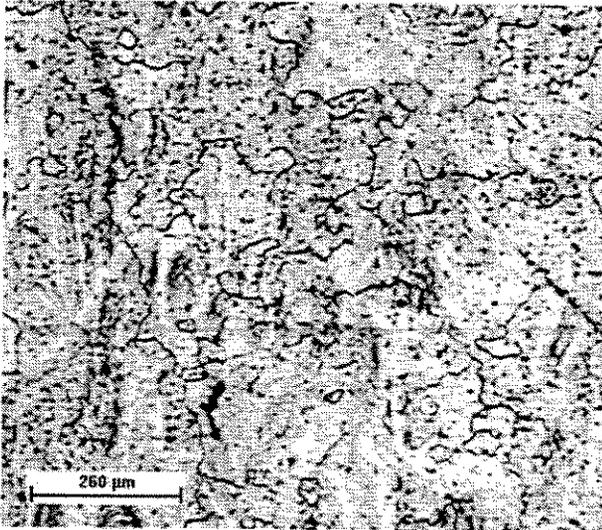


Figura 5.29 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 700°C e comprimida a 1000°C, observada em microscópio óptico.

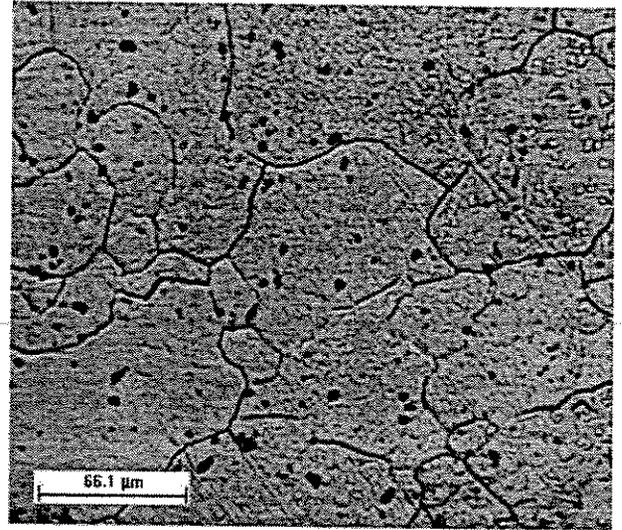


Figura 5.30 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 700°C e comprimida a 1000°C, observada em microscópio óptico.

5.3.2. Microestrutura Observada em Microscopia Eletrônica de Varredura

Da Estrutura Laminada a 1230°C e Forjada a 800°C

As imagens obtidas na microscopia eletrônica de varredura através de elétrons secundários permitiram uma melhor visualização do contorno de grão.

As amostras de 8 mm de diâmetro, obtidas no forjamento rotativo a 800°C, foram confeccionadas para serem utilizadas no ensaio de tração, o que justifica uma análise microestrutural na mesma, tanto no sentido longitudinal como no transversal da barra.

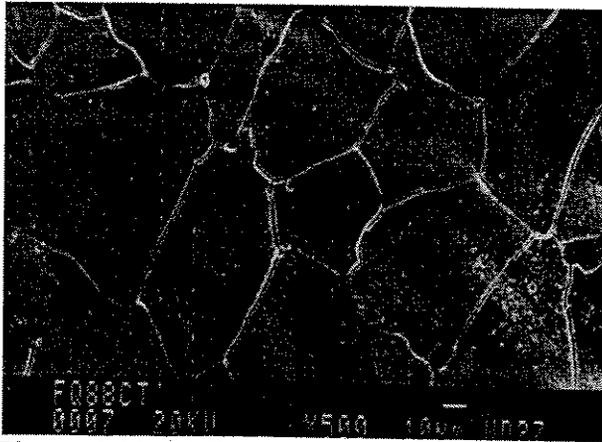


Figura 5.31 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 8 no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.

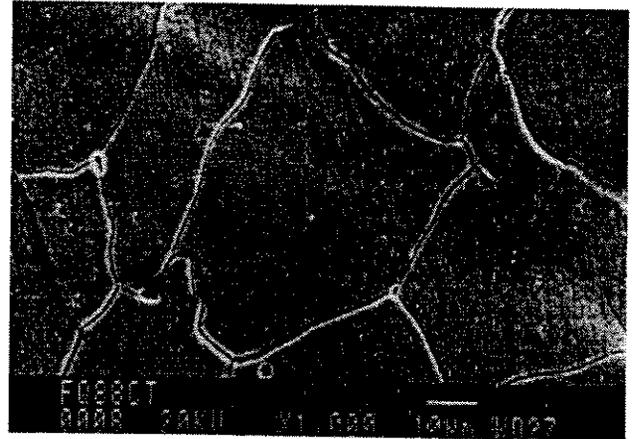


Figura 5.32 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 8 no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.

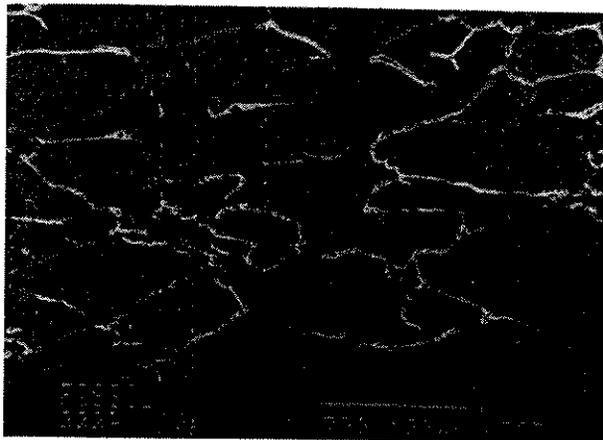


Figura 5.33 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 8 no sentido longitudinal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.

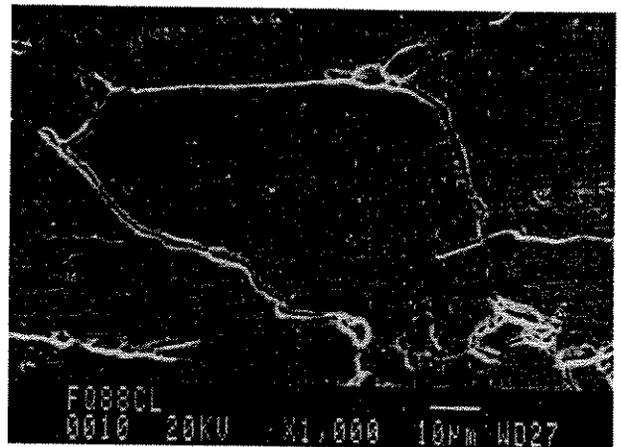


Figura 5.34 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 8 no sentido longitudinal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.

As figuras 5.31 e 5.32 mostram imagens da barra de 8 mm de diâmetro forjada na forja rotativa a 800°C, no sentido transversal da barra, com aumento diferente. Observando as mesmas, nota-se que houve um refino e homogeneização neste sentido, e que a mesma não se apresenta orientada. Já nas figuras 5.33 e 5.34, essas mesmas amostras na direção longitudinal, observa-se orientação da microestrutura, decorrente da laminação a quente.

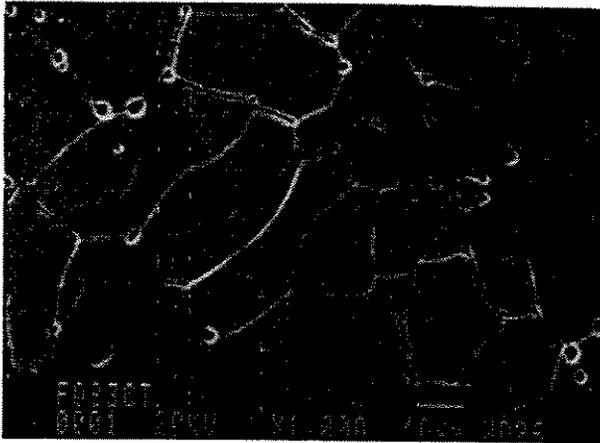


Figura 5.35 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.

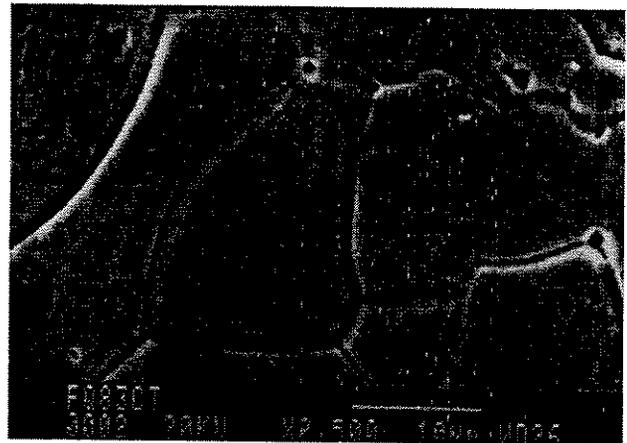


Figura 5.36 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.

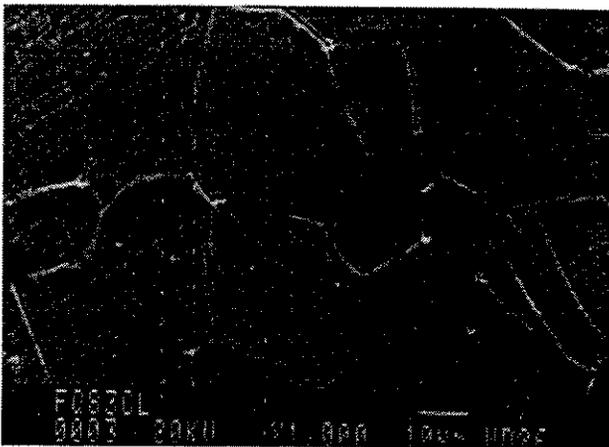


Figura 5.37 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 no sentido longitudinal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.



Figura 5.38 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 no sentido longitudinal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.

Com o objetivo de minimizar a orientação da microestrutura, refino e homogeneização as amostras foram forjadas na temperatura de 800°C, e voltadas imediatamente ao forno nesta mesma temperatura, por mais 15 minutos. As amostras tinham um diâmetro inicial de 5 mm e foram sendo forjadas até a dimensão final de 3 mm, com uma redução de aproximadamente 0,4mm em cada etapa.

Este tratamento termo-mecânico conseguiu atingir o objetivo, como pode ser observado nas figuras 5.35 e 5.36 que mostram a microestrutura na direção transversal. Enquanto as figuras 5.37 e 5.38, mostram as mesmas amostras observadas na direção longitudinal; pode-se, assim, concluir que essas microestruturas não estão orientadas.

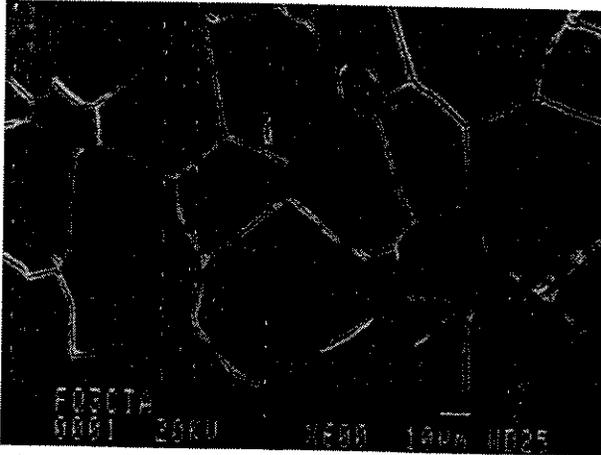


Figura 5.39 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 comprimida a temperatura ambiente no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.

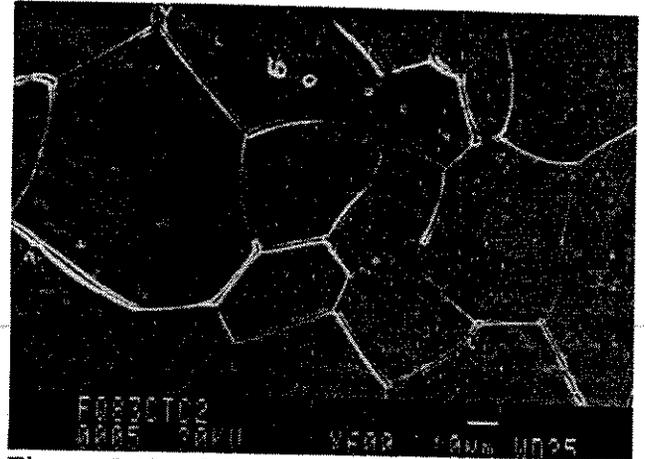


Figura 5.40 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 comprimida a temperatura de 200°C no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.

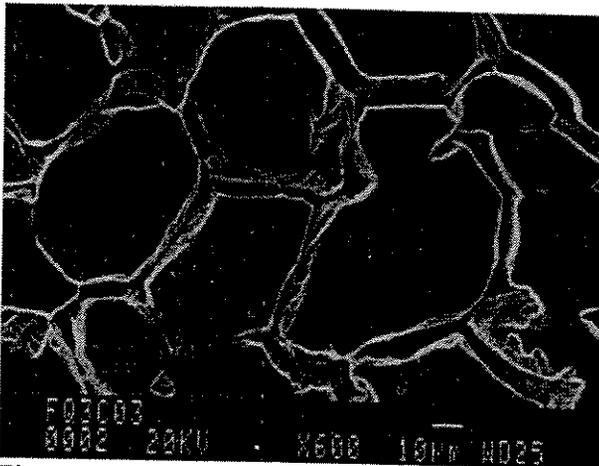


Figura 5.41 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 comprimida a temperatura de 300°C no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.

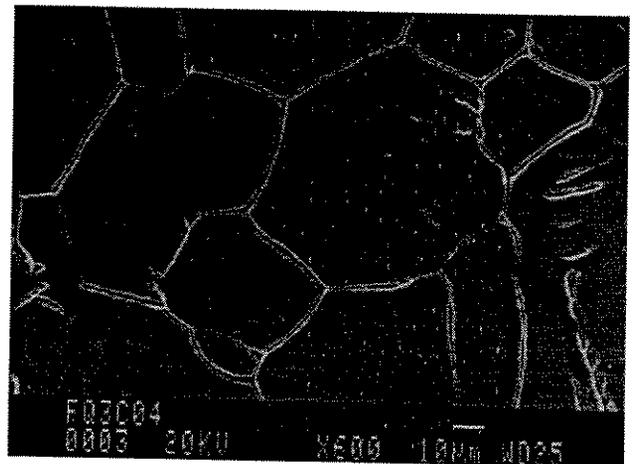


Figura 5.42 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 comprimida a temperatura de 400°C no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.

As amostras obtidas com uma microestrutura refinada, homogênea e sem orientação das mesmas, estavam agora prontas para serem ensaiadas. O ensaio que tem como propósito analisar a influência da compressão isotérmica, na microestrutura e nas propriedades mecânicas da mesma. Esses ensaios foram realizados na temperatura ambiente até a temperatura de 1000°C. As amostras foram obtidas todas nas mesmas condições e apresentam as mesmas dimensões conforme descrito no item 4.5.3.

A figura 5.39 mostra a microestrutura de uma amostra do ensaio de compressão isotérmica, comprimida na temperatura ambiente, nesta condição observamos que a microestrutura esta refinada e homogênea e o contorno de grão bem definido. A figura 5.40 mostra uma amostra do ensaio de compressão isotérmica, comprimida na temperatura de 200°C, cuja microestrutura demonstra estar iniciando alterações tanto nos grãos como nos contornos dos grãos. Comparando estas microestruturas não se percebe ainda diferenças significativas.

A figura 5.41 mostra a microestrutura de uma amostra do ensaio de compressão isotérmica, comprimida na temperatura de 300°C; observa-se nitidamente alterações no contorno do grão. Estas alterações influenciam nas propriedades mecânicas da liga o que pode ser observado na figura 5.57, do limite de escoamento em função da temperatura, do ensaio de compressão isotérmico.

A figura 5.42, temperatura de 400°C, mostra que o contorno de grão está bem definido, semelhante ao observado na temperatura ambiente. Na figura 5.43, temperatura de 500°C, observa-se de forma discreta alterações no contorno do grão.

Na compressão isotérmica na temperatura de 600°C, representada nas figuras 5.44 e 5.45, percebe-se mais nitidamente essas alterações que ocorrem principalmente no contorno do grão. A figura 5.45, com aumento no contorno de grão, as alterações são nítidas no contorno do grão sem, no entanto alterar significativamente o grão.

Na temperatura de 700°C, figuras 5.46, 5.47 e 5.48, observam-se alterações tanto no contorno como também no grão. Este fato merece mais atenção por ser confirmado no ensaio de DTA e nas propriedades mecânicas do ensaio de compressão, o que também foi confirmando por microscopia ótica.

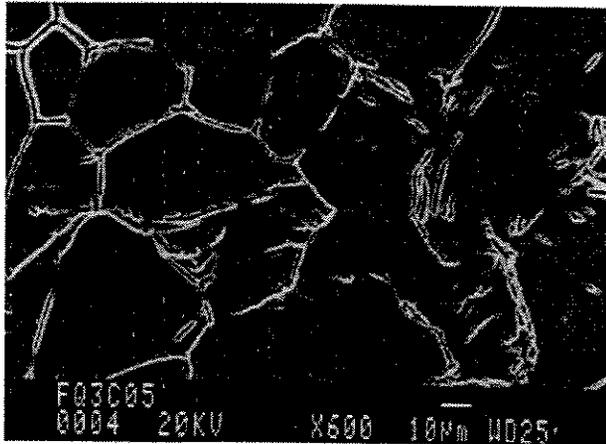


Figura 5.43 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 comprimida a temperatura de 500°C no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.

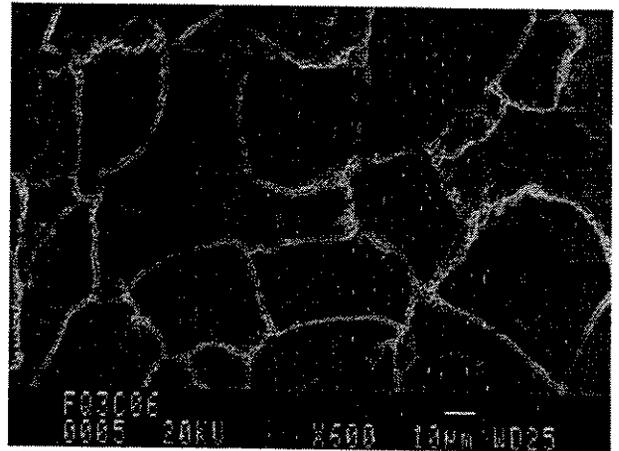


Figura 5.44 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 comprimida a temperatura de 600°C no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.

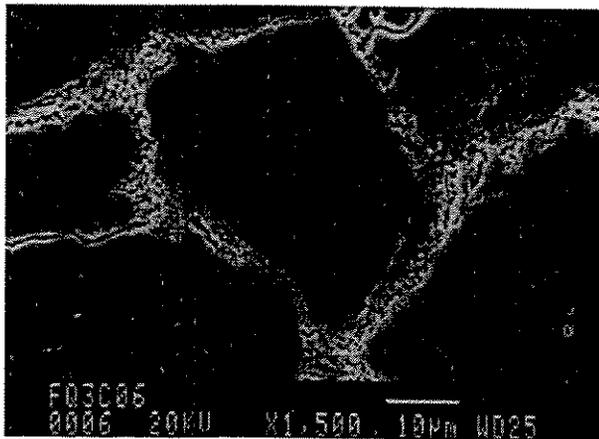


Figura 5.45 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 comprimida a temperatura de 600°C no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.

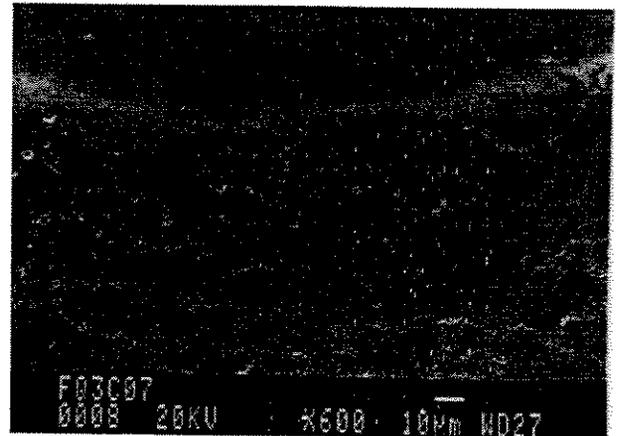


Figura 5.46 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 comprimida a temperatura de 700°C no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.

As figuras 5.49 e 5.50 mostram a microestrutura obtida por compressão isotérmica, na temperatura de 800°C. Observa-se uma diminuição da influência do ensaio na microestrutura, em função deste tratamento termo-mecânico.

Na compressão isotérmica na temperatura de 900°C, figuras 5.51 e 5.52, as alterações deste tratamento termo-mecânico referem-se, basicamente, ao crescimento dos grãos.

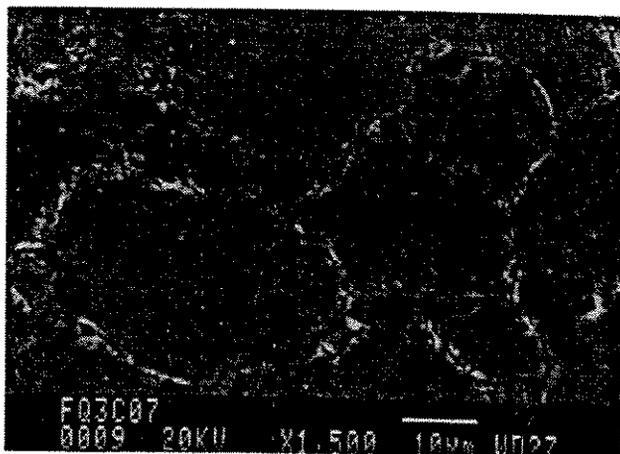


Figura 5.47 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 comprimida a temperatura de 700°C no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.

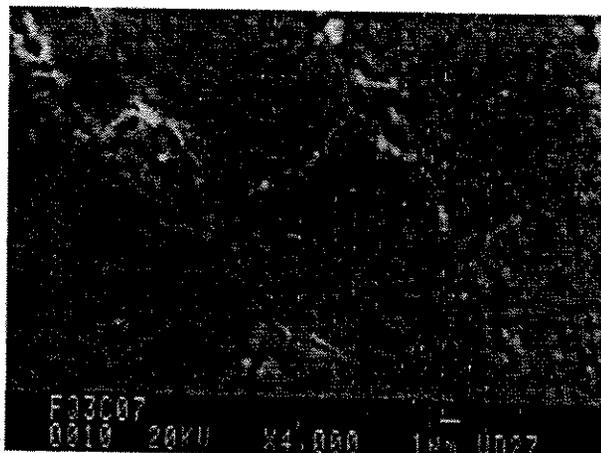


Figura 5.48 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 comprimida a temperatura de 700°C no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.

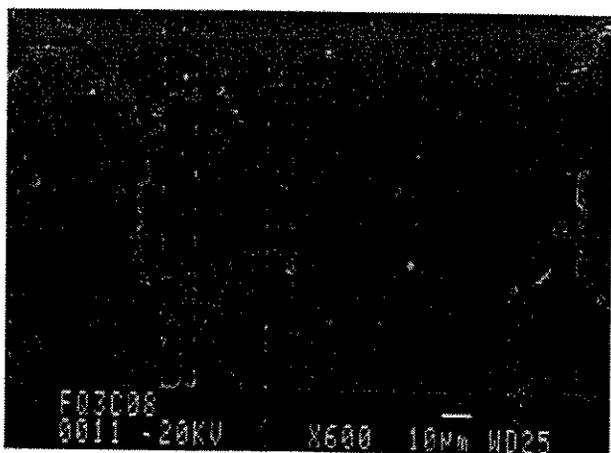


Figura 5.49 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 comprimida a temperatura de 800°C no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.

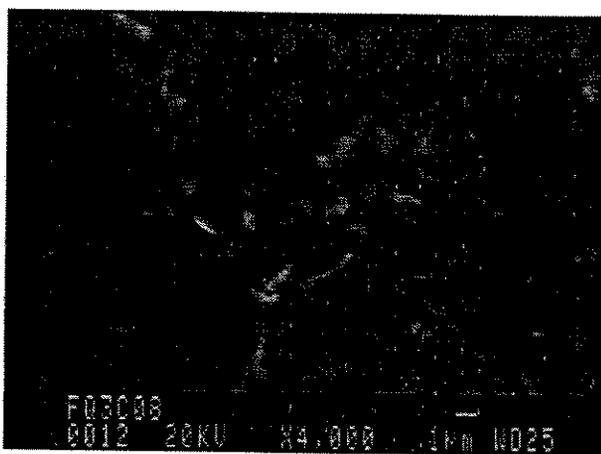


Figura 5.50 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 comprimida a temperatura de 800°C no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.

Na temperatura de 1000°C, figuras 5.53 e 5.54, observa-se com maior nitidez a influência deste tratamento termo-mecânico, no sentido de promover o crescimento dos grãos.

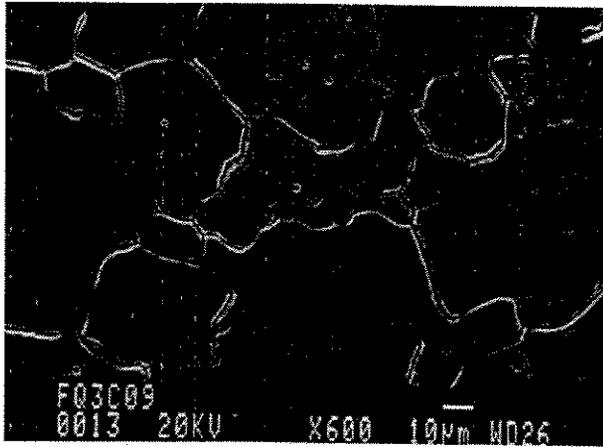


Figura 5.51 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 comprimida a temperatura de 900°C no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.

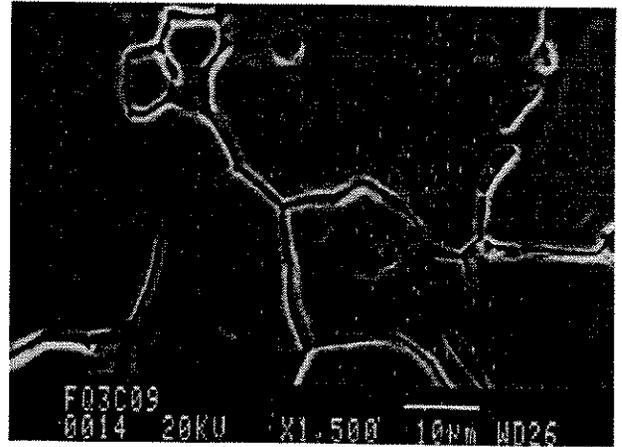


Figura 5.52 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 comprimida a temperatura de 900°C no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.

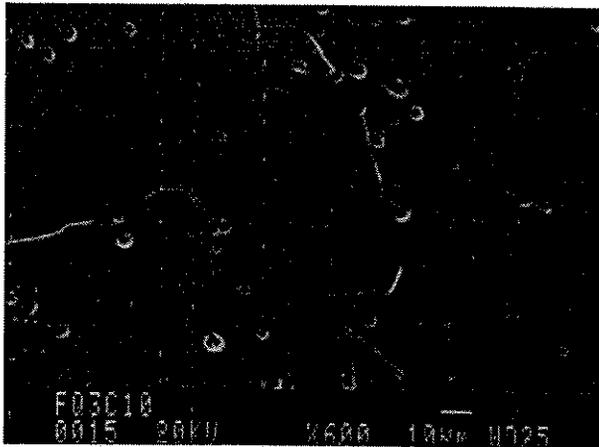


Figura 5.53 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 comprimida a temperatura de 1000°C no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.

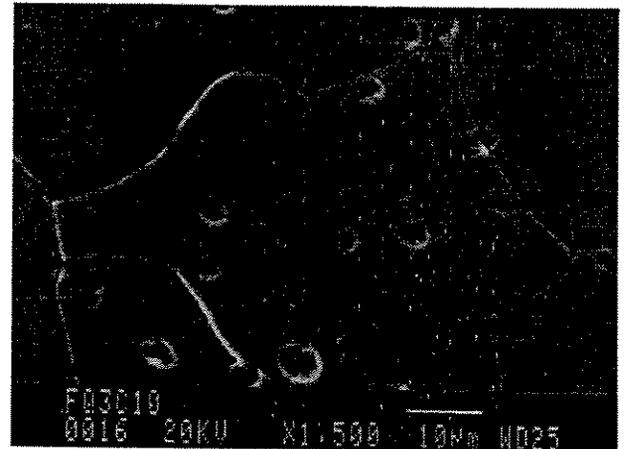


Figura 5.54 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, laminada a 1230°C, forjada a 800°C até uma barra de ϕ 3 comprimida a temperatura de 1000°C no sentido transversal e observada em Microscopia Eletrônica de Varredura.

5.4. Análise por Difração de Raios-X

A análise por difração de raios-X foi realizada visando identificar as fases e os intermetálicos, presentes na liga que está sendo objeto de estudo deste trabalho uma vez que as propriedades mecânicas das ligas de titânio podem ser influenciadas pela presença de compostos intermetálicos. A análise foi realizada em uma amostra na condição bruta de fusão.

No difratograma da figura 5.55 nota-se a presença de picos bem definidos da fase β do Titânio (β -Ti), não sendo identificados picos de compostos intermetálicos e da fase α . A tabela 5.5 mostra os picos identificados em relação ao ângulo de varredura (2θ) comparados com os dados das fichas JCPDS.

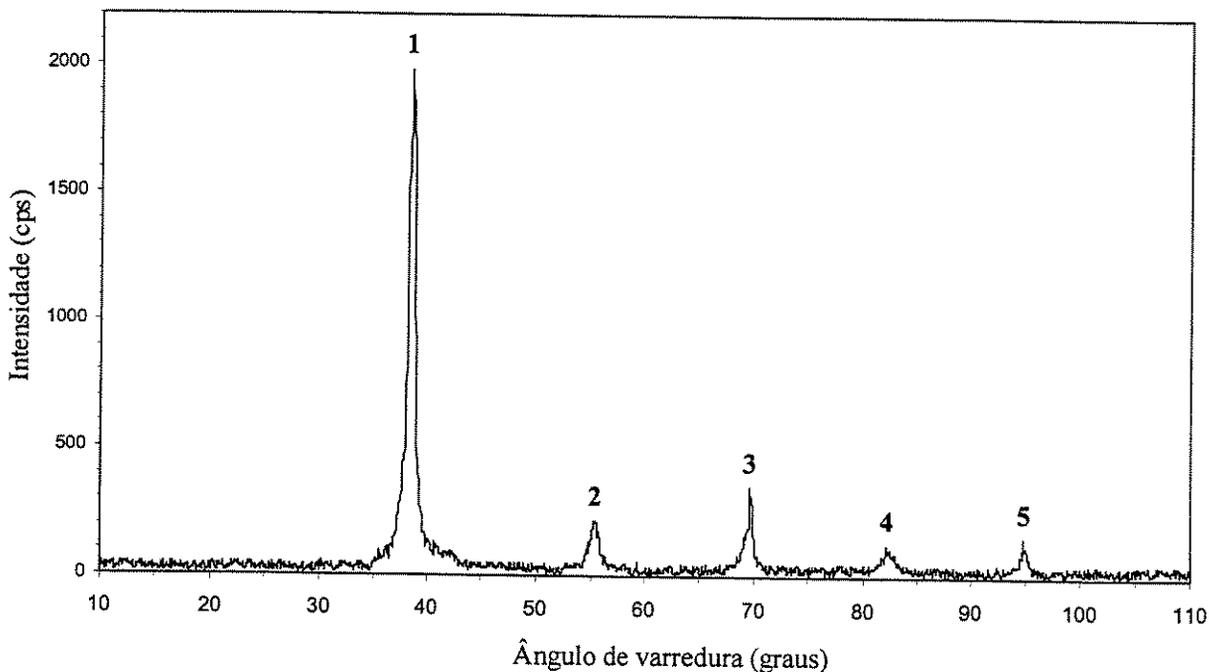


Figura 5.55 – Difratograma da liga TNZT na condição bruta de fusão em relação ao ângulo de varredura (2θ).

Tabela 5.5 - Picos detectados em relação ao ângulo de varredura (2θ) comparados com os dados das fichas JCPDS.

Análise realizada		Dados das fichas JCPDS			
Pico	2θ medido	Fase	2θ	Intensidade	h k l
1	38,4	β - Ti	38,482	100	1 1 0
2	55,4	β - Ti	55,543	12	2 0 0
3	69,6	β - Ti	69,607	17	2 1 1
4	82,5	β - Ti	82,447	4	2 2 0
5	95,0	β - Ti	94,927	5	3 1 0

5.5. Caracterização das Propriedades Mecânicas

5.5.1. Ensaio de Dureza e Microdureza

Os ensaios de dureza Vickers tiveram como objetivo verificar os efeitos dos tratamentos termo-mecânicos realizados nas amostras. Os ensaios de microdureza tiveram por objetivo verificar a homogeneidade do material, pois grande dispersão indica que o material não está bem homogêneo, podendo existir fases ou segregados com propriedades mecânicas diferentes.

Após a preparação da liga por fusão dos elementos, a mesma foi laminada a quente. Observando as tabelas 5.6 e 5.7 pode-se concluir que o tratamento termo-mecânico a 950°C, apesar de não ter refinado a microestrutura, aumentou a dureza do material. O tratamento a 1230°C refinou a microestrutura, mas não alterou a dureza. O ensaio de Microdureza Vickers não apresentou uma grande dispersão nos resultados, o que indica que as amostras estão homogêneas.

Tabela 5.6 – Resultados dos ensaios de Dureza Vickers HV 10

Microestrutura	Média	Desvio Padrão
Bruta de fusão	177,7	3,4
Laminada a 950° C	201,6	3,9
Laminada a 1230° C	177,2	3,9

Tabela 5.7 – Resultados dos ensaios de Microdureza Vickers

Microestrutura	Média	Desvio Padrão
Bruta de fusão	202	4,1
Laminada a 950° C	215	6,4

5.5.2. Ensaio de Tração

A figura 5.56 mostra a curva da tensão em função da deformação de um dos corpos de prova que foram ensaiados. Observa-se a região de comportamento elástico do material bem definida. A tabela 5.8 mostra os resultados dos ensaios de tração. Os ensaios foram realizados em uma amostra laminada a 1230°C e forjada a 800°C.

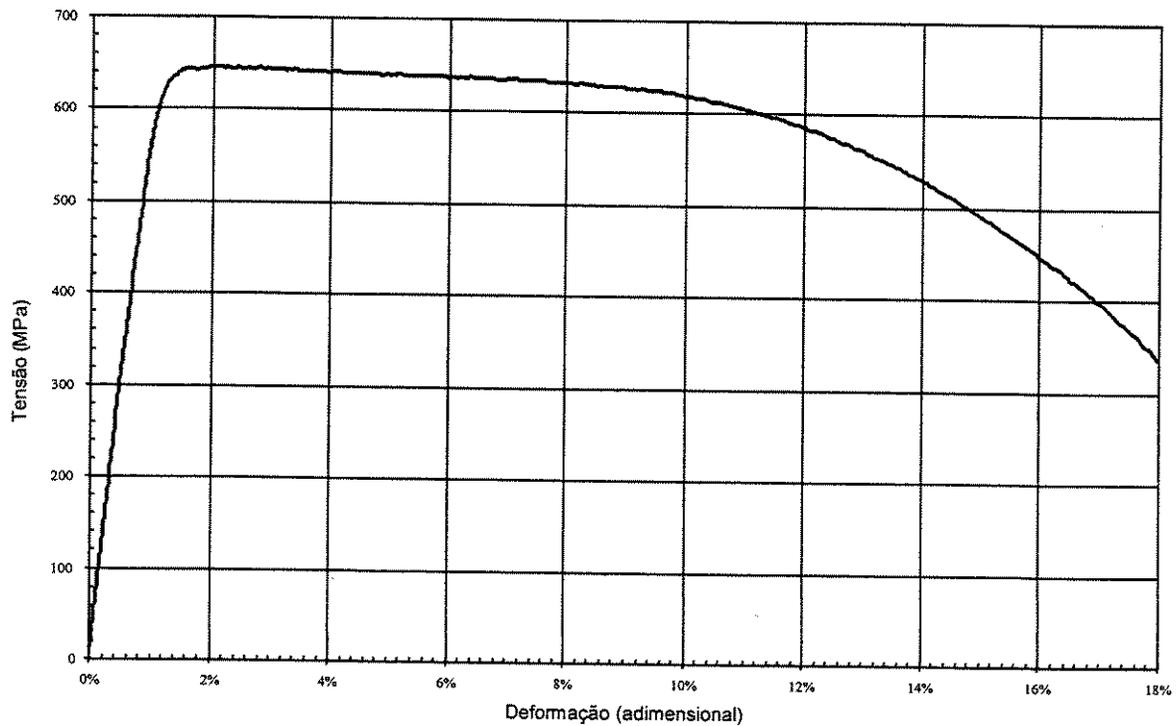


Figura 5.56 – Curva da tensão em função da deformação obtida em um ensaio de tração.

Tabela 5.8. Resultados dos ensaios de tração.

Propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração	Média (\bar{X})	Desvio Padrão
Limite de escoamento (MPa)	587,4	17,5
Limite de resistência (MPa)	623,5	20,7
Alongamento (%)	19	1,3
Módulo de Elasticidade (GPa)	52,4	2,8

5.5.3. Ensaio de Compressão Isotérmico

Os ensaios de compressão isotérmica têm como objetivo determinar a influência da temperatura nas propriedades mecânicas. Estes ensaios foram realizados da temperatura ambiente até 1000°C, com variação de 100 em 100°C. Na figura 5.57, que apresenta um resumo desses ensaios, há alteração das propriedades mecânicas em duas faixas de temperatura (a primeira, de 200 a 300°C, e a segunda, de 750 a 850°C).

A alteração na faixa de temperatura de 200 a 300°C pode estar associada com a difusão ou segregação dos elementos da liga, o que é confirmando nas análises metalográficas conforme figuras 5.15, 5.16, 5.41. A alteração na faixa de temperatura de 750 a 850°C pode estar associadas com transformações de fases, que poderão ser confirmadas na análise térmica diferencial (DTA), conforme figura 5.59. Nota-se também que acima dos 800°C não se obtém mais uma redução significativa no limite de escoamento do material em função da temperatura.

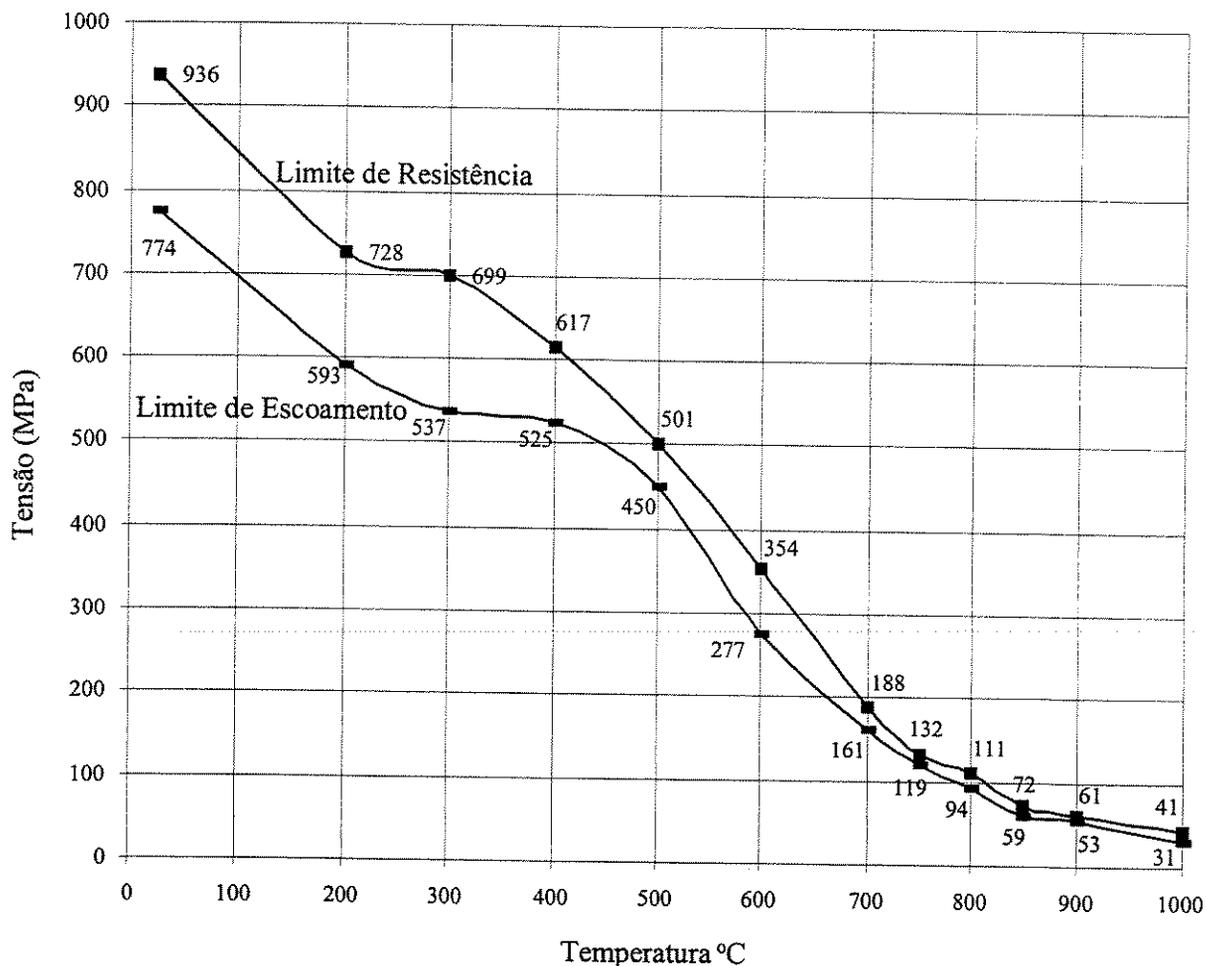


Figura 5.57 – Curva Tensão limite de escoamento e limite de resistência em função da temperatura do ensaio de compressão isotérmico.

5.6. Ensaio de Corrosão

A figura 5.58 mostra, as curvas de polarização anódica e catódica, do titânio puro e da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, que foram obtidas em solução eletrolítica de 3,5% de NaCl, pH 6, com varredura de potencial de 0,2mV/s.

Na figura 5.58, a partir do eixo das ordenadas, pode-se obter o valor do Potencial de corrosão; observa-se que a liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr apresenta um maior valor (-0,26 V), o que indica que a mesma é um material mais nobre em relação ao titânio puro, que apresenta um menor valor de potencial de corrosão (-0,275 V).

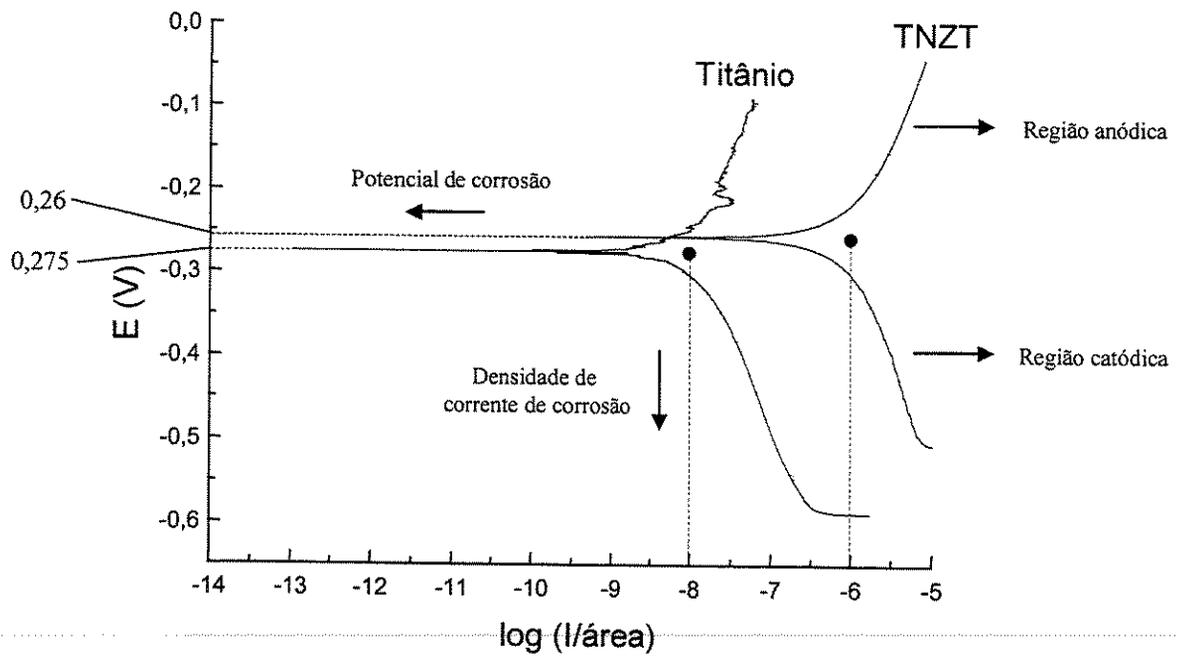


Figura 5.58 – Curva de polarização da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr e do Titânio puro, onde I é a corrente (em A) e a área (em cm^2).

A partir do eixo das abscissas, que é o eixo da densidade de corrente, observa-se que a liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr apresenta um maior valor ($10^{-6} A/cm^2$), o que indica que a mesma irá apresentar um maior velocidade de corrosão (perda de material) em relação ao titânio puro, que apresenta menor valor de densidade de corrente de corrosão ($10^{-8} A/cm^2$).

Da análise dos resultados obtidos da comparação do titânio puro em relação a duas outras ligas comerciais utilizadas em implantes: a liga Ti-6Al-4V e a liga Ti-6Al-7Nb efetuados por Oliveira [1998] pode-se afirmar que ambas as ligas apresentam resistência à corrosão superior ao metal puro, pois a corrente de passivação nesse último caso é significativamente superior as correntes de passivação obtidas nos estudos das ligas. Com relação à extensão da faixa de potencial, ligada à camada de passivação, os resultados indicam que os três materiais têm comportamento semelhante. [Oliveira, 1998]

5.7. Análise Térmica Diferencial (DTA)

O ensaio de DTA foi realizado da temperatura de 20°C a 1000°C, com um taxa de variação de 5°C/min em uma amostra laminada a 1230°C e forjada a 700°C. Observando a figura 5.59, nota-se uma transformação exotérmica que tem início na temperatura de 772,3°C e término em 824,3°C, sendo o pico em 802,1°C.

A transformação alotrópica do titânio ocorre a 882,5°C, sendo que a temperatura desta transformação é abaixada devido à presença dos elementos: Nb, Ta, Zr. A presença destes elementos impedem a cinética de nucleação e crescimento da fase estável α , permitindo a manutenção da fase β metaestável à temperatura ambiente, o que se verifica no ensaio de difração de raio-X.

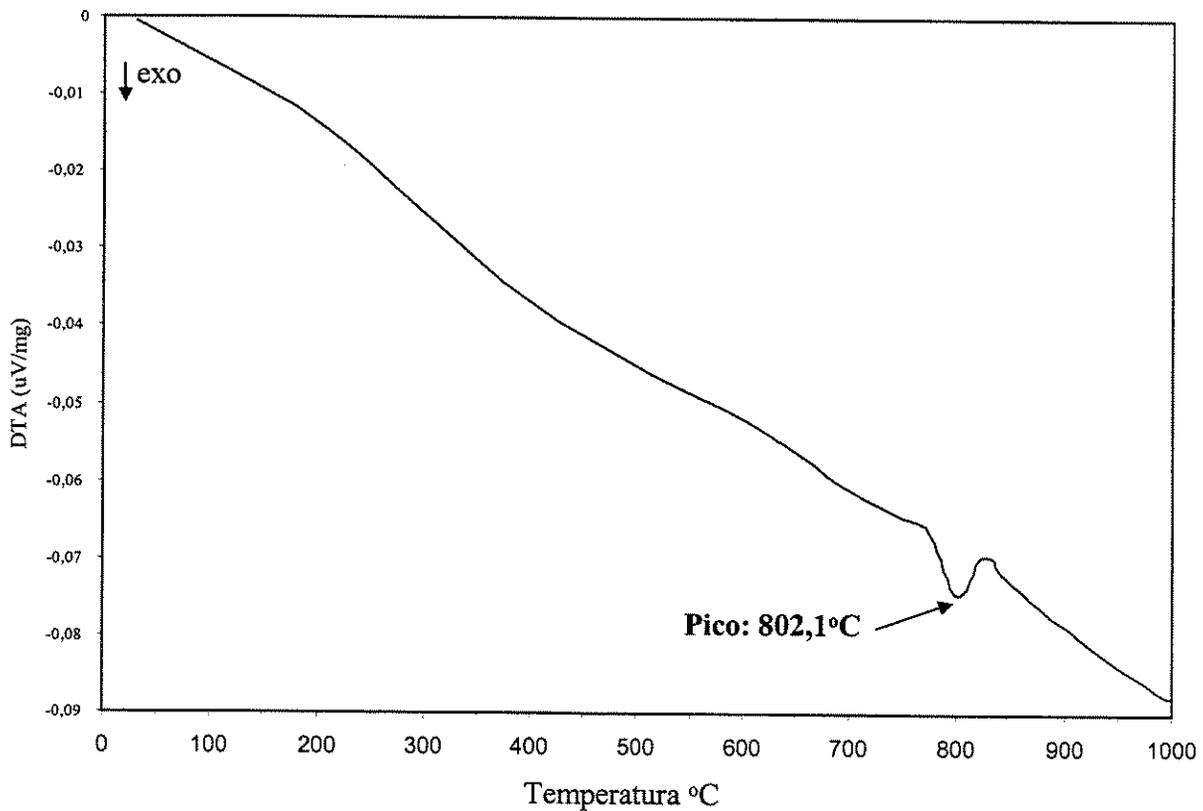


Figura 5.59 – Análise térmica diferencial (DTA) realizada da temperatura de 20°C a 1000°C, com um taxa de variação de 5°C/min em uma amostra laminada a 1230°C e forjada a 700°C.

6. CONCLUSÕES

Para a liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, desenvolvida para ser um metal biocompatível, nas condições analisadas neste trabalho, pode-se concluir que:

– A preparação da liga em forno a arco, pela fusão dos metais puros titânio, nióbio, tântalo e zircônio em alta temperatura, provou ser eficaz em escala laboratorial. A análise constitucional, em diversas regiões das amostras obtidas, comprovou que o processo de preparação da liga permite obter nível de homogeneidade bastante razoável;

– A análise microestrutural do lingote mostrou que a microestrutura é fortemente influenciada pela taxa de resfriamento, sendo que o efeito da mesma já é observável no processo de solidificação da amostra, pois na direção perpendicular ao fundo do cadinho observou-se nitidamente a formação de dois tipos de microestrutura: uma dendrítica e outra granular.

– A análise microestrutural da amostra recozida e laminada a 1230°C mostrou que esta condição proporcionou homogeneização da microestrutura. Associado com o forjamento rotativo na temperatura de 700°C obteve-se taxas maiores de redução, associados a um refinamento da microestrutura, possibilitando assim submeter às amostras aos ensaios necessários à sua compreensão e estudo das diversas propriedades da ligas.

– O ensaio de compressão isotérmica permitiu observar a existência de uma transformação alotrópica que se inicia a 600°C, e é nítida na faixa de temperatura entre 700°C e 800°C, e a 900°C não se percebe mais sua influência. Transformação esta que é confirmada no ensaio de DTA, como sendo uma transformação exotérmica, que tem início na temperatura de 772,3°C e término em 824,3°C, sendo o pico em 802,1°C. Esta faixa de temperatura esta associada com a transformação alotrópica do titânio (α - β).

– O ensaio de tração comprovou que as propriedades mecânicas da liga são as esperadas e adequadas para implantes, principalmente o módulo de elasticidade, que é o principal fator que motivou a confecção desta liga.

– Os ensaios de corrosão indicaram que a liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr é um material mais nobre quando comparado com o titânio puro, porém uma vez iniciado o processo de corrosão, a mesma irá apresentar um maior velocidade de corrosão (perda de material) em relação ao titânio puro.

– A análise geral de todas as propriedades e características gerais da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, efetuada neste trabalho, indica que esta liga apresenta grande potencial para ser utilizada em implantes ortopédicos.

7. PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho envolve aspectos gerais da preparação e caracterização da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, para ser aplicada em próteses coxo-femorais e é fruto da interação de diferentes áreas de conhecimento, tanto das diretamente ligadas à ciência e engenharia de materiais como das ciências biomédicas. Como forma de aprofundar esta pesquisa, as seguintes sugestões para trabalhos futuros, a respeito da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, podem ser listadas:

a. Teste de biocompatibilidade "in vitro", em culturas de células, como a de células osteoblásticas;

b. Teste de biocompatibilidade "in vivo", em cobaias, utilizando metal em pó sobre tecido muscular e através de implante sobre o tecido ósseo das mesmas;

c. Caracterização e análise das propriedades de fadiga da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, em meio agressivo e que retrate as condições onde o implante será utilizado;

d. A análise das transformações de fase resultantes de tratamentos termomecânicos da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, principalmente onde ocorre os picos;

e. Estudos de fenômenos decorrente da forma de preparação da liga, mais especificamente o processo de solidificação, tendo com objetivos investigar os aspectos morfológicos, tamanho de grão, segregação de soluto e homogeneidade da microestrutura;

f. Otimização dos processos de tratamentos termomecânicos da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, com o objetivo de otimizar as propriedades mecânicas da mesma.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [Ahmed, 1995] - Ahmed, T., *A New Low Modulus, Biocompatible Titanium Alloy*; **Science and Technology**; pg. (1760-1767); 1995.
- [Ankem, 1999] – Ankem, S.; *Recent developments in microstructure/property relationships of beta titanium alloys*; **Materias Science and Engineering**; A263 pg. (127-131); 1999.
- [ASM, 1996] - **ASM Handbook** Committee; *Metals Handbook* – American Society for Metals; 1996.
- [ASTM E3-01, 2001] - American Society for Testing and Materials. **Standard Guide for Preparation Metallographic Specimens**. ASTM E3-01; 2001.
- [ASTM E8M-01e1, 2001] - American Society for Testing and Materials. **Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials [Metric]**; ASTM E8M-01e1; 2001.
- [ASTM E9-89a, 2000] - American Society for Testing and Materials. **Standard Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature**. ASTM E9-89a; 2000.
- [ASTM E92-03, 2003] - American Society for Testing and Materials. **Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials**. ASTM E92-03; 2003.
- [ASTM E111-97, 1997] - American Society for Testing and Materials. **Standard Test Method for Young's Modulus, Tangent Modulus, and Chord Modulus**. ASTM E111-97; 1997.
- [ASTM E209-00, 2000] - American Society for Testing and Materials. **Standard Practice for Compression Tests of Metallic Materials at Elevated Temperatures with Conventional or Rapid Heating Rates and Strain Rates**. ASTM E209-00, 2000.
- [ASTM E384-99e1, 1999] - American Society for Testing and Materials. **Standard Test Method for Microindentation Hardness Materials**. ASTM E384-99e1, 1999.
- [ASTM E407-99, 1999] - American Society for Testing and Materials. **Standard Practice for Microetching Metals and Alloys**. ASTM E407-99; 1999.

[Belangero, 1988] - Belangero, W. D.; **Estudo da Biocompatibilidade do Carbono Reforçado com Fibras de Carbono na Musculatura do Rato**; Tese de Doutorado; UNICAMP; 1988.

[Black, 1984] - Black, J.; Systemic Effects of Biomaterials; **Biomaterials**; pag. 11; Jan. 1984.

[Black, 1988] - Black, J.; **Orthopaedic Biomaterials in Research and Practice**; 1st Edition; Churchill Livingstone, Inc.; 1988.

[Black, 1992] - Black, J.; **Biological Performance of Materials - Fundamentals of Biocompatibility**; 2nd Edition; Marcel Dekker, Inc.; 1992.

[Brown, 1988] - Brown, M. E. **Introduction to Thermal Analysis Techniques and applications**, Chapman and hall; New York; 1988.

[Callister, 1994] - Callister, W. D. Jr.; **Materials Science and Engineering, An Introduction**; 3rd Edition; John Wiley & Sons, Inc.; 1994.

[Callister, 1997] - Callister, W. D. Jr.; **Materials Science and Engineering, An Introduction**; 4th Edition; John Wiley & Sons, Inc.; 1997.

[Christel, 1987] - Christel, P; Development of a carbon-carbon hip prosthesis, **J. Biomed. Mater. Res.**, 21 A2, p.(191-218); 1987.

[Cohen, 1983] - Cohen, J.; The Living Host Reactions to Embedded Foreign Implants, section one - Metal Implants: Historical Background and Biological Response to Implantation, chapter 6; **Biomaterials in Reconstructive Surgery**; Edited by Leonard R. Rubin, M.D., F.A.C.S.; p.46-61; 1983.

[Collings, 1983] - Collings, E. W.; **The Physical Metallurgy of Titanium Alloys**; Series Editor; American Society for Metals; 1983.

[Dieter, 1988] - Dieter, G. E.; **Mechanical Metallurgy**; SI Metric Edition; Mc Graw-Hill Book Company; 1988.

[Engh, 1988] – Engh, C. A., Bobyn, J.D., The influence of stem size and extent of porous coating on femoral bone resorption after primary cement-less hip arthroplasty. **Clinical Orthopaedics and Related Research**, 231 p.7-28.

[Flower, 1990] - Flower, H. M.; *Microstructural Development in Relation to Hot Working of Titanium Alloys*; **Materials Science and Technology**; vol.6 pag.1082; 1990.

[Froes, 1985] - Froes, F.H., Bomberger, H.B.; The Beta Titanium Alloys; **Journal of Metals**; pag.28; 1985.

[Galante, 1991] - Galante, J. O.; The Biologic Effects of Implants Materials; **Journal of Orthopaedic Research**; vol.9 pag. 761; 1991.

[Kahles, 1985] - Kahles, J. F. et alii; Machining of Titanium Alloys; **Journal of Metals**; vol.37 pag.27; 1985.

[Lehman, 2004] – Lehman, L. F. C.; Buono, V. T.; Análise de distribuição de forças em implantes dentário utilizando elementos finitos; **I Congresso Brasileiro de Biomateriais em Odontologia**; p.36; 2004.

[Long, 1998] - Long, M., Rach, H. J., *Titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective*. **Biomaterials**, v.19, p. (1621-1639); 1998.

[Long, 1998] - Long, M., Rach, H. J., *Titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective*. **Biomaterials**, v.19, p. (1621-1639); 1998.

[Loreim, 1977] - Loreim, P.; Metallic Surgical Implants: State of Art; **Journal of Metals**; pag. 22; May 1977.

[Loreim, 1988] - Loreim, P.; *Mechanical Properties of Cortical and Cancellous Bone*; **Acta Orthop. Scand.**; 59 (2); pag. 215; 1988.

[Lucas, 2001] - Lucas, E. F., **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**, Editora © E-papers Serviços Editoriais Ltda, Rio de Janeiro; 2001

- [Lütjering, 1999] - Lütjering, G.; *Property optimization through microstructural control in titanium and aluminum alloys*; **Materials Science and Engineering**; A263; pg. (117-126); 1999.
- [Matsuno, 2001] – *Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium*; **Biomaterials** 22 pg.(1253-1262); 2001.
- [Mears, 1979] - Mears, C. D., **Introduction In: Materials and Orthopedic Surgery**. Baltimore, The Williams & Wilkins Company; p.107-135; 1979.
- [Mei, 1988] - Mei, P. R. e Silva, A. L. C.; **Aços e Ligas Especiais**; 2a edição; Eletrometal S.A. - Metais Especiais; 1988.
- [Mitchell, 1998] - Mitchell, A.; *Melting, casting and forging problems in titanium alloys*; **Materials Science and Engineering**; A243 pg.(257-262); 1998.
- [Murray, 1997] - Murray, Joanne L.; *Phase diagrams of binary titanium alloys*; **ASM International, Metals Park, Ohice**; 1997.
- [Niinomi, 1998] – Niinomi, M.; *Mechanical properties of biomedical titanium alloys*; **Materials Science and Engineering**; A243 pg.(231-236); 1998.
- [Niinomi, 1999] – Niinomi, M.; *Corrosion wear fracture of new β type biomedical titanium alloys*; **Materials Science and Engineering**; A263 pg.(193-199); 1999.
- [Okazaki, 1998-a] – Okazaki, Y.; *Cytocompatibility of various metal and development of new titanium alloys for medical implants*; **Materials Science and Engineering**; A243 p.(250-256); 1998.
- [Okazaki, 1998-b] – Okazaki, Y.; *Corrosion resistance, mechanical properties, corrosion fatigue strength and cytocompatibility of new Ti alloys without Al and V*; **Biomaterials**; 19 p.(1197-1215); 1998.
- [Oliveira, 1995] - Oliveira, Volney Mattos de. *Obtenção e caracterização da liga Ti-6Al-7Nb para aplicação em próteses ortopédicas*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1995. 83p. Tese (Mestrado).

[Oliveira, 1998] - Oliveira, V. M., Chaves, R. R., Bertazzoli, R., Caram, R., *Preparation and Characterization of Ti-Al-Nb Alloys for Orthopedic Implants*; **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 15, No. 04, pp. 326-333.

[Park, 1980] - Park, J. B.; **Biomaterials - An Introduction Plenum Press**; New York; pag. 212; 1980.

[Peppas, 1994] - Peppas, N. A. e Langer, R.; *New Challenges in Biomaterials*; **Materials Science: Articles**; Vol.263 pag.1715; 1994.

[Sax, 1975] - Sax, N. I.; **Dangerous Properties of Industrial Materials**; 4th Edition; Littion Educational Publishing, Inc.; 1975.

[Savrun, 1989] - Savrun, C. E. e Polonid, D. H.; *Precipitation and Reversion Processes in a β -Ti Alloy*; **Materials Science and Engineering**; pag.135; 1989.

[Scales, 1991] - Scales, J. T.; *Black Staining Around Titanium Alloy Prostheses - An Orthopaedic Enigma*; **The Journal of Bone and Joint Surgery**; vol. 73 pag.534; 1991.

[Semlitsch, 1985] - Semlitsch, M., Weber,H., Streicher, R.M. e Schon,R.; *Titanium-Aluminium-Niobium Alloy, Development for Biocompatible, High Strength Surgical Implants*; **Biomedizinische Technik Band 30**; pag.334; 1985.

[Semlitsch, 1986] - Semlitsch, M.; *Classic and New Titanium Alloys for Production of Artificial Hip Joints*; Symposium of The Institute of Metals "Designing with Titanium"; University of Bristol; pag.1; 1986.

[Semlitsch, 1987] - Semlitsch, M.; *Titanium Alloys for Hip Joint Replacements*; **Clinical Materials**; pag.1; 1987.

[Semlitsch, 1990] - Semlitsch, M., Weber, H., Streicher, R.M. e Schon, R.; *Joint Replacement Components Made of Hot-Forged and Surface-Treated Ti-6Al-7Nb Alloy*; Proceedings of the Technical Program from the 1990 International Conference; pag.653; 1990.

[Semlitsch, 1992] - Semlitsch, M., Weber, H., Streicher, R.M., Schon, R.; *Joint Replacement Components Made of Hot-forged and Surface-treated Ti-6Al-7Nb alloy*; **Biomaterials**; vol.13 pag.781; 1992.

[Shackelford, 1990] - Schackelford, F.; **Introduction to Materials Science for Engineers**; 3rd Edition; Macmilliam Publishing Company; 1990.

[Tang, 2000] – *Phase transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys*; **Journal of Materials Science**; 35 pg(1805-1811); 2000.

[Van Vlack, 1970] - Van Vlack, L. H.; Características exigidas nos materiais usados em engenharia; **Princípio de Ciência e Tecnologia dos Materiais**; 6ª edição; Editora Edgard Blücher; p.(1-17); 1970.

[Van Vlack, 1984] - Van Vlack, L. H.; **Princípio de Ciência e Tecnologia dos Materiais**; 4ª edição; Editora Edgard Blücher; 1984.

[Wang, 1996] - Wang, K., *The use of titanium for medical applications in the USA*. **Materials Science & Engineering**, p.134-137, 1996.

[Weiss, 1996] - Weiss, I., *Advances in the Science and Technology of Titanium Alloy Processing*, A Publication of the Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, Pennsylvania, USA; 1996.

[Weiss, 1998] - Weiss, I.; *Thermomechanical processing of beta titanium alloys – an overview*; **Materials Science and Engineering**; A243; pag.(46-65); 1998.

[Zavaglia, 1993] - Zavaglia, C. A. C.; **Notas de Aula da Disciplina IA-341 - Tópicos em Engenharia Biomédica II**; Fac. de Engenharia Elétrica da UNICAMP; 1993.

[Zierold, 1924] - Zierold, A. A.; *Reaction of bone to various metals*; **Archives of Surgery, of Surgery** 9, p.365-412, 1924.