

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Ricardo Rizzo Chaves
E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 26.09.01
Rubens Caram
ORIENTADOR

200207629

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Obtenção e Caracterização de Ligas Ti-Al-Nb para Uso em Implantes Ortopédicos

Autor: Ricardo Rizzo Chaves
Orientador: Prof. Dr. Rubens Caram

60/01



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DOS MATERIAIS**

Obtenção e Caracterização de Ligas Ti-Al-Nb para Uso em Implantes Ortopédicos

Autor: **Ricardo Risso Chaves**

Orientador: **Prof. Dr. Rubens Caram**

Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Tese de doutoramento apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2001

S.P. – Brasil

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	ELUNICAMP
	C398o
V.º	Es.
T.º	47889
Pr.º	16-837.102
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREC.º	R\$ 11,00
DATA	15-02-02
N.º CPD.	

CM00163822-8

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

C398o Chaves, Ricardo Risso
Obtenção e caracterização de ligas Ti-Al-Nb para uso
em implantes ortopédicos / Ricardo Risso Chaves. --
Campinas, SP: [s.n.], 2001.

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

1. Materiais biomédicos. 2. Implantes ortopédicos. 3.
Ligas de titânio – Propriedades mecânicas. 4. Metalurgia
física. 5. Metalografia. I. Caram, Rubens. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Mecânica. III. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DOS MATERIAIS

TESE DE DOUTORAMENTO

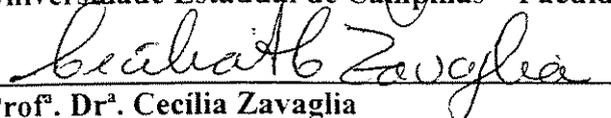
**Obtenção e Caracterização de Ligas Ti-Al-Nb
para Uso em Implantes Ortopédicos**

Autor: **Ricardo Risso Chaves**

Orientador: **Prof. Dr. Rubens Caram**



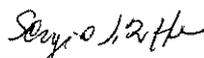
Prof. Dr. Rubens Caram, Presidente
Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica



Prof. Dr. Cecilia Zavaglia
Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica



Prof. Dr. Necesio Gomes Costa
Escola Federal de Engenharia de Itajubá – MG – Instituto de Engenharia Mecânica



Prof. Dr. Sergio Tonini Button
Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica



Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini
Universidade Federal de São Carlos – Departamento de Engenharia de Materiais

Campinas, 26 de setembro de 2001

Dedicatória:

Dedico este trabalho à minha mãe Sílvia e à minha esposa Ivana.

Agradecimentos:

Este trabalho não poderia ser terminado sem a ajuda de diversas pessoas às quais presto minha homenagem:

Ao Prof. Rubens Caram, pelo apoio, amizade e, mais que a valiosa orientação, pelo exemplo profissional transmitido ao longo destes 7 anos de convivência.

À minha mãe, pelo amor, incentivo e suporte.

À minha esposa, pelo amor e compreensão nos momentos de ausência.

À minha avó, irmã e pai, pelo apoio e pela torcida...

Aos amigos: Enrico J. Giordani, Peterson Ferrandini, Suzimara Possilho, Carlos A. dos Santos, André Luis Munhoz e Tácito B. Pinto, pelas discussões técnicas (e outras nem tanto...).

Aos amigos do grupo de Solidificação, Carlos T. Rios, Srdjan Milenkovic, Gisela Rocha Mello, Wilton W. Batista, Maurício A. Jaime, Marcelo Zanotello, Antônio T. Dutra Jr., Fernando G. Araújo, pela convivência diária.

Aos alunos de Iniciação Científica: Danilo E. G. de Andrade, Daniela M. Zamarrenho e Rodrigo J. Contieri, pela ajuda fundamental na parte experimental.

À Rita H. B. Jacon, pelo auxílio em várias etapas do trabalho experimental.

Aos técnicos José Luis Lisboa, Fábio Gatamorta, Cláudia S. C. Aoki, Sérgio G. da Cruz, Claudenete V. Leal.

Aos Srs. José Daniel P. Cedro e Maria do Carmo M. Ferreira, da secretaria do DEMA.

Ao Prof. Lisandro P. Cardoso, do IFGW-UNICAMP, pelas análises de difração de raios X.

Aos Sr. Adelino de A. Coelho e Prof. Antonio C. Sales Algarte, do IFGW-Unicamp, pelos ensaios para redução de elementos intersticiais.

Ao Sr. Raul F. C. Rojas e Prof. Carlos K. Suzuki, pelas análises de fluorescência de raios x.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP, pela bolsa concedida e pelo suporte financeiro em todas as etapas do trabalho.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas-SP, Brasil), pela utilização do Laboratório de Microscopia Eletrônica e do microscópio eletrônico de varredura (JSM-5900LV).

Ao Cemar-Faenquil e Titânio Brasil Ltda. pela doação da matéria-prima.

A todos os professores, funcionários, colegas e amigos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização do presente trabalho.

Resumo

Chaves, Ricardo Risso. *Obtenção e Caracterização de Ligas Ti-Al-Nb para Uso em Implantes Ortopédicos*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2001. 143p. Tese (Doutoramento).

A escolha de materiais metálicos para utilização em implantes totais de quadril é feita com base na resistência mecânica, resistência à fadiga e à corrosão destes materiais, além da biocompatibilidade. As ligas de titânio têm se destacado sobre os aços inoxidáveis e as ligas Co-Cr, por possuir excelente relação resistência/peso, elevada resistência à corrosão e maior biocompatibilidade. A liga Ti-6Al-4V (% em peso), desenvolvida inicialmente para a indústria aeroespacial, apresenta-se como a liga de titânio mais empregada em implantes cirúrgicos, apesar de estudos realizados terem indicado o elemento vanádio como tóxico ao organismo humano. Por este motivo, novas ligas foram desenvolvidas com a finalidade de substituir o vanádio na função de estabilizador da fase β . Dentre estas ligas, as do sistema Ti-Al-Nb, desenvolvidas na Europa por volta de 1985, apresentam-se como excelente alternativa, considerando-se a alta estabilidade química e biocompatibilidade do nióbio. Este trabalho teve por objetivo investigar a influência da variação dos teores de alumínio e nióbio na microestrutura e propriedades mecânicas de ligas do sistema Ti-Al-Nb, com composições próximas à liga Ti-6Al-7Nb. Os estudos elaborados abrangeram as técnicas de preparação das ligas através de forno a arco, determinação das temperaturas de transformação de fase, análise da presença de elementos intersticiais e formação de compostos intermetálicos, determinação de porcentagem relativa de fases, ensaios de tração e de resistência à fadiga. Os resultados obtidos permitiram tecer considerações a respeito de teores de alumínio e nióbio que apresentam um conjunto de propriedades mecânicas mais adequadas para a utilização em próteses ortopédicas.

Palavras Chave: ligas de titânio, Ti-Al-Nb, biomateriais, propriedades mecânicas, implantes.

Abstract

Chaves, Ricardo Risso. *Obtainment and Characterisation of Ti-Al-Nb alloys for application as Orthopaedic Implants*. State University of Campinas, Faculty of Mechanical Engineering. 2001. 143p. Doctoral Thesis.

Metallic materials for total hip prosthesis manufacturing are chosen based on their mechanical strength, fatigue and corrosion resistance as well as biocompatibility. Titanium alloys present superior strength-to-weight ratio, higher corrosion resistance and higher biocompatibility when compared to stainless steel and Co-Cr alloys. The Ti-6Al-4V alloy (weight %), firstly developed for aerospace industry, is the most used titanium alloy for medical applications, in spite of vanadium being considered as a toxic element to the human body. By this reason, new alloys were developed in order to replace vanadium as β -phase stabilizer. Among these new alloys, excellent alternatives were found in the Ti-Al-Nb system, developed in Europe at middle 80's, due to the high chemical stability and biocompatibility of niobium. The purpose of this work was to investigate the influence of the aluminium and niobium contents on the microstructure and mechanical properties of some alloys in the Ti-Al-Nb system, with compositions near Ti-6Al-7Nb. These studies covered the alloy preparation in arc furnace, the determination of phase transformation temperatures by thermal analysis, the verification to the presence of interstitial elements and the formation of intermetallics, the determination of relative phase ratio, tension test and fatigue test. The results allowed one to make considerations about aluminium and niobium contents that showed appropriate mechanical properties to fit orthopaedic prosthesis requirements.

Keywords: titanium alloys, Ti-Al-Nb, biomaterials, mechanical properties, orthopaedic prosthesis

Sumário

Lista de figuras	iv
Lista de tabelas	viii
Nomenclatura	ix
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	6
2.1 Introdução	9
2.2 Metalurgia física do titânio	11
2.2.1 Influência do hidrogênio	13
2.3 O titânio de pureza comercial (CP) e suas ligas	14
2.3.1 Ligas α e pseudo- α	16
2.3.2 Ligas $\alpha+\beta$	17
2.3.3 Ligas β e pseudo- β	20
2.4 Interação prótese/tecido ósseo: corrosão e biocompatibilidade das ligas	22
2.5 Superfícies articuladas: atrito e desgaste	25
2.5.1 Tratamentos superficiais para minimizar o desgaste	26
2.6 Fusão e solidificação do Ti e suas ligas	28
2.6.1 Obtenção das ligas	28
2.6.2 Fundição em moldes	32
2.7 Tratamentos térmicos e processamento mecânico	36
2.7.1 Solubilização, resfriamento rápido e transformação martensítica em ligas de titânio	37
2.7.2 Envelhecimento, revenimento e recozimento	39

2.8 Propriedades mecânicas e químicas	40
2.8.1 Resistência mecânica, ductilidade e módulo de elasticidade	40
2.8.2 Tenacidade à fratura e resistência à fadiga	42
2.8.3 Resistência à corrosão	46
3 Materiais e Métodos	47
3.1 Obtenção das ligas	47
3.1.1 Forno a arco	47
3.1.2 Forno de feixe de elétrons	52
3.2 Análise metalográfica	53
3.3 Análise térmica	54
3.4 Forjamento isotérmico	56
3.5 Laminação a quente e recozimento	59
3.6 Análise de elementos intersticiais	61
3.7 Análise da presença ou formação de compostos intermetálicos	63
3.8 Determinação da porcentagem relativa de fases	65
3.8.1 Obtenção das imagens	65
3.8.2 Análise das imagens	66
3.9 Determinação das propriedades mecânicas básicas	67
3.9.1 Ensaio de tração	67
3.9.2 Ensaio de microdureza	68
3.10 Avaliação do comportamento em fadiga	69
4 Resultados e Discussão	71
4.1 Obtenção das ligas	71
4.2 Análise térmica	73
4.3 Conformação a quente e recozimento	78
4.3.1 A laminação a quente	83
4.3.2 O forjamento isotérmico e a avaliação da quebra da microestrutura B.F.	88
4.4 Determinação do teor de elementos intersticiais nas ligas Ti-Al-Nb	98
4.5 Análise da formação de compostos intermetálicos entre os elementos Ti, Al e Nb	101
4.6 Determinação das fases estabilizadas e de seus volumes nas ligas Ti-Al-	

Nb	108
4.7 Propriedades mecânicas básicas na temperatura ambiente	112
4.7.1 Dureza e microdureza Vickers	115
4.8 Análise do comportamento em fadiga das ligas Ti-Al-Nb	119
4.9 Proposição de novas ligas Ti-Al-Nb	125
5 Conclusões e Sugestões para próximos trabalhos	128
5.1 Conclusões	128
5.2 Sugestões para trabalhos futuros	129
Referências Bibliográficas	131

Lista de figuras

Figura 1.1 – Exemplos de utilização de próteses no corpo humano	3
Figura 1.2 – Corte esquemático do diagrama de fases ternário (parcial) de ligas de titânio	4
Figura 2.1 – Representação esquemática do processo de osseointegração	7
Figura 2.2 – Desenhos esquemáticos dos a) ossos e articulações na região do quadril humano; b) implante de prótese total de quadril do fêmur e seu acoplamento ao íliaco	8
Figura 2.3 – Conjunto da prótese total de quadril, haste e cabeça metálicas e acetábulo polimérico	11
Figura 2.4 – Diagrama de fases ternário esquemático para ligas de titânio	16
Figura 2.5 – Desenho esquemático do processo de fusão por eletrodo consumível (VAR)	29
Figura 2.6 – Representação do processo de fusão de lingote de titânio por eletrodo não-consumível	30
Figura 2.7 – Desenho esquemático do lingotamento de titânio em um forno a arco-plasma	31
Figura 2.8 – Desenho esquemático da obtenção de lingotes de titânio em um forno por feixe de elétrons	32
Figura 2.9 – representação esquemática de um sistema de fundição em molde fechado empregado em ligas de titânio	34
Figura 3.1 – Desenho esquemático da câmara de fusão do forno a arco	50
Figura 3.2 – Foto do forno a arco utilizado	50

Figura 3.3 – Lingotes de 15 g (abaixo) e 45 g (acima) obtidos no forno a arco	51
Figura 3.4 – Detalhe do forno utilizado no ensaio de compressão a quente	58
Figura 3.5 – Temperaturas do forjamento isotérmico	58
Figura 3.6 – Desenho esquemático das secções analisadas	59
Figura 3.7 – Fotografia do laminador de rolos planos empregado neste trabalho	60
Figura 3.8 – Detalhes do corpo de prova de tração empregado	68
Figura 3.9 – Dimensões nominais do cdp empregado no ensaio de fadiga	70
Figura 3.10 – Corpo de prova de fadiga	70
Figura 4.1 – Fotografia das irregularidades presentes na parte inferior da amostra fundida	73
Figura 4.2 – Curvas de aquecimento das ligas a) Ti-4Al-7Nb e b) Ti-8Al-7Nb	76
Figura 4.3 – Termogramas obtidos no resfriamento da análise DTA das ligas a) Ti-6Al-3Nb e b) Ti-6Al-5Nb	76
Figura 4.4 – Termogramas obtidos no resfriamento da análise DTA das ligas a) Ti-6Al-7Nb, b) Ti-6Al-9Nb e c) Ti-6Al-11Nb	77
Figura 4.5 – Termogramas obtidos no resfriamento da análise DSC das ligas a) Ti-4Al-7Nb e b) Ti-8Al-7Nb	77
Figura 4.6 – Variação da temperatura β - <i>transus</i> com o teor de: a) Nióbio e b) Alumínio	78
Figura 4.7 – Micrografias das estruturas B.F. das ligas Ti-6Al-xNb obtidas em M.O.	81
Figura 4.8 – Micrografias das estruturas B.F. das ligas Ti-xAl-7Nb obtidas em M.O.	82
Figura 4.9 – Microestrutura da liga Ti-6Al-11Nb L.Q. (900 °C)	84
Figura 4.10 – Produto final obtido após a laminação a quente	84
Figura 4.11 – Estrutura da liga Ti-4Al-7Nb laminada a quente e recozida	85
Figura 4.12 – Estrutura da liga Ti-8Al-7Nb laminada a quente e recozida	85
Figura 4.13 – Estrutura da liga Ti-6Al-3Nb laminada a quente e recozida	86
Figura 4.14 – Estrutura da liga Ti-6Al-5Nb laminada a quente e recozida	86
Figura 4.15 – Estrutura da liga Ti-6Al-7Nb laminada a quente e recozida	86
Figura 4.16 – Estrutura da liga Ti-6Al-9Nb laminada a quente e recozida	87
Figura 4.17 – Estrutura da liga Ti-6Al-11Nb laminada a quente e recozida	87

Figura 4.18 – Carga aplicada durante um passe no lote de amostras da liga Ti-6Al-3Nb	88
Figura 4.19 – Curvas de compressão a quente das ligas Ti-Al-Nb estudadas	92
Figura 4.20 – Comparação das curvas de compressão de duas amostras da liga Ti-6Al-3Nb forjadas a 900 °C	93
Figura 4.21 – Micrografias da liga Ti-6Al-3Nb após forjamento isotérmico	95
Figura 4.22 – Micrografias da liga Ti-6Al-5Nb após forjamento isotérmico	95
Figura 4.23 – Micrografias da liga Ti-6Al-7Nb após forjamento isotérmico	96
Figura 4.24 – Micrografias da liga Ti-6Al-9Nb após forjamento isotérmico	96
Figura 4.25 – Micrografias da liga Ti-6Al-11Nb após forjamento isotérmico	97
Figura 4.26 – Micrografias da liga Ti-4Al-7Nb após forjamento isotérmico	97
Figura 4.27 – Micrografias da liga Ti-8Al-7Nb após forjamento isotérmico	98
Figura 4.28 – Difratoograma comparativo entre as ligas Ti-6Al-XNb	103
Figura 4.29 – Comparação entre as amostras Ti-6Al-7Nb L+R: experimental x padrão	103
Figura 4.30 – Comparação entre os difratogramas das amostras Ti-XAl-7Nb	104
Figura 4.31 – Difratoograma da liga Ti-6Al-3Nb L.R. e os planos cristalinos identificados	104
Figura 4.32 – Difratoograma da liga Ti-6Al-5Nb L.R. e os planos cristalinos identificados	105
Figura 4.33 – Difratoograma da liga Ti-6Al-7Nb L.R. e os planos cristalinos identificados	105
Figura 4.34 – Difratoograma da liga Ti-6Al-9Nb L.R. e os planos cristalinos identificados	106
Figura 4.35 – Difratoograma da liga Ti-6Al-11Nb L.R. e os planos cristalinos identificados	106
Figura 4.36 – Difratoograma da liga Ti-4Al-7Nb L.R. e os planos cristalinos identificados	107
Figura 4.37 – Difratoograma da liga Ti-8Al-7Nb L.R. e os planos cristalinos identificados	107
Figura 4.38 – Micrografia da liga Ti-6Al-11Nb após ataque, obtida por elétrons secundários (MEV)	109

Figura 4.39 – Imagens de MEV das ligas Ti-Al-Nb L.R	110
Figura 4.40 – Comparação da porcentagem de fase β presente em duas seções da liga Ti-4Al-7Nb	111
Figura 4.41 – Variação da porcentagem de fase β com o teor de alumínio da liga	111
Figura 4.42 – Variação da porcentagem de fase β com o teor de nióbio da liga	112
Figura 4.43 – Influência do teor de Nb na resistência mecânica e no módulo de Young	113
Figura 4.44 – Influência do teor de Nb nos parâmetros de ductilidade	114
Figura 4.45 – Influência do teor de Al na resistência mecânica e no módulo de Young	114
Figura 4.46 – Influência do teor de Al nos parâmetros de ductilidade	115
Figura 4.47 – Resultados do ensaio de dureza Vickers nas ligas Ti-Al-Nb (B.F.)	116
Figura 4.48 – Dureza Vickers das ligas Ti-Al-Nb na condição L.R	117
Figura 4.49 – Comparação de dureza entre as ligas Ti-6Al-7Nb comercial e a produzida no trabalho experimental (L.R.)	117
Figura 4.50 – Microdureza Vickers das ligas Ti-Al-Nb na condição B.F	118
Figura 4.51 – Microdureza Vickers das ligas Ti-Al-Nb após forjamento isotérmico no campo $\alpha+\beta$	118
Figura 4.52 – Microdureza Vickers das ligas Ti-Al-Nb após forjamento isotérmico abaixo de β -transus	119
Figura 4.53 – Microdureza Vickers das ligas Ti-Al-Nb após forjamento isotérmico no campo β	119
Figura 4.54 – Resultados do ensaio de fadiga da liga Ti-6Al-3Nb	122
Figura 4.55 – Resultados do ensaio de fadiga da liga Ti-6Al-7Nb	123
Figura 4.56 – Resultados do ensaio de fadiga da liga Ti-6Al-11Nb	124
Figura 4.57 – Superfície de fratura de amostra da liga Ti-6Al-3Nb obtida por MEV	124
Figura 4.58 – Superfície de fratura de amostra da liga Ti-6Al-7Nb obtida por MEV	124
Figura 4.59 – Superfície de fratura de amostra da liga Ti-6Al-11Nb obtida por MEV	125

Lista de tabelas

Tabela 2.1 – Cronologia da utilização de implantes metálicos	10
Tabela 2.2 – Classificação de algumas das principais ligas de titânio empregadas em implantes	15
Tabela 2.3 – Composição otimizada da liga Ti-6Al-7Nb	19
Tabela 2.4 – Propriedades mecânicas de algumas ligas empregadas em implantes	41
Tabela 2.5 – Propriedades mecânicas da barra de Ti-6Al-7Nb recozida, segundo a ASTM F1295 [1992]	41
Tabela 2.6 – Comparação entre os limite de resistência à fadiga de alguns biomateriais	44
Tabela 2.7 – Resistência à fadiga da liga Ti-6Al-7Nb em diferentes acabamentos superficiais	46
Tabela 3.1 – Dados da composição da amostra preparada para a fusão por feixe de elétrons	52
Tabela 3.2 – Temperaturas de forjamento isotérmico das ligas Ti-Al-Nb estudadas	59
Tabela 3.3 – Temperaturas de laminação a quente e recozimento	61
Tabela 3.4 – Reduções realizadas em cada passe	62
Tabela 3.5 – Parâmetros utilizados nas análises por MEV	67
Tabela 4.1 – Temperaturas β - <i>transus</i> das ligas Ti-Al-Nb estudadas	78
Tabela 4.2 – Dados dos ensaios de compressão a quente	90
Tabela 4.3 – Propriedades mecânicas extraídas das curvas de compressão a quente	94
Tabela 4.4 – Resultado da análise química da presença de elementos intersticiais	101
Tabela 4.5 – Relação das amostras ensaiadas	121

Nomenclatura

Letras Latinas

A – área	[m ²]
d – distância entre planos	
D – média das diagonais	[mm]
D _o – diâmetro inicial	[mm]
E – módulo de elasticidade	[GPa]
F – força	[N ou kgf]
HV – dureza Vickers (<i>hardness Vickers</i>)	[kgf/mm ²]
kcps – milhares de contagens por segundo	
L _o – comprimento inicial	[mm]
L _{inst} – comprimento instantâneo	[mm]
L _{inicial} – comprimento inicial	[mm]
M _i – linha de início da transformação martensítica	
M _f – linha de final da transformação martensítica	
n – ordem de difração	
P – carga aplicada	[N ou kgf]
R – relação entre σ_{\min} e σ_{\max} no ensaio de fadiga	
t – espessura	[mm]
T – Temperatura	[°C]

Letras Gregas

α – fase α

α' – estrutura martensítica de arranjo hcp

α'' – estrutura martensítica de arranjo ortorrômbico

α''' – estrutura martensítica de arranjo ortorrômbico de face centrada

β – fase β

ΔT – variação de temperatura [°C]

ε – deformação [mm/mm ou %]

λ – comprimento de onda [Å]

σ – tensão [Pa ou kgf/cm²]

σ_e – tensão limite de escoamento [Pa ou kgf/cm²]

σ_{ec} – tensão limite de escoamento em compressão [Pa ou kgf/cm²]

σ_t – limite de resistência à tração [Pa ou kgf/cm²]

$\sigma_{\text{verdadeira}}$ – tensão verdadeira [Pa ou kgf/cm²]

σ_{eng} – tensão de engenharia [Pa ou kgf/cm²]

$\varepsilon_{\text{verdadeira}}$ – deformação verdadeira

ϕ_{inicial} – diâmetro inicial [mm]

θ – ângulo de difração

Abreviações

BEC – detector de elétrons retroespalhados (*backscattering electrons*)

B.F. – bruta de fusão

CCC – cúbico de corpo centrado

cdp – corpo de prova

C.P. – grau comercial de pureza

DTA – análise térmica diferencial (*differential thermal analysis*)

DSC – calorimetria diferencial de varredura (*differential scanning calorimetry*)

ELI – teor extra-baixo de elementos intersticiais (*extra low interstitials*)

HC – hexagonal compacto

HIP – processamento isostático a quente (*hot isostatic processing*)
HV – dureza Vickers (*hardness Vickers*)
Long. – longitudinal
L.Q. – laminado a quente
L.R. – laminado a quente e recozido
M.O. – microscopia óptica
MEV – microscopia eletrônica de varredura
OHD – endurecimento superficial por difusão de oxigênio (*oxygen hardening diffusion*)
ppm – partes por milhão
PTFE – politetrafluoretileno
PVD – deposição física de vapor (*physical vapour deposition*)
T.A. – temperatura ambiente [°C]
TG – análise termogravimétrica
THP – processamento térmico com hidrogênio (*thermohydrogen processing*)
TIG – soldagem em atmosfera inerte com eletrodo de tungstênio (*tungsten inert gas*)
Transv. – transversal
UHMWPE – polietileno de ultra alto peso molecular (*ultra high molecular weight poly ethylene*)
VAR – forno a arco para refusão em vácuo (*vacuum arc remelting*)

Siglas

ASTM – Sociedade Americana para Teste de Materiais (*American Society for Testing Materials*)
CCDM – Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais
FAENQUIL – Faculdade de Engenharia Química de Lorena
FAPESP – Fundação Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
FDA – Food and Drugs Administration
ISO – International Organization for Standardization
JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

Capítulo 1

Introdução

O corpo humano é um sistema complexo e eficiente. No entanto, ele pode necessitar de algum reparo em virtude de acidentes ou enfermidades. Os primeiros estudos sobre a possibilidade de uso de materiais estranhos ao organismo humano como forma de reparação (implantes) remonta ao século XIX, quando foram testados os efeitos da introdução de fios metálicos em animais. As pesquisas referentes à obtenção de materiais para a fabricação de implantes foram fortemente estimuladas pela necessidade de minimizar-se danos físicos causados por conflitos militares [Fraker *et al.*, 1977].

A rejeição do organismo aos materiais implantados e as infecções decorrentes das cirurgias figuravam entre os principais problemas enfrentados no início dessas pesquisas. O primeiro problema foi atacado pelo estudo da biocompatibilidade dos materiais empregados, ou seja, da avaliação das respostas do organismo à presença de um corpo estranho no seu interior e da toxicidade do material empregado. O desenvolvimento de antibióticos eficazes no combate de infecções causadas por uma vasta gama de bactérias patogênicas, aliado a maior preocupação com a esterilização dos equipamentos e salas cirúrgicas, levaram à redução dos óbitos por infecções em pacientes implantados.

Após a Primeira Guerra Mundial, a metalurgia teve um desenvolvimento significativo, resultando na concepção de novas ligas metálicas, como os aços inoxidáveis. Esses aços

apresentam ótima resistência à corrosão resultante da presença de níquel e cromo e 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 cobalto e cromo, os implantes metálicos tiveram novo impulso [Bannon *et al.*, 1983].

Na década de 40, os conflitos militares impulsionaram novamente o desenvolvimento da metalurgia, das técnicas cirúrgicas e, por conseguinte, dos implantes metálicos. Dentro dessa expansão enquadra-se o emprego de materiais metálicos em articulações entre ossos. Em relação ao titânio, o primeiro implante do mesmo foi realizado no início da década de 50 e envolvia o emprego do metal puro na confecção de placas e parafusos usados na fixação de ossos fraturados. Atualmente, a utilização de implantes permite restaurar diversas regiões do corpo humano, recuperando suas funções, conforme ilustra a figura 1.1.

Dentre os materiais metálicos empregados em implantes, o titânio se destaca por possuir alta relação resistência/peso, excelente biocompatibilidade e elevada resistência à corrosão. A resistência à corrosão passa a ter significado importante quando se aborda biomateriais, pois os fluidos presentes no interior do corpo humano constituem um ambiente extremamente agressivo, tal qual uma salmoura contendo cloretos, uma série de ácidos orgânicos e outros compostos aos quais o titânio é completamente imune [Barbosa, 1996, Williams, 1994].

As propriedades mecânicas das ligas de titânio estão fortemente relacionadas com o balanço entre as fases presentes e com a difusão de elementos intersticiais. O titânio puro apresenta estrutura cristalina do tipo hexagonal compacta (HC), conhecida como fase α . Esta fase permanece estável até a temperatura de transformação alotrópica, em 882,5 °C, quando o material passa a ter estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), conhecida como fase β . Alguns elementos de liga podem alterar esta temperatura de transformação de fase para cima (alfagênicos), ou para baixo (betagênicos). O diagrama de fases de uma liga de titânio contendo ambos estabilizadores, apresenta uma região de coexistência das duas fases α e β em equilíbrio termodinâmico separando as regiões de uma única fase [Collings, 1984]. Esta região de duas fases se expande com o aumento das concentrações dos solutos, conforme mostra o diagrama da figura 1.2.

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. Como esses elementos intersticiais reduzem a tenacidade do titânio e suas ligas, tanto à temperatura ambiente, como em baixas temperaturas, as aplicações com elevado nível de sollicitação mecânica exigem o emprego de ligas do tipo ELI ("*extra-low interstitials*"), com teores de elementos intersticiais extremamente baixos [Polmear, 1995].

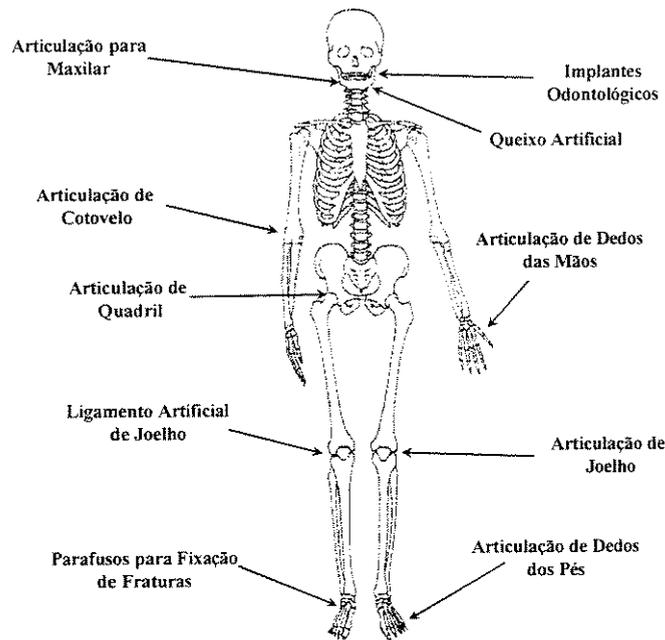


Figura 1.1 – Exemplos de utilização de próteses no corpo humano

Com o objetivo de aprimorar as propriedades mecânicas do titânio, alguns tipos de próteses são confeccionados a partir de ligas de titânio. O emprego pioneiro de ligas de titânio ocorreu na antiga União Soviética, em 1959. Nessa ocasião, a tradicional liga Ti-6Al-4V foi usada na fabricação de próteses ortopédicas devido a sua ótima trabalhabilidade a quente, ótimas propriedades mecânicas em baixa temperatura resultante do balanço entre as fases estabilizadas e boa disponibilidade comercial, sendo ainda amplamente empregada em próteses femurais nos dias atuais.

No entanto, próteses constituídas por esse material formam óxido de vanádio em suas superfícies. Como este óxido é termodinamicamente instável, há discussões sobre a sua toxicidade quando presente no organismo, que segundo algumas pesquisas, pode irritar o sistema respiratório chegando até mesmo a comprometer o funcionamento dos pulmões.

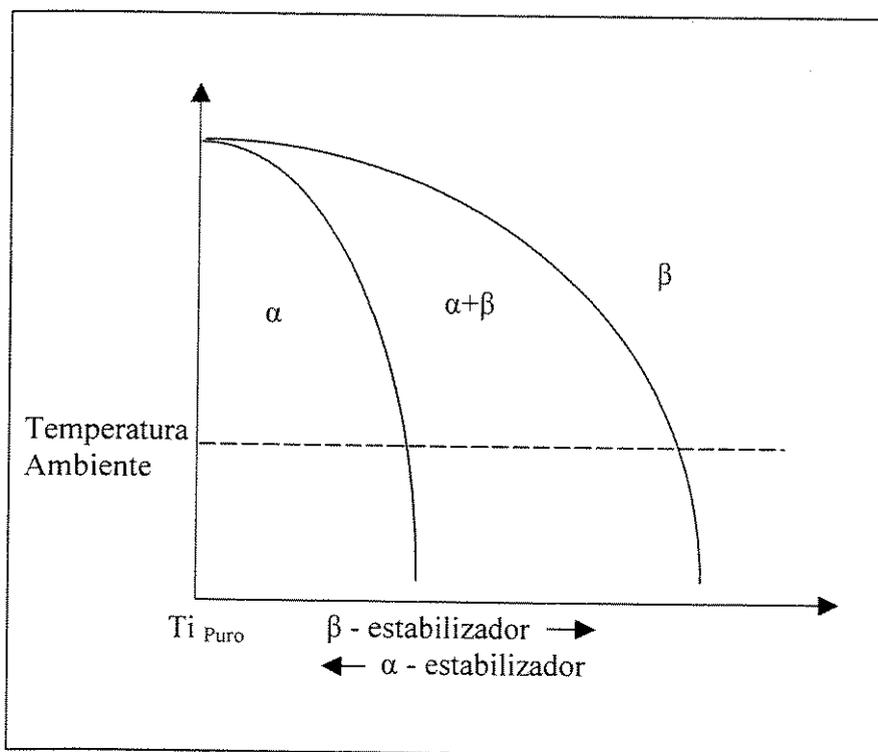


Figura 1.2 – Corte esquemático do diagrama de fases ternário (parcial) de ligas de titânio

A busca por materiais alternativos às ligas de titânio tipo $\alpha+\beta$ estabilizadas com o uso de vanádio resultou no desenvolvimento de inúmeras novas ligas. Tais pesquisas objetivavam encontrar elementos que permitissem estabilizar adequadamente as fases α e β do titânio e que ainda fossem considerados inertes ao organismo.

A substituição do vanádio por nióbio na estabilização da fase β recebeu atenção especial no campo de biomateriais relacionados às próteses ortopédicas. Na liga Ti-Al-Nb, inicialmente investigadas no final da década de 70, o alumínio estabiliza a fase α e nióbio a fase β , sendo indicada a composição de 6% em peso de Al e 7% em peso de Nb como adequada para a estabilização das fases.

Considerando que o custo das ligas de titânio utilizadas em implantes é bastante elevado, uma vez que este material é importado de um número reduzido de empresas que dominam o processamento dos mesmos, e também, que o Brasil é um dos grandes produtores mundiais de nióbio, torna-se interessante estudar os aspectos metalúrgicos envolvidos na preparação e processamento de ligas de titânio contendo alumínio e nióbio.

O objetivo geral do presente trabalho é o estudo dos aspectos ligados à obtenção, processamento e caracterização das ligas de titânio contendo nióbio em substituição ao vanádio. Como objetivos específicos deste trabalho encontram-se:

- 1) Obtenção de ligas de titânio em forno a arco voltaico contendo alumínio e nióbio, com composições próximas à Ti-6Al-7Nb (% em peso), quais sejam: Ti-6Al-3Nb, Ti-6Al-5Nb, Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-9Nb, Ti-6Al-11Nb, Ti-4Al-7Nb e Ti-8Al-7Nb;
- 2) Determinação da temperatura de transformação $\alpha+\beta/\beta$ (sistema ternário) para as composições citadas no objetivo 1;
- 3) Obtenção de microestruturas refinadas e livres de tensões residuais pela conformação a quente seguida de recozimento;
- 4) Avaliação do teor de elementos intersticiais nas ligas preparadas;
- 5) Análise da formação de compostos intermetálicos entre os elementos Ti, Al e Nb nas ligas preparadas;
- 6) Determinação das fases estabilizadas e de seus volumes nas ligas obtidas;
- 7) Caracterização das propriedades mecânicas básicas na temperatura ambiente;
- 8) Avaliação da temperatura de forjamento isotérmico na microestrutura resultante;
- 9) Caracterização das ligas trabalhadas a quente e recozidas quanto ao comportamento em fadiga.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

A abordagem de um assunto interdisciplinar pode ser iniciada pelas definições dos conceitos e termos técnicos freqüentemente utilizados, mas pouco comuns à área de engenharia. Um dos principais a serem utilizados é o termo biomaterial. Conceituando biomateriais, Black [1992] descreve que estes materiais podem ser de origem natural ou não, sendo utilizados para suplementar ou substituir as funções dos tecidos vivos. Quando a reação do organismo à presença deste material é satisfatória, tendo em vista a função que ele deve desempenhar, este biomaterial é considerado biocompatível [Ratner *et al.*, 1996]. Em outras palavras, o material biocompatível deve cumprir seu objetivo funcional sem se degradar, ou antes que o meio corpóreo o degrade [Lopez, 1993].

Assim como o anterior, o termo osteo- ou osseointegração também é bastante mencionado na literatura técnica envolvendo biomateriais, e deve ser definido. O contato entre a prótese e os tecidos vivos adjacentes ocorre a partir do momento da implantação cirúrgica da prótese, provocando reações em ambos que vão determinar o sucesso ou não do procedimento. A osseointegração ocorre quando a reação do tecido vivo não envolve a formação de uma barreira de tecido fibroso e, ao contrário, promove um crescimento ósseo na superfície da prótese, contribuindo para uma melhor fixação do dispositivo implantado.

Uma representação esquemática deste processo pode ser vista na figura 2.1. Observa-se que o hematoma formado pela introdução da prótese de um material biocompatível é gradativamente

transformado em tecido ósseo saudável, assim como a camada de tecido ósseo afetada durante a preparação cirúrgica, uma vez que esta última envolve a furação interna do osso.

As ligas Ti-Al-Nb abordadas neste estudo apresentam alta resistência mecânica, tendo como finalidade principal a utilização em implantes totais de quadril. A articulação do quadril é constituída pelos ossos do fêmur e da bacia em um tipo de acoplamento semelhante ao das juntas esféricas universais existentes em máquinas mecânicas. A extremidade superior do fêmur (cabeça), cuja forma é arredondada, encontra-se “encaixada” em uma cavidade do osso íliaco (pelve), conforme mostrado na figura 2.2. Em uma região um pouco abaixo da cabeça do fêmur, há uma redução na área da secção transversal do fêmur, denominada pescoço, no qual localizam-se as maiores tensões mecânicas atuantes sobre este osso. Assim, em decorrência de acidentes ou de enfermidades, o pescoço torna-se a região mais favorável para a ocorrência da fratura.

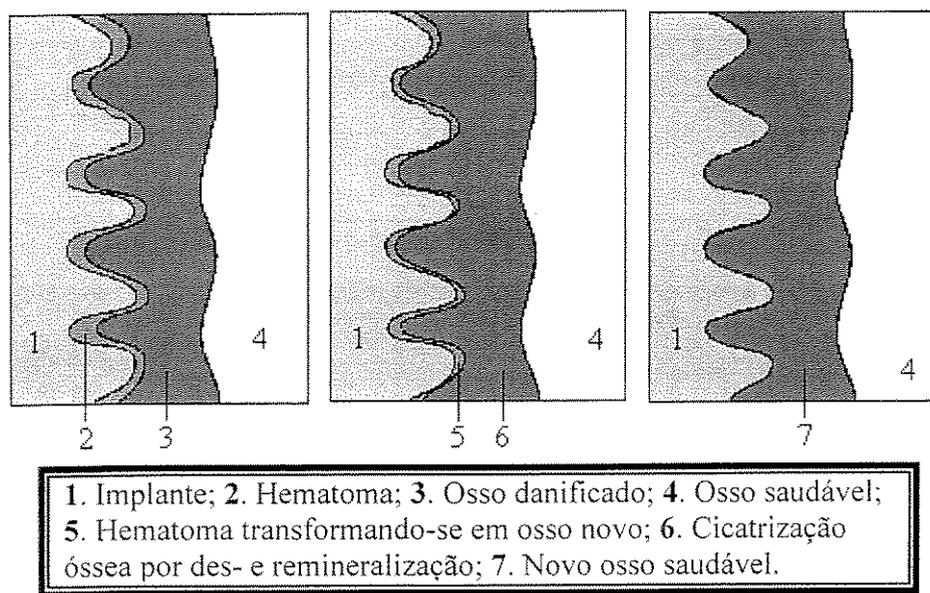


Figura 2.1 – Representação esquemática do processo de osseointegração [Van Noort, 1987]

Diversos fatores estimularam o início deste trabalho. No entanto, uma excelente justificativa para o aprofundamento do conhecimento em biomateriais foi apresentada por Barba [1999], na qual a falta de conhecimento a respeito do assunto permite a aceitação de materiais comercializados sem que sejam determinadas suas reais utilidade, toxicidade e adequação ao problema. Além disto, a detenção da tecnologia de fabricação das ligas empregadas como biomateriais e dos dispositivos implantados pode eliminar a necessidade de sua importação; que,

em última análise, acaba favorecendo a balança comercial de um país. Apesar de retratar o quadro mexicano, tal justificativa é bastante adequada ao caso brasileiro.

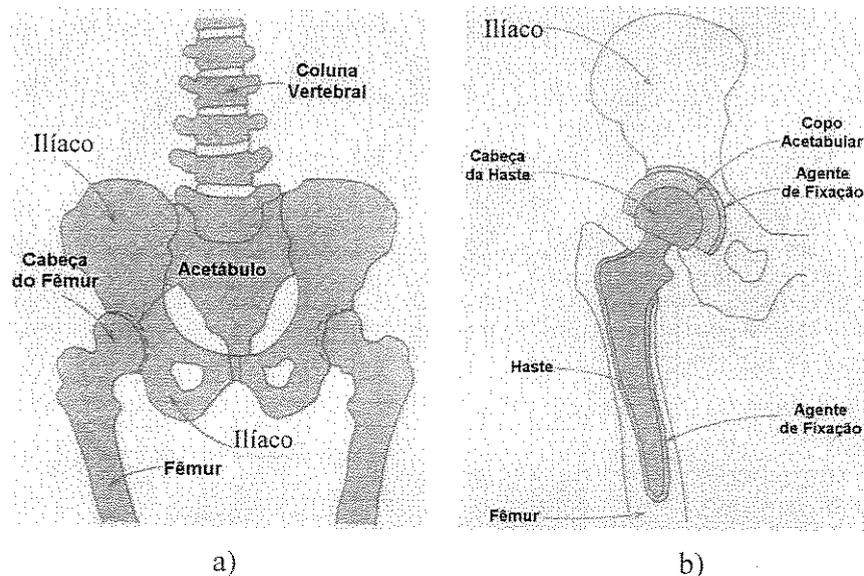


Figura 2.2 – Desenhos esquemáticos dos a) ossos e articulações na região do quadril humano; b) implante de prótese total de quadril do fêmur e seu acoplamento ao íliaco

Outra consideração importante para justificar o trabalho é que cerca de 90% da população acima dos 40 anos sofre, em algum grau, de doenças degenerativas nas articulações [Lowman, 1955 *apud* Long *et al.*, 1998]. A intervenção cirúrgica é, em tais casos, freqüentemente necessária para colocação de uma prótese, que além de aliviar a dor, aumentará a mobilidade do paciente.

Uma analogia à crise energética mundial também pode justificar o emprego do titânio como material de próteses de quadril. A redução das reservas energéticas mundiais faz com que novas alternativas para a obtenção de um melhor rendimento das máquinas em geral sejam buscadas. A utilização do titânio em componentes de tais máquinas é uma solução bastante atrativa devido a sua excelente relação resistência/peso [Seagle, 1996]. O emprego deste material em próteses internas como as de quadril, pode seguir o mesmo raciocínio, ou seja, reduzindo-se o peso do implante, menor seria o esforço físico necessário para a locomoção do paciente, e conseqüentemente, menor o seu desconforto [Bannon *et al.*, 1983].

Além disto, o Brasil apresenta reservas significativas de titânio, alumínio e, principalmente de nióbio. Isto serve como fator estimulante ao estudo de ligas de titânio que apresentem estes elementos como parte de sua composição, pois diminui a dependência externa na aquisição da matéria prima [Bannon *et al.*, 1983].

As próteses ortopédicas servem para a fixação ou substituição de ossos e seu desempenho depende de muitos fatores, dentre eles: o projeto da prótese, a técnica cirúrgica e a escolha do material.

No caso de substituição de ossos por implantes, é desejável que estes últimos apresentem uma máxima durabilidade sem perda da funcionalidade, pois é sabido que uma cirurgia de reposição (revisão) da prótese ocasiona um dano maior ao tecido ósseo e apresenta taxa de sucesso menor que a de colocação da primeira prótese. Além disso, os gastos com cuidados relativos à saúde do paciente são aumentados em 30%, uma vez que o interior do osso representa uma região de baixa vascularização e necessita de doses maiores de antibióticos e medicamentos para conter as infecções e reações inflamatórias locais [Amer. Acad. Orthop. Surgeons, 1995 *apud* Long *et al.*, 1998].

2.1 Introdução

Em uma retrospectiva histórica da utilização de biomateriais, Ratner *et al.* [1996] descrevem que há mais de dois mil anos os romanos, chineses e astecas já empregavam o ouro na odontologia e que, com o passar dos tempos, outros materiais, tais como o vidro (em olhos) e a madeira (em dentes) também foram empregados. A tabela 2.1 apresenta uma cronologia dos registros de utilização de materiais metálicos em implantes [Lopez, 1993; Froes, 1987].

O estudo científico dos biomateriais só foi iniciado após os avanços ocorridos nos processos de esterilização das salas cirúrgicas e dos instrumentos empregados nos procedimentos de implantação e após o desenvolvimento dos antibióticos. Anteriormente, era praticamente impossível determinar se as infecções e inflamações pós-operatórias eram decorrentes de reações pela presença do metal ou se devidas a outros fatores [Lopez, 1993; Fraker *et al.*, 1977].

Tabela 2.1 – Cronologia da utilização de implantes metálicos

Data	Registro
1565	Placa de ouro na reparação de palato partido
Por volta de 1650	Arames finos de ferro, bronze e ouro usados em suturas
1775	Implantes internos de bronze
1886	Placas perfuradas de aço com superfície niquelada, permitindo fixação ao osso por parafusos
1926	Próteses de aço inoxidável
1936	Próteses de ligas a base de Co-Cr-Mo-C
A partir de 1960	Início do uso do titânio em próteses, tornando-se significativo após a metade da década seguinte.

Considerando o tempo de permanência no interior do organismo, os implantes metálicos podem ser divididos em dois grupos: temporários e permanentes. No primeiro grupo encontram-se os parafusos, pinos e placas, cuja permanência no interior do organismo é da ordem de meses. As próteses de cotovelo, joelho e de quadril fazem parte do segundo grupo, no qual o tempo de permanência é de anos ou décadas [Fraker *et al.*, 1977].

Os materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos são os principais constituintes das próteses implantadas em organismos vivos. A seleção do material da prótese é determinada pela análise das diferentes características mecânicas, químicas e físicas apresentadas por estes materiais, sendo que, muitas vezes há a necessidade da combinação desses diferentes materiais para se obter o melhor desempenho possível do dispositivo. Este é o caso da prótese total de quadril, que em uma das configurações mais usuais, é constituída de uma haste metálica, cabeça (do fêmur) cerâmica e acetábulo polimérico, conforme mostrado na figura 2.3.

As ligas metálicas apresentam-se em condição de destaque quanto à resistência mecânica, quando comparadas aos materiais cerâmicos e poliméricos. Dentre os materiais metálicos mais utilizados em próteses, estão o aço inoxidável, as ligas a base de cobalto-cromo (superligas) e o titânio e suas ligas. Dentre as vantagens das ligas de titânio sobre outros materiais metálicos empregados em próteses aparecem a sua menor densidade (mais próxima da densidade óssea), a sua ótima estabilidade química, resultando em uma elevada resistência à corrosão, e a associação

de seu menor módulo de elasticidade com sua boa osseointegração, que é traduzida por uma melhor fixação do elemento protético.

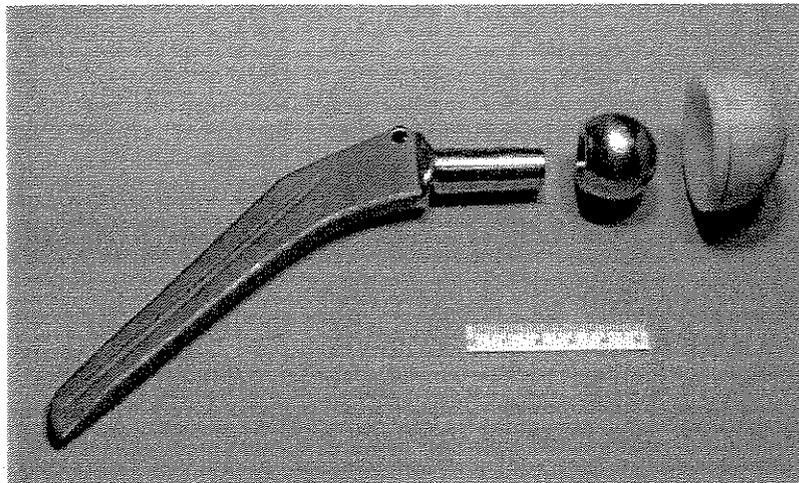


Figura 2.3 – Conjunto da prótese total de quadril, com haste e cabeça metálicas e acetábulo polimérico

2.2 Metalurgia física do titânio

O titânio é o quarto metal estrutural mais abundante na litosfera, sendo encontrado praticamente em todas as rochas cristalinas. Seu aspecto é branco, brilhante, possui baixa densidade e boa ductilidade. É considerado um importante elemento de liga em aços, entretanto seu custo de extração é alto devido a sua alta reatividade [Van Noort, 1987]. A energia necessária para a obtenção de titânio puro é 16 e 1,7 vezes maior que a necessária para a produção da mesma massa de aço e alumínio, respectivamente [Bomberger *et al.*, 1985; Polmear, 1995].

As principais fontes minerais de titânio são a ilmenita (titanato de ferro) contendo de 50 a 70% de TiO_2 , os concentrados de leucóxeno (até 78% de TiO_2) e a rutila que contém até 98% de TiO_2 [Bomberger *et al.*, 1985]. As maiores reservas de rutila (TiO_2), uma das fontes mais viáveis para a obtenção de titânio atualmente, estão localizadas na costa leste da Austrália e em Serra Leoa [Polmear, 1995].

A metalurgia física do titânio é caracterizada por uma transformação alotrópica em 882,5 °C, quando o material passa de estrutura hexagonal compacta (fase α) para estrutura cúbica de

corpo centrado (fase β). Esta fase β permanece estável até a sua temperatura de fusão, que acontece em 1.670 °C.

Alguns elementos de liga podem alterar esta temperatura de transformação de fase, chamando-se de α -estabilizadores ou alfa-gênicos aos que aumentam esta temperatura, e β -estabilizadores ou beta-gênicos aos que a fazem diminuir. Os elementos α -estabilizadores são os metais simples dos grupos III A e IV A (Al e Ga) e os elementos intersticiais C, N e O. Os elementos β -estabilizadores são os metais de transição V, Nb, Mo, Ta, Mg, Cu, Cr, Fe e os metais nobres. Em uma liga contendo ambos os estabilizadores citados, as regiões de fases α e β estão separadas por uma região de duas fases α e β [Collings, 1984]. Apesar de serem classificados como α -estabilizadores, os elementos Zr, Sn e Si apresentam pouca influência na estabilização das fases, sendo considerados como elementos neutros por alguns autores [Polmear, 1995]

Elementos de liga, ainda que em pequenas proporções, exercem efeitos distintos sobre fatores como: tamanho de grão, precipitados, segregação de fases sólidas e presença e distribuição de impurezas. Tais fatores são determinantes para definir a resistência anticorrosiva de uma liga. Em ligas de titânio, a porcentagem em massa de alumínio deve ser mantida abaixo de 8%, pois quantidades maiores podem levar à fragilização do material [Lopez, 1993].

O titânio é um metal de transição (grupo IV B), tendo sua última camada de elétrons incompleta, o que propicia a formação de soluções sólidas substitucionais com a maioria dos elementos que apresentem uma diferença de $\pm 20\%$ em relação ao tamanho de seu átomo. As reações de elementos intersticiais, tais como, oxigênio e nitrogênio com o titânio e suas ligas, ocorrem em temperaturas bem abaixo da de fusão do material.

Todos estes elementos intersticiais acabam por reduzir a tenacidade do titânio e suas ligas, tanto à temperatura ambiente, como em baixas temperaturas. Desta forma, aplicações que requeiram elevado nível de sollicitação mecânica exigem o emprego de ligas do tipo ELI ("*extra-low interstitials*"), com teores extremamente baixos destes elementos. 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 [Collings, 1984].

2.2.1 Influência do hidrogênio

A solubilidade máxima do hidrogênio na fase α em temperatura ambiente é bem baixa, entre 20 e 200 ppm. Mesmo nestas pequenas concentrações, o hidrogênio causa uma deformação significativa na rede cristalina HC do titânio. No entanto, ao contrário do esperado, não há um endurecimento por solução sólida neste caso.

Apesar dos avanços tecnológicos ocorridos no processamento do titânio, todo produto trabalhado a quente apresenta teores residuais de H que podem, sob certas condições, influenciar o comportamento mecânico. A influência destes teores residuais nas propriedades mecânicas do titânio é de extrema importância, mas não é completamente compreendida nas ligas comerciais mais complexas [Paton *et al.*, 1982].

Como elemento de liga, o hidrogênio provoca pouquíssimo aumento na resistência mecânica, mas pode prejudicar seriamente a ductilidade e a tenacidade. Sabe-se que para taxas de deformação pequenas, nas quais há tempo de ocorrer a difusão de H, a fragilização pode ser problemática, mesmo em concentrações normalmente consideradas não fragilizantes [Paton *et al.*, 1982].

Nas ligas de titânio do tipo α , o hidrogênio tem conseqüências fragilizantes somente se acima do limite de solubilidade na fase α . A interface da matriz metálica com os hidretos formados em tal situação apresentam microtrincas que provocam a fragilização do material. O aumento do teor de oxigênio, do tamanho de grão e o decréscimo da temperatura aumentam ainda mais a fragilização do material, uma vez que reduzem a tolerância da matriz à presença destas microtrincas [Paton *et al.*, 1982].

O efeito do hidrogênio nas propriedades mecânicas das ligas $\alpha+\beta$ parece ser menos severo que nas ligas α , provavelmente devido a sua maior solubilidade na fase β (maior que 9.000 ppm). Testes com altas e baixas taxas de deformação da liga Ti-6Al-4V com grãos refinados não

apresentaram sinais de fragilização em teores de até 600 ppm. No entanto, teores de 300 ppm fragilizaram as amostras com grãos grosseiros. A relação de dependência da fragilização por hidrogênio com a morfologia do grão não é completamente esclarecida [Paton *et al.*, 1982].

Em certos casos, a adição proposital de elementos intersticiais pode trazer benefícios à trabalhabilidade ou às propriedades do material. O hidrogênio se apresenta como o único elemento de liga que pode ser facilmente adicionado ou removido de ligas de titânio, sem que haja necessidade de fusão do material. No procedimento conhecido como processamento termohidrogênio (*Thermohydrogen Processing - THP*), a adição deste elemento confere um aumento significativo da ductilidade e uma redução da resistência do material quando em temperaturas elevadas. Desta forma, a trabalhabilidade a quente do material é incrementada. Após o processamento a quente, este elemento é removido por um recozimento a vácuo [Senkov *et al.*, 1996].

2.3 O titânio de pureza comercial (CP) e suas ligas

O titânio puro apresenta melhor resistência à corrosão e melhor tolerância por parte dos tecidos vivos (biocompatibilidade) que o aço inoxidável e ligas Co-Cr [Fraker *et al.*, 1977]. Entretanto, sua resistência mecânica é menor. Assim, a aplicação deste material se restringe a situações que não requerem grandes esforços mecânicos, tais como: recipiente de marcapassos, pontas de eletrodos, armação de válvulas cardíacas, dispositivos para reconstrução facial (estética) e implantes auriculares.

Por outro lado, a resistência mecânica do titânio CP pode ser melhorada com um processamento mecânico a frio, encontrando aplicações em dispositivos sujeitos a esforços mecânicos relativamente baixos, tais como: implantes odontológicos e aplicações maxilofaciais [Wang, 1996, Fraker *et al.*, 1977]. Na área odontológica, o seu emprego se dá, principalmente, em recuperações ósseas (pontes) da mandíbula e como base de sustentação de dentaduras, posicionado no interior da mucosa.

A necessidade de materiais protéticos de maior resistência mecânica aliada à baixa resistência mecânica do Ti CP, levou a sua substituição pela liga Ti-6Al-4V (% em peso), de alta

resistência, no início da década de 70. Na metade dessa década, um novo grau de qualidade (ELI - *Extra Low Interstitials*) da liga Ti-6Al-4V, com baixíssimos teores de elementos intersticiais, passou a ser utilizado na confecção de próteses [Semlitsch, 1987].

A quantidade de próteses feitas a partir de ligas de titânio tem crescido continuamente. Em 1977, a participação do aço inoxidável, ligas Co-Cr e do titânio e suas ligas nos Estados Unidos era de 75, 20 e 5%, respectivamente. Tântalo e ligas Co-Ni eram empregadas em menor escala [Fraker *et al.*, 1977]. A tabela 2.2 apresenta algumas das principais ligas de titânio, classificadas em gerações, segundo o tipo de microestrutura e evolução das propriedades mecânicas apresentadas.

Tabela 2.2 – Classificação de algumas das principais ligas de titânio empregadas em implantes [Long *et al.*, 1998]

1ª geração	Ti-6Al-4V Ti-5Al-2,5Fe Ti-6Al-7Nb	Tipo $\alpha+\beta$
2ª geração	Ti-12Mo-6Zr-2Fe \rightarrow (TMZF) Ti-15Mo-5Zr-3Al Ti-15Mo-3Nb-3O Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0,2Pd Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0,2Pd Ti-13Nb-13Zr	Tipo β ou pseudo- β
3ª geração	Ti-35Nb-5Ta-7Zr \rightarrow (TNZT)	Tipo β (menor módulo de elasticidade)

As ligas de titânio apresentam uma larga variação de propriedades mecânicas decorrentes tanto da composição química, quanto dos tratamentos térmicos e/ou termomecânicos. Essas ligas são comumente classificadas em três grupos principais: ligas α , ligas β e ligas $\alpha+\beta$, os quais refletem a contribuição das fases α e β nas suas microestruturas (figura 2.4). Alguns autores incluem outros dois grupos intermediários, as ligas pseudo- α e pseudo- β [Flower, 1990; Polmear, 1995].

2.3.1 Ligas α e pseudo- α

Classificados como ligas α , encontram-se os graus comerciais de pureza do titânio, os quais têm sua resistência aumentada principalmente pelo oxigênio em solução sólida, sendo assim considerados ligas Ti-O. A composição desta classe de ligas é tal que, em temperatura ambiente, nenhuma forma da fase β (estável ou meta-estável) pode ser retida. Tais ligas apresentam baixa resistência à tração em temperatura ambiente e elevada resistência à fluência, sendo por sua alta estabilidade térmica, adequadas para utilização em altas temperaturas [Boyer, 1996]. Outra característica destas ligas é o fato de não responderem a tratamentos térmicos. A liga Ti-5Al-2,5Sn pode ser citada como um exemplo das ligas α .

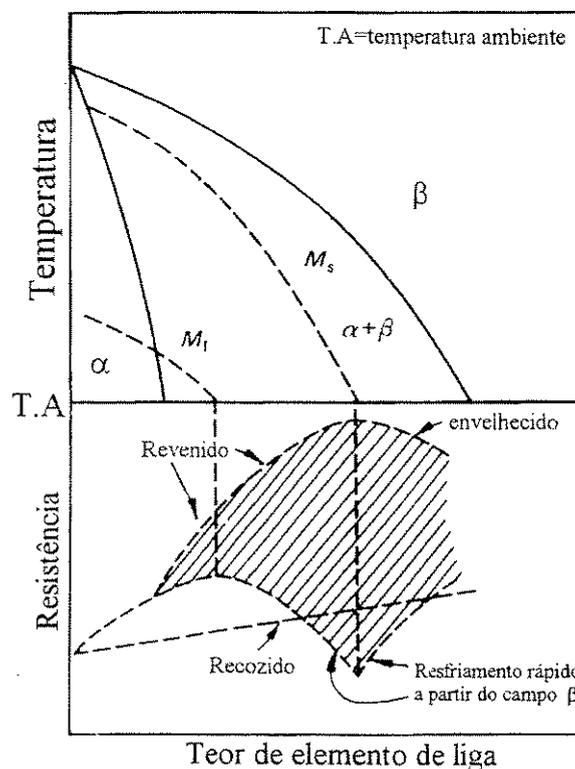


Figura 2.4 – Diagrama de fases ternário esquemático para ligas de titânio [Polmear, 1995]

A pequena quantidade de estabilizadores de β presentes nas ligas pseudo- α , aumenta a faixa de temperatura $\alpha+\beta$, permitindo que algum trabalho a quente possa ser realizado nesta região, ou na região β (acima de 1.100 °C). Durante o resfriamento rápido destas ligas pode haver

a formação de martensita ou até de uma pequena quantidade de fase β (metaestável) retida na temperatura ambiente, melhorando a resistência à tração em temperatura ambiente, quando comparadas com as ligas α .

As três morfologias da fase α possíveis de serem formadas em ligas α são: grãos equiaxiais, martensita e Widmanstätten. A primeira é resultante do trabalho a quente e recozimento dentro do campo de temperaturas da fase α . A segunda resulta do resfriamento rápido a partir do campo de fase β . O terceiro tipo resulta do resfriamento lento a partir de temperaturas no campo β . As ligas α com este último tipo de microestrutura apresentam menores valores de resistência à tração, ductilidade e resistência à fadiga em temperatura ambiente que as ligas α com estrutura equiaxial. Quanto à segunda morfologia, o aumento de dureza resultante da formação da martensita não é significativo. Conhecer as relações entre estas morfologias e as propriedades mecânicas finais apresentadas pela liga α é importante para estimar as propriedades de outras ligas de titânio [Polmear, 1995].

Estas ligas se beneficiam da elevada resistência à fluência peculiar à fase α , adequando-as a aplicações em temperaturas elevadas (até 600 °C), apresentando a maior resistência à fluência dentre as ligas de titânio, em temperaturas acima de 400 °C. Entretanto, apesar de apresentarem resistência à corrosão superior às ligas α , sua utilização como biomaterial ainda é restrita devido à baixa resistência mecânica em temperatura ambiente [Polmear, 1995]. Ti-6Al-5Zr-0,5Mo-0,5Si e Ti-5,5Al-3,5Sn-3Zr-1Nb-0,3Mo-0,3Si são dois exemplos desta classe de ligas.

2.3.2 Ligas $\alpha+\beta$

As ligas $\alpha+\beta$ possuem quantidades suficientes de estabilizadores α e β para ampliar o campo de temperaturas $\alpha+\beta$, e estendê-lo à temperatura ambiente. Um espectro maior de microestruturas pode ser obtido dessas ligas quando comparado às ligas α . Esta variação microestrutural propicia alterações nas propriedades que são exploradas na indústria aeronáutica/espacial, em temperaturas de até 350 °C.

As ligas $\alpha+\beta$ são mais freqüentemente empregadas na condição recozida. A microestrutura e as propriedades resultantes são dependentes da temperatura do trabalho mecânico efetuado: se

acima ou abaixo da temperatura β -*transus*. Em geral, as ligas trabalhadas em temperaturas dentro do campo $\alpha+\beta$ apresentam grãos equiaxiais e maior ductilidade que as trabalhadas acima de β -*transus* que apresentam estrutura acicular do tipo Widmanstätten. Por outro lado, esta última apresenta maior tenacidade à fratura e resistência à fadiga [Polmear, 1995].

A presença da fase β diminui a resistência à fluência e, conseqüentemente, torna as ligas $\alpha+\beta$ inadequadas para aplicações em temperaturas maiores. No entanto, as ligas $\alpha+\beta$ apresentam uma maior resistência mecânica devido à presença das duas fases α e β . Suas propriedades mecânicas são dependentes da composição química, da proporção relativa das fases α/β , dos tratamentos térmicos e das condições de processamento termomecânico [Bania, 1993, Schutz, 1993, *apud* Long *et al.*, 1998]. As ligas Ti-6Al-4V, Ti-4Al-4Mo-2Sn-0,5Si e Ti-6Al-7Nb são alguns exemplos dessas ligas.

O resfriamento rápido das ligas $\alpha+\beta$ a partir de temperaturas do campo de fase β pode resultar em martensita ou em fase β retida ou em uma combinação destas duas fases, dependendo do teor de elementos estabilizadores de fase β . As ligas $\alpha+\beta$ que formam estrutura martensítica podem sofrer um revenimento posterior ao resfriamento rápido para alívio de tensões e transformação de α' em fase α . As ligas com teor suficiente para trazer a linha de início de formação martensítica para abaixo da temperatura ambiente são conhecidas como ligas pseudo- β e apresentarão fase β retida, sofrendo tratamento de envelhecimento para alívio de tensões internas e decomposição de parte desta fase retida em fase α [Polmear, 1995].

A liga Ti-6Al-4V (IMI-318) tornou-se a mais popular das ligas de titânio, por apresentar uma excelente relação entre propriedades mecânicas e trabalhabilidade. Esta liga $\alpha+\beta$ combina os pontos positivos da estrutura α com os da estrutura β . Suas propriedades mecânicas são fortemente dependentes da microestrutura. Dessa forma, o forjamento a quente e os processos de tratamento térmico podem ser configurados de modo a obter a microestrutura mais adequada para uma determinada aplicação [Yamada, 1996].

As inúmeras pesquisas sobre a liga Ti-6Al-4V, cuja aplicação na indústria aeroespacial é comum, caracterizaram suas propriedades físicas, mecânicas, térmicas, etc., bem como otimizaram os parâmetros envolvidos em tratamentos térmicos e termomecânicos. Tais resultados

servem como referência em pesquisas de desenvolvimento das novas gerações de ligas de titânio com melhor biocompatibilidade.

Em 1985, após cinco anos de pesquisas e desenvolvimento, a liga Ti-6Al-7Nb (T-67/PROTASUL-100) é apresentada como sendo de excelente biocompatibilidade e alta resistência. A composição otimizada desta liga, apresentada por Semlitsch *et al.*, [1985], é mostrada na tabela 2.3. Em 1987, a liga Ti-6Al-7Nb foi aprovada pela agência pública de saúde americana FDA (*Food and Drugs Administration*) para uso como biomaterial, sendo normatizada pela ASTM em 1992 [ASTM F1295, 1992]. Os limites máximos e mínimos dos constituintes da liga Ti-6Al-7Nb estabelecidos por esta norma são os mesmos apresentados na tabela 2.3.

Esta norma abrange os requerimentos químicos, mecânicos e metalúrgicos da produção da liga Ti-6Al-7Nb trabalhada e recozida para ser empregada na fabricação de implantes cirúrgicos. Com base em estudos anteriores, este documento afirma que as respostas biológicas obtidas com esta liga são tão boas, ou melhores em alguns casos, quanto as obtidas pelo titânio puro, empregado como material de referência.

Com exceção dos teores máximos permitidos nas ligas e da resistência mecânica, a comparação entre as normas ASTM F1295 e ASTM F136 [1992], a qual descreve as especificações da liga Ti-6Al-4V ELI, na condição trabalhada e recozida, empregada em implantes cirúrgicos, apresenta bastante semelhança.

Tabela 2.3 – Composição otimizada da liga Ti-6Al-7Nb [Semlitsch *et al.*, 1985]

Elemento	C	H	N	O	Al	Nb	Ta	Fe	Ti
Máximo (% em peso)	0,08	0,009	0,05	0,20	6,5	7,5	0,5	0,25	base
Mínimo (% em peso)	-	-	-	-	5,5	6,5	-	-	-

Juntamente com a liga Ti-5Al-2,5Fe, apresentada na Europa na metade da década de 80 [Semlitsch *et al.*, 1996], a liga Ti-6Al-7Nb tinha como objetivo substituir o elemento vanádio da liga Ti-6Al-4V, sem provocar alteração na resistência mecânica. A justificativa para a fabricação destas novas ligas baseou-se na ocorrência de altos níveis de fragmentos de titânio, alumínio e vanádio nos tecidos ao redor dos componentes sujeitos a um intenso desgaste, como é o caso dos

implantes de joelho e das cabeças metálicas de fêmur. Apesar de não haver relatos conclusivos sobre as reações tóxicas provocadas pelos fragmentos de vanádio das próteses ortopédicas, este elemento é considerado potencialmente tóxico, podendo causar problemas respiratórios [Rogers *et al.*, 1997, Wang, 1996].

2.3.3 Ligas β e pseudo- β

As ligas pseudo- β são ligas $\alpha+\beta$ nas quais a concentração de estabilizadores β é suficientemente alta para abaixar a temperatura de transformação $\beta/\alpha+\beta$ a um patamar menor que a temperatura de transformação alotrópica do titânio puro. Assim, é possível efetuar trabalho a quente na região β em temperaturas de cerca de 800 °C.

Além disto, a alta concentração de β -estabilizadores diminui a cinética de transformação de β em α , propiciando o aparecimento de fase β retida (metaestável) na temperatura ambiente, mesmo com um resfriamento rápido. O termo pseudo- β deve-se à transformação desta fase metaestável β em uma segunda fase (normalmente fase α) durante o tratamento térmico de envelhecimento [Polmear, 1995].

O endurecimento por envelhecimento pode ocorrer nestas ligas quando são tratadas a quente (envelhecimento) na região $\alpha+\beta$. Assim, estas ligas apresentam as maiores resistências dentre as ligas de titânio, com tensões de escoamento maiores que 1,200 MPa (Figura 2.4). Além disso, as ligas do tipo β e pseudo- β caracterizam-se pela boa conformabilidade e pelo baixo módulo de elasticidade [Bania, 1993, Schutz, 1993, *apud* Long *et al.*, 1998]. Dentre as ligas pseudo- β destacam-se: Ti-10V-2Fe-3Al e a Ti-11,5V-2Al-2Sn-11Zr.

Nas ligas β , a concentração de β -estabilizadores é tão alta que a fase β é termodinamicamente estável na temperatura ambiente, não havendo assim, transformação de β em α durante os tratamentos térmicos (ou termomecânicos). Estas ligas são trabalhadas a frio e podem ser recristalizadas, em baixas temperaturas (em torno de 800 °C), em grãos finos de fase β , o que aumenta a resistência mecânica e a tenacidade, em comparação com as ligas $\alpha+\beta$. Como

exemplo de liga β , pode-se citar: Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al, Ti-12Mo-6Zr-2Fe, Ti-13Zr-13Nb e Ti-16Nb-9,5Hf [Wang, 1996].

As ligas de titânio tipo β apresentam melhor biocompatibilidade, menor módulo de elasticidade (74 a 85 GPa) em comparação com o apresentado pela liga Ti-6Al-4V (110 GPa), superior resistência à fadiga de baixo ciclo e baixa sensibilidade ao entalhe quando comparada às ligas do tipo α e $\alpha+\beta$. No entanto, apresentam baixa resistência ao cisalhamento e ao desgaste [Long *et al.*, 1998]. Há uma queda na resistência à fadiga de alto ciclo quando comparada às ligas $\alpha+\beta$, que pode comprometer sua utilização como biomaterial [Polmear, 1995; Fanning, 1993 *apud* Long *et al.*, 1998].

A solubilização no campo β seguida por um resfriamento rápido e envelhecimento pode aumentar a resistência à fadiga, mas acaba contribuindo também para o aumento do módulo de elasticidade (Ahmed *et al.*, 1995 *apud* Long *et al.*, 1998). Outra opção que pode ser adotada para contornar o problema é a adição de elementos intersticiais, tais como o oxigênio, mas que também resulta em um aumento do módulo de elasticidade. Ainda assim, os valores do módulo de elasticidade das ligas β após esses tratamentos permanecem abaixo dos apresentados pelas ligas $\alpha+\beta$.

Em artigo recente [1996], Okazaki *et al.* apresentam a sugestão de vários pesquisadores que relacionam a presença de teores anormais de alumínio nos tecidos próximos ao cérebro com a incidência do mal de Alzheimer. Apesar de não haver comprovação da possível relação entre próteses metálicas contendo alumínio e esta doença, o fato impulsionou o desenvolvimento de novas ligas que, além do vanádio, não contivessem o elemento alumínio.

Dentre estas novas ligas encontram-se a Ti-15Zr-4Nb-4Ta-0,2Pd e a Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0,2Pd (% em peso), nas quais os elementos Sn e Zr estão associados ao aumento da resistência mecânica, enquanto os elementos Ta e Pd estão associados a um aumento da resistência à corrosão. O elemento Nb é adicionado para proporcionar uma estrutura final $\alpha+\beta$, aumentando assim, a trabalhabilidade à quente das ligas [Okazaki *et al.*, 1993].

Além da sua maior densidade, comparada às ligas α ou $\alpha+\beta$, as principais desvantagens de uma liga β são a sua menor resistência à fluência e menor ductilidade na condição envelhecida. Entretanto, embora a ductilidade seja menor, sua resistência à fratura é geralmente maior que as ligas $\alpha + \beta$ envelhecidas e com limite de escoamento semelhante.

2.4 Interação prótese/tecido ósseo: corrosão e biocompatibilidade das ligas

As principais falhas de próteses ortopédicas relatadas referem-se à fratura do dispositivo, ao desgaste das superfícies articuladas e ao desprendimento da prótese. O primeiro tipo de falha está associado, normalmente, à combinação corrosão/fadiga. Assim, o material ou combinação de materiais ideal para utilização em próteses de quadril deve apresentar uma composição química biocompatível, excelente resistência à degradação (corrosão), resistência ao carregamento cíclico atuante na articulação e baixo módulo de elasticidade, evitando assim o desprendimento da prótese. Além disso, deve apresentar alta resistência ao desgaste, minimizando a geração de resíduos (fragmentos). Cuidados especiais devem ser tomados quanto ao acabamento superficial do produto e quanto ao manuseio da prótese durante a cirurgia, evitando danos a este acabamento [Van Noort, 1987].

A vida útil de uma prótese está intimamente relacionada com a resistência ao desgaste dos materiais em contato na articulação. O desgaste das superfícies articuladas pode causar acúmulo de fragmentos do material da prótese na região do implante, podendo ocasionar uma reação do tecido ósseo que é um dos principais fatores causadores do desprendimento da prótese de quadril. Este desprendimento é tido como a maior causa das revisões cirúrgicas, e apresenta maior ocorrência em adultos jovens, os quais desejam ter uma vida mais ativa.

A fixação convencional de implantes utiliza o cimento ósseo, também conhecido como cimento acrílico ((poli)metilmetacrilato). No entanto, este tipo de fixação apresenta certos inconvenientes, tais como a temperatura de polimerização, que pode agredir os tecidos adjacentes, e a possível necrose destes tecidos durante a remoção posterior da prótese, causada pelo uso de brocas metálicas na limpeza local.

Em uma técnica alternativa que apresenta excelentes resultados, a prótese é fixada apenas pelo crescimento do tecido ósseo sobre as superfícies porosas de alguns materiais, dispensando a presença deste cimento. Além disto, esta técnica torna-se a mais adequada à fixação em pacientes que apresentaram algum tipo de alergia ao cimento ósseo, que segundo Van Noort [1987] são 0,8% do total de implantados.

Estudos feitos com o auxílio do método dos elementos finitos sugerem relação entre o desprendimento do implante e o módulo de elasticidade do material empregado. O osso humano apresenta baixo módulo de elasticidade (4 a 17 GPa) quando comparado aos materiais metálicos. Segundo estes estudos, o emprego de material com um menor módulo de elasticidade (E) na haste femoral pode simular melhor o fêmur na distribuição de tensões da prótese para o tecido ósseo adjacente. Assim, os materiais para implantes de próxima geração deverão ter baixo módulo de elasticidade, além de excelente resistência mecânica, resistência à corrosão, conformabilidade e nenhum elemento tóxico [Wang, 1996].

As reações relativas à integração prótese/tecido ósseo provocadas pelo titânio estão entre as melhores dentre os materiais metálicos [Semlitsch *et al.*, 1992]. No entanto, na interação do titânio com os tecidos moles, foram observados acúmulos de fragmentos de titânio em regiões adjacentes à prótese, sem que houvesse um comprometimento desses tecidos. Merrit *et al.* [1996] e Bianco *et al.* [1996] abordam o assunto indicando que este fato está associado a situações de desgaste, no qual há uma degradação do material. Apesar do titânio ser de cor branco-prateada, estes resíduos são escuros e não há diferença entre os resíduos liberados por titânio puro e os liberados pela liga Ti-6Al-4V.

Segundo Lalor *et al.* em 1991, foi constatado em cinco pacientes levados à cirurgia de revisão da prótese total de quadril que todos apresentavam altas quantidades de partículas de titânio nos tecidos adjacentes à prótese. A análise dos casos indicou que a possível causa do desprendimento das próteses teria sido uma reação imunológica dos tecidos adjacentes quanto à presença do titânio, uma vez que não foram encontrados sinais de Al e V nestes tecidos. Apesar de alguns possíveis casos relatados [Scales, 1991], pode-se afirmar que a ocorrência de sensibilidade ao titânio é rara.

Nos materiais metálicos, a biocompatibilidade é determinada pela interação eletroquímica resultante da liberação dos íons metálicos, ou em alguns casos, de partículas insolúveis no tecido e da toxicidade dessas substâncias liberadas [Barba, 1999]. Assim, não apenas a taxa de corrosão deve ser levada em consideração, mas a solubilidade dos óxidos resultantes dela. Com base apenas na primeira questão, o titânio e suas ligas, o aço inoxidável, as ligas de Co-Cr-Mo-Ni, o Ta, Zr e Nb formam a classe dos biomateriais metálicos resistentes à corrosão, enquanto o Sn e Pd não apresentam total biocompatibilidade. No entanto, considerando a estabilidade dos óxidos nos tecidos vivos, apenas o titânio e algumas de suas ligas, o tântalo, o nióbio e o zircônio produzem essencialmente óxidos insolúveis [Peters *et al.*, 1981, Wagner *et al.*, 1991, *apud* Long *et al.*, 1998].

Segundo Kovacs *et al.* [1993 *apud* Long *et al.*, 1998], ao contrário dos elementos Nb e Zr, os elementos Al e V não permanecem incorporados à camada passivadora, mas são dispersados nos tecidos ao redor da prótese na forma de íons metálicos.

A utilização de elementos de liga não-biocompatíveis, como no caso da liga Ti-6Al-4V, gera muita discussão, pois a toxicidade do vanádio é conhecida [Perren *et al.*, 1986]. Entretanto, esta liga não apresentou nenhum efeito tóxico quando implantada no organismo. Dos três óxidos formados, o TiO_2 e o Al_2O_3 são termodinamicamente estáveis, enquanto o VO_2 é instável e solúvel, sendo, entretanto, eliminado do organismo humano em 24 horas. Presume-se que esta seja a razão das próteses desta liga não terem apresentado sérios problemas, uma vez que ela apresenta usos clínicos intensos desde a década de 50 [Semlitsch *et al.*, 1992].

Comparando as ligas Ti-6Al-4V, Ti-5Al-2,5Fe e Ti-6Al-7Nb, Maeusli *et al.* [1986] concluíram que o óxido de nióbio é até mais estável que o dióxido de titânio e, de acordo com o princípio que sugere que os biomateriais metálicos devem conter apenas componentes não tóxicos, afirmam que a liga Ti-6Al-7Nb pertence à classe dos biomateriais totalmente compatíveis.

A camada protetora e passivadora formada na superfície da liga Ti-6Al-7Nb pelos óxidos TiO_2 , Al_2O_3 e Nb_2O_5 é densa e estável. No ambiente aquoso do corpo humano, uma camada de aproximadamente 1.000 Å de óxido de titânio é continuamente formada, resultando em uma

absorção química de íons hidroxilas e aminoácidos. Desta forma, toda a superfície do titânio adquire um caráter anfótero, ou seja, apresenta tanto característica ácida, como básica, o que explica a boa osseointegração apresentada pelo material [Semlitsch *et al.*, 1996].

Cabe ressaltar que, ao mesmo tempo em que a rugosidade superficial pode melhorar a adesão entre prótese/tecido ósseo, essa adesão pode se tornar um problema nas revisões posteriores, caso seja necessário substituir o implante, pois o dano causado ao osso durante esta remoção será maior [Fraker *et al.*, 1977].

2.5 Superfícies articuladas: atrito e desgaste

No comportamento de materiais implantados em articulações quanto à fricção e desgaste, é de fundamental importância que haja um baixo coeficiente de atrito entre as superfícies articuladas, evitando assim a geração de fragmentos que possam influenciar a biocompatibilidade de todo o implante.

Apesar disto, há uma grande controvérsia quanto à melhor combinação de materiais nas superfícies articuladas, sendo que inúmeras combinações já foram testadas, tais como metal/metal, metal/cerâmico, cerâmico/polímero, etc., sem que tenha sido comprovada uma significativa superioridade de uma combinação particular sobre as demais.

As primeiras próteses de articulação apresentavam metais idênticos nas superfícies em contato (por exemplo, acetábulo/cabeça do fêmur), com a justificativa de que o efeito da corrosão galvânica seria minimizado. Desta forma, foi empregado o aço inoxidável e, mais tarde, o Vitalium (liga Co-Cr-Mo) [McKee *et al.*, 1996, Walker *et al.*, 1971, *apud* Long *et al.*, 1998]. No entanto, a alta taxa de desprendimento de próteses levou ao abandono desta prática, apesar de resultados de longo termo (até 20 anos) terem apresentado baixíssimas taxas de desgaste (poucos $\mu\text{m}/\text{ano}$) [Streicher *et al.*, 1990].

O contato titânio/titânio proporciona baixíssimo coeficiente de atrito para baixos carregamentos, crescendo rapidamente com o aumento da carga. Este aumento do coeficiente de atrito em altos carregamentos deve-se ao desprendimento da camada superficial de óxido,

ocasionando uma soldagem localizada nestas superfícies. Conseqüentemente, o uso de titânio puro em superfícies articuladas não é recomendável [Van Noort, 1987].

Considerando a ciência e a tecnologia envolvidas na fricção, desgaste e lubrificação de superfícies em contato e em movimento relativo (tribologia), estas superfícies não devem ser avaliadas apenas quanto aos efeitos da presença ou não de óxidos e da composição desses óxidos. Além disso, entender o funcionamento da cinética de repassivação (propriedade eletrolítica do material) e conhecer a resistência ao cisalhamento da camada oxidada são de fundamental importância na determinação do comportamento da camada de óxido [Tümmler *et al.*, 1985 *apud* Long *et al.*, 1998].

A partir de 1960 começou-se a utilizar materiais diferentes nas superfícies em contato, com a adoção de sistemas (cabeça/acetábulo) constituídos pelos pares metal/polímero e cerâmico/polimérico [Charnley, 1970 *apud* Long *et al.*, 1998]. O polímero empregado inicialmente foi o politetrafluoretileno (PTFE) e mais tarde o polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE). Entretanto, também foi verificado desgaste do acetábulo feito de material polimérico [Galante *et al.*, 1973 *apud* Long *et al.*, 1998].

Recentemente, com a otimização das ligas Co-Cr-Mo, da geometria e dos processos de fabricação das próteses, voltou-se a empregar o par metal/metálico na articulação obtendo-se taxas de desgaste menores que nas próteses com contato entre UHMWPE e metal ou cerâmico [Dowson, 1992, Streicher *et al.*, 1994, Medley *et al.*, 1995, *apud* Long *et al.*, 1998; Semlitsch *et al.*, 1995]. Esta tendência é verificada principalmente na Europa.

2.5.1 Tratamentos superficiais para minimizar o desgaste

Alguns tratamentos superficiais são comumente empregados para melhorar as propriedades tribológicas das ligas de titânio e, em especial, da liga Ti-6Al-4V. Estes tratamentos objetivam aumentar a dureza e a resistência à abrasão, minimizando a geração de resíduos de UHMWPE [Peterson *et al.*, 1988, Rostoker *et al.*, 1981, McKellop *et al.*, 1990, Rieu *et al.*, 1991, *apud* Long *et al.*, 1998]. Dentre esses tratamentos, pode-se citar o PVD (deposição física de vapor) de nitreto de titânio (TiN) e de carboneto de titânio (TiC), tratamentos térmicos como a nitretação, na qual

o endurecimento acontece por difusão, a adição de TiC por laser e a implantação de íons (N^+), que se apresenta como o tratamento mais utilizado [Buchanan *et al.*, 1987, Tateishi *et al.*, 1992, *apud* Long *et al.*, 1998].

Quando a cabeça da prótese femoral é confeccionada com a liga Ti-6Al-7Nb, uma fina camada (3,5 μm) de TiN é depositada nesta superfície por meio da técnica de PVD, com o objetivo de prevenir danos ao seu acabamento espelhado, quando houver um contato com o acetábulo de UHMWPE. A dureza superficial após este tratamento atinge 2.000 HV em uma profundidade de 2 a 3 μm , apresentando uma queda abrupta com o afastamento da superfície. Este procedimento reduz o coeficiente de atrito e os desgastes do polietileno e da superfície do titânio [Semlitsch *et al.*, 1992].

A implantação de íons N^+ proposta por Streicher *et al.* em 1990, como forma de melhorar a resistência ao desgaste, não apresenta resultados muitos satisfatórios pela pequena camada da superfície afetada (0,1 μm) e pela alta concentração de N^+ na superfície.

Nas próteses de joelho feitas de Ti-6Al-7Nb e fixadas sem uso de cimento acrílico, um processo de endurecimento superficial por difusão de oxigênio (OHD) foi desenvolvido para aplicação na superfície espelhada da prótese, que está em contato direto com o UHMWPE. Este endurecimento ocorre em uma camada de até 30-60 μm e pode elevar a dureza do material de 350 HV para um valor entre 900 e 1.200 HV na superfície e cerca de 400 a 500 HV a 50 μm da superfície [Semlitsch *et al.*, 1992; Streicher *et al.*, 1990; Fraker *et al.*, 1977]. Quando comparado com o endurecimento pela deposição de TiN por PVD, este processo mostrou-se mais adequado [Semlitsch *et al.*, 1996].

O tratamento de OHD seguido de jateamento (“*shoot-peening*”) na liga Ti-6Al-7Nb, mostrou uma redução na resistência à fadiga para 360 MPa. Esta queda deve-se ao aumento da dureza superficial causado pela difusão do oxigênio. Assim, apenas as próteses submetidas a esforços compressivos, como os componentes femorais das próteses de joelho, com acabamento espelhado ou rugoso, são tratadas pelo processo de OHD. As próteses de quadril, sujeitas a severo esforço de tração e torção, não são tratadas por este método [Semlitsch *et al.*, 1992].

A indisponibilidade de resultados de "longo termo" sobre a eficácia desses tratamentos superficiais, que afetam apenas uma pequena camada (menor que 10 μm , na melhor das hipóteses), não permite avaliar suas limitações. No entanto, teoricamente, esses tratamentos podem resultar em um desgaste catastrófico se a camada de superficial endurecida desgastar-se totalmente ou se ficar descontínua [Long *et al.*, 1998].

2.6 Fusão e solidificação do Ti e suas ligas

A alta reatividade e o alto ponto de fusão (1.670 °C) apresentado pelo titânio exigem certos cuidados quanto à atmosfera interna da câmara de fusão e quanto ao material empregado como cadinho ou molde. Pequenas quantidades de hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e carbono afetam a ductilidade e tenacidade do titânio, tornando o vácuo ou atmosferas inertes de argônio ou hélio essenciais para a obtenção de produtos fundidos deste material.

Os cadinhos empregados em fusões convencionais, tais como os feitos de óxidos metálicos ou de carbonetos refratários, são substituídos por outros feitos de cobre e com refrigeração interna por água ou pelo composto líquido NaK eutético [Polmear, 1995, Bomberger *et al.*, 1985].

2.6.1 Obtenção das ligas

Os avanços na fusão a arco sob vácuo proporcionaram a substituição dos eletrodos de tungstênio e grafite por eletrodos consumíveis em fornos com grandes cadinhos refrigerados [Bomberger *et al.*, 1985].

Atualmente, a maior parte do titânio e de suas ligas é produzida em um processo desenvolvido pela *Armor Research Foundation*, em 1953, e conhecido por VAR (*Vacuum Arc Remelting*), no qual o eletrodo consumível é fundido por duas vezes em um forno a arco elétrico em corrente contínua, sob vácuo, conforme mostrado no esquema da figura 2.5. Em alguns casos, como na fabricação de matéria prima empregada na indústria aeroespacial, uma terceira fusão pode ser empregada para melhorar ainda mais a homogeneidade do fundido [Donachie, 1989]. A

figura 2.6 apresenta um desenho esquemático da obtenção de lingotes de titânio por eletrodo não consumível.

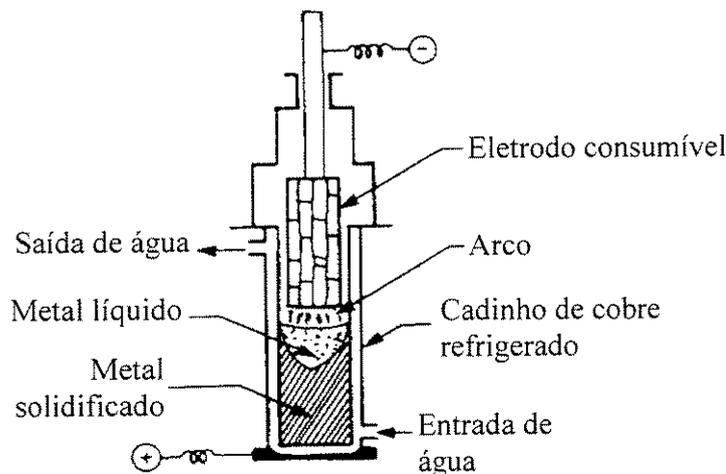


Figura 2.5 – Desenho esquemático do processo de fusão por eletrodo consumível (VAR) [Bomberger *et al.*, 1985-II]

A fusão de lingotes de ligas de titânio em escala industrial é normalmente realizada a partir de blocos prensados de titânio esponja adicionados dos elementos de liga. A carga de fusão é prensada segundo relações matemáticas entre tamanho, densidade e pressão. Estes blocos são soldados por arco elétrico, eletrodo consumível ou plasma, uns aos outros, formando o eletrodo consumível. A soldagem é feita em câmaras com atmosfera inerte e deve proporcionar resistência e condutividade elétrica adequadas. [Polmear, 1995, Bomberger *et al.*, 1985-II].

Durante a fusão, o eletrodo consumível atua como o pólo negativo sob tensões entre 35 e 50 Volts, que dependem de variáveis como: corrente elétrica, espaço entre os eletrodos, resistência do eletrodo e tamanho do lingote [Bomberger *et al.*, 1985-II].

A fusão a vácuo reduz o teor de hidrogênio e outros voláteis, resultando em lingotes fundidos de alta pureza. O tamanho dos lingotes varia de 650 a 900 mm de diâmetro e pesam entre 3.600 e 6.800 kg. Lingotes de mais de 1.000 mm de diâmetro e 9.000 kg já foram produzidos. Porém, há uma tendência de aumento da segregação com o aumento do tamanho do lingote [Donachie, 1989].

Com respeito à segurança do processo, foram desenvolvidos sistemas de monitorização e controles remotos deste processo de fusão, além da substituição da água refrigerante por NaK líquido, minimizando o perigo de explosão do equipamento, no caso de vazamento do fluido de resfriamento do cadinho durante a operação [Bomberger *et al.*, 1985].

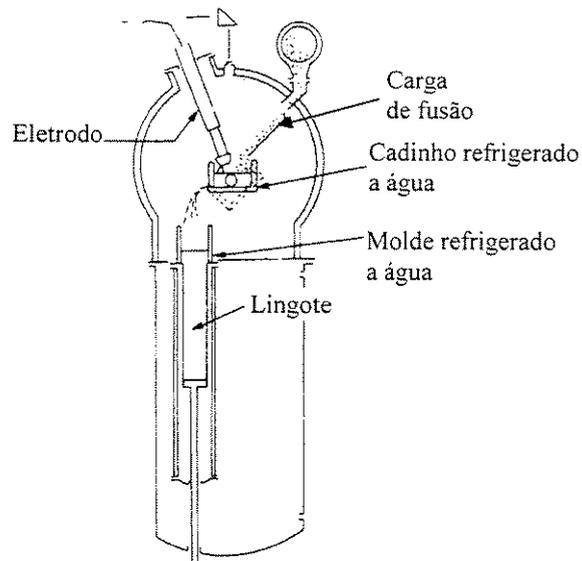


Figura 2.6 – Representação do processo de fusão de lingote de titânio por eletrodo não-consumível [Bomberger *et al.*, 1985-II]

Os processos de fusão por feixe de elétrons sob vácuo e por arco-plasma também podem ser empregados na fusão de titânio e suas ligas. O primeiro processo permite a refusão de aparas, sobras e cavacos de usinagem conseguindo um baixíssimo nível de impurezas gasosas, propiciando uma melhoria da microestrutura e reduzindo bastante o nível de inclusões [Donachie, 1989]. As figuras 2.7 e 2.8 apresentam desenhos esquemáticos dos processos de obtenção de lingotes de titânio por arco-plasma e por feixe de elétrons, respectivamente.

A fusão por arco-plasma apesar de também utilizar altos níveis de energia, apresenta tocha mais estável que os arcos sob vácuo, além de poder ser utilizada sob vários níveis de pressão. Assim, as perdas de elementos de liga por evaporação são desprezíveis havendo, porém, remoção de hidrogênio e cloretos em determinadas pressões [Bomberger *et al.*, 1985-II].

Segundo Semiatin *et al.* [1997], a macroestrutura típica de um lingote de titânio fundido em

um forno a arco do tipo VAR, consiste de uma fina região superficial de grãos coquilhados resultante do resfriamento rápido promovido pelo cadinho de cobre refrigerado, uma extensa região de grãos colunares (chegando a milhares de micrometros de comprimento) que, a partir da zona coquilhada, crescem em direção ao centro do lingote e uma zona de grãos equiaxiais em torno do eixo central.

Este perfil de macroestrutura dá origem a uma forma de macrosegregação conhecida como “*β-flecks*”, que são manchas ou nódos de fase presentes em ligas contendo Cr, Cu, Fe e Mn como elementos estabilizadores de fase β . A eliminação desta macrosegregação pelo trabalho mecânico posterior é bastante difícil.

A norma ASTM F1295 [1992] especifica que a liga Ti-6Al-7Nb empregada como biomaterial deve ser preparada a partir de matéria-prima fundida a vácuo, empregando métodos convencionais de processamento de metais reativos. O trabalho a quente convencional de forjamento ou laminação seguido de um recozimento deve ser empregado para quebrar a microestrutura do fundido. Como último tratamento, o material deve ser desbastado para eliminar a oxidação superficial.

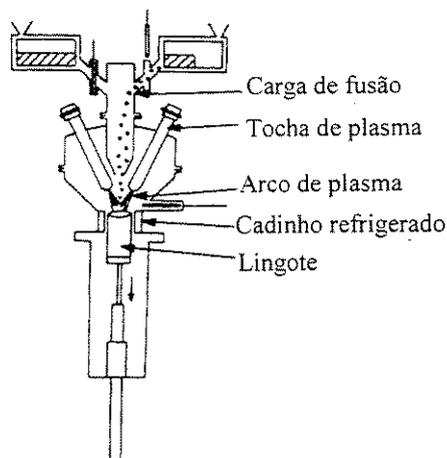


Figura 2.7 – Desenho esquemático do lingotamento de titânio em um forno a arco-plasma [Bomberger *et al.*, 1985-II]

Ao final deste processamento, a microestrutura da liga Ti-6Al-7Nb deverá ser constituída por uma suave mistura de fase α e β , resultante do processamento no campo $\alpha+\beta$. Além disso, a

microestrutura da amostra trabalhada e recozida não deverá apresentar rede de fase α contínua em contornos de grãos primários de fase β , assim como não deverão existir placas grosseiras e alongadas de fase α e camada de fase α endurecida por difusão de oxigênio (α -case). As amostras também deverão estar livres de inclusões quando observadas em microscópio óptico com um aumento de 200x.

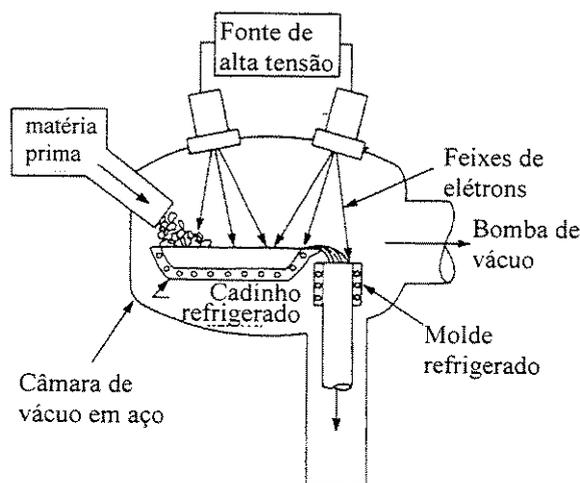


Figura 2.8 – Desenho esquemático da obtenção de lingotes de titânio em um forno por feixe de elétrons [Bomberger *et al.*, 1985-II]

Segundo esta norma, a análise química de cada corrida do material deve ser realizada para todos os elementos, exceto o hidrogênio, que deve ser analisado em amostra retirada após a realização da última etapa de usinagem.

2.6.2 Fundição em moldes

A fundição de peças de titânio por fundição em moldes fechados tem como maiores atrativos sobre os processos convencionais de conformação mecânica, o menor custo do produto final e uma maior flexibilidade do projeto (forma) das peças. No entanto, a alta reatividade do material atua como fator limitante ao amplo desenvolvimento da fundição de titânio como técnica de conformação (metalúrgica). Técnicas aceitáveis e economicamente viáveis de contenção do metal líquido estão em contínuo desenvolvimento. O processo de fundição de titânio (e suas ligas) em moldes fechados é normalmente realizado em vácuo em fornos de eletrodo consumível

ou de feixe de elétrons [Polmear, 1995]. A figura 2.9 apresenta um desenho esquemático de um sistema de fundição de titânio em vácuo.

Métodos tradicionais de fusão como os de aquecimento por resistência elétrica, por indução e a arco com eletrodo não-consumível de tungstênio foram empregados no início da década de 50 para a fusão de pequenas partes, sem terem sido utilizados como métodos industriais [Eylon *et al.*, 1985].

Com respeito ao material do molde, a utilização de areias de moldagem tradicionais e aglomerantes voláteis são inaceitáveis por reagirem violentamente com o titânio, um poderosíssimo solvente quando líquido. No entanto, este é o processo de moldagem mais barato para a produção de um material metálico. Assim, estudos com moldes de areia recobertos com óxido de zircônio apresentaram resultados promissores com limitada profundidade de α -case, isto é, fase α com alto teor de oxigênio em solução sólida. Apesar disto, a qualidade superficial obtida com este tipo de molde foi menor que a obtida com os outros processos, pois a decapagem química torna-se indispensável [Newman, 1980, Eylon *et al.*, 1985, PCC-Structurals, 2001].

Os primeiros moldes empregados eram usinados em blocos de grafite, que do ponto de vista técnico, apresenta-se como um excelente material para esta finalidade, pois possui alta condutividade térmica e é considerado relativamente inerte. No entanto, este tipo de molde não possibilita a produção de peças mais complexas [Newman, 1980].

O grafite em pó tornou-se bastante empregado em moldes para a fundição de peças de titânio, a partir da década de 60. Nesta técnica, o pó de grafite é misturado com um aglomerante a base de petróleo que pode conter piche, goma (amido) e xarope de milho, sendo compactado contra um modelo de madeira, plástico ou metal. O material é endurecido em altas temperaturas (1025 °C por 24 horas) para reduzir completamente o aglomerante a carbono [Newman, 1980, Eylon *et al.*, 1985].

A substituição do aglomerante à base de petróleo por outros à base de água diminuiu a temperatura de cura do molde e trouxe maior estabilidade dimensional ao processo. A espessura mínima de parede em moldes de grafite compactado é de 5 mm. A compactação do grafite é uma

tarefa trabalhosa e de difícil automatização [Eylon *et al.*, 1985].

Quando uma maior precisão dimensional é requerida, emprega-se o processo de fundição com modelagem por cera perdida [Polmear, 1995]. Este tipo de modelagem permite moldes com espessura mínima de parede de 1 mm, pode ter sua produtividade aumentada pela produção de várias peças em uma vez e pode ter as etapas de injeção de cera (confeção do modelo) e banho cerâmico facilmente automatizadas. O molde resultante deste processo é introduzido no interior da câmara de fusão (em vácuo). Peças de até 350 kg podem ser produzidas por este processo [Eylon *et al.*, 1980].

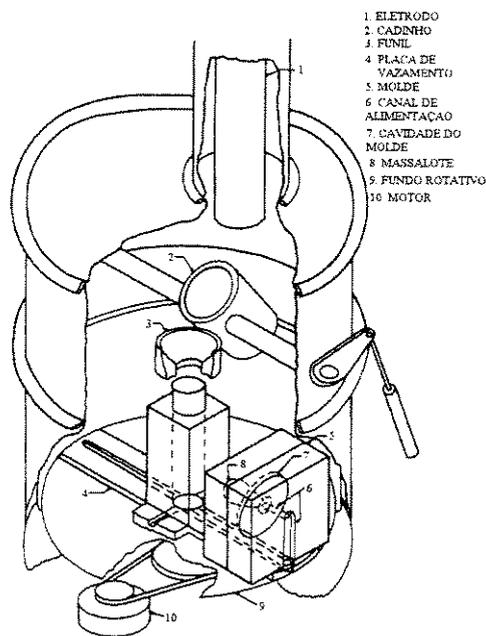


Figura 2.9 – representação esquemática de um sistema de fundição em molde fechado empregado em ligas de titânio [Eylon *et al.*, 1985]

O vazamento do metal líquido apenas pela ação da força da gravidade pode resultar em defeitos como a falta de preenchimento de parte do molde. Este fato decorre da mudança de viscosidade do titânio líquido quando vazado e pode ser corrigido de duas maneiras. A primeira envolve o superaquecimento do metal líquido para aumentar a fluidez do material, o que, no entanto, é difícil de ser realizado em fornos com eletrodo consumível e cadinho de cobre refrigerado, pois a aplicação de maior potência provoca simplesmente um aumento na taxa de consumo do eletrodo e diminui a espessura da casca de titânio solidificada junto à parede do

cadinho, resultando em um insignificante aumento da temperatura do metal líquido [Newman, 1980, Eylon *et al.*, 1985].

A outra maneira, comumente utilizada, consiste na aceleração do fluxo do metal fundido em até 70 vezes a aceleração da gravidade, pela centrifugação do sistema de vazamento e alimentação do molde. Com isso, o metal líquido é praticamente bombeado para o interior do molde, garantindo maior densidade do produto fundido (menor porosidade). Este sistema é particularmente importante na fundição de grandes peças [Newman, 1980, Eylon *et al.*, 1985].

O produto fundido é normalmente decapado após a sua solidificação tomando-se os devidos cuidados para não introduzir hidrogênio no material. O jateamento com areia pode melhorar o acabamento superficial, enquanto a soldagem pode reparar possíveis defeitos inerentes ao processo de fundição [Eylon *et al.*, 1985].

O teor de oxigênio no produto fundido é controlado pela qualidade do material a ser fundido. Matérias-primas de baixo teor de oxigênio produzem fundidos de menor teor deste elemento. Se por um lado, a reciclagem de titânio, e por conseguinte a fusão de aparas, cavacos e sobras diminuem os custos de fabricação, ela pode levar a um aumento no teor de oxigênio. Para obter maior homogeneidade química, aconselha-se produzir um lingote com o material reciclado antes da fundição. No entanto, quanto maior o número de fusões, maior será o teor de oxigênio no material [Eylon *et al.*, 1980].

A resistência mecânica de fundidos de titânio é igual ou próxima da do metal trabalhado, ao contrário dos outros metais. No entanto, a ductilidade (redução de área e alongamento), apresentada pelo fundido deste material é menor que a do trabalhado, mas ainda assim, maior que o limite mínimo estabelecido para estes últimos. Estudos mostraram que a taxa de crescimento da trinca em fadiga tende a ser menor no fundido que no conformado plasticamente. Um pequeno ganho na resistência à fadiga pode ser conseguido pela realização da prensagem isostática a quente (HIP, *Hot Isostatic Processing*) [Newman, 1980, Smickley *et al.*, 1983].

O processamento isostático a quente dos fundidos de titânio tornou-se viável no final da década de 70 e consiste na pressurização em atmosfera de argônio entre 70 e 105 MPa, 890 a 955

°C, por 2 a 4 horas. Como resultado, os vazios internos são eliminados e ocorre uma homogeneização da microestrutura, o que diminui a dispersão dos resultados de propriedades mecânicas. Além disto, componentes rejeitados por defeitos internos decorrentes da fundição podem ser transformados em aceitáveis por este processo [Barice, 1982].

Outro tratamento térmico aplicado ao fundido de titânio consiste no aquecimento em atmosfera inerte ou vácuo a uma temperatura entre 700 e 850 °C por 2 horas e visa aliviar as tensões residuais provenientes da solidificação. Este tratamento não altera a microestrutura do material. Muitas peças obtidas em moldes de grafite compactado são utilizadas sem este tratamento devido às baixas taxas de resfriamento proporcionadas pelo molde [Newman, 1980].

2.7 Tratamentos térmicos e processamento mecânico

A fundição e os tratamentos termomecânicos influem fortemente nas propriedades dessas ligas de titânio, uma vez que estes procedimentos modificam a macro e microestrutura do material, além de interferir na composição das fases [Ivasishin *et al.*, 1996]. Desta forma, o principal objetivo de um tratamento térmico ou termomecânico é transformar uma microestrutura inicial em uma microestrutura que apresente um balanço adequado de propriedades mecânicas para uma dada aplicação.

Sabe-se que o produto fundido de titânio apresenta resistência mecânica semelhante ao do produto trabalhado a quente, por um menor custo de fabricação. No entanto, as próteses de Ti-6Al-7Nb empregadas em articulações de quadril são normalmente forjadas a quente. No forjamento convencional, as matrizes são levemente aquecidas, enquanto a barra do material é aquecida a uma temperatura de aproximadamente 900 °C. Este processo apresenta como desvantagem a necessidade da conformação ser efetuada em várias etapas (passes), pois uma vez em contato com as matrizes, o material se resfria rapidamente, perdendo suas características superplásticas [Semlitsch *et al.*, 1996].

Como alternativa para este problema, o forjamento isotérmico é utilizado, principalmente em casos de peças com geometria complexa. Em tal processo, o material e as matrizes são mantidos a uma temperatura entre 900 e 950 °C por alguns minutos, tempo necessário para

completar a operação. Com este tipo de processamento, o material é deformado numa forma muito próxima da final, e apresenta uma microestrutura bastante homogênea, tanto nas regiões superdeformadas quanto naquelas pouco deformadas [Chen, 1985; Semlitsch *et al.*, 1996].

A escolha desta temperatura de processamento a quente ou de quaisquer outros tratamentos térmicos é baseada na temperatura de transformação $\alpha+\beta/\beta$ (β -*transus*). Assim, a sua determinação é de fundamental importância no desenvolvimento de uma liga. O valor exato desta temperatura é dependente da composição química da liga e do histórico de processamento (microestrutura), e, para uma mesma liga, pode variar de uma corrida para outra. Uma pequena variação na seleção da temperatura do trabalho mecânico pode significar uma alteração marcante na microestrutura e propriedades dos forjados [Chen *et al.*, 1980].

A determinação da temperatura β -*transus* pela técnica de análise térmica diferencial (DTA) é mais rápida, econômica e precisa que a técnica convencional de análise metalográfica. Além disto, a norma ASTM F1295 [1992] determina que a temperatura β -*transus* seja medida por equipamento adequado e especificado no certificado do material.

Em seu trabalho de determinação da temperatura β -*transus* em ligas de titânio por DTA, Chen *et al.* [1980] empregou uma taxa de 50 °C/min e atmosfera interna de hélio (80 ml/min), após comparação entre diferentes taxas de aquecimento/resfriamento. A temperatura β -*transus* foi determinada pela análise da primeira derivada da curva do diferencial de temperatura (amostra/referência), sendo tomado o valor do pico como a temperatura β -*transus*.

Os tratamentos térmicos de solubilização, têmpera, revenimento ou envelhecimento e de recozimento são normalmente empregados em ligas de titânio. Os fatores principais que predominam no planejamento do procedimento de tratamento térmico são o tamanho da amostra e o conjunto de propriedades desejadas.

2.7.1 Solubilização, resfriamento rápido e transformação martensítica em ligas de titânio

Em geral, as ligas $\alpha + \beta$ empregadas em aplicações que requeiram alta resistência mecânica

são solubilizadas em temperaturas próximas à β -*transus*, resfriadas rapidamente em água, óleo ou outro meio adequado, e envelhecidas ou recozidas em temperaturas próximas a 700 °C [Donachie, 1982]. A estrutura resultante contém fase α equiaxial e fase β transformada (α acicular + fase β) e apresenta resistência à tração mínima de 960 MPa, além de boa resistência à fluência em temperaturas até 380 °C [Betner *et al.*, 1985].

No caso específico da liga Ti-6Al-4V, o tratamento de solubilização normalmente acontece numa faixa de temperaturas de 30 a 140 °C abaixo da temperatura de transformação $\alpha+\beta/\beta$, seguindo-se uma têmpera em água. Quanto mais próxima a temperatura de solubilização estiver da temperatura de transformação, maior será a fração de β presente à temperatura ambiente [Timet, 1979].

No entanto, a solubilização em temperaturas acima de aproximadamente 845 °C seguida de têmpera pode promover uma transformação martensítica da fase β , quando o resfriamento for rápido, ou a formação de uma estrutura “Widmanstätten” das fases α e β , quando o resfriamento for mais lento. A diferença microestrutural resultante dos dois mecanismos de transformação é muito sutil quando observada em microscópio óptico [Timet, 1979, Betner *et al.*, 1985].

O resfriamento rápido das ligas de titânio a partir de temperaturas do campo de fase β pode resultar em martensita ou em fase β retida, dependendo do teor de elementos estabilizadores de fase β . As ligas pseudo- β , que apresentam teor suficiente para trazer a linha de início de formação martensítica para abaixo da temperatura ambiente, apresentarão fase β retida após o resfriamento rápido e sofrerão o tratamento de envelhecimento para alívio de tensões internas e decomposição de parte desta fase retida em fase α [Rocha Mello, 2000].

O resfriamento rápido de ligas de titânio que apresentam a linha de início da formação da martensita acima da temperatura ambiente pode dar origem às fases martensíticas α' (hexagonal), α'' (ortorrômbica) e α''' (ortorrômbica de face centrada). O primeiro tipo de martensita, também conhecido como α -*prime*, é o mais comum e aparece na forma de colônia de placas de lados paralelos. O aumento do teor de estabilizador β e a conseqüente diminuição da temperatura de início da transformação martensítica diminui o tamanho das placas e até provocam o aparecimento de martensitas individuais, ou seja, desagrupadas [Polmear, 1995].

A transformação de α' no segundo tipo de martensita α'' é explicada como decorrente do aumento do teor de estabilizador β e da diminuição da temperatura de início de transformação martensítica. É tida como extremamente dependente da composição da liga, pois aparece em ligas Ti-Mo e na Ti-Al-V, mas não ocorre nas ligas Ti-V. Sua influência pode ser percebida na diminuição da ductilidade em tração e como uma favorável precursora da formação de fase α uniformemente distribuída durante o revenimento [Polmear, 1995].

2.7.2 Envelhecimento, revenimento e recozimento

Os tratamentos de envelhecimento e revenimento são bastante semelhantes, exceto pela composição das fases microestruturais presentes na liga no início do tratamento. Esse tratamento térmico pode conferir um aumento na resistência mecânica destas ligas da ordem de 30 a 50% sobre a condição recozida ou superenvelhecida [Betner *et al.*, 1985]. No entanto, materiais com secção transversal maior que 100 mm^2 não apresentam resultados satisfatórios quando solubilizados e envelhecidos [Timet, 1979].

O envelhecimento da liga Ti-6Al-4V é realizado em temperaturas de 480 a 590 °C por 1 a 24 horas. As menores temperaturas de tratamento resultam em maior resistência. Durante o envelhecimento, uma fração da fase β metaestável se precipita em fase α , uma fração de martensita se decompõe em α e β , e finalizando, a fase α presente pode precipitar a fase intermetálica Ti_3Al . O tempo de tratamento é o fator determinante do tamanho desta fração [Timet, 1979]. A temperatura máxima de envelhecimento de ligas $\alpha+\beta$ pode chegar a 650 °C.

No caso das ligas β , o tratamento de solubilização seguido de envelhecimento (450-650 °C) resulta em uma transformação parcial de β em α , que fica finamente dispersa na matriz de β , sendo que níveis de resistência iguais ou maiores do que os das ligas $\alpha + \beta$ envelhecidas podem ser obtidos [Betner *et al.*, 1985].

Outro tratamento térmico que pode ser empregado em ligas de titânio é o recozimento. A faixa de temperatura de recozimento da liga Ti-6Al-4V varia de 660 a 870 °C com duração variando de 30 minutos a 4 horas. Este tratamento é geralmente seguido de resfriamento ao ar frio

ou outro meio mais ameno.

As ligas α , preferidas para utilização em altas temperaturas e aplicações criogênicas, são recozidas para alívio de tensões residuais. Estas ligas apresentam pobre forjabilidade e estreita faixa de temperatura de forjamento, quando comparadas com as ligas $\alpha+\beta$ e β . Esta baixa forjabilidade resulta em trincas superficiais ou defeitos internos no elemento forjado [Betner *et al.*, 1985].

2.8 Propriedades mecânicas e químicas

O conhecimento das propriedades mecânicas dos biomateriais é de fundamental importância na seleção de um material para ser utilizado em uma dada aplicação. No entanto, estas propriedades são altamente influenciadas por tratamentos térmicos, mecânicos, termomecânicos e termoquímicos.

2.8.1 Resistência mecânica, ductilidade e módulo de elasticidade

Para ser empregado em uma prótese total de articulação, o material deve apresentar alta resistência mecânica e certa ductilidade (alongamento e/ou redução de área), baixo módulo de elasticidade (valores próximos do osso) e alta resistência à fadiga.

A observação da tabela 2.4 permite concluir que as ligas de titânio apresentam resistência mecânica similar às das ligas a base de cobalto e aço inoxidável, comumente empregadas como biomateriais. No entanto, o módulo de elasticidade das ligas de titânio é significativamente menor que os dessas ligas. Alguns trabalhos consideram que um menor módulo de elasticidade ajuda a superar a incompatibilidade mecânica com o osso. As variações apresentadas nos valores do limite de escoamento e limite de resistência à fadiga, devem-se às composições diferentes das ligas e aos diferentes tratamentos termomecânicos impostos.

O titânio puro comercial apresenta módulo de elasticidade de 110 GPa, o que equivale à metade, aproximadamente, do apresentado pelas ligas Co-Cr e aço inoxidável (200 a 230 GPa). As ligas de titânio do tipo β apresentam módulos de elasticidade ainda menores (60 a 85 GPa),

porém, sua resistência à fadiga é menor que a das ligas $\alpha+\beta$. Ainda assim, o módulo de elasticidade apresentado pelo titânio é de 8 a 10 vezes maior que o do osso ($E=10$ a 16 GPa) [Van Noort, 1987; Bannon *et al.*, 1983].

Embora o envelhecimento da fase β seja o mais efetivo modo de aumentar a resistência, a obtenção de martensita pode resultar no aumento substancial da resistência. Além disso, a resistência à tração e o limite de escoamento são afetados pelo tamanho de grão da maneira usual, isto é, quanto mais grosseira for a estrutura, piores serão as suas propriedades. Por outro lado, tanto a têmpera quanto o envelhecimento da fase β , utilizados para aumentar a resistência, acabam por diminuir a ductilidade das ligas de titânio [Flower, 1990].

Tabela 2.4 Propriedades mecânicas de algumas ligas empregadas em implantes [Black, 1992]

Característica	Material					
	aço inox		ligas cobalto		ligas titânio	
	F55 - tipo 2 recozido	F55 - tipo 2 trab. a frio	CoCrMo fund. e recoz.	CoCrMo trab. a frio	Ti6Al4V recozida	Ti6Al7Nb forj. a quente
Densidade (g/cm^3)	7,9	7,9	7,8	9,15	4,4	4,52
E (mód. de Young) (GPa)	200	200	200	230	127	105
Dureza (HV)	183	320	300	450	310 a 350	400
σ_e 0.2% (MPa)	170	690	455	1000	830	800 a 900
σ_t (MPa)	465	850	665	1500	900	900 a 1000
Alongamento (%)	40	12	10	9	8	10 a 12

Tabela 2.5 – Propriedades mecânicas da barra de Ti-6Al-7Nb recozida, segundo a ASTM F1295 [1992]

Limite de Resistência à Tração, mínimo [MPa]	900
Limite de Escoamento, mínimo [MPa]	800
Alongamento, mínimo [%]	10
Redução de Área, mínima [%]	25

Segundo a norma ASTM F1295 [1992], a liga Ti-6Al-7Nb trabalhada e recozida deve apresentar as propriedades mecânicas indicadas na tabela 2.5. As amostras para o ensaio de tração devem ser usinadas e ensaiadas de acordo com a norma ASTM-E8 [1997], sendo que a

taxa de deformação empregada para a determinação destas propriedades mecânicas deve estar compreendida entre 0,076 e 0,178 [mm/mm.s]. Um mínimo de dois ensaios de tração por lote deve ser realizado.

2.8.2 Tenacidade à fratura e resistência à fadiga

As altas cargas atuantes nas articulações do quadril de forma cíclica dão origem à tensões mecânicas cíclicas, que após 50 anos de atividades, ou após a incidência de doenças degenerativas ou reumáticas, podem provocar um desgaste natural dessa articulação, levando a uma perda de mobilidade considerável ou, mais freqüentemente, ao confinamento em uma cadeira de rodas.

Após uma cirurgia de implante da prótese total de quadril, boa parte da funcionalidade é geralmente restaurada, e até mesmo atividades atléticas posteriores são possíveis, embora sejam desaconselhadas. Após 10 a 15 anos, o implante pode se desprender, levando à necessidade de outra operação para sua substituição [Ratner *et al.*, 1996]. Como alguns pacientes apresentam ou adquirem sensibilidade a certos materiais, torna-se necessário testar a sensibilidade do paciente quanto ao material da prótese antes de implantá-la e quando for substituí-la [Fraker *et al.*, 1977].

A prótese de quadril representa uma situação onde os esforços cíclicos de fadiga estão em evidência. A força atuante na cabeça do fêmur é de 2,5 a 3 vezes o peso do corpo do paciente, podendo até atingir valores maiores em situações extremas. A freqüência anual de ciclos pode ir de 1 a 2,5 (milhões), dependendo da atividade do indivíduo [Fraker *et al.*, 1977].

A comparação direta dos resultados dos vários estudos sobre propriedades mecânicas de biomateriais metálicos é bastante dificultada pela ausência de uma padronização. Este fato pode ser constatado com a resistência à fadiga do material do implante, no qual o alto custo e a dificuldade em realizar um ensaio de resistência à fadiga em um implante, nas reais condições de carga e ambiente, acabam tornando ensaios mais simples como os de resistência à fadiga em tração/compressão, dobramento, torção e flexão rotativa, mais indicados para avaliar a resistência de um material. Em seu artigo sobre a resistência à fadiga de próteses femurais, Semlitsch *et al.*

[1983] apresenta um procedimento submetido à *International Organization for Standardization* (ISO), procurando estabelecer um procedimento padrão para este tipo de ensaio.

Apesar disso, não há um ensaio de resistência à fadiga considerado padrão para biomateriais, dificultando a comparação dos resultados apresentados em diversos artigos, devido aos parâmetros distintos empregados em cada um [Long *et al.*, 1998].

O trabalho mecânico no campo β aumenta a tenacidade à fratura das ligas de titânio, uma vez que as interfaces entre as fases α e β são importantes caminhos para a propagação de trincas. Entretanto, esta vantagem é perdida se houver resfriamento rápido com o objetivo de formação de martensita, a qual está associada à baixa tenacidade. Industrialmente são empregados resfriamento ao ar ou têmpera em óleo [Flower, 1990].

Os processos de modificação microestruturalis que aumentam a tenacidade à fratura, aumentam também o tamanho crítico de trinca. Este parâmetro representa o tamanho máximo que uma trinca pode atingir antes que haja uma instável e rápida propagação desta trinca, provocando o colapso da estrutura. Entretanto, este aumento do tamanho crítico da trinca não representa um aumento na resistência à fadiga, uma vez que esta depende também do tempo necessário para que este tamanho crítico seja alcançado. Em geral, observa-se que os trabalhos dentro do campo β , ao mesmo tempo em que aumentam a tenacidade, diminuem a resistência à fadiga, pois embora a estrutura resultante (Widmanstätten) apresente menor taxa de propagação da trinca, há menor resistência à nucleação desta trinca. [Flower, 1990; Polmear, 1995].

A liga Ti-6Al-4V é geralmente empregada como referência em ensaios de resistência à fadiga, apesar de suas propriedades, em particular a resistência à fadiga de alto ciclo, serem altamente sensíveis ao histórico dos tratamentos termomecânicos efetuados [Peters *et al.*, 1981, Rüdinger *et al.*, 1985, *apud* Long *et al.*, 1998]. Tais tratamentos podem resultar em um balanço microestrutural mais favorável a uma determinada propriedade em detrimento de outra. Para exemplificar, sabe-se que a máxima tenacidade à fratura e resistência ao crescimento de trinca em fadiga nas ligas de titânio são obtidas com microestruturas do tipo Widmanstätten resultantes da recristalização de β após o recozimento. No entanto, este tipo de estrutura proporciona diminuição da resistência à fadiga de alto ciclo. O desenvolvimento de uma estrutura bimodal

com fase α juntamente com fase β transformada é preferível na prevenção da iniciação da trinca em fadiga [Boyer *et al.*, 1987 *apud* Long *et al.*, 1998].

A comparação entre as ligas de titânio e o titânio puro comercial, com respeito à resistência à fadiga, mostra o que talvez seja a maior vantagem da primeira sobre a segunda. Enquanto o titânio puro não deve ser solicitado por tensões de fadiga que excedam 100 MPa, a liga Ti-6Al-4V, por exemplo, tem um limite de resistência à fadiga de aproximadamente 620 MPa, habilitando-as para usos em situações de esforços cíclicos como nas próteses de quadril [Van Noort, 1987]. Para a aplicação em próteses ortopédicas, o mínimo limite de resistência à fadiga aceito é de 425 MPa [Lorenz *et al.*, 1978 *apud* Long *et al.*, 1998].

De acordo com os valores apresentados na tabela 2.6, pode-se observar que as ligas de titânio apresentam limite de resistência à fadiga pouco menor que o do aço inoxidável e das ligas Co-Cr. No entanto, esses valores dependem, fundamentalmente, da microestrutura do material e da condição superficial. O ensaio de fadiga em solução fisiológica de Ringer, a 37 °C, mostrou que a liga Ti-6Al-4V apresenta maior resistência à fadiga em altos níveis de tensão que as ligas Co-Cr e o aço inox 316L. Além disto, a resistência à fadiga da liga Ti-6Al-4V pode ser incrementada por tratamentos térmicos [Fraker *et al.*, 1977].

Tabela 2.6 – Comparação entre os limite de resistência à fadiga de alguns biomateriais [Ratner *et al.*, 1996]

Material	Limite de Resistência à fadiga [MPa] (10^7 ciclos, R=-1)
Aço inoxidável	241-820
Ligas Co-Cr	207-896
Ligas de titânio	300-689

Com respeito ao acabamento superficial da prótese, a criação de uma rugosidade superficial nas próteses favorece a maior aderência destas com os tecidos adjacentes. Nas próteses de titânio, foram tentados tratamentos para aumentar esta rugosidade, tais como: ataque ácido, deposição de titânio por plasma-spray, o qual confere poros superficiais de 25 a 100 μm , ou ainda a adesão de arames de titânio na superfície da prótese, embora haja o risco de descolamento destes.

Entretanto, a rugosidade superficial pode gerar pontos preferenciais de concentração de tensões, o que pode levar à diminuição da resistência à fadiga.

Um dos processos utilizados para provocar a rugosidade superficial em próteses é o jateamento de areia ou granalha de aço (*shoot peening*). Empregando testes de fadiga por flexão rotativa na liga Ti-6Al-7Nb, Semlitsch *et al.* [1992] concluíram que as tensões residuais compressivas, induzidas pelo processo de jateamento, compensam a ação da rugosidade superficial como concentrador de tensões, ficando a resistência à fadiga, 500 MPa, num patamar próximo ao da mesma liga apenas com superfície espelhada, 620 MPa. O polimento eletrolítico após o jateamento pode minimizar o efeito das microtrincas surgidas na superfície do material, proporcionando a obtenção de maior limite de resistência à fadiga, cerca de 30% maior que o do material sem jateamento [Wagner *et al.*, 1985 *apud* Long *et al.*, 1998].

Ainda com respeito à superfície do implante, o aumento da área superficial proporcionado pela rugosidade pode levar a maior pigmentação dos tecidos ao redor da prótese, provocada pela liberação de partículas de titânio. Embora o titânio seja um elemento não essencial ao organismo humano, altas concentrações podem proporcionar reações tóxicas ou cancerígenas ainda não definidas [Van Noort, 1987].

Analisando a resistência à fadiga apresentada pela liga Ti-6Al-7Nb (tabela 2.7) nas suas diferentes condições superficiais, pode-se concluir que uma prótese ideal deve ter as partes sujeitas ao desgaste tratadas com o processo de endurecimento por difusão de oxigênio (OHD) seguida de um polimento. A parte responsável pela sua fixação junto ao tecido ósseo deve apresentar uma rugosidade superficial para promover melhor osseointegração. Para tanto, podem ser jateadas com granalhas de 3 μm de diâmetro. As partes sujeitas a tensões de tração/compressão e torção, e flexão (pescoço da prótese), devem ser polidas.

As ligas de titânio apresentam alta sensibilidade ao entalhe que é crítica quando se trata de biomateriais, nos quais a rugosidade superficial é desejada em próteses implantadas sem cimento acrílico, ou quando a aplicação de cordões ou arames na superfície, apropriados para uma melhor fixação, produzem pontos preferenciais para o início de trincas. Citando como exemplo a liga Ti-

6Al-4V, a resistência à fadiga em flexão rotativa é 40% menor em corpos de prova entalhados, quando comparados a corpos de prova lisos [Military Handbook, 1976 *apud* Long *et al.*, 1998].

Tabela 2.7 – Resistência à fadiga da liga Ti-6Al-7Nb em diferentes acabamentos superficiais [Semlitsch *et al.*, 1996]

Condição da superfície	Resistência à fadiga [MPa] (10^7 ciclos)
Polida	620
Jateamento (1 μm)	580
Jateamento (3 μm)	500
OHD + Jateamento (1 μm)	360
OHD + Jateamento (3 μm)	340

2.8.3 Resistência à corrosão

O titânio é conhecido por ser o metal mais resistente à corrosão conhecido, sendo que o mesmo pode ser aplicado a suas ligas. O segredo desta sua resistência está na sua alta reatividade, pois o dióxido de titânio (TiO_2) formado em sua superfície é extremamente estável e denota um efeito passivador ao metal. Este efeito passivador não significa que o metal não se corrói, mas que a taxa de corrosão é muito reduzida com a presença dessa camada [Fraker *et al.*, 1983]

Na comparação das resistências à corrosão entre as ligas Ti-6Al-4V, Ti-5Al-2,5Fe, Ti-6Al-6Nb-1Ta, Ti-6Al-7Nb e o titânio puro comercial, Semlitsch [1987] conclui que, pelos resultados apresentados, as ligas Ti-6Al-6Nb-1Ta, Ti-6Al-7Nb e o titânio puro apresentam camada passivadora mais estável, fato também confirmado por Simpson [1986].

Da conclusão de Semlitsch [1987] de que a liga Ti-6Al-6Nb-1Ta não apresenta melhoria na trabalhabilidade a quente e nas propriedades mecânicas, quando comparada à Ti-6Al-7Nb, decorre que teores de até 1% de tântalo, presentes como impureza no nióbio comercial, não alteram as propriedades da liga Ti-Al-Nb.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

A obtenção e caracterização das ligas Ti-Al-Nb envolveu uma extensa parte experimental, que se iniciou com a fusão e obtenção das ligas, em escala laboratorial, empregando-se um forno a arco voltaico. Na tentativa de obter amostras maiores e facilitar a usinagem de corpos de prova para os ensaios de tração e fadiga, um forno de feixe de elétrons também foi utilizado.

Ensaio químicos, físicos e mecânicos proporcionaram resultados que serviram para caracterizar de forma adequada as ligas estudadas e, pela comparação desses resultados, chegar a uma conclusão sobre a melhor composição a ser empregada em uma prótese sujeita a grandes esforços mecânicos como a de quadril.

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos experimentais adotados neste trabalho, os materiais envolvidos em cada etapa e, quando pertinente, a descrição dos equipamentos empregados ou de seus detalhes.

3.1 Obtenção das ligas

3.1.1 Forno a arco

O procedimento de fusão das ligas estudadas marcou o início do trabalho experimental e estendeu-se por toda sua duração. No entanto, a fusão dos materiais da liga era antecedida pelo

corte das matérias-primas em pedaços suficientemente pequenos para que coubessem no interior do cadinho e pela decapagem desses materiais.

Para efetuar o corte das matérias-primas foram empregados diversos meios, desde a serra manual até o corte com disco abrasivo (*Cut-off*), passando pela serra automática de fita, guilhotina e até mesmo pelo uso de alicate manual para o corte de alumínio.

A decapagem destes materiais foi necessária para remover a crosta de óxido e impurezas que poderiam alterar a qualidade do produto fundido. Basicamente, este procedimento constitui-se na remoção de uma camada superficial pela ação de uma solução ácida ou básica forte. A solução empregada para a limpeza do titânio era composta por água destilada (H_2O), ácido fluorídrico (HF) e ácido nítrico (HNO_3) em proporções que variaram de 1:2:2 até 2:1:1 (em volume), de acordo com a quantidade e a forma de apresentação do material. O alumínio foi decapado com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 10%, enquanto o nióbio foi limpo com uma solução contendo água destilada (H_2O), ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido nítrico e ácido fluorídrico, na proporção 1:2:2:2 (em volume). Em todos os casos, os ataques eram interrompidos com a adição de água corrente. O tempo de decapagem variou desde alguns segundos, como no caso do titânio, até aproximadamente 1 minuto, no caso do alumínio.

Após a decapagem, os materiais eram enxaguados em água corrente, em acetona e secos com o auxílio de um secador manual de ar quente. Nestas condições, os materiais apresentavam-se prontos para a fusão.

Quanto ao material de partida, o titânio empregado na fusão das ligas tinha grau 2 (ASTM) e foi, em sua maior parte, doado pela empresa Titânio Brasil Ltda. O nióbio, de aproximadamente 99,5% de pureza, foi obtido junto à Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL). O alumínio utilizado também apresentava um grau de pureza de 99,5%.

O forno a arco utilizado consiste, basicamente, de três partes: uma bomba de vácuo, uma fonte de corrente contínua e a câmara de fusão. A bomba de vácuo mecânica garante pressões mínimas de aproximadamente 250 mbar (25 kPa). A unidade geradora de corrente contínua é a mesma empregada em uma soldagem TIG (gás inerte e eletrodo não-consumível de tungstênio),

com capacidade de fornecer até 350 A. A fusão iniciava-se com a geração do arco voltaico após um curto-circuito entre os eletrodos. A corrente do arco era elevada de aproximadamente 60 A para mais de 200 A. Os detalhes da câmara de fusão podem ser observados na figura 3.1, enquanto a figura 3.2 apresenta uma foto do forno destacando em primeiro plano a válvula de comunicação câmara de fusão/bomba de vácuo, o manômetro e vacuômetro.

Ao longo do trabalho foram preparadas cerca de uma centena de amostras com peso variando entre 10 e 45 gramas. As primeiras ligas produzidas serviram para a avaliação do processo de fusão quanto à eficiência da homogeneização e da limpeza da atmosfera interna do forno. Observou-se que uma menor quantidade de material resultou em melhor homogeneização da liga, pois a região coberta pelo arco voltaico, que representa a região efetivamente fundida, correspondia a uma maior fração da amostra. No tipo de equipamento utilizado, a elevada taxa de extração de calor proporcionada pelo cadinho refrigerado, limita a região líquida da amostra a um pequeno volume ao redor do feixe. Com esta avaliação foi possível concluir que massas maiores necessitavam de um tempo maior de fusão.

Antes da acomodação dos materiais no interior do cadinho, este era limpo com acetona. A disposição dos três constituintes da liga no cadinho era feita de forma que o alumínio, que apresenta menor ponto de fusão (660 °C) e ponto de ebulição (2.057 °C) próximo ao ponto de fusão do nióbio (2.477 °C), permanecesse sob os outros dois. Desta forma, admite-se que o alumínio seja o último material a fundir e que a energia necessária para isto não provenha diretamente do arco, e sim, da troca de calor, por condução, entre ele e os dois metais já fundidos acima dele, o que tornaria desprezível a perda deste material por evaporação.

A limpeza da atmosfera interna da câmara de fusão era efetuada pela bomba de vácuo que diminuía a pressão interna a aproximadamente 250 mbar (~25 kPa). Em seguida, a válvula entre a bomba e a câmara era fechada para que argônio (grau 5.0, White Martins) fosse admitido. A admissão de argônio era interrompida quando a pressão interna atingia 1.000 mbar (100 kPa). A repetição deste procedimento por três vezes garantia que, por ocasião da fusão, a atmosfera no interior do forno fosse inerte.

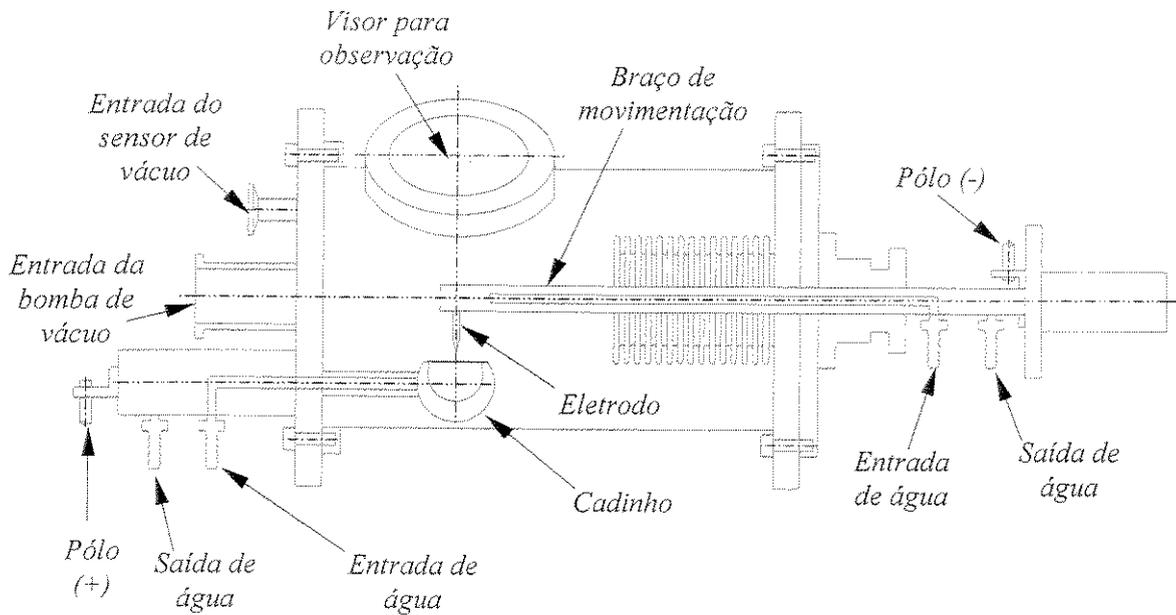


Figura 3.1 – Desenho esquemático da câmara de fusão do forno a arco

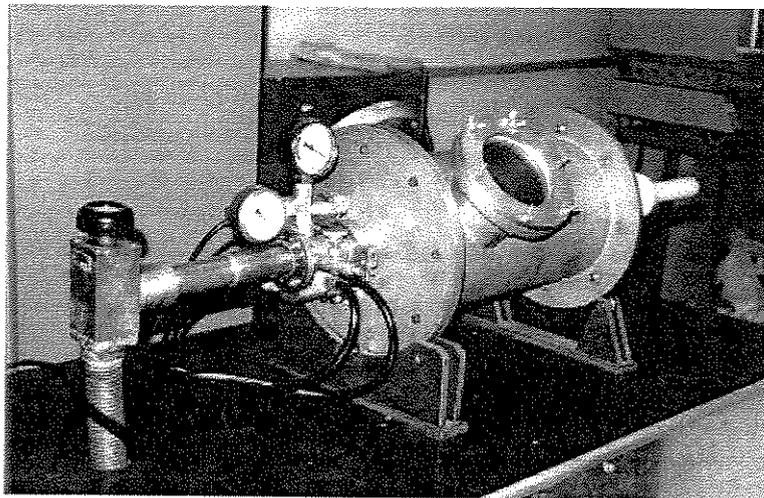


Figura 3.2 – Foto do forno a arco utilizado

O calor gerado pelo arco voltaico é diretamente proporcional à corrente elétrica atuante. No equipamento empregado, a corrente de 150 A já era suficiente para fundir amostras pequenas (10-15 g) das ligas Ti-Al-Nb estudadas, enquanto amostras maiores exigiam correntes maiores. A refrigeração à água no interior do cadinho de cobre permite que este material não contamine a amostra. Entretanto, esta refrigeração impede a fusão da porção de material presente junto à interface amostra/cadinho. Assim, para garantir uma melhor homogeneização, o material líquido

era movimentado por toda a extensão do cadinho inclinando-se o mesmo, movimento permitido pelo fato de a câmara de fusão estar apoiada sobre rolamentos.

Ao término desta primeira fusão, a fonte de corrente contínua era desligada, promovendo a solidificação da liga. Aguardava-se alguns instantes pelo resfriamento do lingote, virava-se o mesmo com a parte inferior para cima e repetia-se o procedimento de fusão (refusão). Desta forma, cada amostra era fundida por 5 vezes. A figura 3.3 apresenta uma comparação do tamanho dos um lingotes de 15 e 45 g, após a fusão no forno a arco.



Figura 3.3 – Lingotes de 15 g (abaixo) e 45 g (acima) obtidos no forno a arco

Observou-se que a variação (perda) de massa durante a fusão dos materiais não ultrapassou 5% em nenhum dos casos, ficando em torno de 2%, em média. Para tanto, a massa das amostras era conferida em uma balança semi-analítica antes e depois da fusão.

Como inicialmente as amostras fundidas tinham de 15 a 20 gramas, o tamanho reduzido destas amostras, tornava bastante complicada a tarefa de usinar um corpo de prova de tração, após a laminação a quente. Além disso, o tamanho final deste corpo de prova de tração não permitia a fixação do menor extensômetro disponível no laboratório, o que certamente induziria a erros na determinação de algumas propriedades mecânicas durante o ensaio de tração.

Para contornar este problema, resolveu-se por aumentar a massa das amostras para cerca de 40 a 45 gramas, limite suportado pelo cadinho. Apesar disto, ainda foi possível movimentar a amostra fundida ao longo do cadinho, promovendo a homogeneização necessária do material.

3.1.2 Forno de feixe de elétrons

Antes da decisão de aumentar a massa das amostras e resolver o problema da usinagem de corpos de prova para os ensaios de tração e fadiga, foi feita uma tentativa da utilização de um forno de feixe de elétrons.

Nesse teste, verificou-se a possibilidade de fundir a liga Ti-6Al-7Nb em um cadinho côncavo de cobre refrigerado a água. No entanto, a fusão deste material neste equipamento não poderia ser realizada com a colocação dos três elementos separados no interior do cadinho, como vinha sendo feito no forno a arco, pois a alta energia liberada pelo feixe de elétrons certamente vaporizaria o alumínio.

Assim, tentando contornar este problema, foi feito o cálculo do material necessário para fundir uma amostra de aproximadamente 400 gramas (tabela 3.1) no forno de feixe de elétrons e, a partir deste material, foram fundidos nove lingotes no forno a arco voltaico, que posteriormente foram refundidos por feixe de elétrons. Com o alumínio contido nestes lingotes ("liga-mãe"), esperava-se uma baixa perda de material por evaporação.

Tabela 3.1 – Dados da composição da amostra preparada para a fusão por feixe de elétrons

Elemento	Massa (g)	% em massa
Al	23,230	6,00
Nb	27,102	7,00
Ti	336,840	87,00
Total	387,172	100

Os lingotes foram posicionados sobre o cadinho refrigerado e, com o auxílio de bombas de vácuo mecânicas e difusoras, a pressão foi reduzida a $6,0 \times 10^{-3}$ Pa ($4,5 \times 10^{-5}$ Torr) no interior da

câmara de fusão. O equipamento utilizado (ELTESE - Eletrotechnological Special Equipments - Alemanha Oriental), não permite a limpeza da atmosfera interna com argônio.

A potência do feixe de elétrons empregada na primeira fusão variou de 7,2 kW (12 kV e 0,6 A) até 18 kW (18 kV e 1 A), permitindo formar uma amostra na forma de um disco. Após o desligamento do forno, esperou-se pelo resfriamento da amostra e só então o forno foi aberto para que esta fosse virada. Como a superfície da amostra que permanece em contato com o cadinho de cobre refrigerado não chega a fundir completamente, este procedimento visava obter uma melhor homogeneização do material.

O forno foi novamente fechado e evacuado para a realização da segunda fusão. Nesta segunda etapa, a potência do feixe foi aumentada até atingir 24 kW (20 kV e 1,2 A). O tempo decorrido em cada uma das fusões foi de aproximadamente 12 minutos. O tempo para que a pressão (vácuo) de trabalho fosse atingida antes de cada fusão foi de aproximadamente 100 minutos.

Ao final do procedimento de fusão, observou-se uma grande e significativa quantidade de material depositada na parede da câmara de fusão. A perda de massa foi superior a 10% da massa inicial. Tendo em vista que a obtenção de um material com composição dentro da faixa especificada pela norma ASTM-F1295 [1992] demandaria vários ensaios para relacionar a quantidade de material perdida com os parâmetros envolvidos no processo, quais sejam, potência do feixe, tempo de fusão, quantidade de cada material a ser fundida, tipo (formato) do cadinho, etc., optou-se por abandonar esse procedimento.

3.2 Análise metalográfica

Um dos objetivos deste trabalho foi analisar as microestruturas presentes nas ligas Ti-Al-Nb estudadas e avaliar a influência dos tratamentos termomecânicos em sua variação. Assim, amostras em todas as condições obtidas, quais sejam, no estado bruto de fusão (B.F.), forjada a quente, laminada a quente e recozida passaram por uma análise metalográfica.

A maior parte dos procedimentos empregados foi comum a todas as amostras, independente da sua condição (B.F., laminada a quente, etc...) e foram baseados na norma ASTM E3 [1995]. A primeira etapa executada refere-se ao corte da superfície a ser avaliada. Para tanto, foram empregados disco abrasivo em uma cortadora do tipo “*cut-off*”, disco diamantado e disco abrasivo em uma cortadora Isomet da marca Buehler, sendo que este último apresentou os melhores resultados, considerando custos e qualidade da superfície obtida. Com exceção da cortadora “*cut-off*”, que utilizava um fluido refrigerante especial, os demais cortes empregara a água como refrigerante.

Após o corte, as amostras eram embutidas em baquelite, devidamente identificadas, lixadas e polidas. A seqüência de lixas utilizadas foi: grana 100, 220, 320, 400, 600 e 1200. Para evitar a contaminação dos panos de polimento, as amostras eram limpas com um algodão embebido em detergente, enxaguadas e imersas em um béquer com álcool no interior de uma cuba de limpeza por ultra-som.

O polimento das amostras foi efetuado com pastas de diamante de 6 e 1 μm e álcool etílico como refrigerante e, para o acabamento final, pasta de diamante 0,25 μm e álcool etílico ou alumina (0,3 μm) em água destilada e deionizada. Todas as mudanças para um abrasivo mais fino eram precedidas pelo procedimento de limpeza já descrito.

Para a revelação da microestrutura foi empregada uma das seguintes soluções:

- 1) Reagente de Kroll: 85 ml H_2O , 10 ml HF e 5 ml HNO_3 , por 5 a 10 segundos;
- 2) Reagente colorido: 5 g NH_4HF_2 , 100 ml H_2O , por aproximadamente 5 segundos;
- 3) Reagente colorido: 3 g F_2NH_3 , 4 ml HCl, 100 ml H_2O , por 5 a 10 segundos.

3.3 Análise térmica

O procedimento experimental prosseguiu com a realização da análise térmica das ligas em estudo para a determinação das temperaturas de transformação de fases, que representam uma informação importante na escolha das temperaturas dos tratamentos termomecânicos.

O equipamento STA 409C da marca Netzsch empregado nesta etapa permite a realização de análise térmica diferencial (DTA), análise termogravimétrica (TG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). A faixa de temperatura de trabalho do equipamento vai de -100 a 750 °C no forno de baixa temperatura, e 25 a 1.600 °C no de alta temperatura. No caso específico deste trabalho, foram realizadas análises térmicas diferenciais (DTA) em quatro ligas e calorimetria diferencial de varredura (DSC) nas outras três, devido à quebra do suporte do cadinho do primeiro modo de análise.

Após algumas tentativas mal sucedidas, nas quais houve fusão parcial das amostras, oxidação e imprecisão nos termogramas, chegou-se ao procedimento que forneceu resultados mais confiáveis e que foi seguido por toda esta etapa.

As temperaturas α e β -*transus* estão relacionadas a transformações de fase no estado sólido, cujas energias envolvidas são bem menores que em uma transformação envolvendo fases líquida e sólida. Assim, para maximizar a massa da amostra e promover um melhor contato térmico desta com o termopar situado no fundo do cadinho, optou-se por usar as amostras na forma de um cilindro de 5 mm de diâmetro por 10 mm de comprimento, uma vez que o cadinho tinha 6 mm de diâmetro interno e 10 mm de comprimento.

Um problema freqüente nas primeiras análises foi a oxidação da amostra. Verificou-se que, tanto o contato com o material do cadinho (Al_2O_3), quanto o oxigênio residual contido no cilindro de argônio estavam causando esta oxidação. Duas decisões foram tomadas para reduzir este efeito. Na primeira, decidiu-se pela utilização de uma atmosfera estanque de hélio, ao invés de um fluxo contínuo de argônio. O forno era preenchido pelo gás inerte e evacuado por duas vezes. Por último, injetava-se hélio até que a pressão interna do forno se igualasse à ambiente, interrompendo-se, então, o fluxo do gás. Dessa forma, o oxigênio residual contido no cilindro de hélio era consumido no início da análise, ao invés permanecer constante ao longo da análise. Além disso, o hélio apresenta maior condutibilidade térmica que o argônio.

Na segunda medida, para evitar o contato das amostras com a parede do cadinho, estas foram envolvidas em uma fina folha de tântalo de 0,025 mm de espessura. Este procedimento não afetou os resultados obtidos, uma vez que o tântalo não apresenta qualquer transformação

alotrópica, nem qualquer reação com os três elementos da liga, na faixa de temperatura da análise.

O programa térmico escolhido para a obtenção das temperaturas de transformação consistia em dois ciclos de aquecimento e resfriamento com a mesma amostra, com duas taxas de aquecimento e resfriamento diferentes. No primeiro ciclo, a amostra era aquecida da temperatura ambiente até 1300 °C, com uma taxa de 5 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 5 minutos (patamar). Em seguida, a amostra era resfriada com a mesma taxa até 400 °C, permanecendo neste patamar por 5 minutos. O ciclo era repetido com a taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min, e resfriado até que atingisse a temperatura ambiente.

No caso das ligas de titânio estudadas, a temperatura α -*transus* pode ser obtida pela análise do pico registrado na curva de aquecimento do termograma obtido [Rocha Mello, 2000]. No entanto, os picos surgidos durante o aquecimento não apresentaram uma boa definição. Desta forma, os únicos resultados obtidos foram as temperaturas de transformação $\beta/\alpha+\beta$ (β -*transus*) pela análise dos picos presentes nas curvas de resfriamento.

A temperatura de início da transformação é dada pela intersecção entre as tangentes à linha de base e à lateral do pico. O programa computacional de análise dos resultados, que acompanha o equipamento, calcula automaticamente esta temperatura. A temperatura β -*transus* foi definida como sendo a média entre as temperaturas apresentadas pelas curvas no resfriamento com taxa de 5 e 10 °C/min.

3.4 Forjamento isotérmico

Em um primeiro momento, o forjamento isotérmico foi planejado como forma de quebrar a estrutura do estado bruto de fusão. No entanto, as limitações técnicas do equipamento empregado na realização desta tarefa acabaram por restringir o seu uso na avaliação da quebra da microestrutura B.F. das ligas estudadas, uma vez que o tamanho final da amostra forjada não permitia avaliar suas propriedades mecânicas de forma mais apurada.

O objetivo desta etapa foi avaliar a influência da temperatura de trabalho e da composição na forjabilidade a quente das ligas Ti-Al-Nb com composição química próxima da Ti-6Al-7Nb. Dentre os ensaios que podem ser utilizados para avaliar a trabalhabilidade a quente, o ensaio de compressão a quente possibilita controlar com maior precisão o processo de deformação, o estado médio de tensões gerado na amostra durante este ensaio é semelhante ao de muitos processos de forjamento e, além disso, não ocorre estricção, fato inerente ao ensaio de tração. No entanto, o atrito entre o par matriz/amostra presente neste tipo de ensaio restringe a movimentação da superfície da amostra em contato com a matriz, fazendo com que parte das superfícies finais sejam formadas pelo dobramento da amostra sobre a matriz (embarrilamento).

Os ensaios de compressão foram realizados em três diferentes temperaturas para todas as ligas estudadas, com o auxílio de duas bases (matrizes) planas confeccionadas a partir da liga comercial EMVAC Waspalloy que estavam acopladas a uma máquina de ensaios servo-hidráulica MTS, modelo Test Star II, com célula de carga de 2 toneladas ($1,96 \times 10^4$ N) para ensaios a quente. Esta limitação do equipamento exigiu corpos de prova de tamanho reduzido.

Em cada ensaio, uma amostra era posicionada entre as matrizes que se encontravam acopladas aos atuadores hidráulicos da máquina de ensaio. Um forno de resistência para altas temperaturas (fio Kantal), modelo 652.01, com capacidade para atingir 1.000 °C, envolvia a amostra e as matrizes, conforme apresentado na figura 3.4.

Todas as amostras foram usinadas na forma de cilindros com comprimento entre 10 e 12 mm e relação diâmetro/comprimento de aproximadamente 0,67, a partir de lingotes no estado bruto de fusão. As amostras foram aquecidas até a temperatura do ensaio, estabilizadas nesta temperatura por 5 minutos e, em seguida, prensadas com velocidade de deformação de 0,1 mm/s até que apresentassem uma redução aproximada de 70% do comprimento inicial. Após o ensaio, o forno era desligado, aberto e a amostra retirada do seu interior, terminando o resfriamento ao ar.

Os resultados da análise térmica descrita no item 3.3 permitiram escolher as temperaturas de forjamento de cada uma das ligas. A forjabilidade das ligas estudadas foi avaliada em uma temperatura alguns graus centígrados abaixo da temperatura de transformação $\alpha+\beta/\beta$, ainda dentro do campo $\alpha+\beta$, e em outras duas temperaturas: 50 °C acima e abaixo da primeira,

conforme mostrado na figura 3.5. A tabela 3.2 apresenta as temperaturas do forjamento isotérmico.

Após o ensaio, a amostra cilíndrica era reduzida a um disco de alguns milímetros de espessura, no qual realizava-se uma inspeção visual a procura de trincas de borda e outros defeitos superficiais. A avaliação microestrutural destes discos iniciou-se pelo corte transversal, conforme a figura 3.6, seguido do embutimento das duas metades, de forma a permitir a análise de ambas as secções (transversal e longitudinal).

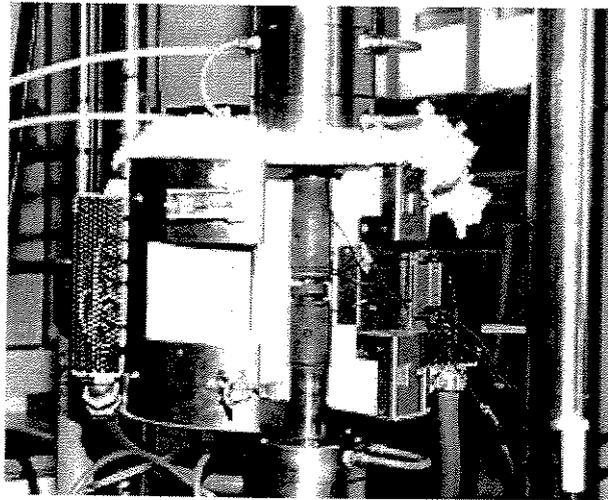


Figura 3.4 – Detalhe do forno utilizado no ensaio de compressão a quente

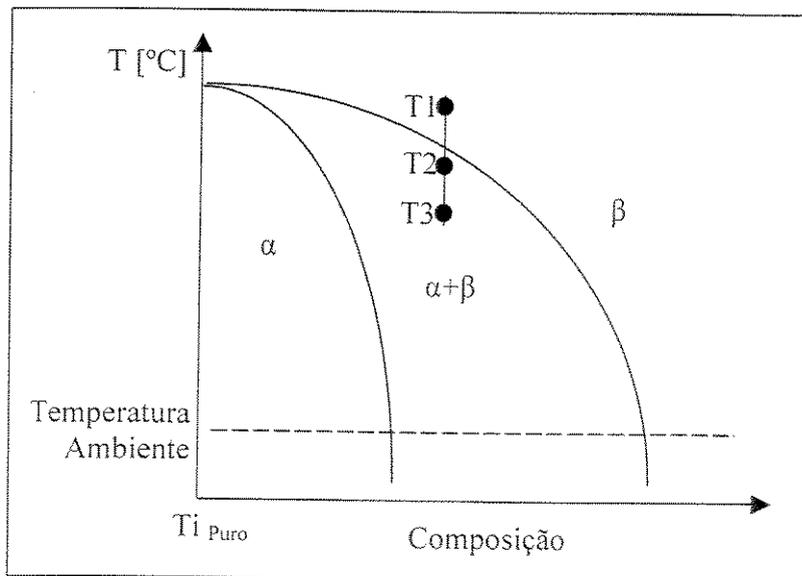


Figura 3.5 – Temperaturas do forjamento isotérmico

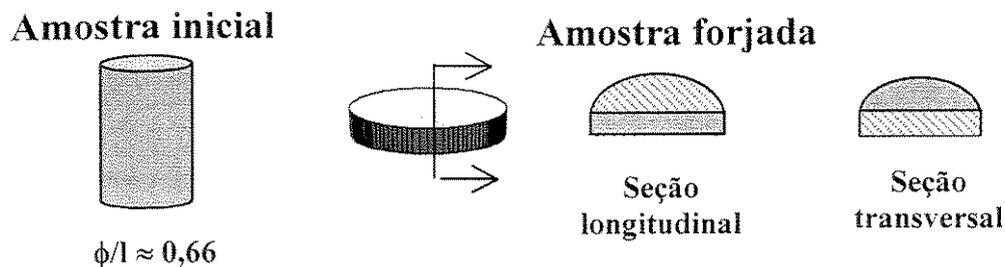


Figura 3.6 – Desenho esquemático das seções analisadas

Um sistema de aquisição de dados computadorizado acoplado à máquina de ensaios permitiu a obtenção dos valores de carga e deslocamento durante o ensaio, possibilitando os cálculos dos valores das tensões de engenharia e tensões reais.

Tabela 3.2 – Temperaturas de forjamento isotérmico das ligas Ti-Al-Nb estudada

Ligas	Temperaturas de forjamento isotérmico (°C)		
	T ₁	T ₂	T ₃
Ti-6Al-3Nb	900	950	1.000
Ti-6Al-5Nb	900	950	1.000
Ti-6Al-7Nb	880	930	980
Ti-6Al-9Nb	900	950	1.000
Ti-6Al-11Nb	830	880	930
Ti-4Al-7Nb	830	880	930
Ti-8Al-7Nb	900	950	1.000

3.5 Laminação a quente e recozimento

Os objetivos da laminação a quente e recozimento efetuados foram modificar a estrutura do estado bruto de fusão, tornando-a refinada e livre de tensões residuais, além de fornecer amostras com tamanho que possibilitassem a usinagem de corpos de prova para os ensaios de tração e de fadiga.

Lingotes de maior tamanho, com peso entre 40 e 45 gramas foram laminados a quente em um laminador de rolos planos, mostrado na figura 3.7. O procedimento de laminação a quente adotado pode ser resumido em um aquecimento até a temperatura de trabalho em um forno

resistivo, seguido pela redução a 30% da espessura inicial em 7 passes e posterior resfriamento ao ar. A temperatura de trabalho para cada liga foi escolhida a partir da temperatura β -transus determinada pela análise térmica descrita no item 3.3.

O tempo de encharque, ou seja, tempo para a estabilização da amostra na temperatura de trabalho, foi de 20 minutos. Além disso, no intervalo entre dois passes consecutivos, a amostra era reconduzida ao forno por aproximadamente 5 minutos. Ao final do processo, obteve-se uma tira laminada com aproximadamente 4 mm de espessura, 25 mm de largura e 120 mm de comprimento.

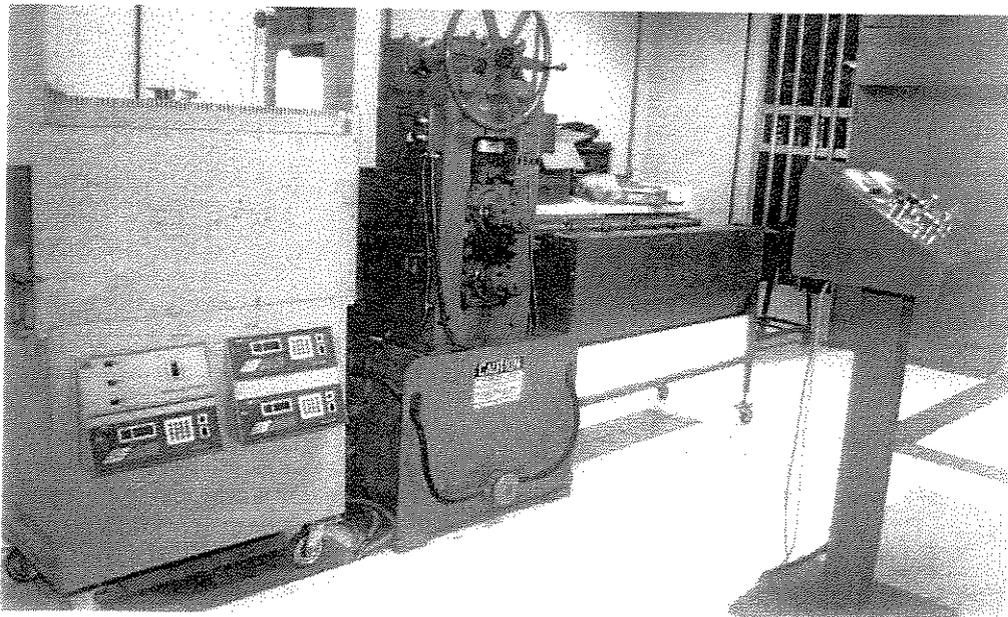


Figura 3.7 – Fotografia do laminador de rolos planos empregado neste trabalho

Com o objetivo de aliviar as tensões internas decorrentes da laminação, as amostras foram recozidas em um forno resistivo, da marca EDG, em uma temperatura escolhida a partir da temperatura de recozimento da liga Ti-6Al-7Nb comercial (IMI Titanium limited) empregada como referência em algumas análises. As amostras foram recozidas por 1 hora e resfriadas ao ar. A tabela 3.3 apresenta a temperatura de laminação a quente e a de recozimento de cada uma das ligas estudadas.

A tabela 3.4 apresenta a espessura aproximada do lingote após cada um dos passes

efetuados. Com o objetivo de corrigir o empenamento de alguns lingotes, o último passe era repetido com o lingote passando alinhado paralelamente com o eixo dos rolos laminadores.

Durante a laminação dos corpos de prova para o ensaio de fadiga, foi realizada uma tentativa de coletar os dados referentes à carga atuante nos rolos laminadores. No entanto, os resultados obtidos com esse procedimento não foram satisfatórios, uma vez que a escolha de parâmetros inadequados fez com que o sistema não conseguisse registrar os valores referentes a uma das três ligas laminadas a quente (Ti-6Al-11Nb) e apresentou problemas para as outras duas ligas (Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-3Nb). A taxa de aquisição de dados (pontos/tempo) utilizada foi muito baixa quando comparada com tempo de duração da passagem dos lingotes pelos rolos laminadores. Isto resultou na aquisição de apenas um ponto durante o processo de deformação de cada amostra e, em alguns casos, nenhum ponto foi registrado, o que inviabilizou a comparação dos resultados.

Tabela 3.3 – Temperaturas de laminação a quente e recozimento

Liga	Laminação (°C)	Recozimento (°C)
Ti-6Al-3Nb	950	720
Ti-6Al-5Nb	950	720
Ti-6Al-7Nb	930	700
Ti-6Al-9Nb	930	700
Ti-6Al-11Nb	880	650
Ti-4Al-7Nb	880	650
Ti-8Al-7Nb	950	720

3.6 Análise de elementos intersticiais

A presença de elementos intersticiais nas ligas de titânio pode modificar suas propriedades mecânicas de forma significativa. Dentre os elementos intersticiais mais importantes presentes em uma liga de titânio encontram-se: o hidrogênio, o oxigênio, o nitrogênio e o carbono.

Todas as ligas estudadas foram avaliadas quanto à presença destes elementos na sua condição final, ou seja, laminada a quente e recozida. Além disso, a liga Ti-6Al-7Nb no estado

bruto de fusão também foi analisada para conhecer os teores de intersticiais após a fusão e permitir avaliar quantitativamente a influência dos tratamentos termomecânicos na incorporação desses elementos.

A análise do teor de elementos intersticiais foi realizada no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da Universidade Federal de São Carlos, que recebeu as amostras cortadas e limpas. A determinação do teor de carbono (e enxofre) foi realizada pela técnica da combustão direta e análise da absorção de radiação infravermelha, em equipamento da LECO Corporation, modelo CS-444. Embora a norma ASTM-F1295 [1992] não especifique limites para o teor de enxofre, o equipamento empregado determina simultaneamente os teores destes dois elementos.

Tabela 3.4 – Reduções realizadas em cada passe

Passes	Espessura (mm)
1	→ 12
2	10
3	8
4	6,5
5	5,5
6	4,5
7	4

Os elementos O, N também foram detectados por absorção de radiação infravermelha, em equipamento da LECO Corporation, modelo TC-436 DR. O elemento H foi detectado por condutividade térmica em equipamento da LECO Corporation, modelo RH-402.

As amostras foram cortadas em uma cortadora ISOMET de alta velocidade e refrigeradas com água. Para cada uma das três análises efetuadas (O e N, C e S, e H) foram preparadas uma amostra e duas réplicas de cada uma das ligas, totalizando 9 amostras por liga. As amostras foram reduzidas ao tamanho adequado para a análise, entre 0,5 e 1 g, com o auxílio de uma lixa d'água grana 100.

3.7 Análise da presença ou formação de compostos intermetálicos

O conhecimento que se tem a respeito das estruturas cristalinas deve-se principalmente às técnicas de difração de raios x. Nesse método de análise, ondas eletromagnéticas de alta frequência são utilizadas para obter-se 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 torna-se possível determinar espaçamentos interplanares e raios atômicos em metais com precisão.

Na técnica de difração de raios x, o feixe incidente de raios x encontra o material cristalino e é difratado pelos planos atômicos desse material. 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, a condição para que ocorra uma interferência construtiva, isto é, produção de pico de difração devido à radiação é:

$$n\lambda = 2d \text{ sen}\theta \quad (\text{Lei de Bragg}) \quad (3.1)$$

na qual, n é a ordem de difração. Como na maioria dos casos a difração é de primeira ordem, o valor de n é igual a 1 [Van Vlack, 1984].

A presença de compostos intermetálicos foi verificada com o auxílio desta técnica de difração de raios x. De acordo com o diagrama ternário de fases dos elementos Ti-Al-Nb, tais compostos não deveriam ser formados nas composições das ligas estudadas. No entanto, a solidificação da liga no forno a arco e os tratamentos termomecânicos ocorrem fora das condições de equilíbrio termodinâmico, podendo dar origem a estes compostos em uma forma metaestável.

Dois difratômetros diferentes foram empregados nos ensaios das amostras na condição bruta de fusão. As ligas Ti-6Al-3Nb, Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-11Nb foram analisadas em um difratômetro da marca Phillips tipo PW1710 BASED, com uma tensão de 45 kV e corrente de 30 mA em todos os ensaios. Os parâmetros mantidos constantes nas análises nos dois equipamentos

foram o comprimento de onda da radiação da fonte de cobre ($\lambda=1,54060 \text{ \AA}$) e o intervalo angular da varredura ($10^\circ < 2\theta < 90^\circ$). As demais ligas foram analisadas em um difratômetro Rigaku Geigerflex, com uma tensão de 30 kV e corrente de 15 mA em todos os ensaios. As diferenças na apresentação dos resultados devem-se às diferentes formas de saída dos resultados apresentados pelos equipamentos utilizados (papel e mídia eletrônica). Como referência, foram utilizados os bancos de dados JCPDS ICDD – 1994 (Joint Committee for Powder Diffraction Standards, International Centre for Diffraction Data) e Philips Electronics Instruments, Inc – 1987.

Sabendo-se que os tratamentos termomecânicos efetuados nas ligas poderiam incorrer na formação de compostos intermetálicos, a difratometria por raios x foi novamente efetuada em todas as ligas após a laminação a quente e recozimento. Estes ensaios foram realizados no Instituto de Física da Unicamp.

Em todos os ensaios de difração de raios x realizados, as amostras estavam no estado sólido e foram cortadas com o auxílio da cortadora Isomet com refrigeração por água, a partir de um lingote. Com exceção do ataque químico, as superfícies foram preparadas da mesma forma que aquelas observadas na análise metalográfica, descritas no item 3.2.

Sabe-se que melhores resultados são alcançados na análise de amostras na forma de pó, pois assim, a superfície analisada apresenta uma maior diversidade de orientações cristalinas, o que certamente aumenta o número de planos difratados. A impossibilidade de transformar as amostras das ligas de titânio sólidas em pó, fez com que muitos planos não sofressem difração, dificultando a interpretação dos resultados.

Em algumas análises efetuadas em amostras no estado bruto de fusão, com o difratômetro Rigaku, a varredura indicou a ocorrência de picos com sinais muito fortes, o que dificultava a identificação de outros picos presentes, porém, com sinais mais fracos. As amostras das ligas Ti-6Al-5Nb e Ti-6Al-9Nb apresentaram este problema, que foi contornado adotando-se o procedimento de identificar os picos de sinais fortes empregando 5 ou 10 kcps (10^3 contagens por segundo) como fundo de escala, e, após esta identificação, iniciar a varredura entre $20^\circ < 2\theta < 90$ tendo como fundo de escala 1 ou 2 kcps, sendo que quando o goniômetro atingia a região do pico

de alta intensidade já identificado, o detector era desligado. Com este procedimento, a sensibilidade do equipamento na detecção de picos de sinais fracos foi incrementada.

3.8 Determinação da porcentagem relativa de fases

Em uma liga metálica, a determinação da porcentagem relativa das fases presentes pode ser realizada pela análise quantitativa de um difratograma. No caso específico das ligas estudadas, os resultados obtidos com a difração de raios-x tornaram impraticável essa quantificação, uma vez que muitos picos relativos à fase β ficaram mascarados pelos da fase α , ou simplesmente não apareceram. Para contornar este problema e realizar esta quantificação, a solução encontrada foi analisar as microestruturas com o auxílio de um programa de computador (*software*).

Desta forma, esta etapa consistiu de duas partes. Em uma primeira parte, houve a preparação das superfícies das amostras e a obtenção das imagens microestruturais no microscópio eletrônico de varredura (MEV). Na segunda, foi realizada a determinação da porcentagem relativa entre as fases presentes com o auxílio de um programa de computador para análise de imagens.

3.8.1 Obtenção das imagens

A aquisição de imagens por meio da microscopia óptica requer o ataque químico da superfície das amostras para a revelação da sua microestrutura. No entanto, a solução de ataque pode influir no resultado final da análise proposta, uma vez que uma das fases é atacada preferencialmente. Assim, para não incorrer neste erro, optou-se pela obtenção das imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando-se o detector de elétrons retroespalhados.

O emprego deste tipo de detector permite a observação da superfície polida e sem o ataque químico, pois o contraste entre as fases é obtido pela diferença entre as médias dos pesos atômicos dos elementos presentes e abrange um volume próximo à superfície.

A obtenção das imagens foi efetuada em um equipamento Jeol, modelo JSM-5900 LV, de baixa resolução e baixo vácuo do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Este

equipamento permitiu a aquisição digital das imagens diretamente em discos de armazenamento de dados para posterior análise. Essas imagens foram obtidas no modo composição (*Compo*) e com a melhor resolução possível (1.280 x 960 *pixels*).

As sete ligas, na condição laminada e recozida, foram analisadas em sua secção transversal e, para efeito de comparação, uma das ligas (Ti-4Al-7Nb) também teve a sua secção longitudinal analisada, totalizando oito amostras (superfícies) diferentes. A preparação das superfícies das amostras foi idêntica à descrita no item 3.2, exceto pela ausência do ataque químico.

A norma ASTM E-1245 [1995], que descreve uma metodologia para a determinação quantitativa de inclusões ou de segunda fase em metais por análise automática de imagens, foi empregada na determinação da porcentagem relativa da fase β das amostras estudadas. Além desta, a norma ASTM E-1382 [1991], que descreve uma metodologia para a determinação do tamanho de grão médio usando a análise de imagem automática ou semi-automática, também apresenta considerações importantes relativas a este trabalho.

Para minimizar os erros experimentais, foram obtidas 50 imagens de cada uma das amostras, tomando-se o cuidado para que não houvesse regiões coincidentes. A ampliação variou de 900 a 3000 vezes de uma amostra para outra, mas foi mantida constante em uma mesma amostra. A tensão de aceleração empregada, 20 kV, foi mantida em todas as observações. A tabela 3.5 apresenta os parâmetros empregados em cada uma das observações.

As normas da ASTM seguidas indicavam que os níveis de brilho e contraste das imagens adquiridas deveriam permanecer constantes. No entanto, as interrupções no fornecimento de energia, problemas no equipamento (queima do filamento) e a saturação (escurecimento) da região atingida pelo feixe de elétrons, fizeram com que esta condição não fosse plenamente atendida.

3.8.2 Análise das imagens

As imagens foram analisadas em um microcomputador com o auxílio do programa de análise de imagens Scion Image Beta 3b. Este programa permite a identificação das duas fases α

e β pela definição do limiar do grau de cinza (*thresholding*) de uma delas. Após esta identificação, uma ferramenta do programa realiza a contagem do número de pontos da figura (*pixels*) relativos a esta fase e, sabendo-se o número total de pontos da figura, a porcentagem relativa de cada fase pode ser calculada.

Tabela 3.5 – Parâmetros utilizados nas análises por MEV

Liga	Distância de trabalho (WD)	Diâmetro do feixe (<i>spot size</i>)	Ampliação
Ti-6Al-3Nb	15	61	900
Ti-6Al-5Nb	15	55	2.000
Ti-6Al-7Nb	15	71	1.600
Ti-6Al-9Nb	14	45	2.500
Ti-6Al-11Nb	13	53	2.500
Ti-4Al-7Nb	15	49	3.000
Ti-4Al-7Nb Long.	15	57	3.000
Ti-8Al-7Nb	14	49	2.000

3.9 Determinação das propriedades mecânicas básicas

Os ensaios de tração e de microdureza Vickers serviram para caracterizar as ligas estudadas quanto às propriedades mecânicas básicas. Foram determinados os limites de resistência à tração e de escoamento, o módulo de elasticidade, parâmetros indicadores da ductilidade do material, como o alongamento e a redução de área, além da microdureza.

3.9.1 Ensaio de tração

O ensaio de tração foi realizado em um equipamento do tipo MTS, modelo 810, em temperatura ambiente e com uma taxa de deformação constante de 0,02 mm/s, empregando-se corpos de prova na forma de chapa (perfil retangular) e segundo a norma ASTM E8M [1997]. As dimensões dos corpos de prova (cdp) utilizados são apresentadas na figura 3.8. O comprimento total (L), comprimento do ombro (B) e a espessura do cdp dependeram das dimensões obtidas no

lingote após a laminação a quente. A espessura (t) do corpo de prova foi determinada pela espessura final da amostra após a laminação a quente, ficando entre 4 e 4,5 mm.

Para este ensaio, foram usinados três corpos de prova de cada uma das ligas, a partir da amostra em chapa obtida após a laminação a quente e recozimento. Um extensômetro de comprimento inicial (L_0) igual a 10 mm foi utilizado e mantido junto à amostra até que o limite de escoamento fosse atingido, quando então era removido. Os valores de carga e deslocamento foram registrados em um computador acoplado ao sistema.

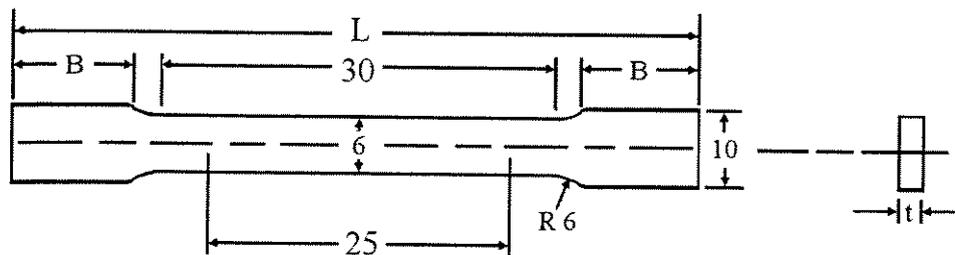


Figura 3.8 – Detalhes do corpo de prova de tração empregado

3.9.2 Ensaio de dureza e microdureza Vickers

Com respeito ao ensaio de dureza Vickers, foram analisadas amostras de todas as ligas, nas condições como fundida e laminada e recozida, além da amostra da liga Ti-6Al-7Nb comercial (laminada e recozida) adotada como referência. O ensaio de dureza Vickers emprega um penetrador de diamante na forma de uma pirâmide de base quadrada e um ângulo de 136° entre as faces opostas, sendo a carga adotada de 196 N. Em cada amostra foram feitas seis impressões, nas quais eram medidas as diagonais do losango impresso na superfície. A equação 3.2 foi empregada na determinação da dureza Vickers do material.

$$HV = \frac{P \cdot 1,854}{D^2} \quad (3.2)$$

na qual, P é a carga aplicada (kgf) e D a média das diagonais da impressão provocada pelo penetrador.

As amostras processadas no forjamento isotérmico e as amostras B.F. foram ensaiadas quanto à microdureza Vickers. Além da menor carga empregada no ensaio, 100 gf (0,98 N), o equipamento empregado, microdurômetro Buehler, calcula automaticamente a média das diagonais apresentando o valor da microdureza obtida.

3.10 Avaliação do comportamento em fadiga

A avaliação da resistência à fadiga foi realizada de forma comparativa entre três ligas: Ti-6Al-3Nb, Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-11Nb. Estas três ligas foram analisadas em um ensaio de fadiga em tração controlada pela carga, sendo que a razão entre as cargas mínima e máxima (R) foi igual a 0,1. Dois níveis diferentes de tensão máxima foram empregados, sendo um deles igual ao limite de escoamento (σ_e) e o segundo 85% deste valor.

O ensaio foi conduzido em uma máquina servo-hidráulica da marca MTS, modelo 810, em um meio não agressivo (ambiente) e com frequência de 10 Hertz. Os corpos de prova eram ensaiados até a ruptura.

Os corpos de prova empregados tinham perfil retangular e foram usinados e retificados, a partir de lingotes na condição laminada e recozida. As dimensões finais foram obtidas após o lixamento e polimento. As dimensões nominais são apresentadas na figura 3.9. A figura 3.10 apresenta uma fotografia de um corpo de prova polido empregado no ensaio.

De acordo com a norma ASTM E466 [1996], os corpos de prova devem ser polidos de forma a garantir a ausência de riscos e defeitos superficiais que possam atuar como locais preferenciais para o início da trinca de fadiga. Este cuidado é essencial para o sucesso do ensaio de fadiga em alto ciclo, uma vez que cerca de 80% do tempo do ensaio refere-se à nucleação da trinca.

Foram preparados 10 corpos de prova de cada uma das três ligas analisadas. O perfil retangular do corpo de prova gerou uma grande dificuldade na etapa de lixamento e polimento. A usinagem dos cdp também foi difícil pela dureza elevada do material, que ocasiona um desgaste

elevado da ferramenta de corte, e o fato do titânio não ser magnético, o que dificulta a sua fixação na mesa para o fresamento e/ou retífica.

A aquisição de dados de carga e deslocamento foi efetuada pelo computador acoplado ao equipamento na taxa de 1 ponto a cada 100 ciclos. Esta frequência permite acompanhar a evolução da deformação do corpo de prova com o decorrer do ensaio. Imediatamente após a ruptura do cdp, a superfície de fratura foi coberta com uma camada de esmalte para protegê-la da oxidação e permitir uma futura análise.

A análise da superfície de fratura foi efetuada em um microscópio eletrônico de varredura, empregando o detector de elétrons secundários. A preservação desta superfície foi feita pela aplicação de uma camada de esmalte, removido com acetona antes da observação no MEV.

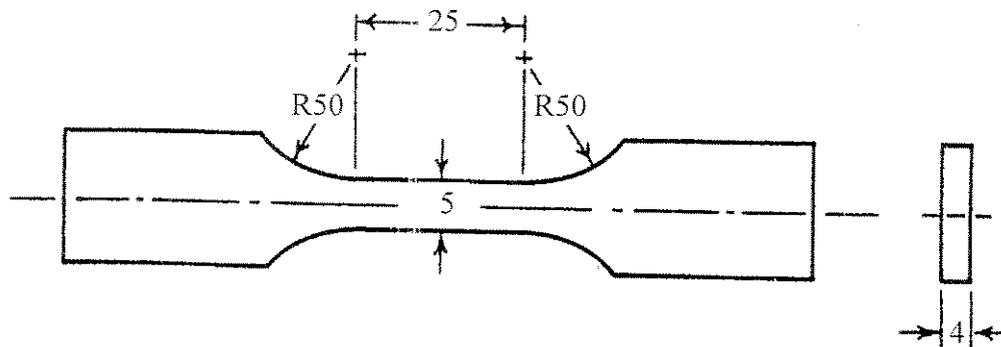


Figura 3.9 – Dimensões nominais do cdp empregado no ensaio de fadiga

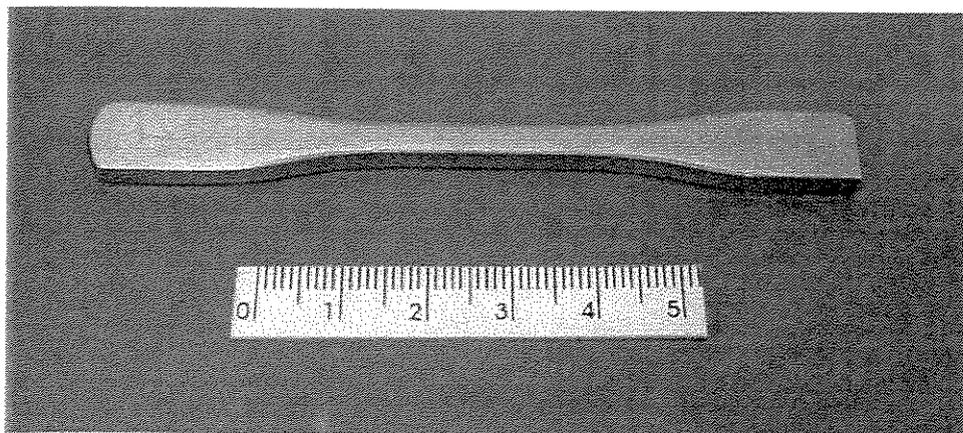


Figura 3.10 – Corpo de prova de fadiga

Capítulo 4

Resultados e discussão

Neste capítulo serão mostrados e discutidos os resultados experimentais referentes à obtenção em forno a arco das ligas estudadas, e quanto à caracterização das mesmas pelos ensaios realizados.

4.1 Obtenção das ligas

Para a realização de toda a parte de caracterização das ligas Ti-Al-Nb proposta, foi preciso escolher um modo de obtê-las com boa homogeneidade química e microestrutural, livre de oxidação e que permitisse modificar procedimentos para corrigir eventuais problemas ocorridos. A fusão em forno a arco voltaico com eletrodo de tungstênio não consumível e atmosfera inerte de argônio permitiu alcançar estes objetivos.

O procedimento de fusão em atmosfera inerte de argônio adotado, refundia cada uma das amostras por 4 vezes, após a fusão inicial, possibilitando a obtenção das ligas a partir de seus elementos constituintes de grau de pureza comercial, com boa homogeneização do material e sem a presença aparente de óxidos, fatos confirmados posteriormente pelas análises metalográfica e de fluorescência de raios x.

O posicionamento do lingote com a superfície inferior para cima antes de cada refusão permitiu iniciá-la pela parte do material que não havia fundido na etapa anterior por estar em

contato com o cadinho. Outro fator que colaborou para a obtenção da homogeneidade da composição da liga foi a maneira com que cada um dos elementos foi posicionado no interior do cadinho, pois a incidência do arco voltaico diretamente sobre o alumínio, cujo ponto de evaporação é próximo ao de fusão do nióbio, modificaria a composição almejada.

O nióbio, por ter o maior ponto de fusão dentre os três elementos da liga, era o último a fundir completamente. Pedacos não fundidos deste material podiam ser observados no interior dos lingotes durante a segunda fusão das amostras. O movimento de inclinação do cadinho, permitido pela rotação da câmara cilíndrica do forno sobre o seu eixo, possibilitou localizar estes pedacos, ainda não misturados à liga, e posicionar o arco elétrico sobre os mesmos para que fossem completamente fundidos.

A possibilidade de inclinação do cadinho permitiu a movimentação do material fundido no seu interior, de um lado ao outro, melhorando a homogeneização da amostra. No entanto, as limitações impostas pelo tamanho do cadinho dificultaram esta movimentação na fusão das amostras de maior volume.

Inicialmente, foram obtidas algumas amostras de 10 gramas a 15 gramas, empregadas nas análises térmicas das ligas. O aumento da massa dos lingotes tornou-se essencial para dar continuidade aos experimentos e amostras de até 45 gramas foram obtidas com a utilização do mesmo cadinho.

O aumento de tamanho da amostra implicou também em um maior tempo de fusão, levando ao maior aquecimento da câmara de aço inoxidável do forno e da fiação elétrica, ao aumento da pressão interna do forno e ao aumento do tempo de espera entre duas fusões consecutivas, necessário para o resfriamento do equipamento e da amostra .

As amostras submetidas à laminação a quente sofreram uma sexta fusão, pois as irregularidades superficiais da face em contato com o cadinho e decorrentes da movimentação da amostra fundida (figura 4.1) serviam como pontos preferenciais para o surgimento de trincas de borda durante este processo. Assim, esta última fusão tinha apenas o objetivo de eliminar estas irregularidades, deixando lisas ambas as superfícies, conforme mostrado na figura 3.3.



Figura 4.1 – Fotografia das irregularidades presentes na parte inferior da amostra fundida

4.2 Análise térmica

O equipamento empregado na análise térmica permitiu a determinação das temperaturas de transformação de fases, empregando a análise térmica diferencial (DTA) ou a calorimetria diferencial de varredura (DSC), que serviu como informação básica para a realização dos trabalhos mecânicos a quente e para os tratamentos térmicos.

Na análise térmica diferencial, a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é registrada em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a um mesmo programa controlado de aquecimento ou resfriamento. Por outro lado, na calorimetria diferencial de varredura é registrada a energia necessária para estabilizar em zero, a diferença de temperatura entre a substância e um material de referência, sujeitos a uma mesma taxa controlada de variação de temperatura. Esses registros são feitos em função do tempo, ou da temperatura [Mackenzie,1970].

Em um termograma, a ocorrência de um pico indica a ocorrência de mudanças físicas ou de reações químicas. Picos com concavidade voltada para cima, indicam mudanças endotérmicas. Entre as mudanças físicas e reações químicas deste tipo estão: a fusão, a vaporização, a sublimação, a absorção, desidratação, redução em atmosfera inerte e decomposição. Mudanças

físicas como a adsorção e cristalização são exotérmicas, assim como as reações de oxidação e polimerização, apresentando concavidade voltada para baixo.

Uma importante aplicação da análise térmica diferencial diz respeito à geração de diagramas de fase e o estudo de transformações de fase [Skoog *et al.*, 1992]. Uma curva de DTA revela rapidamente a faixa de estabilidade de qualquer material, ou a temperatura na qual um material deve ser aquecido para que ocorra uma mudança específica. Todavia, a ausência de estímulos externos (vibrações) pode incorrer em um superesfriamento ou superaquecimento de alguns tipos de transformações, podendo ocasionar diferenças de até 200 °C entre a temperatura real de transformação e a observada no termograma. Fatores intrínsecos à análise térmica como a presença de impurezas na amostra e a taxa de resfriamento podem alterar os resultados [Ewing, 1972].

As taxas de aquecimento podem variar de 0,1 °C/min a 200 °C/min. Taxas de aquecimento mais baixas proporcionam menores desvios da linha de base, condições mais próximas do equilíbrio termodinâmico, picos mais largos e menos pronunciados em curvas da diferença de temperatura (ΔT) *versus* tempo, ou picos agudos e pequenos em curvas ΔT *versus* T, além de apresentarem maior duração do ensaio. Em geral, as taxas utilizadas situam-se na faixa de 8 a 12 °C/min, uma vez que o tamanho dos picos aparecem de forma satisfatória, não ocorrendo excessiva sobreposição de picos vizinhos e nem prolongando muito o ensaio [Willard, 1972].

A proteção das amostras por uma folha fina de tântalo e o emprego da atmosfera de hélio na forma estanque, evitou a oxidação das amostras melhorando assim a qualidade dos resultados. Procedimento semelhante foi empregado no estudo do sistema ternário Ti-Al-Nb efetuado por Kaltenbach *et al.* [1984], no qual foi empregado folha de Nb para proteger as amostras.

A utilização de amostras cilíndricas, ao invés de pedaços irregulares, foi fundamental para melhorar a qualidade dos resultados, pois garantiu um melhor contato térmico entre esta e o termopar do cadinho. A energia liberada ou absorvida nas transformações de fase no estado sólido são bem menores que em uma transformação envolvendo líquido e sólido e por isso, mais difíceis de serem detectadas. O aquecimento e a dilatação térmica das amostras irregulares

também podem influir nos resultados ao provocar uma acomodação destas no interior do cadinho, alterando a eficiência do contato térmico.

Em trabalho anterior, onde foram efetuadas análises térmicas em algumas ligas do sistema Ti-Nb e Ti-Al, Rocha Mello [2000] obteve a temperatura de transformação $\alpha/\alpha+\beta$ da curva obtida no aquecimento, enquanto a temperatura β -*transus* foi obtida da curva de resfriamento do material. No entanto, as curvas de aquecimento obtidas nos ensaios do presente trabalho apresentaram picos com pouca definição, não permitindo a determinação da temperatura α -*transus*, conforme pode ser observado nas figuras 4.2.a e 4.2.b, que apresentam as referidas curvas das ligas Ti-4Al-7Nb e Ti-8Al-7Nb, respectivamente.

Assim, a análise térmica realizada permitiu conhecer apenas a temperatura β -*transus* das ligas estudadas, a partir da média das temperaturas obtidas nas curvas de resfriamento efetuadas com taxas de 5 e 10 °C/min. Tais curvas podem ser observadas nas figuras 4.3 a 4.5. A tabela 4.1 relaciona a temperatura de transformação $\alpha+\beta/\beta$ determinada pela análise de cada uma das ligas, bem como as respectivas temperaturas de trabalho a quente escolhida.

Na figura 4.6.a percebe-se a tendência de decréscimo da temperatura β -*transus* com o aumento do teor de nióbio. Esta tendência deve-se ao fato do nióbio ser um estabilizador da fase β nas ligas de titânio, tendendo a diminuir esta temperatura de transformação. Conforme já mencionado, a composição química da liga tem uma grande influência na temperatura de transformação $\alpha+\beta/\beta$. Assim, uma vez que o limite na composição de nióbio em uma liga como a Ti-6Al-5Nb pode variar de 4,5 a 5,5%, fica difícil determinar com exatidão esta temperatura de transformação $\alpha+\beta/\beta$. Esta pode ser a explicação para a oscilação da temperatura β -*transus* apresentada nesta figura.

Por outro lado, a parte (b) da figura 4.6 apresenta o efeito do aumento do teor do elemento α -estabilizador na temperatura de transformação $\alpha+\beta/\beta$. Observa-se uma tendência de elevação desta temperatura com o aumento do teor de alumínio, o que mostra coerência com os resultados compilados por Murray [1987].

O objetivo deste trabalho não foi construir parte do diagrama de fases do sistema Ti-Al-Nb, e sim ter noção da temperatura de transformação β -*transus* para orientar a escolha da temperatura dos trabalhos mecânicos a quente e dos tratamentos térmicos. Dessa forma, os resultados obtidos atingiram o objetivo estabelecido.

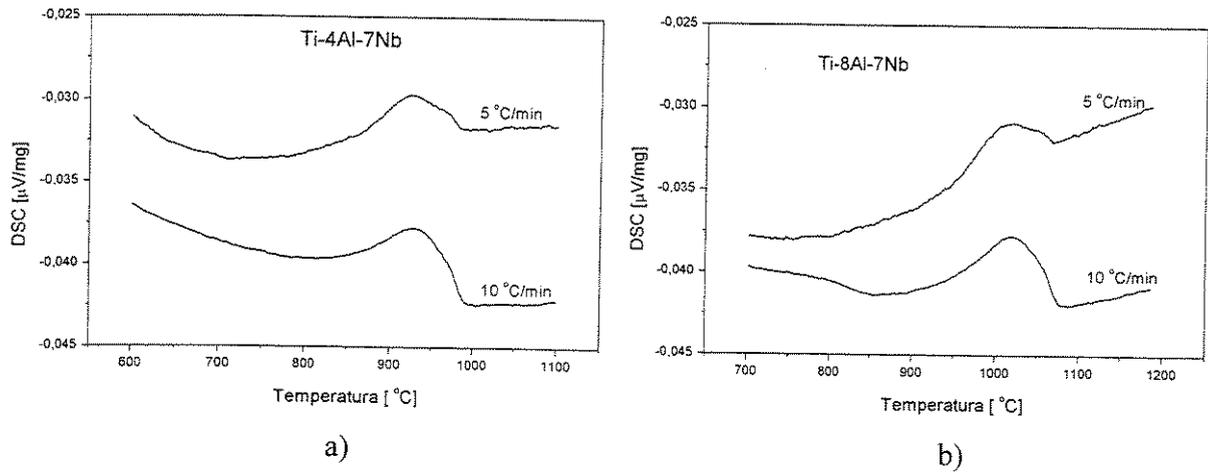


Figura 4.2 – Curvas de aquecimento das ligas a) Ti-4Al-7Nb e b) Ti-8Al-7Nb

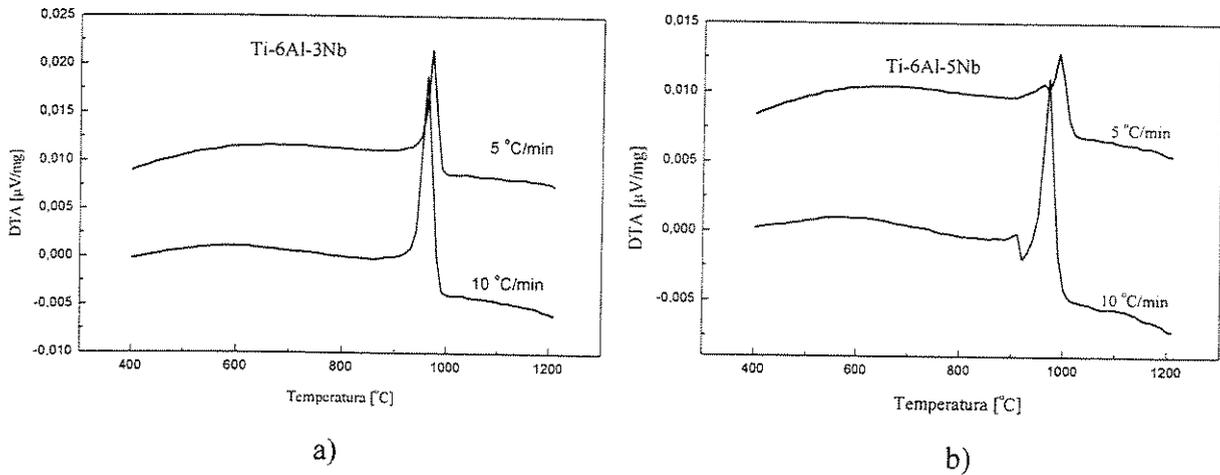
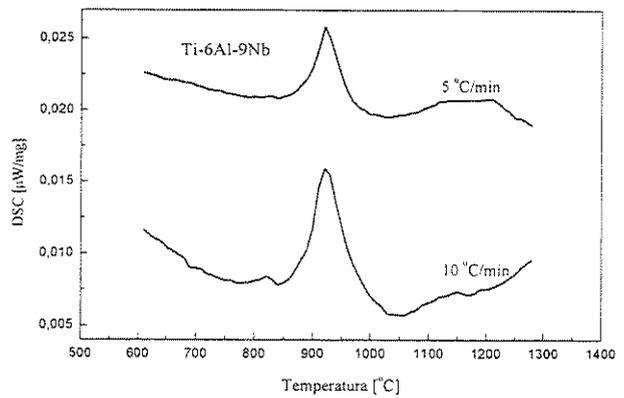
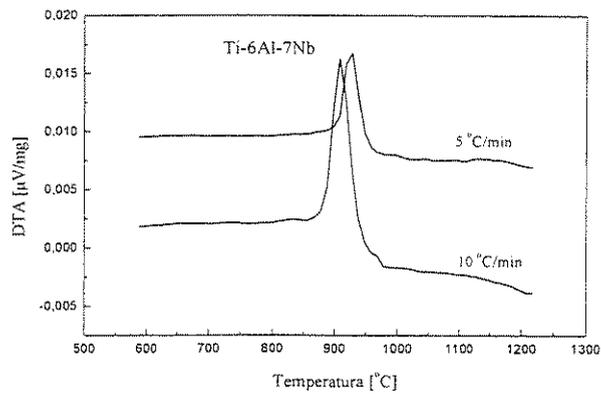
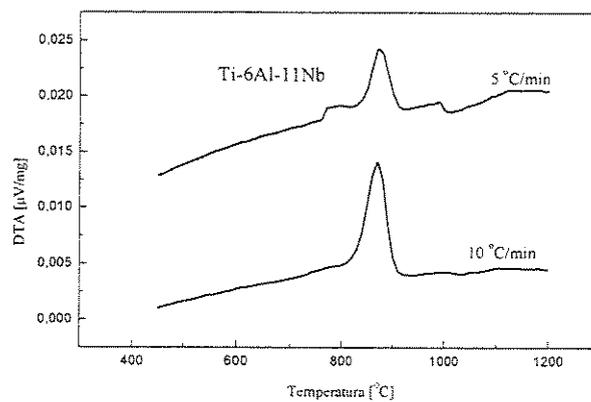


Figura 4.3 – Termogramas obtidos no resfriamento da análise DTA das ligas a) Ti-6Al-3Nb e b) Ti-6Al-5Nb



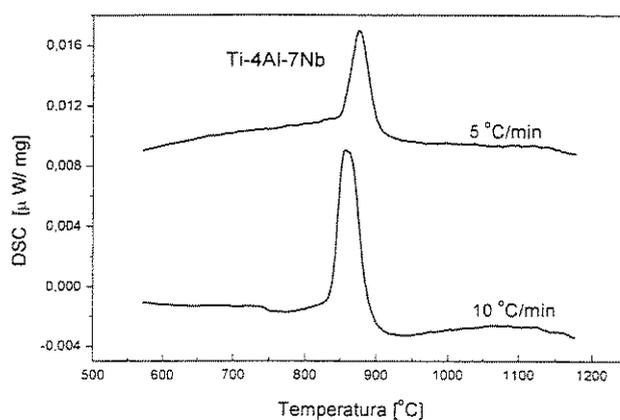
a)

b)

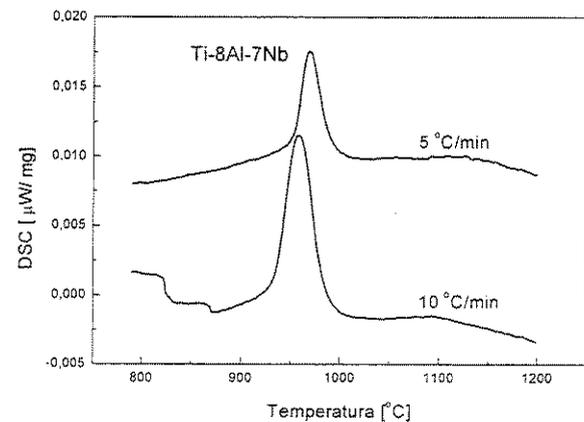


c)

Figura 4.4 – Termogramas obtidos no resfriamento da análise DTA das ligas a) Ti-6Al-7Nb, b) Ti-6Al-9Nb e c) Ti-6Al-11Nb



a)



b)

Figura 4.5 – Termogramas obtidos no resfriamento da análise DSC das ligas a) Ti-4Al-7Nb e b) Ti-8Al-7Nb

Tabela 4.1 – Temperaturas β -*transus* das ligas Ti-Al-Nb estudadas, obtidas na análise térmica

Ligas	β - <i>transus</i> (°C)	Temperatura da laminação a quente (°C)	Temperatura do recozimento (°C)
Ti-6Al-3Nb	983	950	720
Ti-6Al-5Nb	1005	950	720
Ti-6Al-7Nb	945	930	700
Ti-6Al-9Nb	973	930	700
Ti-6Al-11Nb	905	880	680
Ti-4Al-7Nb	896	880	680
Ti-8Al-7Nb	988	950	720

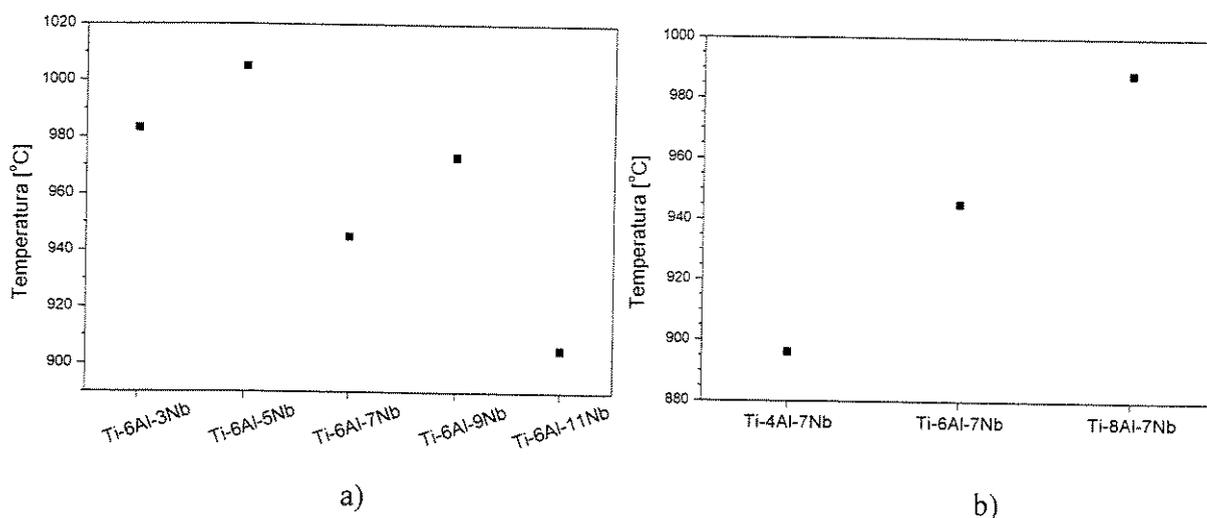


Figura 4.6 Variação da temperatura β -*transus* com o teor de: a) Nióbio e b) Alumínio

4.3 Conformação a quente e recozimento

As ligas de titânio estão entre os materiais metálicos mais difíceis de processar mecanicamente. Este fato resulta da necessidade de executar o trabalho a quente destes materiais em temperaturas relativamente baixas, geralmente 0,65 e 0,75 da temperatura *solidus*, de forma a controlar a microestrutura e obter as propriedades que as tornam atrativas [Semiatin *et al.*, 1997]. Nestas temperaturas, a tensão necessária para a deformação plástica da maioria das ligas de titânio é relativamente alta e aumenta rapidamente com a queda da temperatura. Assim, a faixa de temperatura do trabalho mecânico das ligas de titânio é bastante estreita se comparada com a de

outros materiais como o alumínio e os aços. Por esta razão, a conformação de ligas de titânio em formas acabadas ou semi-acabadas (*net-* ou *near-net-shape*) só é possível com o emprego de um processamento isotérmico ou *quasi*-isotérmico.

A haste metálica de uma prótese de quadril pode ser obtida pela fundição do titânio em molde fechado, ou forjada a partir de um tarugo do material. Em ambos os casos é fundamental que haja um controle microestrutural, transformando a microestrutura do estado bruto de fusão em outra que confira uma maior resistência mecânica, resistência à fadiga e tenacidade ao produto final.

O processamento mecânico típico de uma liga de titânio $\alpha+\beta$ compreende uma primeira etapa, logo após a solidificação do tarugo, na qual o material é pré-aquecido e deformado (forjado) dentro do campo de temperaturas da fase β . Em seguida, realiza-se um recozimento (acima de β -*transus*) para recristalização do material e, finalmente, realiza-se o processamento secundário no campo de temperaturas $\alpha+\beta$ [Semiatin *et al.*, 1997].

Este pré-aquecimento eleva a temperatura do lingote a cerca de 100 a 150 °C acima de β -*transus*. O forjamento do material é realizado em prensas hidráulicas com uma taxa de deformação adequada. Taxas muito baixas levam à formação de uma camada excessiva de grãos coquilhados junto à superfície da matriz da prensa, o que aumenta a tensão de deformação plástica e reduz a trabalhabilidade em temperaturas menores. Por outro lado, taxas muito elevadas também aumentam a tensão de escoamento e reduzem a trabalhabilidade do material devido ao menor tempo de atuação dos mecanismos de amolecimento. Esta etapa é configurada de forma a finalizar a deformação em uma temperatura dentro do campo $\alpha+\beta$, o que resulta em uma razoável quantidade de trabalho residual no interior do lingote para um posterior tratamento térmico [Semiatin *et al.*, 1997].

Ainda segundo Semiatin *et al.*, a microestrutura resultante desta primeira etapa é normalmente não-uniforme com distribuição variada entre a fase α equiaxial e a fase transformada (Widmanstätten). Durante o tratamento térmico de recozimento, realizado em uma temperatura 50 a 75 °C acima de β -*transus*, ocorre recristalização dinâmica resultante do trabalho mecânico residual. O tempo deste tratamento térmico não deve ser muito extenso para evitar um

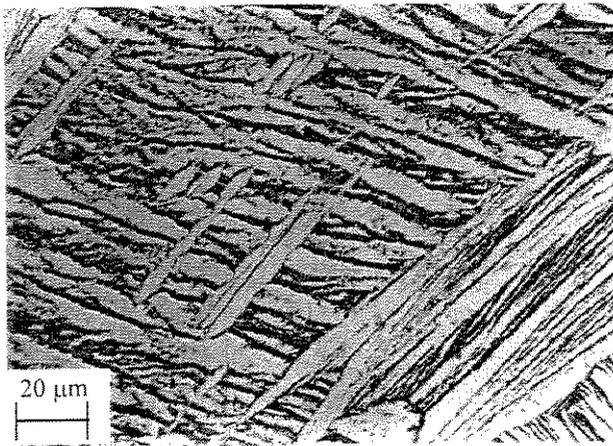
crescimento excessivo dos grãos. Um resfriamento rápido até a temperatura ambiente torna a estrutura homogênea, constituindo-se de fase α nucleada a partir do contorno de grão primário da fase β , e uma estrutura transformada no interior destes grãos de β (Widmanstätten). Taxas de resfriamento altas são preferidas para evitar o crescimento exagerado dos grãos de fase α , o que é prejudicial à trabalhabilidade do material no campo $\alpha+\beta$, executada em seguida.

A microestrutura formada durante a fusão e solidificação das ligas em forno a arco voltaico pode ser observada nas figuras 4.7 e 4.8. Em todas as figuras, a fase clara corresponde à fase α , enquanto a escura corresponde à fase β . A forma acicular da fase α está presente em todas as microestruturas, em um arranjo conhecido como “*basket-weave*” (cesta trançada), a qual caracteriza a estrutura de Widmanstätten [Reinsch, 1982]. Este tipo de estrutura é obtido pelo rápido resfriamento a partir do campo de fase β , promovido pelo cadinho de cobre refrigerado à água usado na fusão do material.

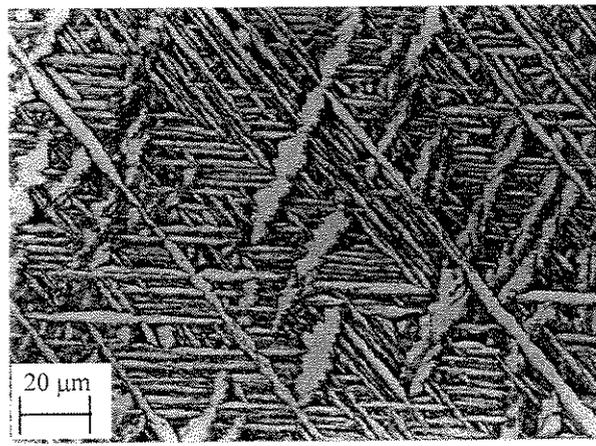
Quando uma liga de titânio $\alpha+\beta$ é resfriada a partir do campo de temperaturas da fase β , isto é, acima de 1000 °C, há formação de fase α a partir da fase β de modo semelhante ao que acontece na formação de ferrita a partir da fase γ no resfriamento do aço-carbono. Em tal estrutura, a fase β encontra-se entre as placas de fase α .

Nota-se claramente que a microestrutura torna-se mais grosseira quanto menor a concentração de nióbio presente na liga, ou quanto maior o teor de alumínio. A variação na concentração de nióbio é responsável também, pela alteração da fração em volume de fase β , ou seja, quanto maior a concentração deste elemento, maior a fração de fase β . Outra tendência observada foi o crescimento de fase α , a partir da fase β , segundo um conjunto definido de direções preferenciais.

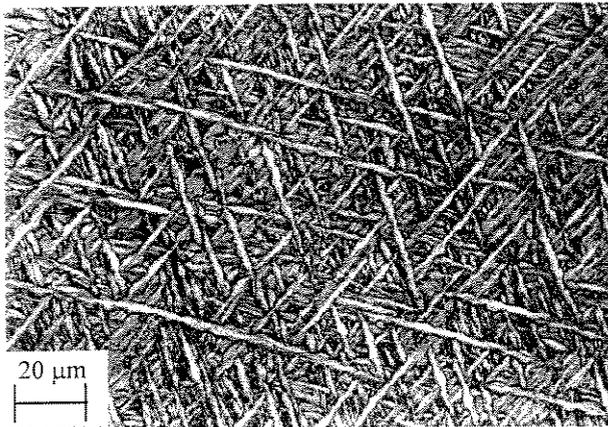
Uma análise macroestrutural da seção transversal dos lingotes apresentou uma tendência de refinamento dos grãos quanto mais próximos da interface com o cadinho, indicando que uma diminuição da taxa de resfriamento aumenta o tempo referente ao crescimento do grão, o que tende a tornar a estrutura mais grosseira no interior do lingote. É razoável admitir que esta não-uniformidade é tanto maior quanto maior for o tamanho do lingote produzido.



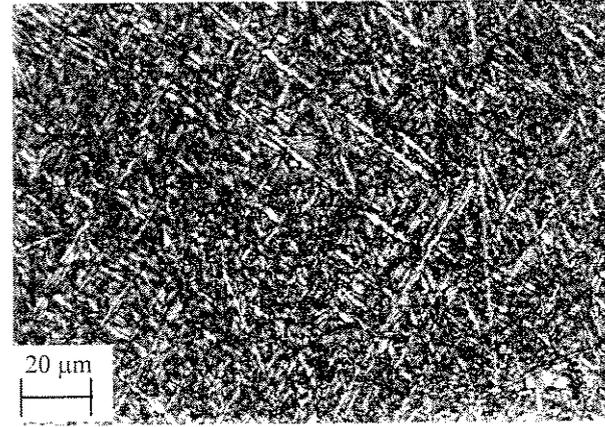
a) Ti-6Al-3Nb



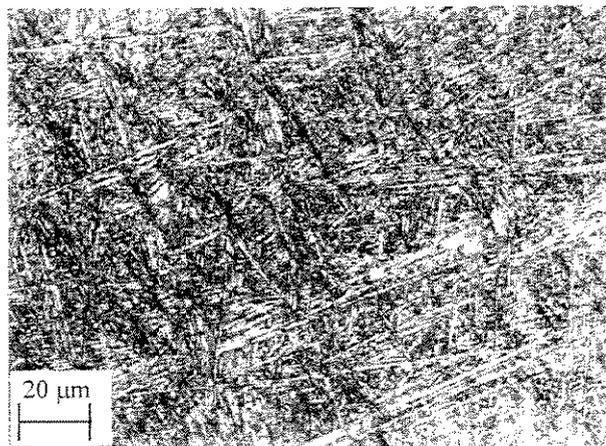
b) Ti-6Al-5Nb



c) Ti-6Al-7Nb

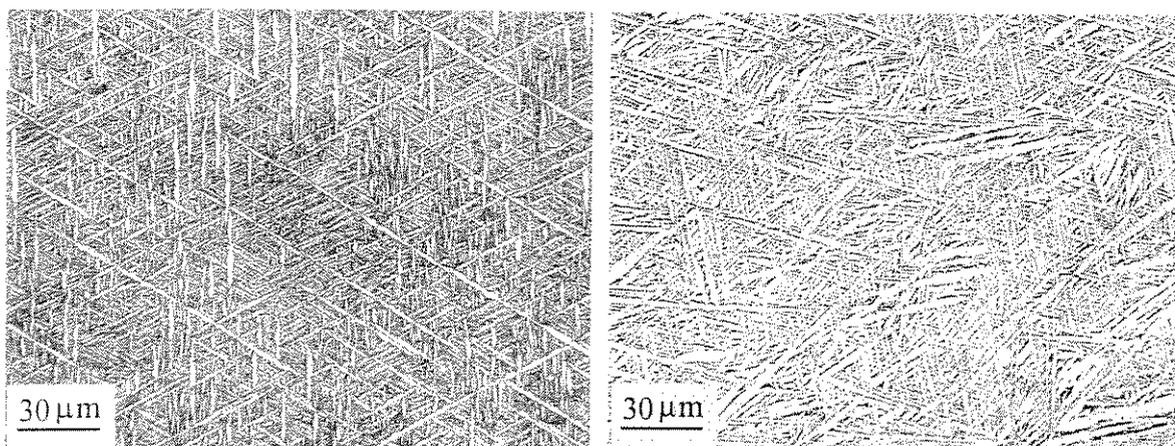


d) Ti-6Al-9Nb



e) Ti-6Al-11Nb

Figura 4.7 – Micrografias das estruturas B.F. das ligas Ti-6Al-xNb obtidas em M.O.



a) Ti-4Al-7Nb

b) Ti-8Al-7Nb

Figura 4.8 – Micrografias das estruturas B.F. das ligas Ti-xAl-7Nb obtidas em M.O.

Com exceção das amostras empregadas na análise térmica discutida no item 4.2, todas as outras sofreram um trabalho a quente para quebrar a estrutura heterogênea formada a partir da solidificação rápida promovida pelo contato da amostra com o cadinho refrigerado.

Duas formas de conformação a quente foram empregadas neste trabalho, quais sejam o forjamento isotérmico e a laminação a quente das amostras. Os resultados obtidos em cada um dos processos apresentaram diferenças entre si, apesar de ambos terem proporcionados a quebra da estrutura bruta de fusão.

Tendo em vista a limitação dos equipamentos disponíveis para a realização destas conformações, uma diferença básica entre os dois processos residiu no tamanho máximo do material obtido após a conformação. O equipamento empregado no forjamento isotérmico das amostras permitia uma carga máxima de 2 toneladas a quente, o que limitava o tamanho inicial da amostra a algo em torno de 8 mm de diâmetro. Por outro lado, o laminador permitia a conformação de todo o tarugo na forma de uma tira.

Assim, o forjamento isotérmico foi empregado para avaliar a influência da temperatura na microestrutura obtida após o processamento primário das ligas estudadas, enquanto a laminação a quente forneceu material de maiores dimensões (tiras) permitindo um tratamento térmico posterior (recozimento) e a usinagem de corpos de prova planos para os ensaios de tração e fadiga.

4.3.1 A laminação a quente

Em um primeiro momento foi realizada a laminação a quente de um lingote da liga Ti-6Al-11Nb, o qual foi reduzido a 50% de sua espessura em três passes efetuados a 900 °C. A análise macrográfica permitiu observar uma texturização na direção da laminação. Considerando a temperatura β -*transus* desta liga (905 °C), pode-se dizer que este trabalho mecânico foi realizado dentro do campo $\alpha+\beta$, logo abaixo de β -*transus*.

A análise micrográfica revelou uma região próxima aos contornos de grão primários de β (indicada pela seta na figura 4.9.a), na qual houve pouca ou nenhuma deformação das placas de fase α presentes. A comparação da estrutura bruta de fusão da liga Ti-6Al-11Nb (figura 4.7.e) com a estrutura presente no interior do grão primário de β (figura 4.9.b) após a laminação, revela que juntamente com a deformação houve crescimento da fase α provocado pelo resfriamento ao ar.

Com o objetivo de deformar totalmente a microestrutura formada na fusão das ligas e diminuir o crescimento dos grãos no resfriamento após a deformação a quente, aumentou-se a deformação, reduzindo-se a espessura do lingote a 30% de sua espessura inicial. O valor escolhido para a redução de espessura permitiu comparar os resultados obtidos neste processamento com aqueles obtidos no forjamento isotérmico. A figura 4.10 apresenta uma fotografia da tira obtida após a laminação a quente, com aproximadamente 4 mm de espessura, 25 mm de largura e 120 mm de comprimento.

As figuras 4.11 a 4.17 apresentam as microestruturas das seções transversal e longitudinal das amostras laminadas a quente e recozidas (L.R.), nas temperaturas indicadas na tabela 4.1. O tempo de recozimento adotado foi de 1 hora, seguindo-se o resfriamento ao ar. A comparação destas microestruturas com as da condição bruta de fusão (figuras 4.7 e 4.8), permitiu observar o alto grau de deformação nas fases α e β decorrentes do trabalho mecânico a quente.

A influência do aumento do teor de alumínio na liga pode ser observada comparando-se as figuras 4.11, 4.15 e 4.12, referentes às ligas Ti-4Al-7Nb, Ti-6Al-7Nb e Ti-8Al-7Nb, respectivamente, ficando evidente o aumento da quantidade relativa da fase α (fase clara) na

microestrutura. A estrutura bruta de fusão foi quebrada pelo trabalho a quente, e o recozimento permitiu um alívio das tensões internas e algum crescimento da fase α .

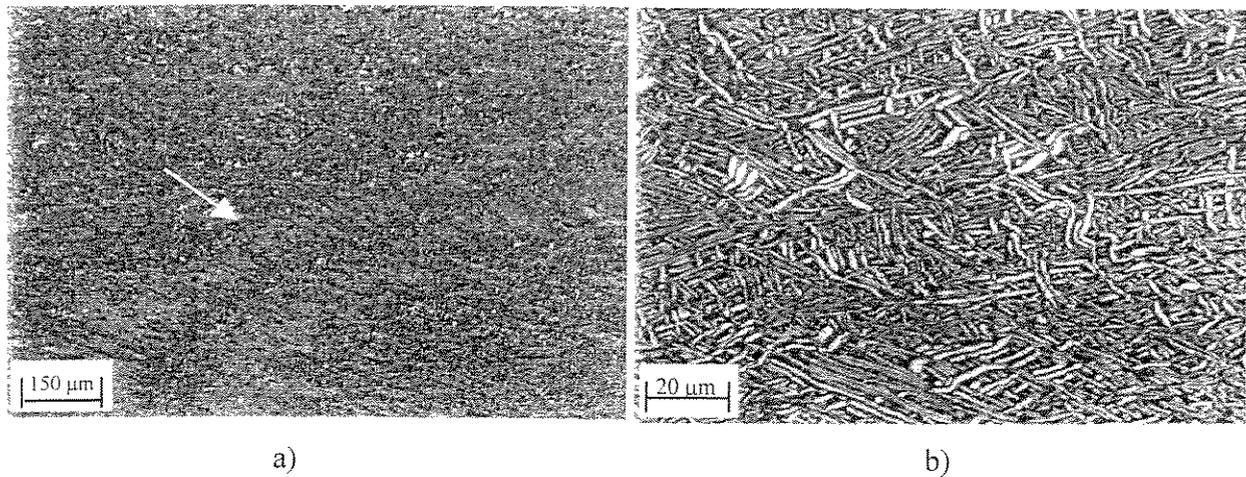


Figura 4.9 – Microestrutura da liga Ti-6Al-11Nb L.Q. (900 °C)



Figura 4.10 – Produto final obtido após a laminação a quente

A microestrutura apresentada pela liga Ti-4Al-7Nb (LQ+R) aproxima-se daquela conhecida como Widmanstätten, exceto pelo grau de deformação apresentado. No outro extremo, na microestrutura apresentada pela liga Ti-8Al-7Nb observa-se um coalescimento das agulhas de fase α formando grãos grosseiros em decorrência do alto teor de alumínio e do crescimento de grão promovido pelo recozimento, com a fase β ficando restrita ao contornos destes grãos. Não foi possível observar uma variação significativa entre as microestruturas referentes às seções transversal e longitudinal nestas três ligas.

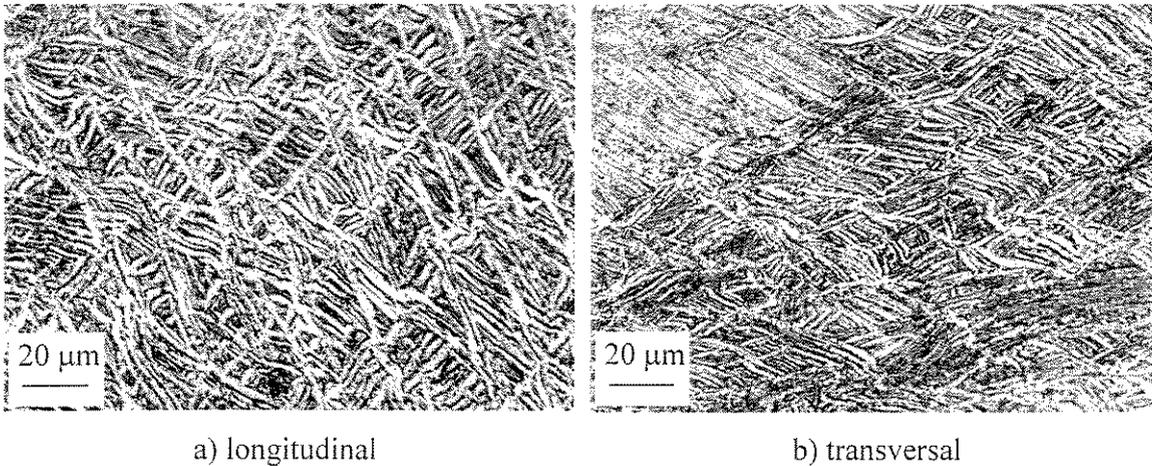


Figura 4.11 – Estrutura da liga Ti-4Al-7Nb laminada a quente e recozida

Com referência ao teor de nióbio (figuras 4.13 a 4.17), apenas uma leve diferença, pouco significativa, entre as micrografias no sentido longitudinal e transversal pode ser observada, principalmente nas ligas Ti-6Al-3Nb (figura 4.13), Ti-6Al-5Nb (figura 4.14) e Ti-6Al-11Nb (figura 4.17).

Nota-se que o aumento do teor de nióbio influencia a quantidade relativa de fase β (fase escura) presente nas amostras. Porém, o trabalho mecânico e o recozimento eliminaram a diferença de refinamento dos grãos, presentes nas estruturas bruta de fusão. Tal fato pode ser observado na comparação das ligas Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-9Nb e Ti-6Al-11Nb, figuras 4.15, 4.16 e 4.17, respectivamente.

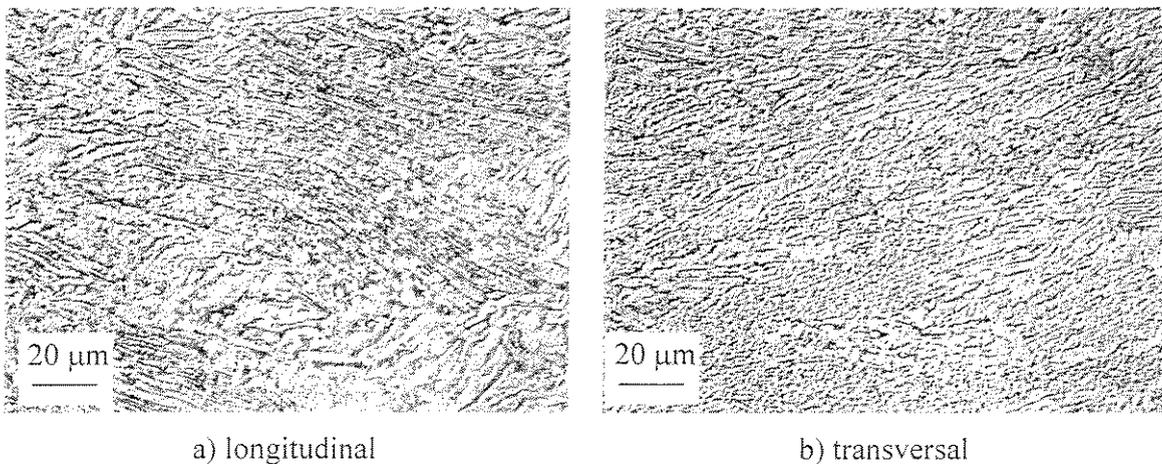
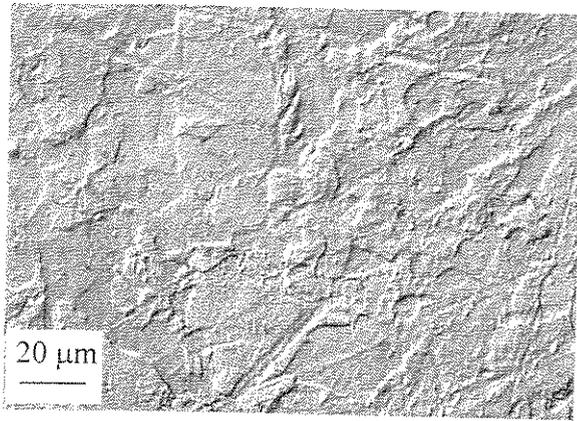
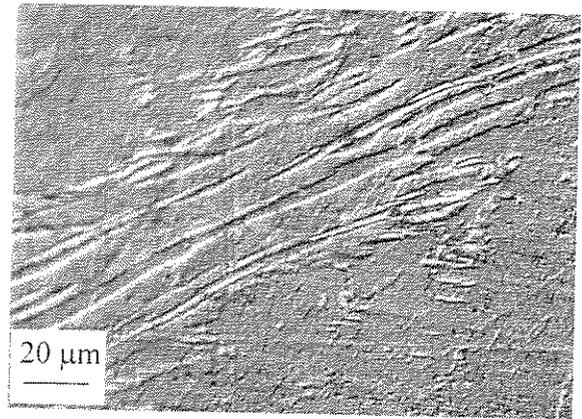


Figura 4.12 – Estrutura da liga Ti-8Al-7Nb laminada a quente e recozida

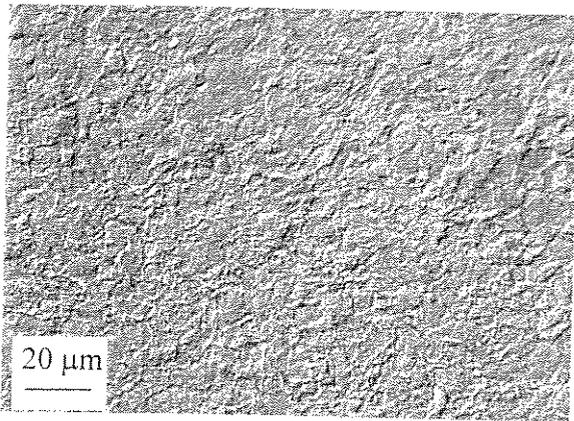


a) longitudinal

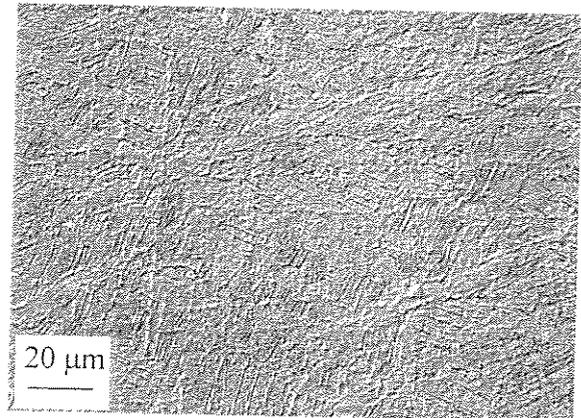


b) transversal

Figura 4.13 – Estrutura da liga Ti-6Al-3Nb laminada a quente e recozida

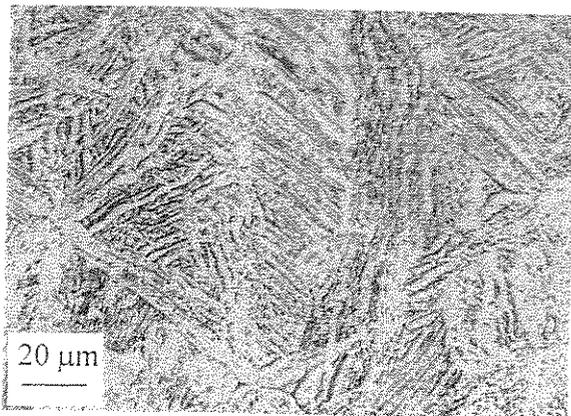


a) longitudinal

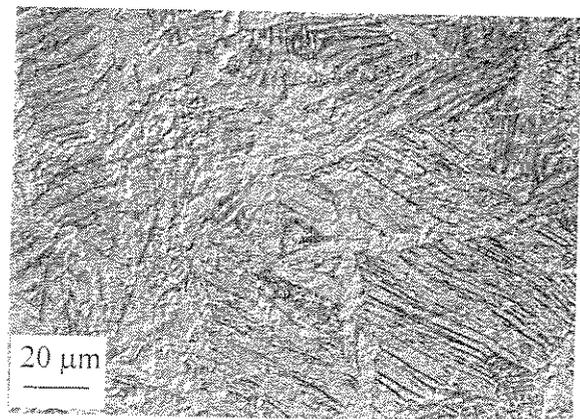


b) transversal

Figura 4.14 – Estrutura da liga Ti-6Al-5Nb laminada a quente e recozida.

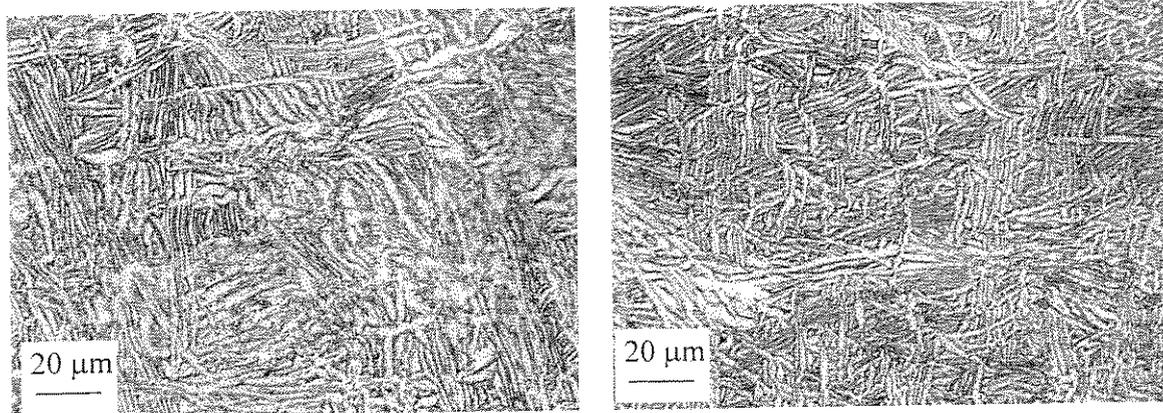


a) longitudinal



b) transversal

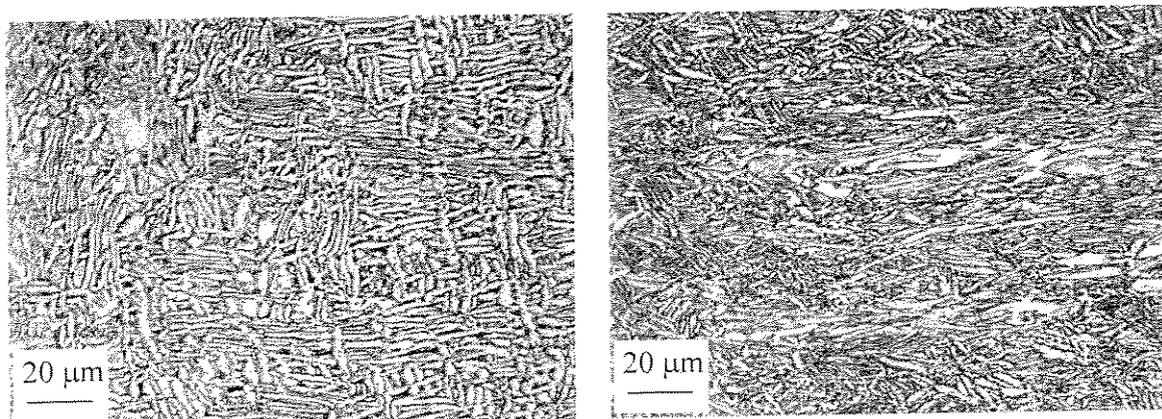
Figura 4.15 – Estrutura da liga Ti-6Al-7Nb laminada a quente e recozida



a) longitudinal

b) transversal

Figura 4.16 – Estrutura da liga Ti-6Al-9Nb laminada a quente e recozida



a) longitudinal

b) transversal

Figura 4.17 – Estrutura da liga Ti-6Al-11Nb laminada a quente e recozida

A morfologia microestrutural das ligas Ti-6Al-3Nb e Ti-6Al-5Nb (figuras 4.13 e 4.14, respectivamente) constitui-se basicamente de fase α . As demais ligas apresentam uma acentuada deformação das fases α e β , com uma pequena tendência de globularização da fase α . As propriedades mecânicas associadas a cada uma destas microestruturas serão apresentadas e discutidas nos itens 4.6 e 4.7.

Com respeito à tentativa de aquisição da carga de laminação, a figura 4.18 apresenta um exemplo dos resultados obtidos durante um passe de redução do lote de 10 amostras da liga Ti-6Al-3Nb. Observa-se que a carga referente a oitava amostra (no instante igual a 100 s) não

chegou a ser registrada, devido a escolha errada da taxa de aquisição dos dados referentes à força. Assim, conforme explicado no item 3.5, os resultados obtidos neste procedimento foram desconsiderados.

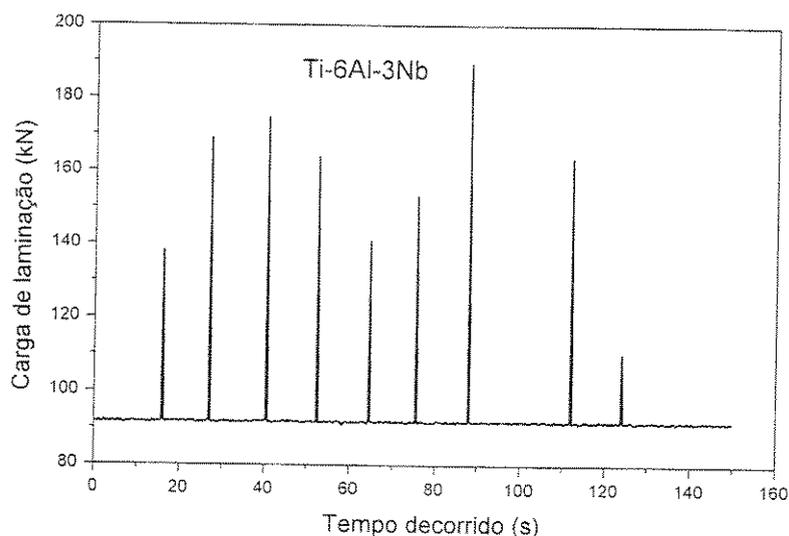


Figura 4.18 – Carga aplicada durante um passe no lote de amostras da liga Ti-6Al-3Nb

4.3.2 O forjamento isotérmico e a avaliação da quebra da microestrutura B.F.

Esta avaliação efetuada nas ligas Ti-Al-Nb, com composições químicas próximas à liga Ti-6Al-7Nb, permitiu estabelecer a influência da temperatura do processamento mecânico primário a quente na microestrutura das ligas Ti-Al-Nb. Para tanto, foram analisados os resultados dos ensaios de compressão a quente em diferentes temperaturas, as microestruturas finais obtidas e a integridade da peça (amostra) trabalhada.

A tabela 4.2 apresenta as temperaturas dos ensaios de cada uma das amostras/ligas e as dimensões iniciais e finais de cada corpo de prova cilíndrico ensaiado. A liga Ti-6Al-3Nb apresenta dois ensaios realizados a 900 °C, pois a aplicação da máxima carga do equipamento utilizado na compressão a quente, não possibilitou atingir o recalque desejado (~70%) na primeira amostra desta liga. Dessa forma, uma nova amostra com um diâmetro menor foi confeccionada, a partir da mesmo lingote, contornando este problema.

Os dados obtidos pelo sistema de aquisição acoplado ao equipamento de compressão a quente, possibilitaram a confecção das curvas de escoamento em compressão a quente de engenharia (considerando a área inicial da seção transversal) e a verdadeira (considerando a área da seção transversal em cada instante), calculada segundo a equação 4.1 [Dieter, 1986]:

$$\sigma_{\text{verdadeira}} = \sigma_{\text{ENG}} \cdot \left(\frac{L_{\text{inst}}}{L_{\text{inicial}}} \right) \quad (4.1)$$

na qual:

$$\sigma_{\text{ENG}} = \frac{F}{A} \quad (4.2)$$

e L_{inst} representa o comprimento instantâneo do corpo de prova. O valor de L_{inst} foi calculado subtraindo o deslocamento da máquina, em cada instante, do comprimento inicial (L_{inicial}). A deformação verdadeira ($\varepsilon_{\text{verdadeira}}$) foi calculada segundo a equação 4.3:

$$\varepsilon_{\text{verdadeira}} = \ln \left(\frac{L_{\text{inicial}}}{L_{\text{inst}}} \right) \quad (4.3)$$

Estas equações são válidas apenas quando o atrito entre matriz e corpo de prova é desconsiderado, situação em que não ocorreria o embarrilamento do corpo de prova. Esta situação pode ser aproximada com a lubrificação entre cdp e matriz. O pó de vidro é comumente empregado com esta finalidade [Dieter, 1986]. No entanto, a eficiência da lubrificação deve-se ser mantida durante todo o ensaio, o que torna-se uma tarefa difícil de ser implementada, principalmente em um ensaio a quente, pois haveria necessidade da abertura do forno em intervalos regulares para a adição extra de lubrificante.

Assim, os resultados obtidos pelo emprego destas equações na determinação das curvas de deformação apresentadas na figura 4.19 devem ser analisados do ponto de vista comparativo, pois existe um erro referente à desconsideração do atrito em todos os ensaios realizados.

Tabela 4.2 – Dados dos ensaios de compressão a quente

Ligas	Temperatura (°C)	ϕ inicial (mm)	ϕ final (mm)	L inicial (mm)	L final (mm)	Redução (%)
Ti-6Al-3Nb	900 **	8,00	12,70	12,15	5,65	46,5**
	900	6,10	10,65	8,85	3,30	62,7
	950	8,05	15,20	12,85	3,85	68,3
	1.000	8,10	15,25	12,20	3,90	68,0
Ti-6Al-5Nb	900	7,65	14,10	12,00	4,05	66,3
	950	8,00	15,10	12,00	4,10	65,8
	1.000	7,75	14,65	12,05	3,75	68,9
Ti-6Al-7Nb	880	8,00	14,30	12,10	4,30	64,4
	930	6,25	11,50	9,39	2,88	69,3
	980	7,95	15,40	12,30	3,75	69,5
Ti-6Al-9Nb	900	8,05	15,00	12,00	3,90	67,5
	950	7,22	14,10	11,89	3,22	72,9
	1.000	8,00	15,30	12,05	3,70	69,3
Ti-6Al-11Nb	830	7,10	12,85	10,45	3,50	66,5
	880	8,05	15,10	12,10	3,90	67,8
	930	7,00	12,90	10,65	3,60	66,2
Ti-4Al-7Nb	830	7,05	12,85	10,45	3,55	66,0
	880	7,10	13,30	10,50	3,35	68,1
	930	7,00	12,95	10,55	3,45	67,3
Ti-8Al-7Nb	900	7,20	12,60	10,80	3,95	63,4
	950	7,95	14,85	12,20	3,95	67,6
	1.000	7,15	13,15	10,30	3,40	67,0

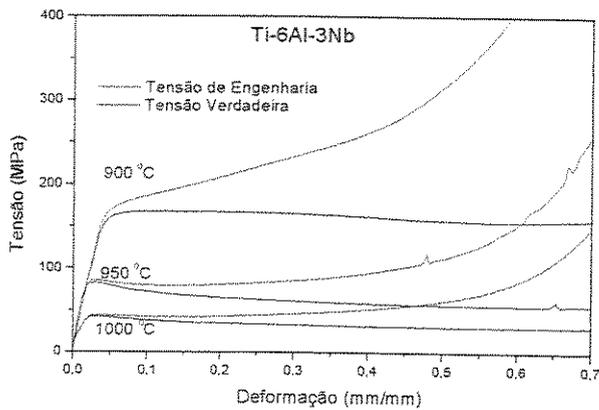
** A carga máxima do equipamento foi atingida antes que a redução prevista fosse alcançada.

A relação D_0/L_0 também influi nos resultados. Para um mesmo diâmetro, quanto menor o comprimento do corpo de prova, maior será a tensão requerida para uma determinada deformação permanente. Isto decorre do fato de o atrito existente entre o cdp e a matriz limitar o escoamento do material situado na região central do cdp, ao contrário da região mais externa do cdp que pode

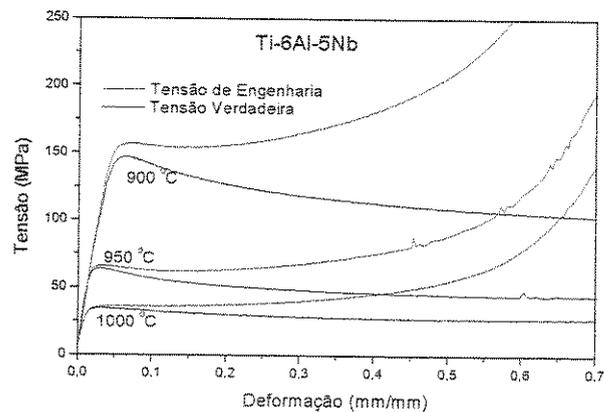
escoar lateralmente. Formam-se, então, duas regiões (superior e inferior) cônicas de material não deformado no interior do cdp que se aproximam e se interagem, aumentando a tensão necessária para a deformação plástica do mesmo [Dieter, 1986]. A diminuição do comprimento do cdp, mantendo-se o diâmetro constante, facilita esta interação. Este fato deve ser considerado ao analisar os resultados apresentados na figura 4.19, pois os valores de $\phi_{inicial}/L_{inicial}$ variaram de 0,61 a 0,69.

A figura 4.20 apresenta uma comparação dos resultados de compressão das duas amostras da liga Ti-6Al-3Nb forjadas a 900 °C. As amostras foram confeccionadas a partir do mesmo lingote e os valores de $\phi_{inicial}/L_{inicial}$ foram 0,66 para a amostra de maior seção transversal e 0,69 para a de menor seção. Conforme descrito anteriormente, quanto maior esta relação, maior será a tensão de escoamento em compressão. Este fato é confirmado na figura 4.20 pelo maior valor de σ_{ec} apresentado pela amostra de menor seção transversal.

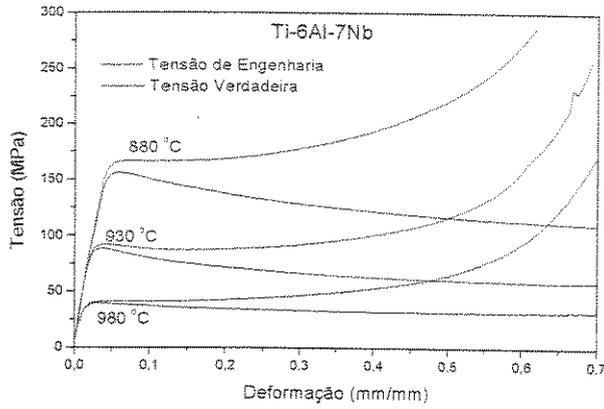
Da figura 4.19 pode-se observar que em todos os casos a maior tensão (verdadeira) existente ocorre no início da deformação plástica, o que indica que os efeitos dos mecanismos de amolecimento não foram superados pelo encruamento do material.



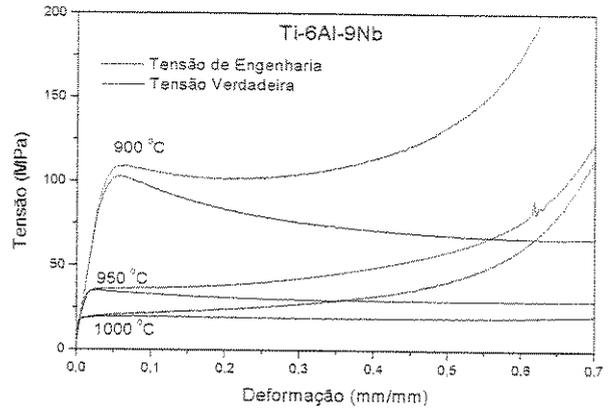
a)



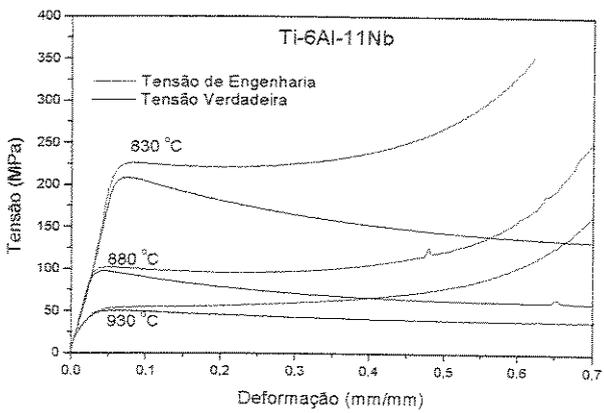
b)



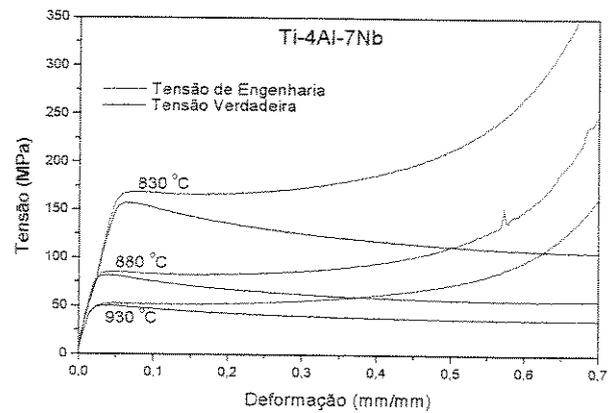
c)



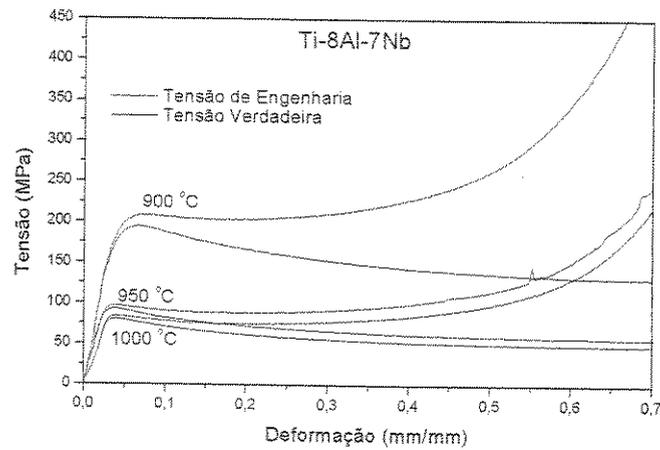
d)



e)



f)



g)

Figura 4.19 – Curvas de compressão a quente das ligas Ti-Al-Nb estudadas

Com exceção do valor referente ao módulo de elasticidade da liga Ti-6Al-9Nb, os valores de E e da tensão de escoamento em compressão (σ_{ec}) apresentados na tabela 4.3 são coerentes. Os valores dos módulos de elasticidade a quente obtidos foram bem semelhantes para as duas temperaturas de ensaio situadas no interior do campo $\alpha+\beta$, e tais valores foram sempre maiores que os obtidos no ensaio realizado na maior temperatura, exceto no caso da liga Ti-6Al-9Nb. Nesta liga, o forjamento isotérmico realizado a 1.000 °C apresentou o menor limite de escoamento, 18 MPa, o que aumenta o erro na determinação do módulo de elasticidade, pois a inclinação da curva na região elástica é calculada a partir de um segmento menor.

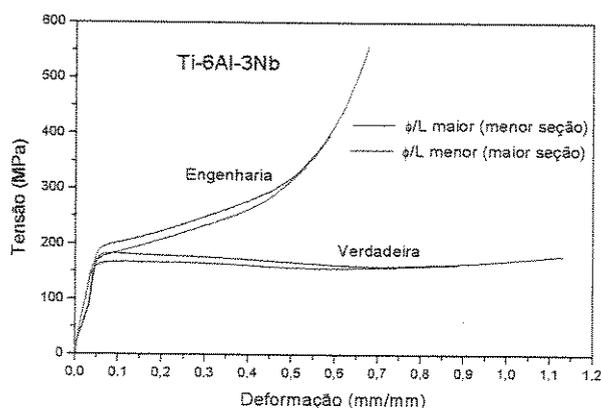


Figura 4.20 – Comparação das curvas de compressão de duas amostras da liga Ti-6Al-3Nb forjadas a 900 °C

Quanto à integridade, todos os corpos de prova ensaiados apresentaram embarrilamento e oxidação superficial, porém não foram observadas trincas em suas extremidades. As microestruturas das amostras comprimidas a quente são apresentadas nas figuras 4.21 a 4.27.

Analisando a influência do teor de Nb na microestrutura das ligas Ti-6Al-xNb, observa-se que todas as amostras apresentam alguma parcela de fase α globular. Nas ligas Ti-6Al-3Nb, Ti-6Al-5Nb e Ti-6Al-7Nb este fato fica evidente no forjamento realizado na temperatura intermediária, ou seja, logo abaixo de β -transus. A liga Ti-6Al-3Nb também apresenta globularização na amostra forjada a 900 °C, porém, de uma forma não uniforme que pode ser confirmada pela comparação das duas seções.

Descrevendo a cinética de transformação da fase α para a morfologia globular, Semiatin *et*

al. [1997] apresentam estudo com a liga Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo, no qual é demonstrado a existência de dois regimes distintos de atuação do par temperatura-taxa de deformação na evolução microestrutural em processamento mecânico abaixo de β -*transus*.

Tabela 4.3 – Propriedades mecânicas extraídas das curvas de compressão a quente

Ligas	Temperatura (°C)	E (GPa)	σ_{ec} (MPa)
Ti-6Al-3Nb	900	4,1	153
	950	4,1	78
	1.000	2,1	41
Ti-6Al-5Nb	900	3,4	135
	950	3,4	60
	1.000	1,9	32
Ti-6Al-7Nb	880	3,7	152
	930	3,9	85
	980	2,5	35
Ti-6Al-9Nb	900	2,8	96
	950	2,3	32
	1.000	3,2	18
Ti-6Al-11Nb	830	3,5	199
	880	3,3	92
	930	1,7	42
Ti-4Al-7Nb	830	2,8	154
	880	3,3	77
	930	2,3	46
Ti-8Al-7Nb	900	4,7	175
	950	3,4	88
	1.000	3,0	76

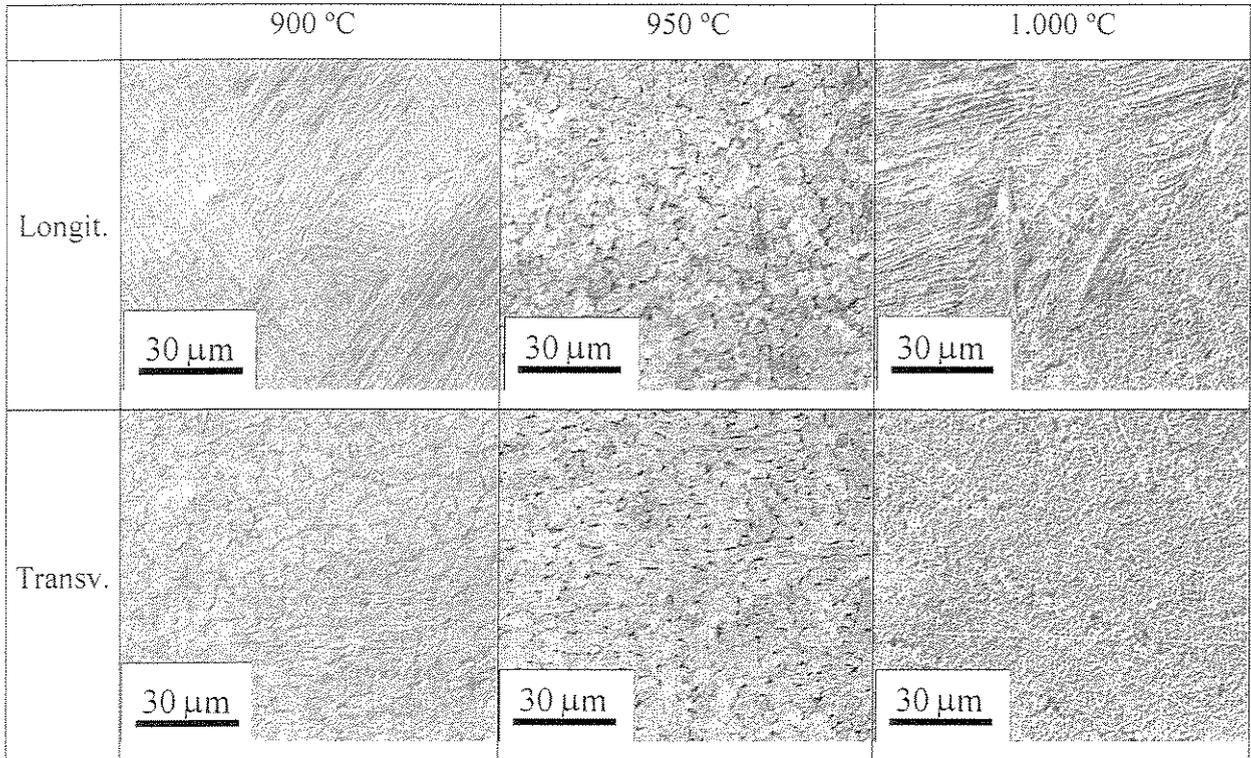


Figura 4.21 – Micrografias da liga Ti-6Al-3Nb após forjamento isotérmico

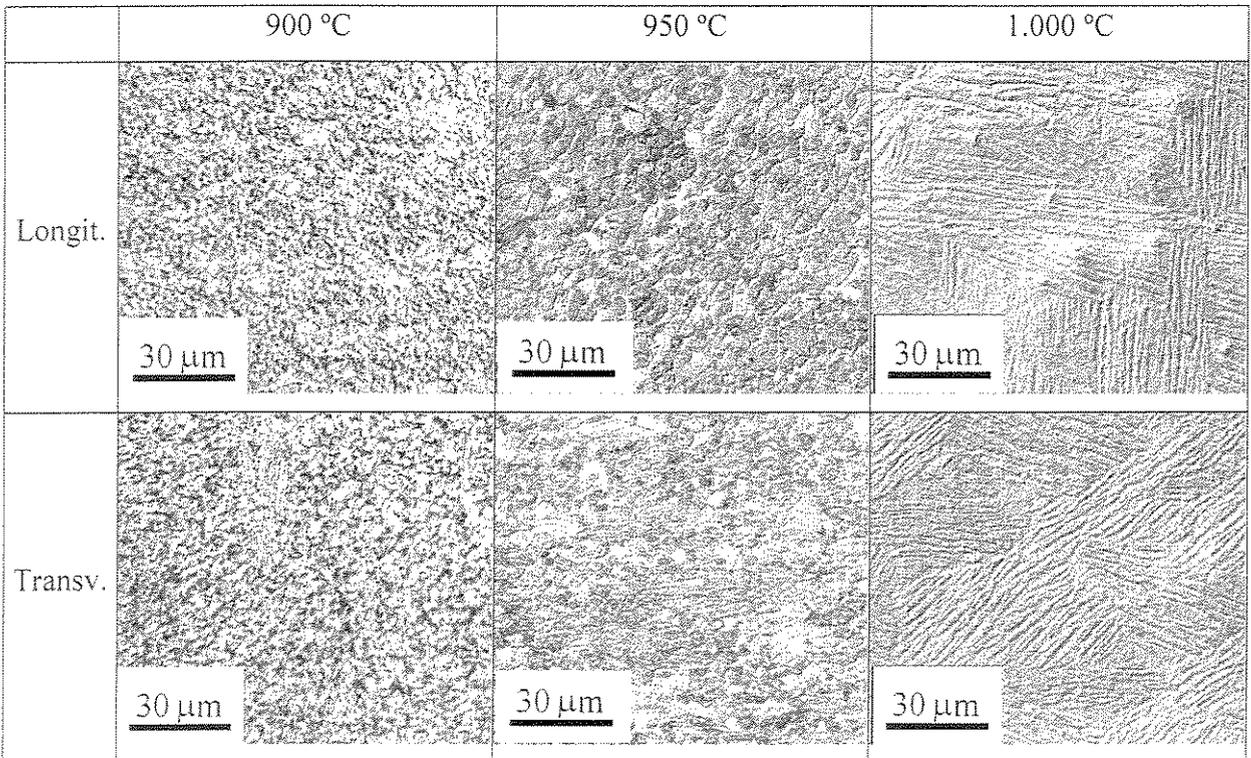


Figura 4.22 – Micrografias da liga Ti-6Al-5Nb após forjamento isotérmico

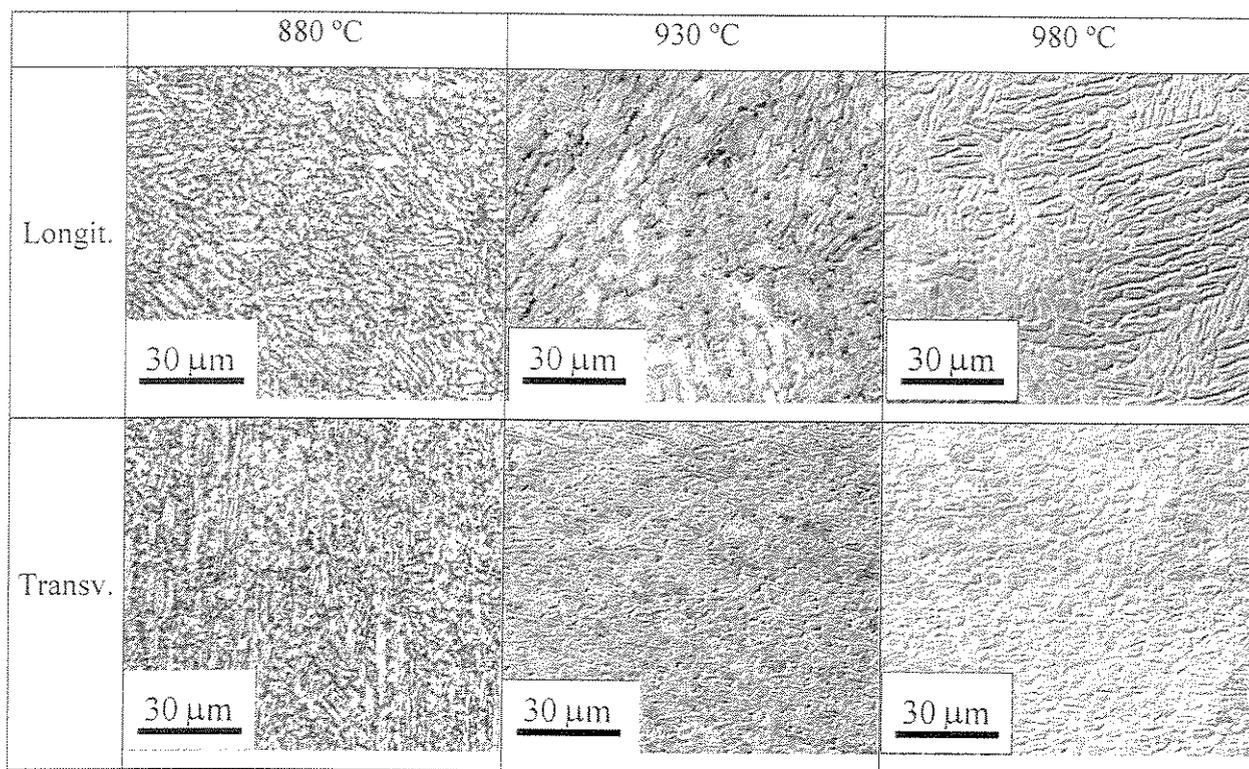


Figura 4.23 – Micrografias da liga Ti-6Al-7Nb após forjamento isotérmico

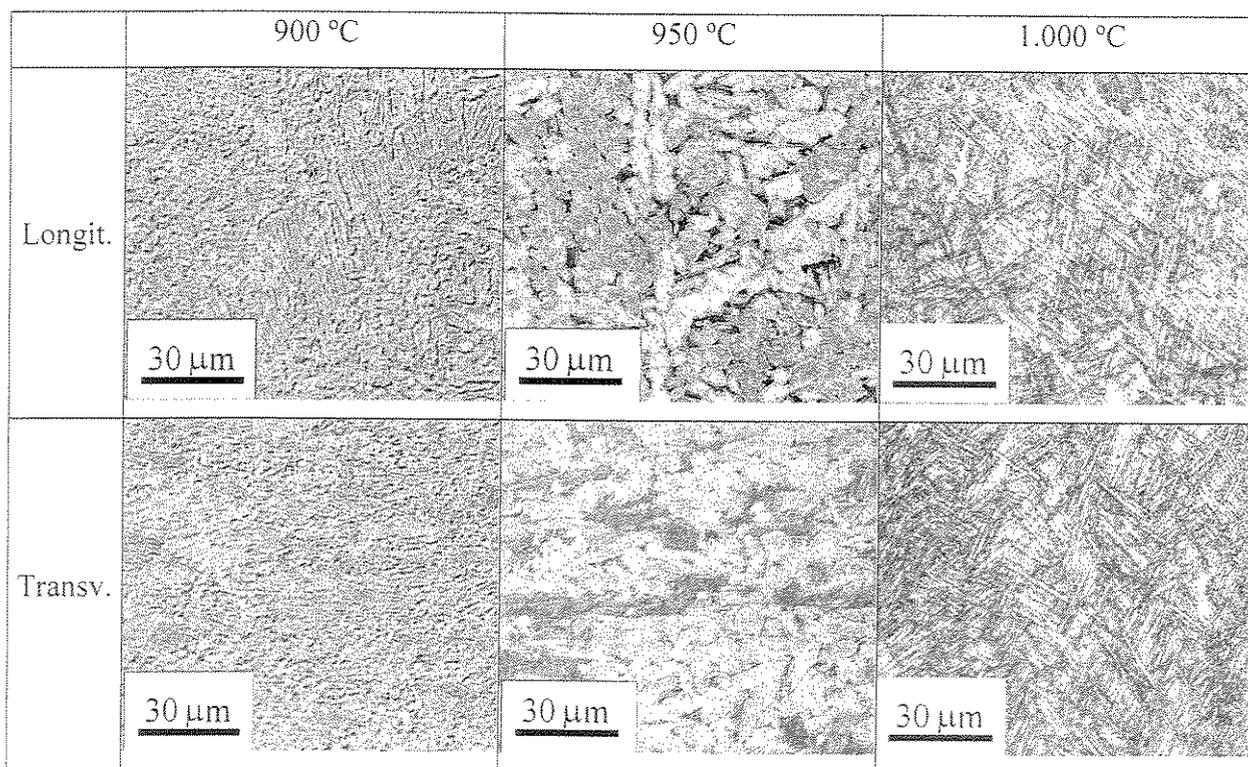


Figura 4.24 – Micrografias da liga Ti-6Al-9Nb após forjamento isotérmico

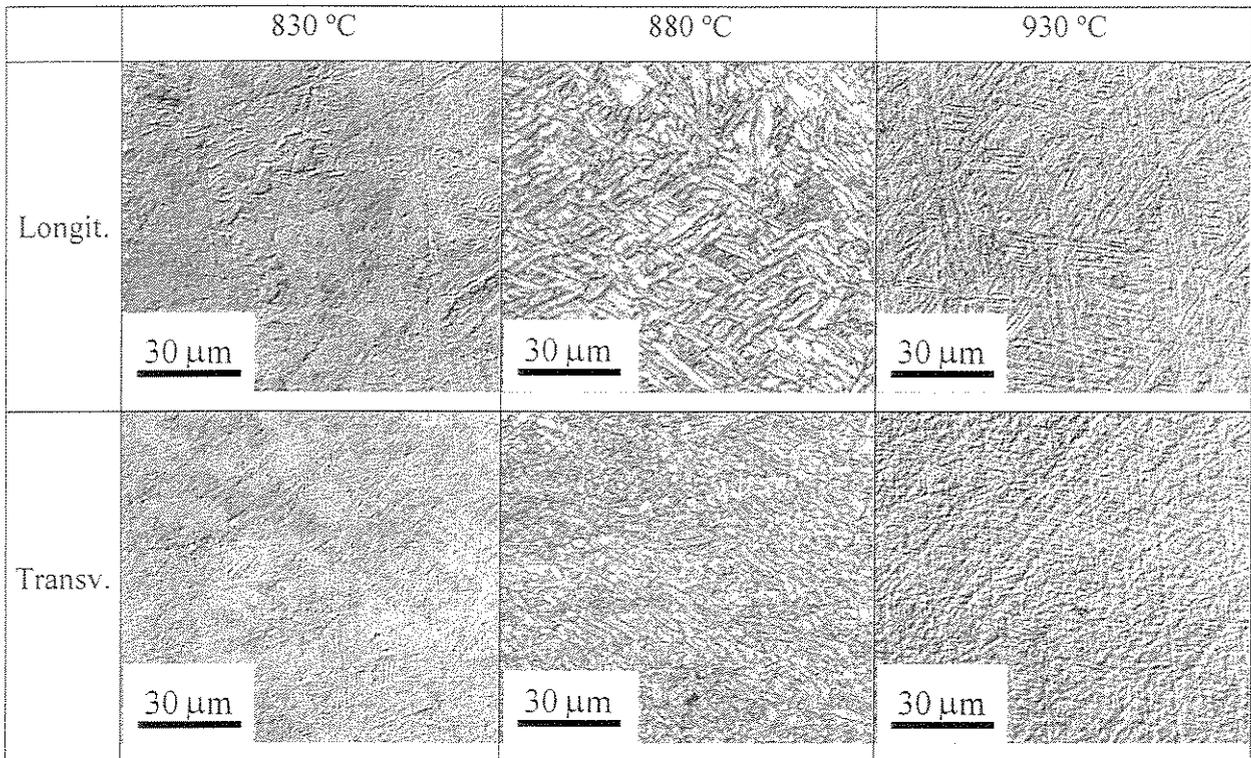


Figura 4.25 – Micrografias da liga Ti-6Al-1Nb após forjamento isotérmico

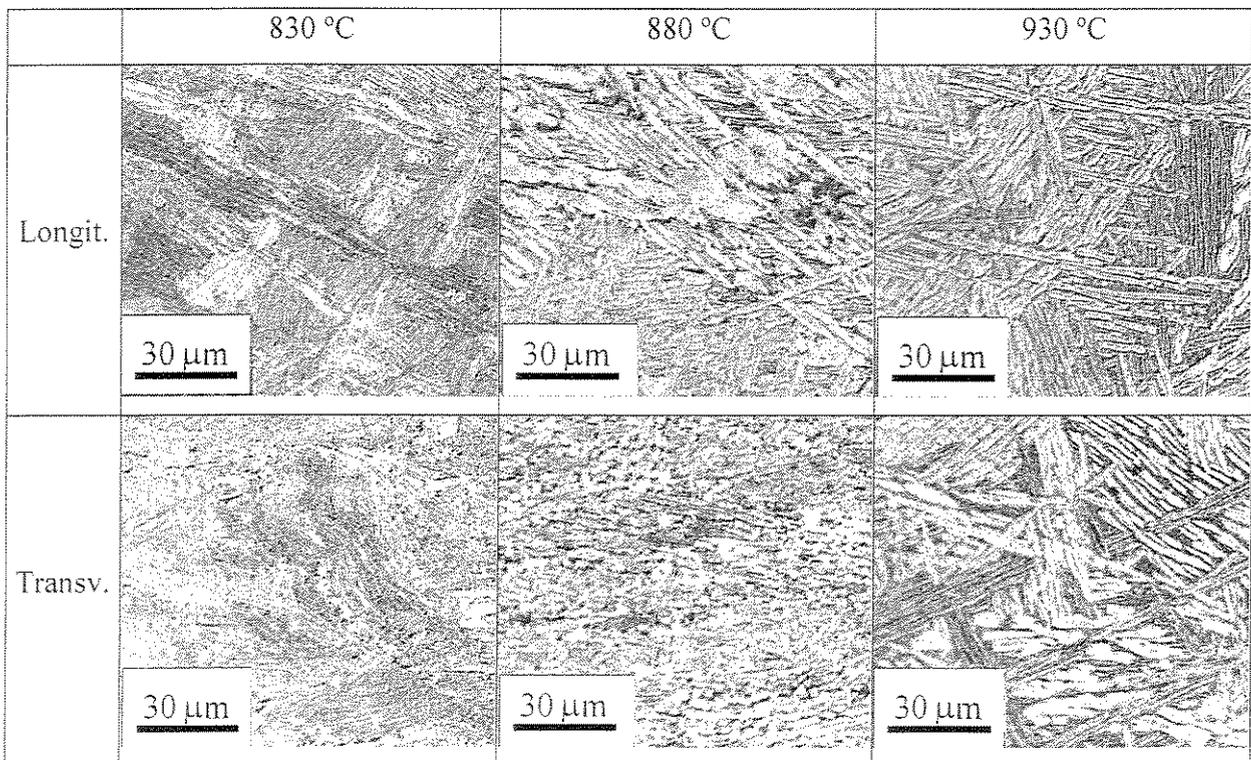


Figura 4.26 – Micrografias da liga Ti-4Al-7Nb após forjamento isotérmico

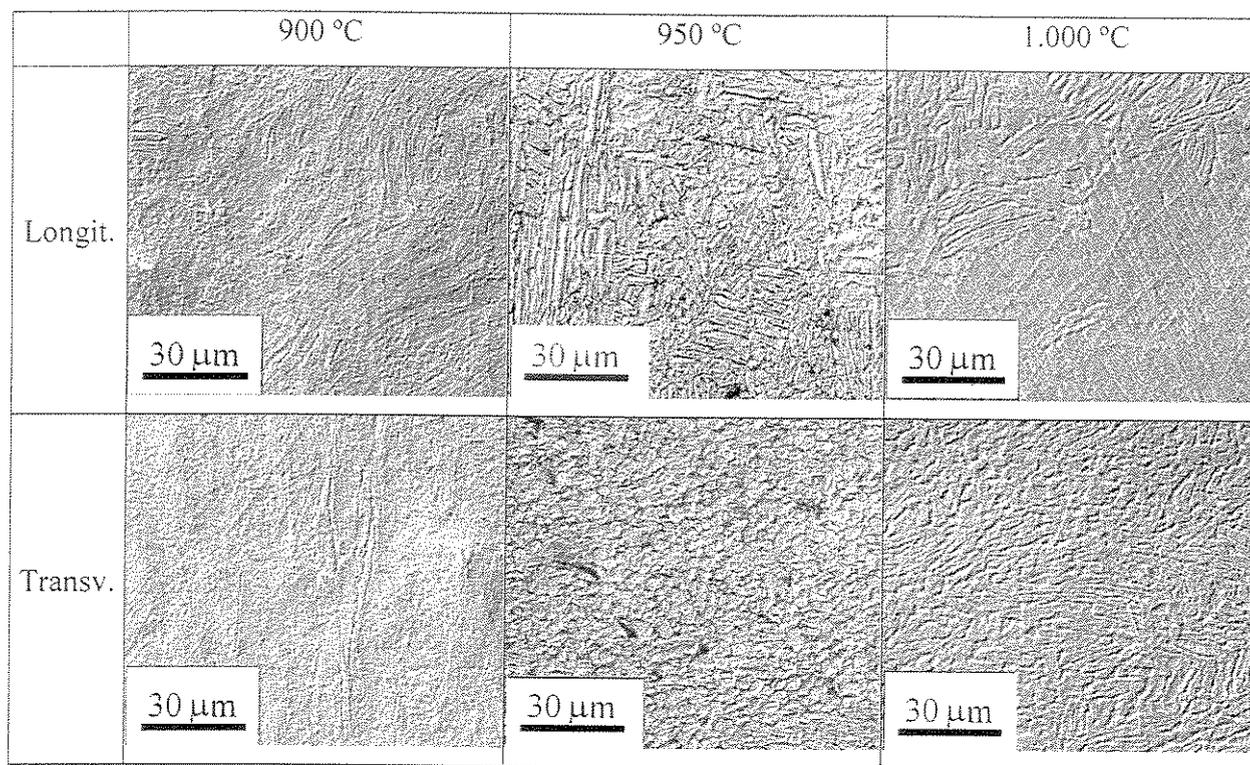


Figura 4.27 – Micrografias da liga Ti-8Al-7Nb após forjamento isotérmico

Nas ligas Ti-6Al-9Nb e Ti-6Al-11Nb esta globularização não foi tão efetiva quanto nas ligas de menor teor de Nb. Segundo Semiatin *et al.* [1997], é possível que haja uma maior modificação morfológica da fase α , passando à forma globular, em um ensaio com a mesma taxa de deformação, porém em uma temperatura mais próxima de β -*transus*. O mesmo efeito pode ser conseguido pela diminuição da taxa de deformação e mantendo-se constante a temperatura.

Quanto à influência do teor de alumínio, observa-se que a liga Ti-8Al-7Nb apresentou parcela de fase α globular na seção transversal da amostra forjada a 950°C. Porém, a seção longitudinal mostra que esta transformação não foi uniforme. A liga Ti-4Al-7Nb apresentou parcela ainda menor de fase α globular e predominância da estrutura acicular bastante deformada.

4.4 Determinação do teor de elementos intersticiais nas ligas Ti-Al-Nb

A presença de elementos intersticiais em ligas de titânio pode alterar as suas propriedades mecânicas originais, como por exemplo diminuir sua tenacidade. Assim, torna-se importante descobrir o papel desempenhado pelas etapas de fusão e tratamentos térmicos ou termomecânicos

na introdução desses elementos. Pelo fato de tratar-se de elementos leves, ou de massa atômica baixa, os métodos de caracterização química “via seca”, tais como a espectrometria por fluorescência de raios x e a análise quantitativa por microscopia eletrônica de varredura não são indicados. Assim, a determinação destes elementos é feita em equipamentos específicos, não disponíveis na Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp.

As amostras nas condições bruta de fusão e laminadas a quente e recozidas foram analisadas quanto ao teor de H, O, N, C e S. A análise de uma amostra na primeira condição teve por objetivo avaliar a influência dos tratamentos térmicos e termomecânicos na alteração dos níveis desses elementos no interior do material, possibilitando a comparação dos teores pré- e pós-tratamentos.

Apesar dos processos de laminação e recozimento terem sido realizados ao ar, ou seja, sem controle da atmosfera ao redor da amostra, o que acaba oxidando a superfície do material, em todos os resultados os teores de elementos intersticiais ficaram abaixo do limite máximo estabelecido pela norma ASTM 1295 [1992].

No entanto, com o objetivo de estabelecer um procedimento para remover esses elementos intersticiais da amostra, foram realizados alguns testes, com o aquecimento das amostras em vácuo. Em uma primeira tentativa, uma amostra da liga Ti-8Al-7Nb foi aquecida a 800 °C em vácuo de aproximadamente 10^{-5} Torr ($1,33 \times 10^{-3}$ Pa) durante uma hora. Esta temperatura encontra-se abaixo da temperatura β -*transus* desta liga (~980 °C). No entanto, uma análise macroscópica da amostra após o teste apontou, aparentemente, uma oxidação superficial maior do que a existente antes do teste. Este fato pode ser observado na figura 4.10, na qual a parte mais escura (à direita), que foi seccionada do lingote inicial, apresenta-se mais oxidada que o restante da amostra. Essa oxidação se deve ao processo de laminação e recozimento.

Em uma segunda tentativa, a amostra foi aquecida a 900 °C, o que, teoricamente, facilitaria a remoção dos elementos intersticiais pelo aumento da sua difusividade na amostra sólida. Outro parâmetro que exerce influência na redução desses elementos intersticiais é a pressão (vácuo) do processo. Quanto menor a pressão (maior vácuo), mais fácil a remoção desses elementos. No entanto, não havia como aumentar o vácuo do sistema com os equipamentos disponíveis.

Uma terceira tentativa foi feita da mesma forma que a segunda, no entanto a amostra foi envolvida em uma folha de tântalo para evitar o contato do titânio com o cadinho de quartzo. Os resultados obtidos nas análises químicas podem ser comparados na tabela 4.4, que em sua primeira linha, apresenta os limites máximos permitidos pela norma ASTM F-1295 [1992] para os elementos O, H, N e C.

Os resultados apresentados permitem fazer algumas considerações quanto ao teor de oxigênio na amostra. Observa-se que, apesar de todas as ligas atenderem à norma ASTM 1295-92 quanto a este elemento, a liga no estado bruto de fusão apresentou teores maiores que a laminada a quente e recozida (L+R). Tal fato pode ser explicado pelo procedimento de coleta das amostras L+R para esta análise. O fragmento de material na condição L+R reservado para a análise foi cuidadosamente lixado (com refrigeração a água) para a remoção da camada superficial oxidada. Tal procedimento tem fundamento, uma vez que uma prótese femoral, após o forjamento a quente, passa por uma etapa semelhante de decapagem química ou mecânica para eliminação da camada superficial oxidada.

Acerca dos tratamentos realizados para a redução dos elementos intersticiais, observa-se que estes foram pouco efetivos, pois apesar de reduzirem o teor de nitrogênio em até 64% e de oxigênio em até 41%, o teor de hidrogênio não foi reduzido e, pelo contrário, até aumentou. Outra discrepância foi o fato da condição mais favorável à eliminação do oxigênio, ou da sua não absorção, representada pelo teste empregando a folha de tântalo, ter apresentado maior teor deste elemento que a condição sem a folha.

4.5 Análise da formação de compostos intermetálicos entre os elementos Ti, Al e Nb.

As propriedades mecânicas das ligas de titânio também são influenciadas pela presença de compostos intermetálicos. A formação de tais compostos pode ocorrer em equilíbrio termodinâmico ou na forma metaestável, decorrente de tratamentos térmicos, de trabalhos mecânicos ou de ambos.

A análise do diagrama ternário de fases do sistema Ti-Al-Nb [Kaltenbach *et al.*, 1984] indica que não há formação de fases intermediárias (intermetálicas) em composições próximas à da liga Ti-6Al-7Nb. Em equilíbrio termodinâmico, tais composições apresentam os elementos de liga dispersos em solução sólida nas fases α (hc) e β (ccc). No entanto, a solidificação das amostras no interior do forno a arco e cadinho de cobre refrigerado ocorre longe do equilíbrio termodinâmico. Além disto, a laminação a quente e a possível heterogeneidade composicional podem induzir à formação de compostos intermetálicos no material. Desta forma, para investigar a possível presença destes compostos, foi realizada uma análise por difração de raios x nas amostras laminadas a quente e recozidas.

Tabela 4.4 – Resultado da análise química da presença de elementos intersticiais

Liga (L.R.)	Elementos Intersticiais (%)				
	O	H	N	C	S
ASTM F1295-92	0,20	0,009	0,05	0,08	-
Ti-6Al-3Nb	0,0116	0,000844	0,0014	0,0121	0,0013
Ti-6Al-5Nb	0,0080	0,00132	0,0018	0,0119	0,0029
Ti-6Al-7Nb	0,0099	0,00130	0,0007	0,0177	0,0014
Ti-6Al-7Nb B.F.	0,0346	0,000420	0,0021	0,0286	0,0009
Ti-6Al-9Nb	0,0088	0,00144	0,0005	0,0124	0,0017
Ti-6Al-11Nb	0,0073	0,00108	0,0007	0,0133	0,0020
Ti-4Al-7Nb	0,0092	0,00123	0,0015	0,0160	0,0018
Ti-8Al-7Nb	0,0165	0,00129	0,0022	0,0144	0,0019
Ti-8Al-7Nb s/ Ta	0,0096	0,0018	0,0012	-	-
Ti-8Al-7Nb c/ Ta	0,0149	0,0012	0,0008	-	-

Conforme comentado no item 3.7, a técnica de difração de raios x apresenta melhores resultados na análise de amostras compactadas na forma de pó, o que aumenta a diversidade de orientações cristalinas presentes na superfície analisada e, conseqüentemente, o número de planos difratados. Por esta razão, os difratogramas das amostras sólidas das ligas Ti-Al-Nb analisadas não apresentaram picos relativos a todos os planos constantes nas fichas do banco de dados do JCPDS ICDD – 1994 (Joint Committee for Powder Diffraction Standards, International Centre for Diffraction Data).

Os resultados (difratogramas) provenientes desta análise são apresentados de forma comparativa nas figuras 4.28 a 4.30. Na figura 4.28, observa-se a presença de dois picos em $2\theta \approx 55,8^\circ$ e 95° , somente nas duas ligas com maior teor de nióbio. O primeiro aparece de forma menos acentuada, na liga Ti-4Al-7Nb (figura 4.30). Estes foram os únicos picos relativos à fase β que não coincidiram com picos da fase α , porém trata-se de picos de baixa intensidade e que não apareceram em todas as ligas. Assim, a superposição de picos referentes à fase β com outros correspondentes à fase α não permitiu que o segundo objetivo desta análise fosse atingido, qual seja, determinar a porcentagem relativa de fases α e β com o auxílio desta técnica.

A figura 4.29 apresenta uma comparação entre a liga Ti-6Al-7Nb (L.R.) produzida neste trabalho, com uma amostra cortada de uma barra comercial (IMI367-Protasul 100) da liga de mesma composição. Observa-se que, exceto pelas diferenças nas intensidades, os picos apresentados pela barra comercial conferem com os encontrados na amostra produzida em laboratório.

Os difratogramas das ligas Ti-6Al-9Nb e Ti-6Al-11Nb (figuras 4.34 e 4.35, respectivamente) apresentam dois picos de baixa intensidade em 2θ igual a 45° e 65° que não foram identificados. A confirmação da presença de um composto intermetálico foi efetuada verificando-se, no difratograma, a existência dos três picos de maior intensidade dos compostos possíveis de serem formados, segundo a ficha de cada um. Além das fichas Ti α e Ti β , foram consultadas as fichas cristalográficas referentes aos seguintes elementos ou compostos: Al, AlTi₃, AlTi_{3,3}, AlTi, Ti₉Al₂₃, Al₃Ti, Al₂TiO₅ (Al₂O₃| TiO₂), Nb, Ti₄Nb, TiNb₂O₇ e Ti₂Nb₁₀O₂₉.

Os valores de 2θ apresentados nas fichas das fases α e β do titânio representam valores relativos ao material puro. A adição de elementos de liga dissolvidos em solução sólida causa distorções na rede cristalina do elemento, alterando as distâncias interplanares (d) e, conseqüentemente, os valores dos ângulos de difração. Isto explica o pequeno deslocamento apresentado por alguns picos, em relação aos valores apresentados sem suas fichas.

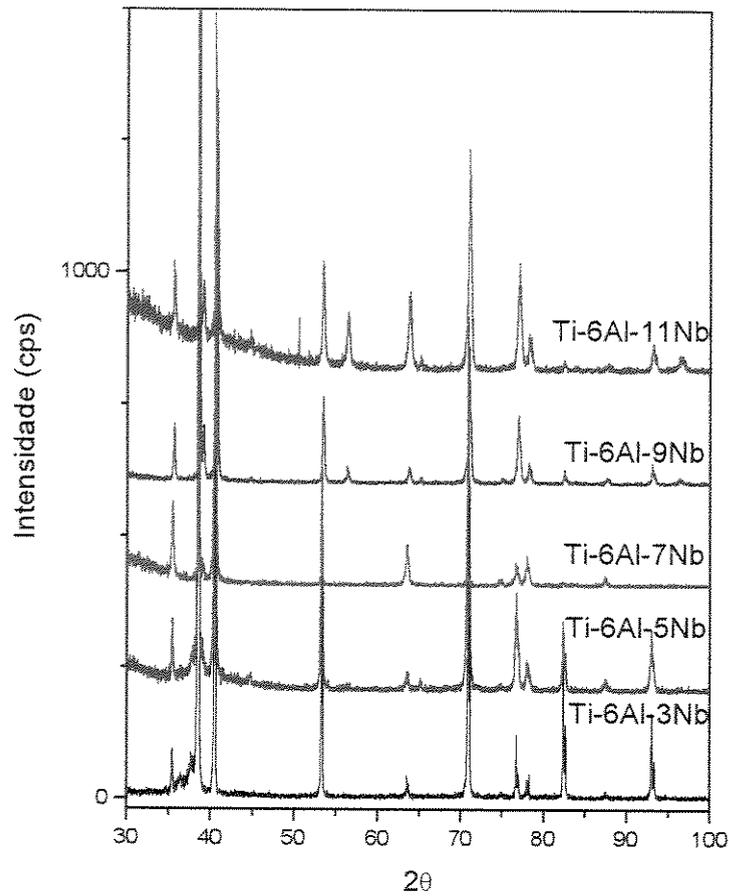


Figura 4.28 – Difratoograma comparativo entre as ligas Ti-6Al-XNb

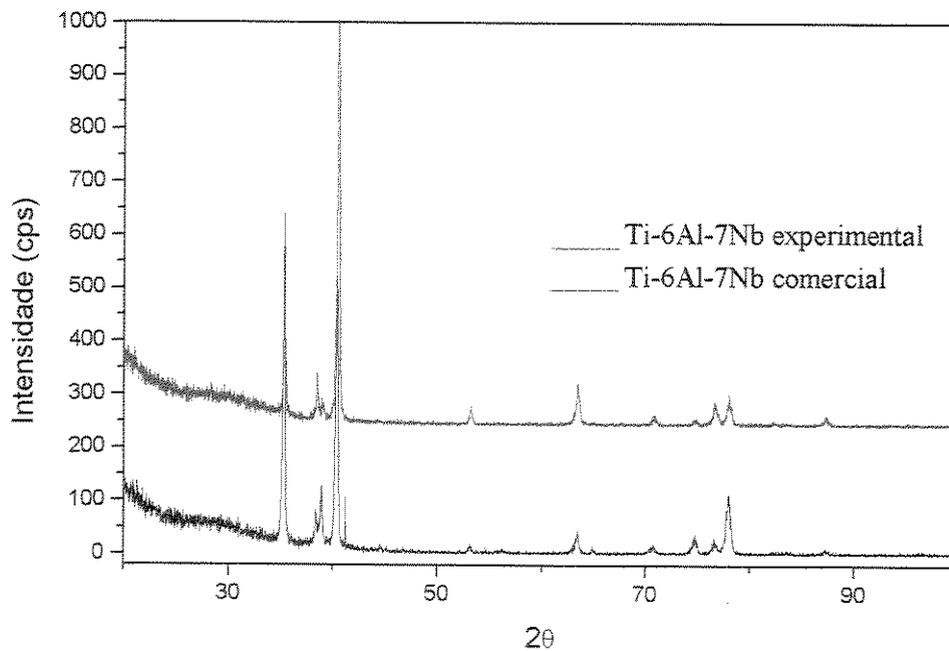


Figura 4.29 – Comparação entre as amostras Ti-6Al-7Nb L+R: experimental x padrão

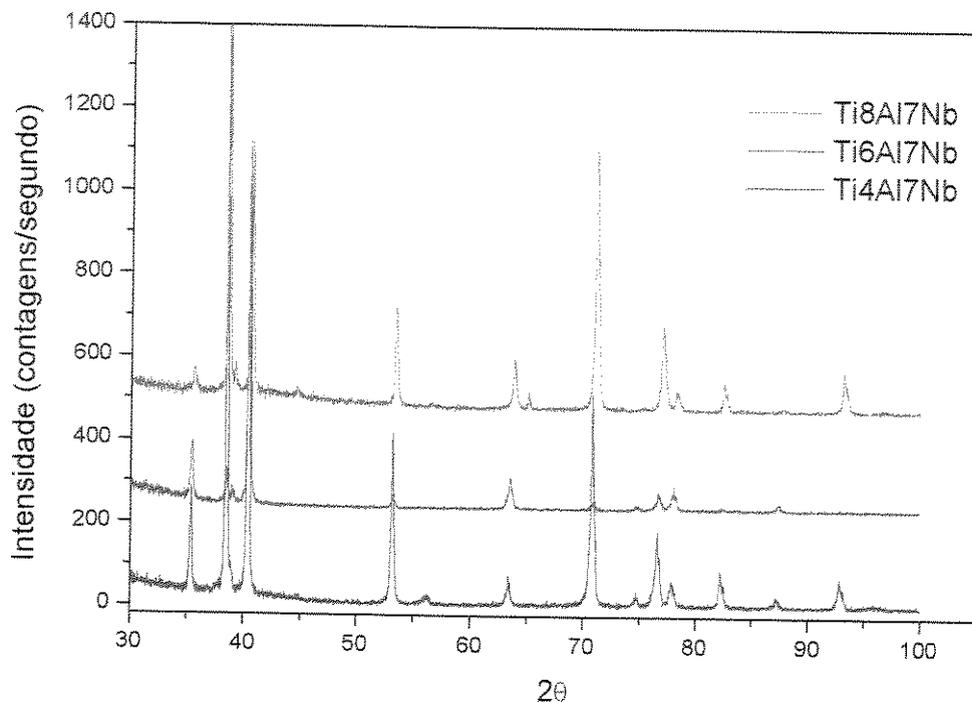


Figura 4.30 – Comparação entre os difratogramas das amostras Ti-XAl-7Nb

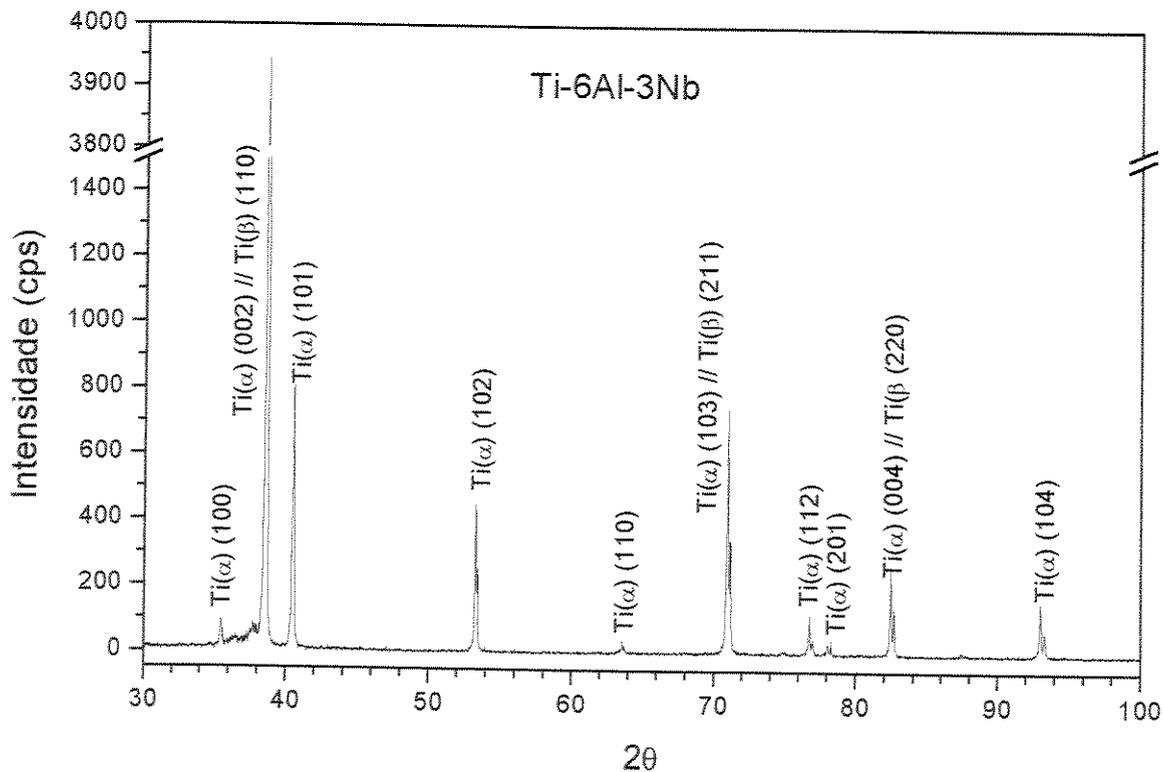


Figura 4.31 – Difratograma da liga Ti-6Al-3Nb L.R. e os planos cristalinos identificados

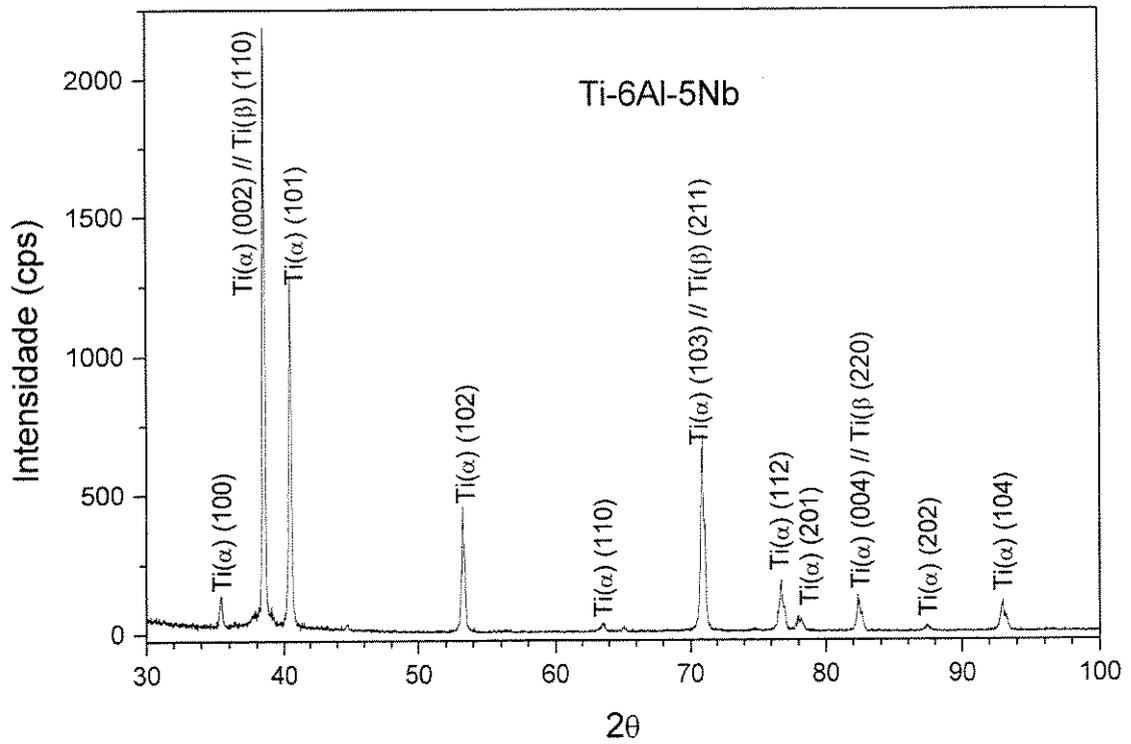


Figura 4.32 – Difratoograma da liga Ti-6Al-5Nb L.R. e os planos cristalinos identificados

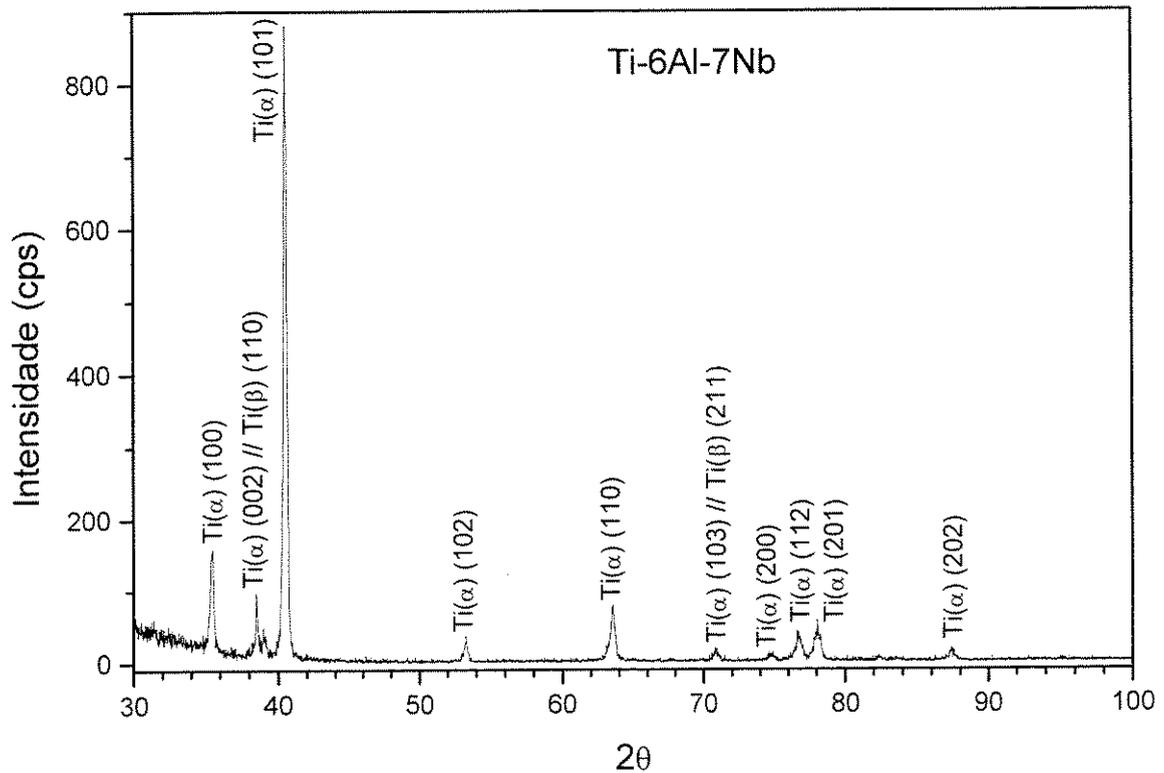


Figura 4.33 – Difratoograma da liga Ti-6Al-7Nb L.R. e os planos cristalinos identificados

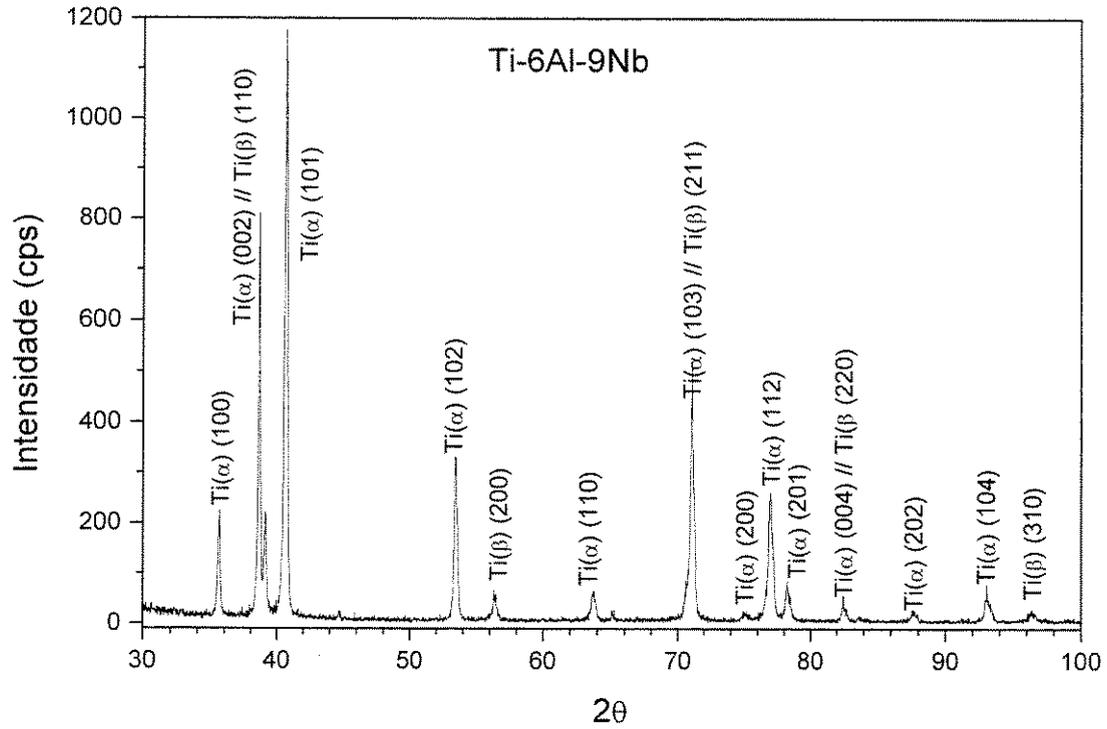


Figura 4.34 – Difratograma da liga Ti-6Al-9Nb L.R. e os planos cristalinos identificados

A figura 4.35 apresentou um sinal em $2\theta = 50,5^\circ$ que não foi considerado como pico, por se tratar de um único ponto, provavelmente provocado por fatores externos à análise.

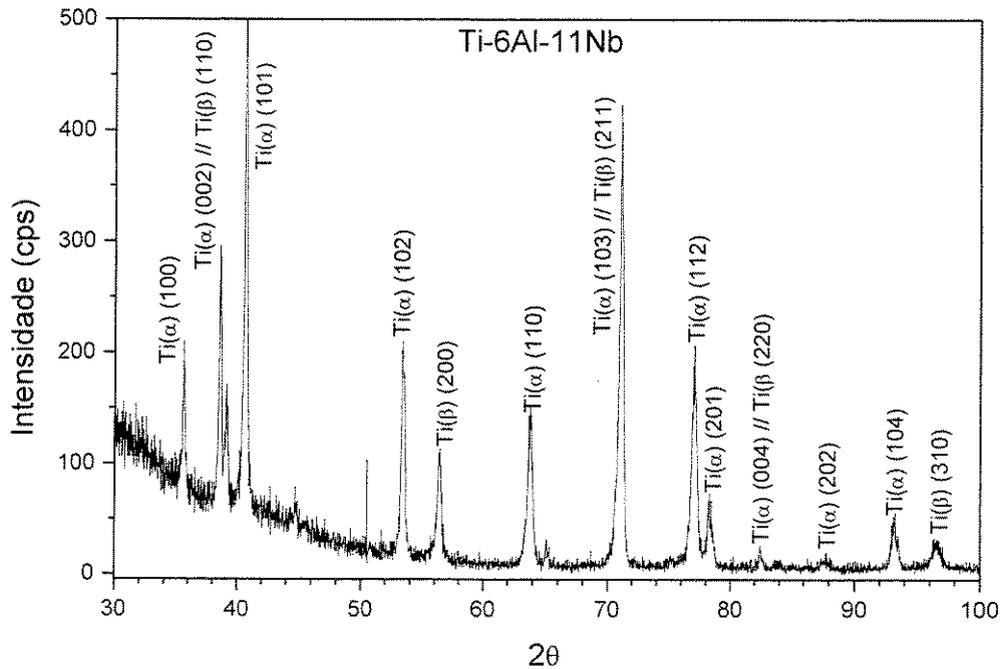


Figura 4.35 – Difratograma da liga Ti-6Al-11Nb L.R. e os planos cristalinos identificados

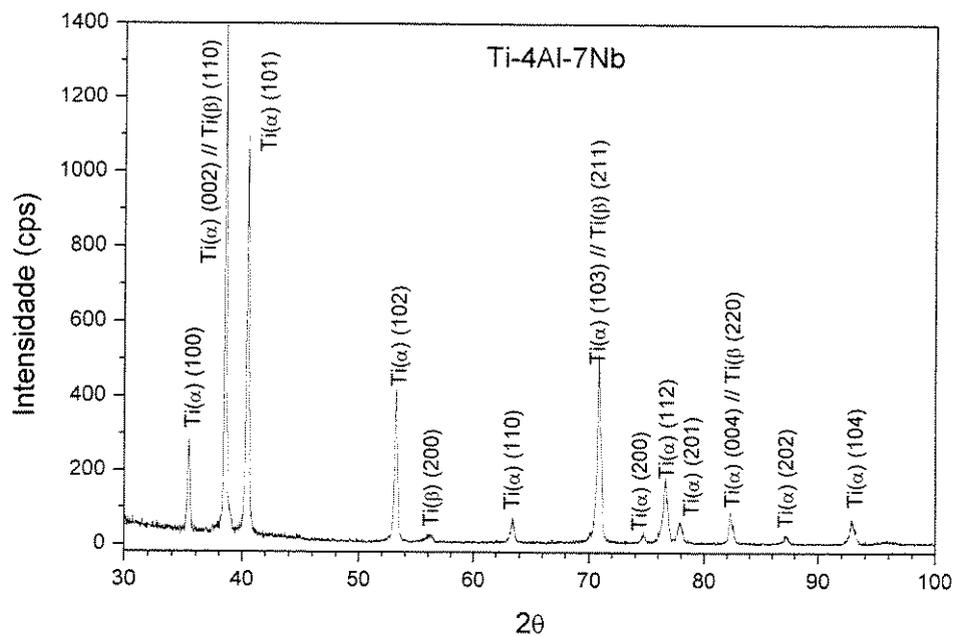


Figura 4.36 – Difratoograma da liga Ti-4Al-7Nb L.R. e os planos cristalinos identificados

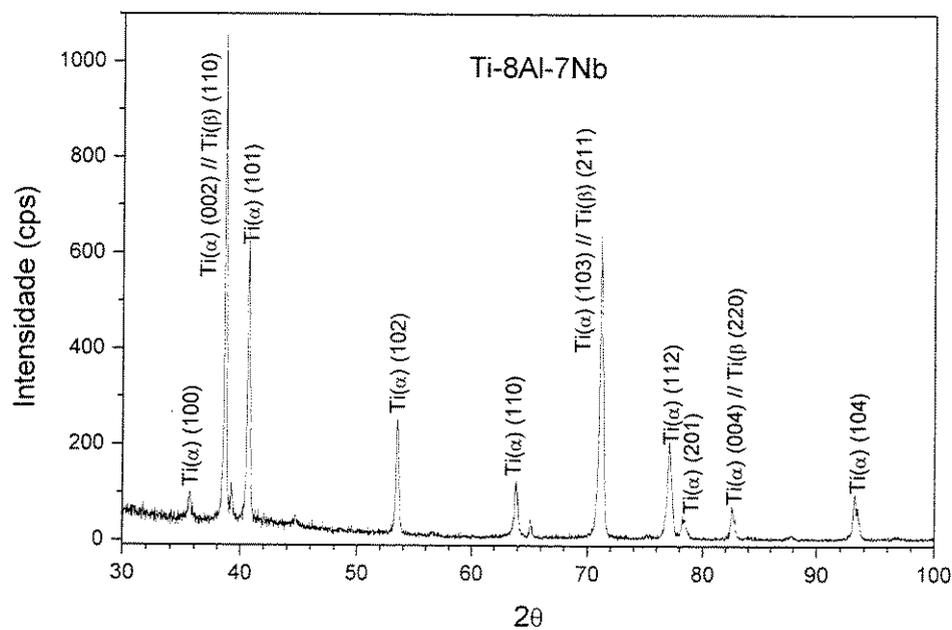


Figura 4.37 – Difratoograma da liga Ti-8Al-7Nb L.R. e os planos cristalinos identificados

4.6 Determinação das fases estabilizadas e de seus volumes nas ligas Ti-Al-Nb

As propriedades mecânicas das ligas de titânio $\alpha+\beta$ são diretamente influenciadas pela morfologia das fases e pela porcentagem relativa de cada uma. A coincidência dos picos relativos à fase β com os da fase α nos difratogramas faz com que a determinação da porcentagem relativa de fases por difração de raios x se torne muito complexa e pouco precisa. Assim, esta tarefa foi realizada pela análise das imagens microestruturais das amostras laminadas a quente e recozidas obtidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

Para esta análise, foram obtidas 50 imagens da seção longitudinal (paralela à direção de laminação) de cada uma das sete ligas Ti-Al-Nb estudadas, além de outras 50 imagens da seção transversal da liga Ti-4Al-7Nb para comparação. As amostras das ligas na condição laminada a quente e recozida foram somente lixadas e polidas, uma vez que o ataque químico poderia remover preferencialmente uma das fases e modificar a condição superficial do material. Com a ausência do ataque químico, o contraste entre as fases α e β presentes foi possibilitado pelo emprego do detector de elétrons retroespalhados.

A figura 3.38 apresenta a micrografia de uma amostra da liga Ti-6Al-11Nb L.R., cuja superfície foi atacada com o reagente de Kroll. Nota-se, pelos sulcos existentes entre as fases α (clara), que houve remoção da fase β .

A norma ASTM E-1245 [1995], que descreve uma metodologia para a determinação quantitativa de inclusões ou de segunda fase em metais por análise automática de imagens, foi empregada na determinação da porcentagem de fase β presente nas amostras aqui estudadas.

Em tal metodologia, menciona-se a necessidade de se manter constante o nível de brilho e contraste das imagens adquiridas. No entanto, as interrupções no fornecimento de energia, problemas no equipamento (queima do filamento) e a saturação (“queima”) da região atingida pelo feixe de elétrons, fizeram com que essa condição não fosse atendida, e tivesse que ser corrigida por meio digital, ou seja, com o auxílio do programa computacional de análise de imagens.

O programa de computador Scion Image (beta 3b) da Scion Corporation foi escolhido para ser empregado na análise de imagens por ser gratuito (*freeware*) e por apresentar resultados confiáveis, segundo os usuários consultados.

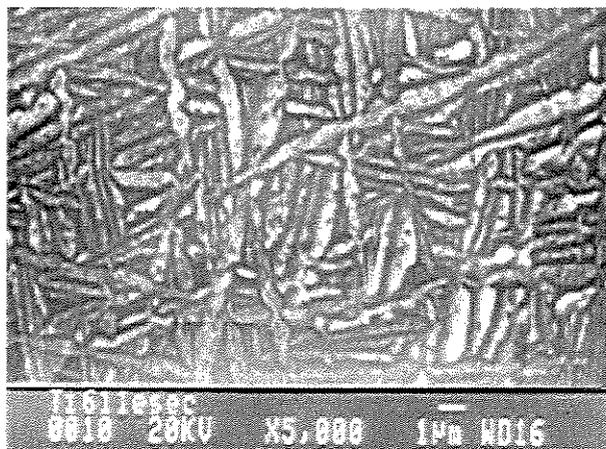


Figura 4.38 – Micrografia da liga Ti-6Al-11Nb após ataque, obtida por elétrons secundários (MEV)

A figura 4.39 apresenta as imagens das microestruturas das ligas estudadas, obtidas por elétrons retroespalhados no MEV. As imagens analisadas no programa computacional não apresentam a barra de informações, e foi mantida a mesma ampliação em todas as imagens de uma mesma amostra.

Pelos resultados da análise das imagens apresentados nas figuras 4.40, 4.41 e 4.42, observa-se que não houve uma variação significativa na porcentagem de fase β entre as seções transversal e longitudinal, apenas uma maior dispersão dos resultados. Observa-se também que, confirmando o resultado apresentado pela microscopia óptica, houve uma diminuição da quantidade de fase β presente na amostra com o aumento do teor de alumínio (figura 4.7). No entanto, não houve alteração significativa no volume de fase β nas microestruturas das ligas com teores de 6 e 8%.

Com respeito ao teor de nióbio, a análise das imagens obtidas por MEV confirmou o observado na M.O., no qual o aumento do nióbio provocou um aumento na porcentagem relativa da fase β , passando de 1,4% na liga Ti-6Al-3Nb para 26,2% na Ti-6Al-11Nb.

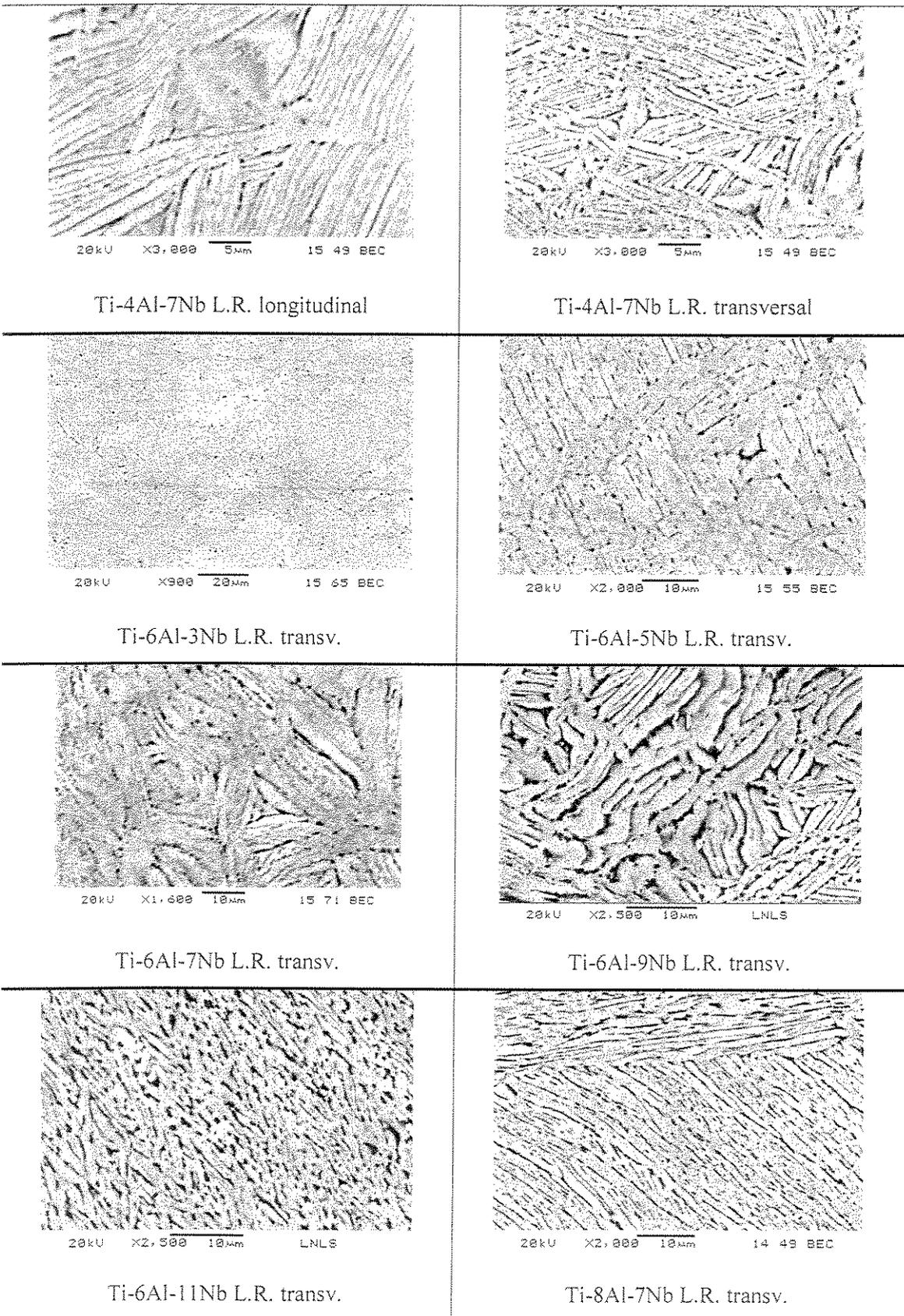


Figura 4.39 – Imagens de MEV das ligas Ti-Al-Nb L.R.

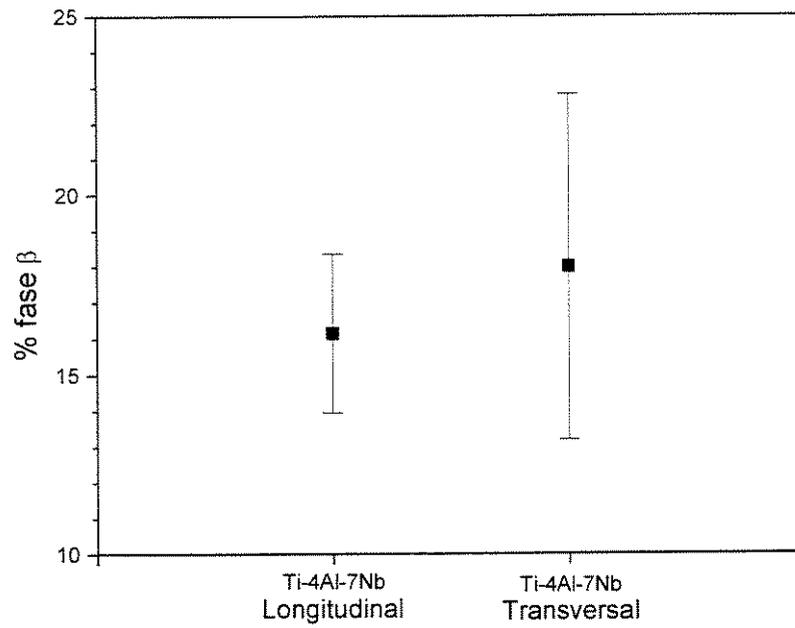


Figura 4.40 – Comparação da porcentagem de fase β presente em duas seções da liga Ti-4Al-7Nb

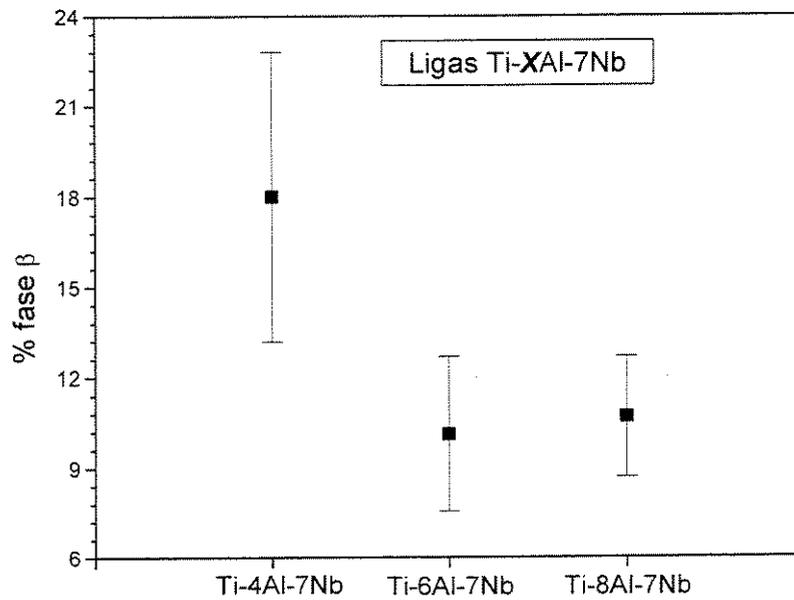


Figura 4.41 – Variação da porcentagem de fase β com o teor de alumínio da liga

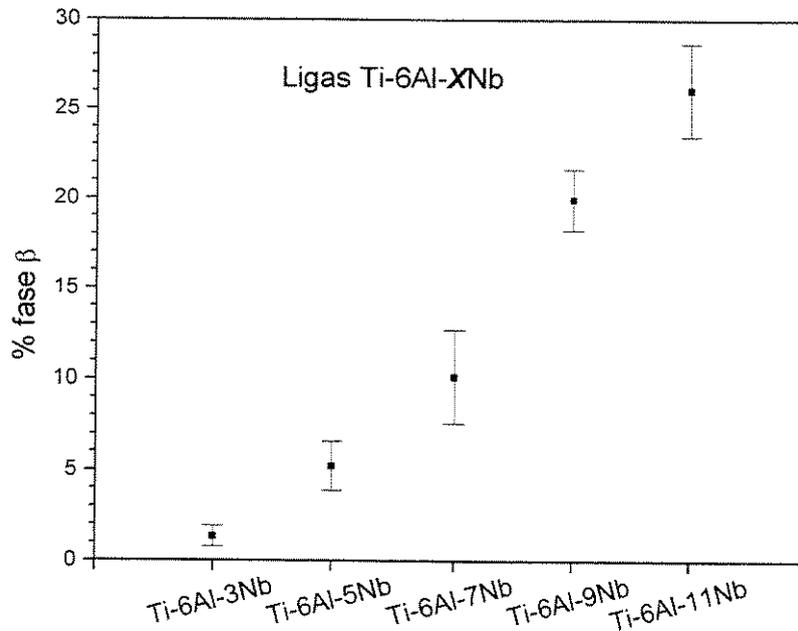


Figura 4.42 – Variação da porcentagem de fase β com o teor de nióbio da liga

4.7 Propriedades mecânicas básicas na temperatura ambiente

Os resultados dos ensaios de tração permitiram a comparação das propriedades mecânicas básicas das ligas estudadas e a avaliação da influência da composição química nestas propriedades. A figura 4.43 apresenta a influência do teor de nióbio no módulo de elasticidade e na resistência mecânica do material. Pode ser observado um decréscimo no módulo de elasticidade com o aumento do teor de nióbio presente na liga, o que está de acordo com os resultados apresentados por Niinomi et al. [1999]. De acordo com estes autores, o fato está associado com a maior porcentagem em volume de fase β presente nas ligas com maior teor de Nb.

Considerando-se a influência do nióbio na resistência mecânica, houve uma pequena variação quanto ao limite de escoamento e uma alteração mais significativa quanto ao limite de resistência à tração. Em ambos os casos, o maior teor de nióbio ocasionou o aumento desses parâmetros.

A análise dos parâmetros de ductilidade (figura 4.44) mostrou que o aumento do teor de Nb

proporciona um leve aumento no alongamento e na redução de área do material. Com exceção da liga Ti-6Al-3Nb, a qual apresentou uma redução de área abaixo de 25%, todas as outras ligas Ti-6Al-xNb apresentaram propriedades mecânicas que estariam de acordo com o exigido pela norma ASTM-F1295 [1992], isto é, todas apresentaram limite de escoamento superior a 800 MPa, limite de resistência à tração maior que 900 MPa, alongamento acima de 10% e redução de área maior que 25%.

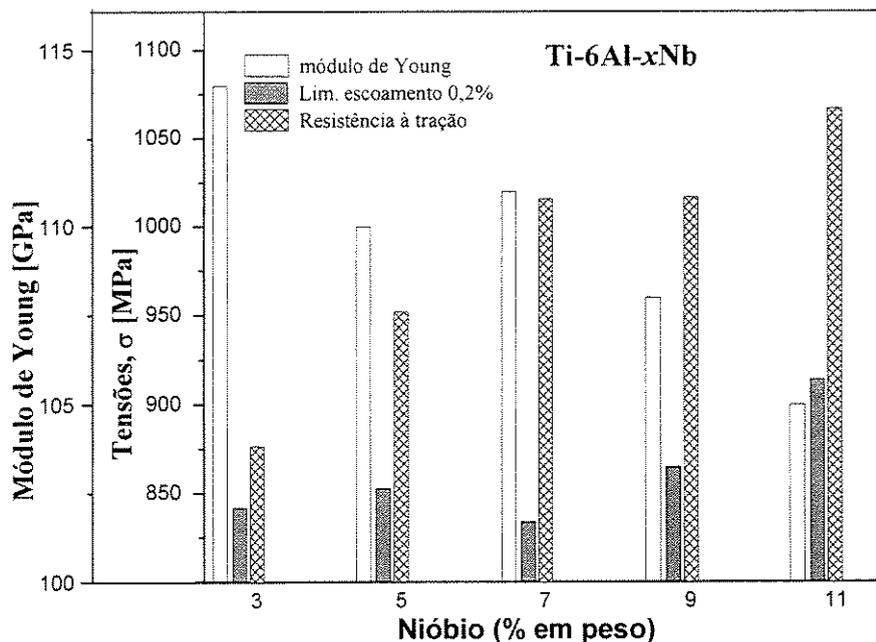


Figura 4.43 – Influência do teor de Nb na resistência mecânica e no módulo de Young

A avaliação da influência do teor de alumínio nas propriedades mecânicas das ligas Ti-xAl-7Nb (figura 4.45), mostrou que a redução deste para 4% em peso provocou um decréscimo do módulo de elasticidade devido à diminuição da porcentagem de fase α em volume. Embora apresentasse boa ductilidade, a liga Ti-4Al-7Nb não estaria de acordo com a norma ASTM-F1295 [1992], uma vez que os limites de escoamento e de resistência à tração ficaram abaixo de 800 e 900 MPa, respectivamente.

No caso da liga Ti-8Al-7Nb, o tratamento termomecânico reduziu os parâmetros de ductilidade (figura 4.46) a tal ponto que não permitiu a comparação de suas propriedades mecânicas com as das outras ligas. Nesta liga, a redução de área ficou próxima de zero. Desta

forma, dentre as ligas Ti-xAl-7Nb, apenas a liga com 6% de Al apresentou resultados que estariam de acordo com a norma ASTM-F1295.

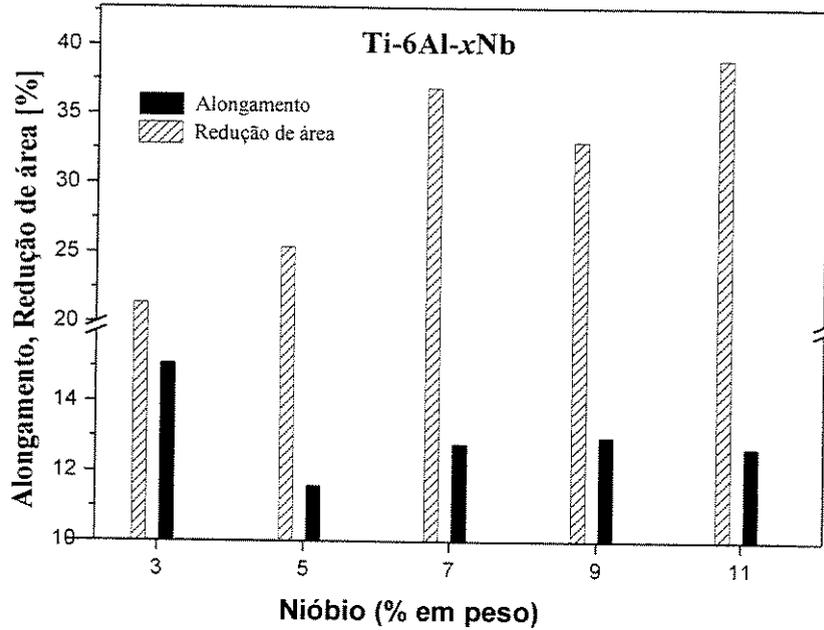


Figura 4.44 – Influência do teor de Nb nos parâmetros de ductilidade

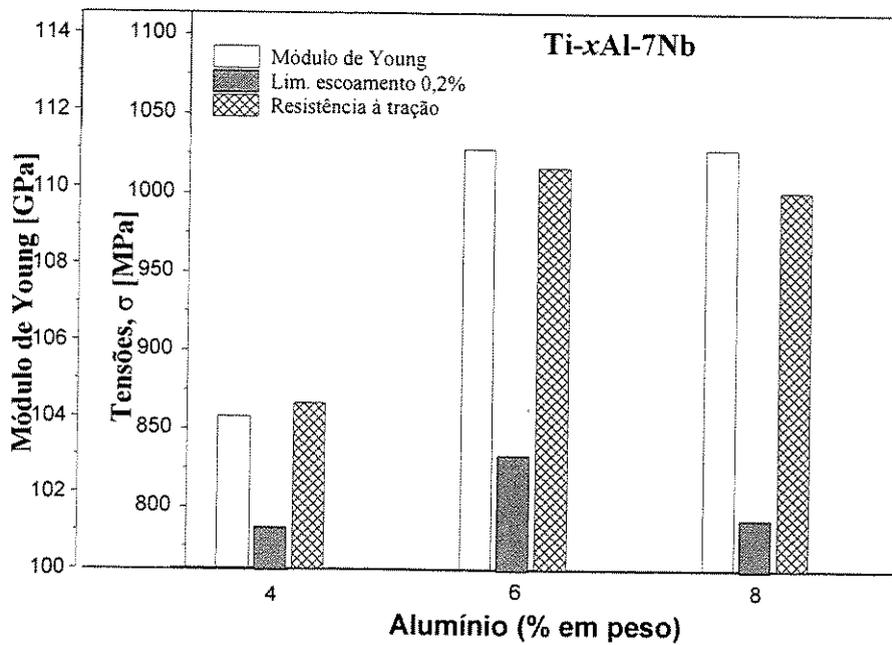


Figura 4.45 – Influência do teor de Al na resistência mecânica e no módulo de Young

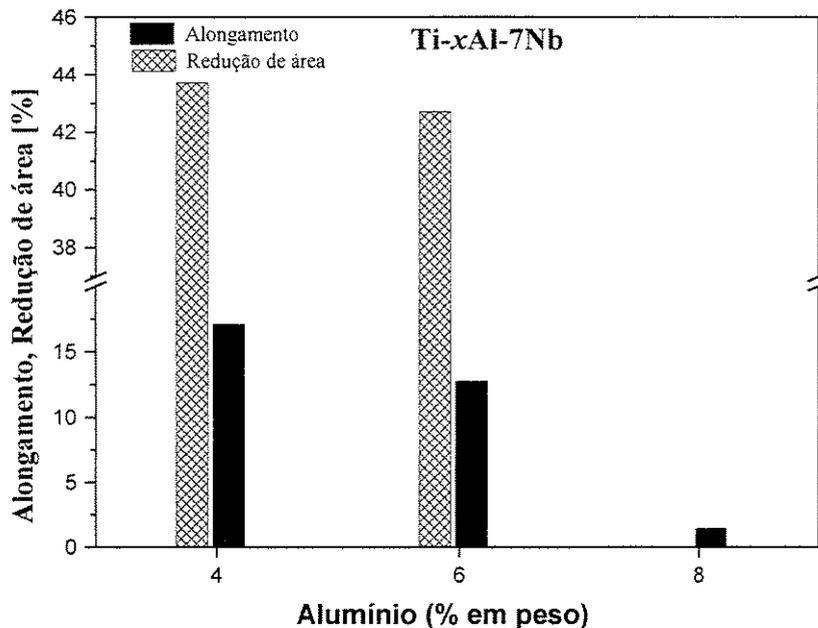


Figura 4.46 – Influência do teor de Al nos parâmetros de ductilidade

A fragilização da liga Ti-8Al-7Nb pode ser decorrente da formação de compostos intermetálicos (aluminetos), devido ao maior teor de alumínio na liga. Segundo Lopez [1993], ligas de titânio com teores de Al maiores que 8% podem ocasionar a fragilização do material. Este fato pode estar relacionado aos picos não identificados, em $2\theta \approx 45$ e 65° , presentes no difratograma da liga Ti-8Al-7Nb e que podem ser referentes a um composto intermetálico, embora também tenham sido constatados nas ligas Ti-6Al-9Nb e Ti-6Al-11Nb que não apresentaram fragilização.

Relacionando-se o teor de nióbio com a microestrutura e as propriedades mecânicas apresentadas, verifica-se que as ligas Ti-6Al-xNb com microestrutura consistindo basicamente de fase α (Ti-6Al-3Nb e Ti-6Al-5Nb) apresentaram menor resistência mecânica e, aparentemente, menor ductilidade. O aumento do teor de nióbio, e o conseqüente aumento da fase β proporcionaram maior resistência mecânica e ductilidade, com destaque para os resultados apresentados pela estrutura mais refinada e de maior porcentagem relativa de fase β da liga Ti-6Al-11Nb.

4.7.1 Dureza e microdureza Vickers

As ligas estudadas foram verificadas quanto à dureza e microdureza Vickers. O ensaio de dureza Vickers foi realizado em amostras na condição B.F. e L.R.. A microdureza Vickers foi empregada nas amostras forjadas, devido ao seu menor tamanho. Além disso, a amostra da liga Ti-6Al-7Nb comercial (IMI367 – Protasul 100), na condição laminada e recozida, teve a sua dureza determinada e comparada com a amostra produzida neste trabalho. O ensaio de microdureza foi repetido nas amostras B.F. com a intenção de confrontar os resultados com os obtidos no ensaio de dureza e para que servissem de parâmetro de comparação para as amostras forjadas na condição isotérmica.

A figura 4.47 mostra a influência do alumínio e do nióbio na dureza superficial das ligas Ti-Al-Nb na condição B.F. Os valores apresentados referem-se à media dos valores de dureza presentes na seção transversal das amostras analisadas. A alta dureza apresentada pela liga Ti-8Al-7Nb nesta condição, indica que a formação de compostos intermetálicos já pode ter ocorrido na solidificação do material no interior do forno. Quanto à influência do teor de nióbio, não foi constatada nenhuma tendência de alteração nesta condição.

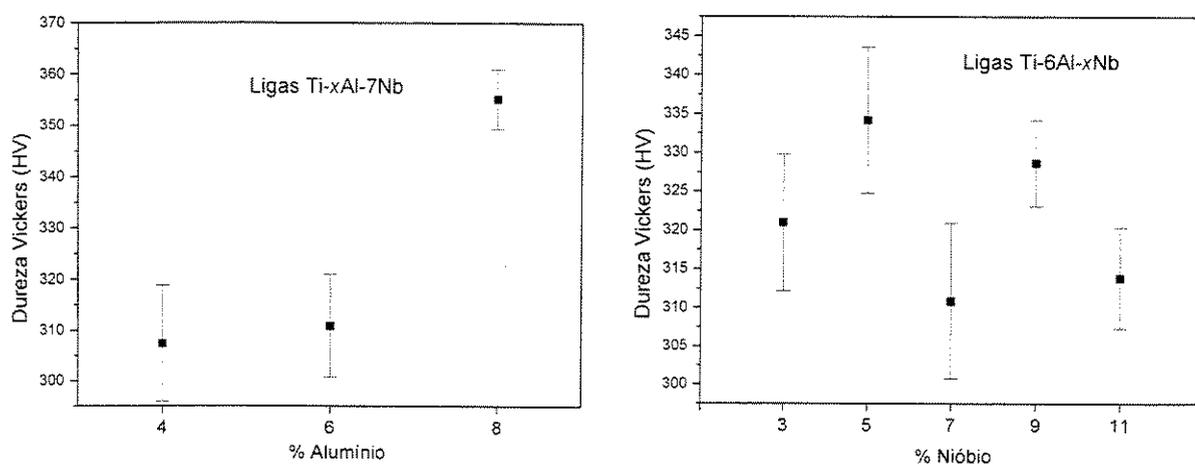


Figura 4.47 – Resultados do ensaio de dureza Vickers nas ligas Ti-Al-Nb (B.F.)

As ligas Ti-Al-Nb na condição L.R. foram analisadas quanto à dureza Vickers superficial. As figuras 4.48 e 4.49 apresentam os resultados obtidos. Comparando-se a influência do teor de alumínio, observa-se na figura 4.48 que somente a liga Ti-6Al-7Nb apresentou aumento efetivo

na dureza Vickers devido ao trabalho mecânico imposto pela laminação. A liga Ti-8Al-7Nb permaneceu com o mesmo valor de dureza Vickers apresentado na condição B.F.

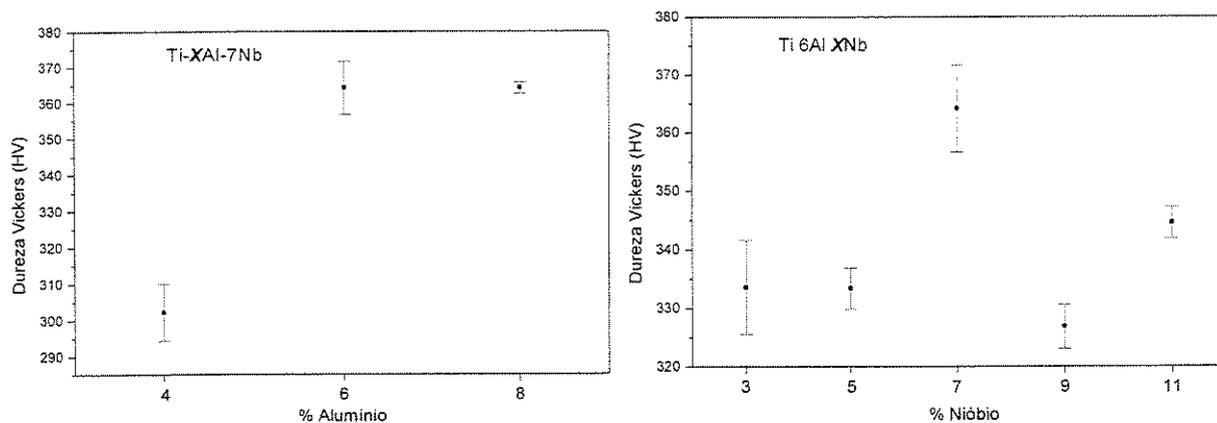


Figura 4.48 – Dureza Vickers das ligas Ti-Al-Nb na condição L.R.

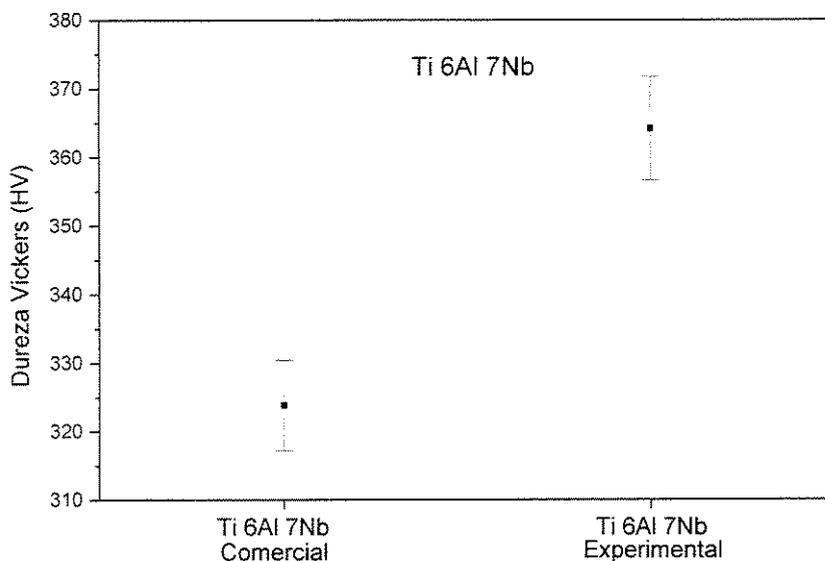


Figura 4.49 – Comparação de dureza entre as ligas Ti-6Al-7Nb comercial e a produzida no trabalho experimental (L.R.)

Avaliando a variação da dureza nas ligas Ti-6Al-xNb (figura 4.48), nota-se um aumento significativo na dureza da liga Ti-6Al-7Nb, enquanto as outras ligas mostraram apenas um leve aumento, ou não sofreram alteração, como no caso da Ti-6Al-5Nb. A menor dureza apresentada pela amostra comercial da liga Ti-6Al-7Nb pode ser explicada por diferenças existentes no histórico de processamento mecânico.

Com respeito aos valores de microdureza Vickers nas amostras B.F. confirma-se que o teor de alumínio apresenta relação direta com a dureza superficial (figura 4.50). Novamente, a liga Ti-8Al-7Nb apresentou os maiores valores. O teor de nióbio, por sua vez, não parece estabelecer uma tendência de variação. Neste caso, todos os valores de microdureza apresentaram um pequeno aumento, comparado com os valores de dureza Vickers.

Comparando-se os resultados das figuras 4.50 e 4.51, nota-se que as amostras na condição B.F. apresentaram microdureza maior que as forjadas em temperatura dentro do campo $\alpha+\beta$. O resfriamento rápido promovido pelo cadinho refrigerado e o conseqüente refinamento microestrutural influenciou mais que o aumento da resistência mecânica devido à deformação plástica decorrente do forjamento. A microdureza Vickers das amostras B.F. só são igualladas pelas amostras da condição forjada no interior do campo β , na qual houve recristalização.

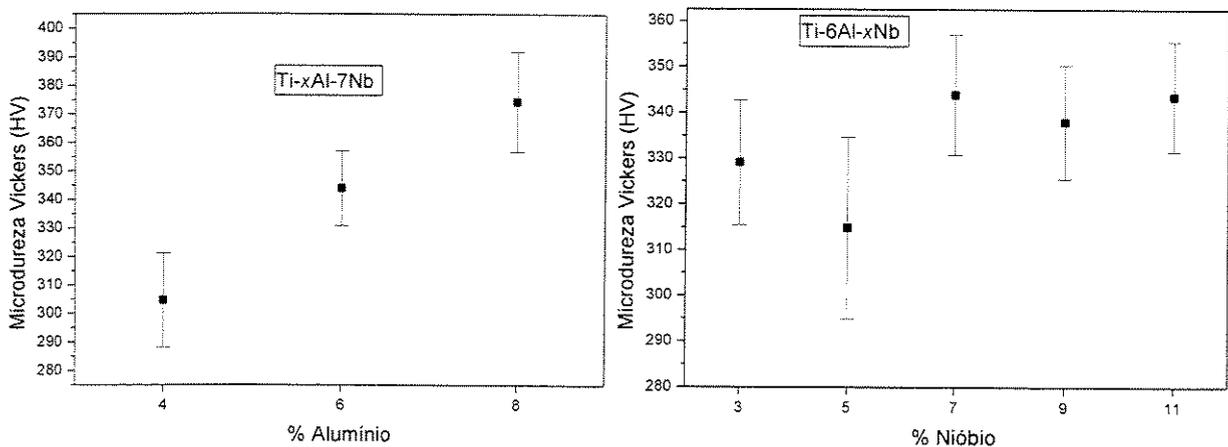


Figura 4.50 – Microdureza Vickers das ligas Ti-Al-Nb na condição B.F.

As temperaturas do forjamento isotérmico influenciaram diretamente na microdureza Vickers das ligas Ti-Al-Nb. No entanto, para cada uma das ligas o efeito desta temperatura de trabalho mecânico e do resfriamento subsequente produz uma condição morfológica microestrutural característica, explicando a variação dos resultados de microdureza.

Exemplificando, na figura 4.53 ambas as ligas Ti-6Al-3Nb e Ti-6Al-11Nb foram forjadas em temperaturas dentro do campo β . No caso da primeira, isto equivale a 1.000 °C, enquanto na segunda, 930°. O tempo decorrido no interior do forno (fechado), até que o mesmo atingisse uma temperatura que permitisse a sua abertura, foi maior no primeiro caso, dando oportunidade para

que houvesse um maior crescimento dos grãos da fase α .

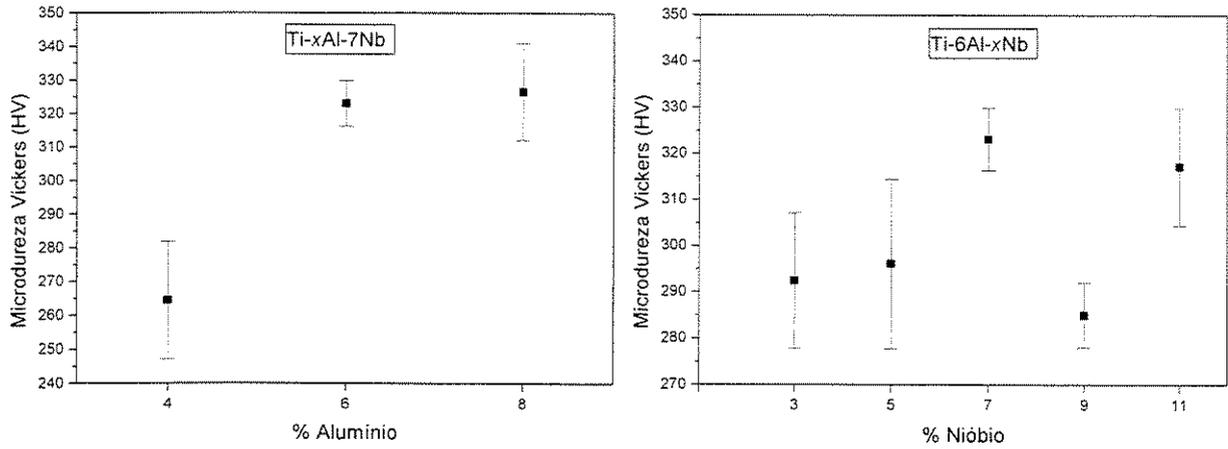


Figura 4.51 – Microdureza Vickers das ligas Ti-Al-Nb após forjamento isotérmico no campo $\alpha+\beta$

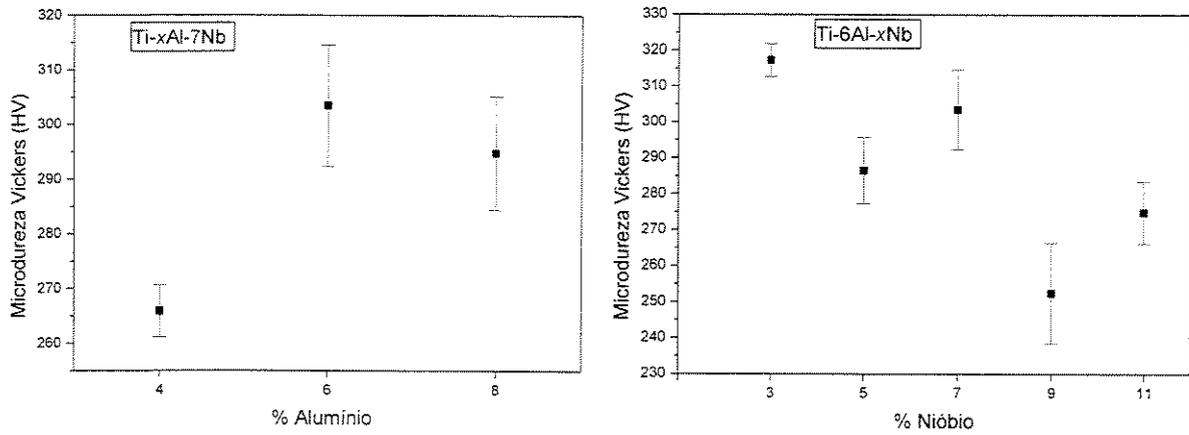


Figura 4.52 – Microdureza Vickers das ligas Ti-Al-Nb após forjamento isotérmico abaixo de β -*transus*

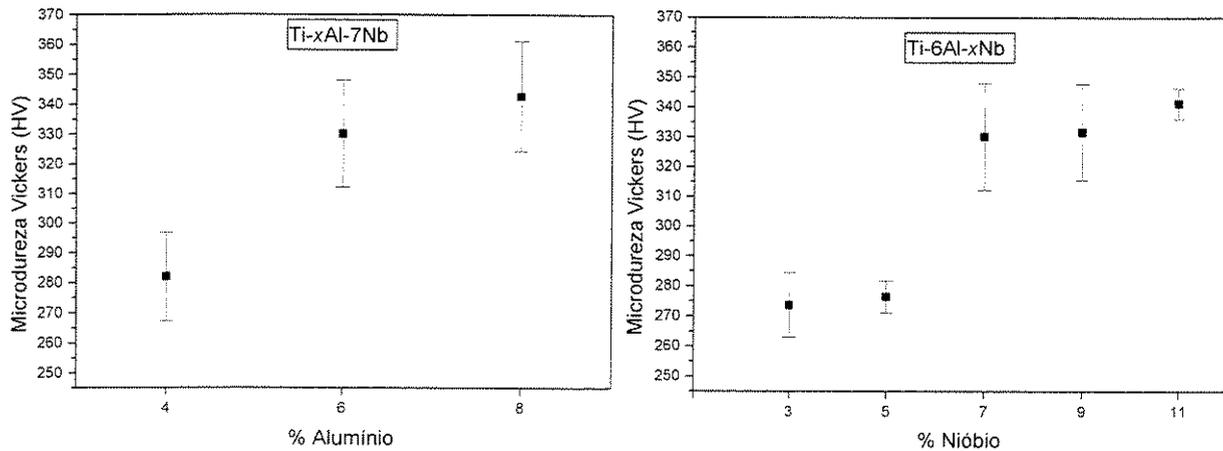


Figura 4.53 – Microdureza Vickers das ligas Ti-Al-Nb após forjamento isotérmico no campo β

4.8 Avaliação do comportamento em fadiga das ligas Ti-Al-Nb

O ensaio de resistência à fadiga de um material de relativa ductilidade é constituído, basicamente, de três etapas: nucleação da trinca, crescimento e fratura. Por natureza, em tal ensaio ocorre uma dispersão considerável dos resultados decorrente da natureza estatística do fenómeno de nucleação da trinca, etapa responsável pela maior parcela do tempo de duração do ensaio.

O ensaio de vários corpos de prova sob a mesma tensão máxima provoca, freqüentemente, dispersão no número de ciclos para a fratura, podendo chegar a um ciclo logarítmico entre o valor máximo e o mínimo [Dieter, 1986].

O objetivo deste ensaio no contexto deste trabalho foi o de conhecer o comportamento do material quando submetido a carregamento cíclico e avaliar, pela análise da superfície de fratura, a integridade interna do mesmo quanto à presença de defeitos provenientes das etapas de fusão e dos tratamentos termomecânicos.

A tabela 4.5 apresenta os corpos de prova ensaiados, a tensão máxima empregada e o número de ciclos executados até o final do ensaio. Apesar de terem sido confeccionados 10 corpos de cada uma das três ligas avaliadas, algumas amostras apresentaram defeitos superficiais impossíveis de serem eliminados na etapa de lixamento e polimento e por este motivo não foram ensaiados. A liga Ti-6Al-11Nb apresentou o maior número de amostras descartadas.

A freqüência empregada, 10 Hz, torna um ensaio de 4×10^5 ciclos muito extenso, com pouco mais de 11 horas. Assim, algumas amostras que atingiram a marca de 4×10^5 ciclos sem apresentar evolução no deslocamento máximo ou trinca superficial aparente tiveram seus ensaios interrompidos. Em alguns casos, o ensaio foi interrompido e reiniciado em seguida.

Ao se analisar os resultados apresentados nas figuras 4.54 a 4.56 é importante ter em mente que no caso específico deste trabalho, além da dispersão inerente ao ensaio, o fato de cada amostra ter sido fundida e processada individualmente contribuiu para acentuar esta tendência, pois apesar de apresentarem uma única composição nominal, há diferenças entre elas.

Tabela 4.5 – Relação das amostras ensaiadas

Liga	Amostra	Tensão	Total de ciclos
Ti-6Al-3Nb	63a	σ_e	14.775
	63b	σ_e	39.302
	63c	σ_e	10.401
	63d	σ_e	9.201
	63e	$0,85.\sigma_e$	16.401
	63f	$0,85.\sigma_e$	36.901
	63g	$0,85.\sigma_e$	364.502
	63h	$0,85.\sigma_e$	19.201
	63i	σ_e	1.901
Ti-6Al-7Nb	67a	$0,85.\sigma_e$	402.002
	67b	$0,85.\sigma_e$	403.603
	67c	$0,85.\sigma_e$	405.001
	67d	σ_e	89.001
	67e	σ_e	32.301
	67f	σ_e	92.701
	67g	$0,85.\sigma_e$	399.902
	67h	σ_e	45.601
Ti-6Al-11Nb	611a	$0,85.\sigma_e$	37.601
	611b	$0,85.\sigma_e$	30.301
	611c	$0,85.\sigma_e$	314.401
	611d	σ_e	301
	611e	$0,85.\sigma_e$	304.902
	611f	σ_e	2.001

As figuras 4.54, 4.55 e 4.56 apresentam os resultados dos ensaios de fadiga das amostras das ligas Ti-6Al-3Nb, Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-11Nb, respectivamente. Em tais figuras, a presença de uma seta junto ao ponto indica que o ensaio foi interrompido sem que ocorresse a fratura das amostras. A apresentação do número de ciclos em escala logarítmica permite observar que a

dispersão dos resultados obtidos foi de um intervalo logarítmico, exceto no caso da liga Ti-6Al-7Nb, no qual houve uma baixa dispersão dos resultados (considerando-se os corpos de prova fraturados).

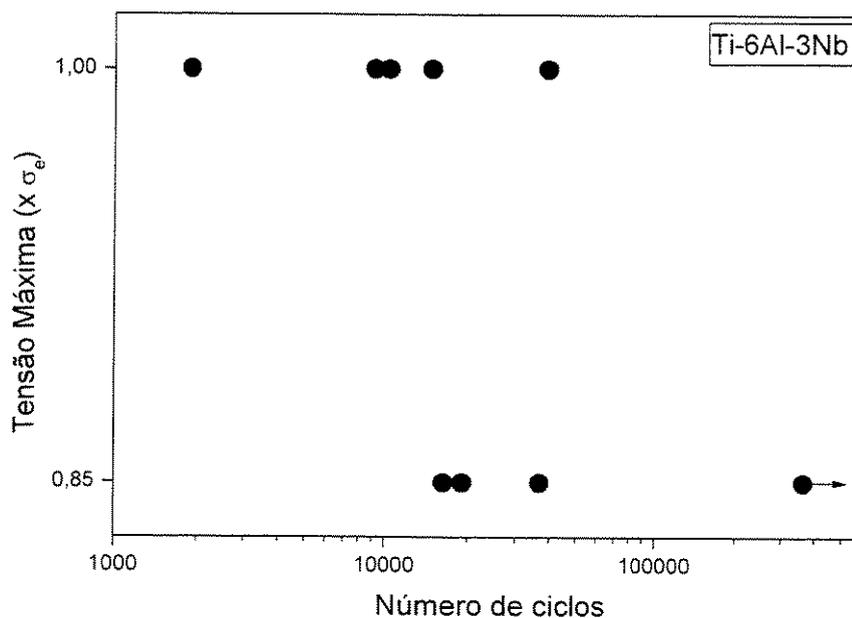


Figura 4.54 – Resultados do ensaio de fadiga da liga Ti-6Al-3Nb

O plano inicial estabelecido para este ensaio previa a sua execução em três níveis de tensão máxima. No entanto, devido aos problemas encontrados durante a preparação de alguns corpos de prova, optou-se pela restrição a dois níveis apenas.

Nas figuras 4.57 a 4.59 são apresentadas as fotografias da superfície de fratura de algumas amostras, obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Foram analisadas as amostras 63f, 67d e 611f (tabela 4.5). A amostra da liga Ti-6Al-11Nb (figura 4.59), ensaiada com tensão máxima igual ao limite de escoamento, apresentou uma deformação plástica excessiva e comprometedora para o ensaio de fadiga, confirmado pela evidente estrição sofrida na região da fratura. A figura 4.59 apresenta a morfologia característica de uma região da superfície de fratura próxima à borda, na qual pode ser observado a presença de *dimples*, que caracterizam uma região de fratura dúctil. A mesma situação foi observada na amostra 611d, a qual fraturou com apenas 301 ciclos.

Apesar da amostra da liga Ti-6Al-3Nb analisada ter sido ensaiada com tensão máxima igual

a 85% do limite de escoamento, a superfície de fratura apresentou defeitos internos que provavelmente serviram de pontos preferenciais para a nucleação da trinca, abreviando a vida em fadiga do material. Na figura 4.57.a, a seta indica a localização do defeito encontrado.

A figura 4.57.b apresenta o defeito em detalhe. Uma análise composicional do local do defeito foi efetuada nas duas superfícies de fratura desta amostra, com o intuito de verificar a possível ocorrência de elementos não homogeneizados durante a fusão da liga, ou a formação de compostos intermetálicos. No entanto, a composição no local do defeito em cada uma das partes fraturadas, foi a mesma do restante da amostra, o que confirmou se tratar de porosidade não eliminada durante o processamento termomecânico. A realização da laminação em uma temperatura no interior do campo β facilita a eliminação de defeitos como este.

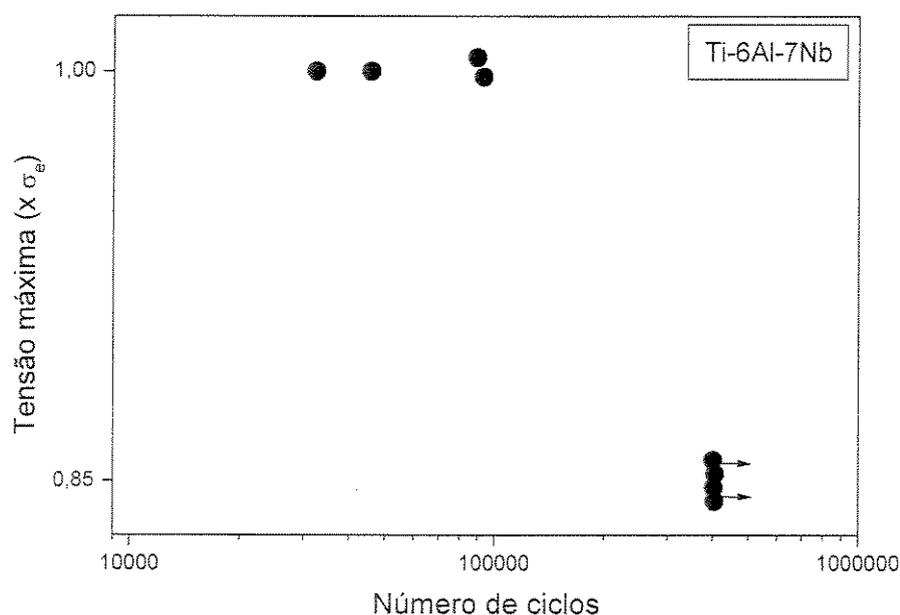


Figura 4.55 – Resultados do ensaio de fadiga da liga Ti-6Al-7Nb

A amostra da liga Ti-6Al-7Nb analisada apresentou um aspecto brilhante em uma região no canto superior esquerdo da superfície de fratura (figura 4.58.a). Este fato sugere que a nucleação da trinca de fadiga tenha ocorrido nesta posição. Confirmando este fato, a ampliação desta região (figura 4.58.b) revela a formação de estrias (*beach marks*) característica da etapa de crescimento da trinca.

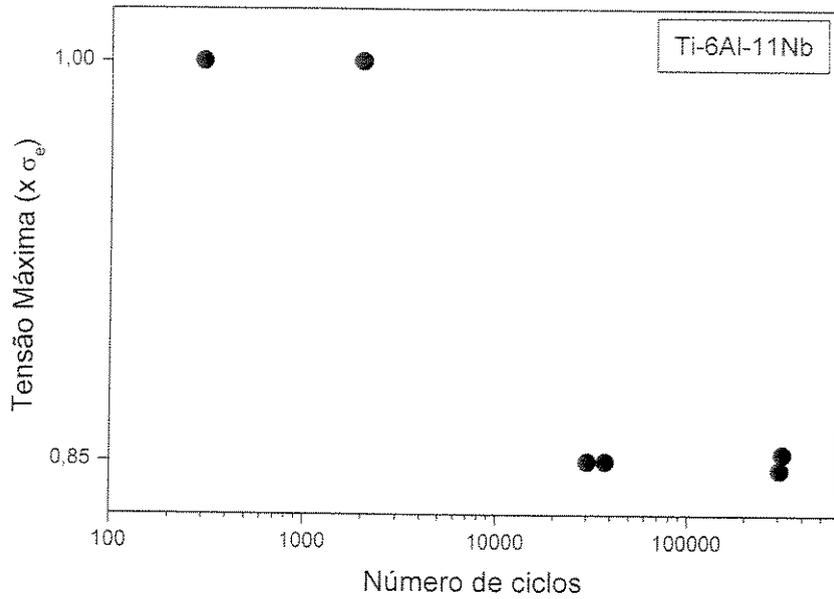


Figura 4.56 – Resultados do ensaio de fadiga da liga Ti-6Al-11Nb

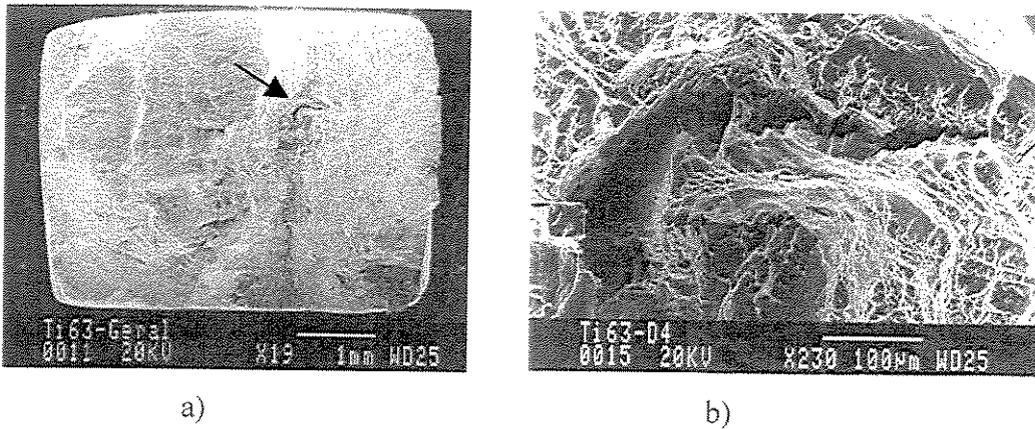


Figura 4.57 – Superfície de fratura de amostra da liga Ti-6Al-3Nb obtida por MEV

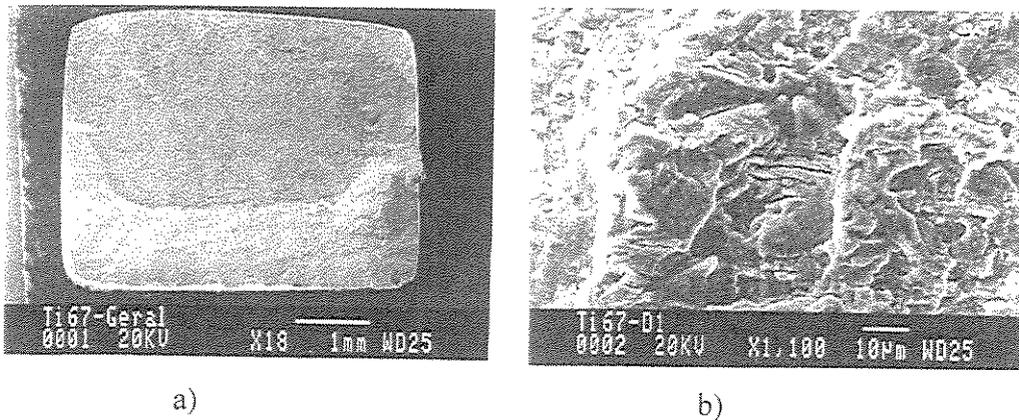
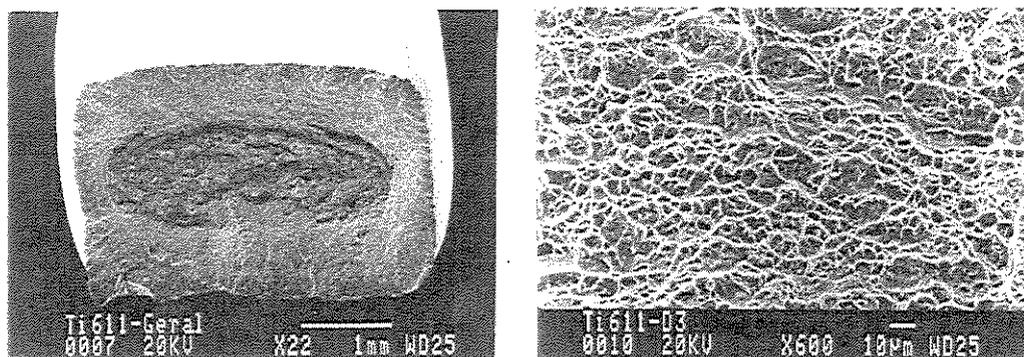


Figura 4.58 – Superfície de fratura de amostra da liga Ti-6Al-7Nb obtida por MEV



a)

b)

Figura 4.59 – Superfície de fratura de amostra da liga Ti-6Al-11Nb obtida por MEV

4.9 Proposição de novas ligas Ti-Al-Nb

Avaliando os resultados de uma forma mais ampla, pode-se afirmar que o forno a arco voltaico empregado na obtenção das ligas Ti-Al-Nb estudadas é bastante adequado para a escala laboratorial, pois garantiu boa homogeneidade da composição e baixo teor de elementos intersticiais. Houve a formação de porosidade interna em algumas amostras, que poderia ter sido reduzida ou removida com um tratamento termomecânico dentro do campo de temperaturas β .

A este tipo de forno pode ser adaptado um cadinho basculante para permitir o vazamento do metal líquido no interior de molde fechado, o que possibilitaria a confecção da prótese femoral. A porosidade poderia ser eliminada, posteriormente, com o processamento isostático a quente (HIP), melhorando as propriedades mecânicas do material. No entanto, estudos de viabilidade econômica devem ser realizados para verificar se o custo unitário da prótese permite competir com processos de maiores volumes de produção.

Quanto à segunda forma considerada para a obtenção da prótese, qual seja, pelo forjamento (*quasi-*) isotérmico, o forno a arco empregado poderia ser modificado para permitir a obtenção de pequenos tarugos. No entanto, a produção comercial das ligas estudadas em grandes tarugos requer outros tipos de fornos, como o VAR ou o forno de feixe de elétrons. Tais fornos garantem uma melhor homogeneidade da composição dos tarugos, mas por outro lado, apresentam o problema da vaporização do alumínio.

A variação do teor de alumínio de 4 a 8% nas ligas estudadas mostrou que o menor valor provoca uma queda na resistência mecânica, enquanto a liga com 8% torna-se bastante frágil. Assim, dos teores de alumínio avaliados, o valor ideal encontrado foi de 6%. Por outro lado, os teores de nióbio avaliados mostraram que, exceto pela baixa resistência da liga com 3% deste elemento, cujo valor foi menor que o mínimo exigido pela norma ASTM F1295 [1992], as outras ligas apresentam resistência mecânica e ductilidade suficiente para serem empregadas como biomaterial.

Os resultados obtidos indicam que teores de nióbio acima de 7% proporcionam aumento da resistência mecânica, mantendo-se boa ductilidade e, principalmente, diminuição do módulo de elasticidade, com destaque para a liga Ti-6Al-11Nb. No entanto, uma análise mais aprofundada quanto à resistência à fadiga deve ser feita nestas ligas com maiores teores de nióbio, pois estudos anteriores indicam uma diminuição desta propriedade devido ao aumento da porcentagem relativa de fase β presente no material. Para tal investigação, torna-se necessária a obtenção de uma quantidade maior de material (barra ou tarugo), o que permitiria a confecção de cdp de seção cilíndrica e reduziria a dispersão dos resultados.

A porcentagem relativa de fases exerce um papel importante na resistência mecânica e ductilidade do material, porém, outros fatores devem ser considerados. Isto pode ser verificado pelo fato da liga Ti-4Al-7Nb ter apresentado uma porcentagem relativa de fase β maior (18%) que a liga Ti-6Al-7Nb (10%), porém ter apresentado menor resistência mecânica que esta última. A diferença é ainda maior se comparada com a resistência mecânica apresentada pela liga Ti-6Al-9Nb, que apresentou quantidade relativa de fase β (20%) semelhante à liga Ti-4Al-7Nb.

Não foi possível identificar a presença de compostos intermetálicos, apesar de algumas ligas terem apresentado picos de baixa intensidade que não foram identificados. No entanto, novas análises com amostras na forma de pó devem ser elaboradas para confirmar esta afirmação, uma vez que nesta forma, o número de planos difratados aumenta consideravelmente.

O impacto do aumento do teor de nióbio no custo de fabricação da liga depende de vários fatores. Considerando apenas o custo referente à aquisição da matéria prima, realizou-se um

estudo para a determinação do custo de obtenção de material para a produção de 100 g das ligas Ti-6Al-7Nb, Ti-6Al-11Nb e Ti-35Nb-7Zr-5Ta. Esta última é conhecida por TNZT e apresenta módulo de elasticidade em torno de 70 GPa.

Com base no catálogo de preços da empresa Alfa Aesar [2001], o custo envolvido na aquisição de material foi de US\$ 19,46 para a primeira liga, US\$ 19,62 para a segunda e US\$ 31,12 para a terceira liga. Estes valores correspondem à R\$ 49,23, R\$ 49,63 e R\$ 78,73, respectivamente. Apesar de não apresentar uma diminuição do módulo de elasticidade tão significativa quanto a apresentada pela liga TNZT, o acréscimo no custo da matéria-prima causado pelo aumento do teor de nióbio na liga Ti-6Al-11Nb é significativamente menor.

Embora os resultados encontrados em algumas ligas avaliadas sejam favoráveis, outras avaliações complementares são essenciais para comprovar a eficiência destes materiais no interior do corpo humano. Além de ensaios de corrosão e fadiga-corrosão, ensaios de biocompatibilidade *in vitro* e *in vivo* devem ser implementados.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

5.1 Conclusões

A finalização deste trabalho de doutoramento, que teve por objetivo estudar os aspectos envolvidos na obtenção, processamento e caracterização das ligas de Ti-Al-Nb, e a análise dos resultados obtidos permitem concluir:

- a) O forno a arco voltaico empregado apresenta-se como uma ótima forma de obter as ligas Ti-Al-Nb em escala laboratorial. A composição das ligas preparadas não foi alterada de forma significativa pelo procedimento de fusão adotado, obteve-se boa homogeneidade composicional nas amostras preparadas e não houve contaminação do material por elementos intersticiais. No entanto, houve o aparecimento de porosidade, verificada em algumas amostras;
- b) A análise térmica permitiu conhecer as temperaturas de transformação de fase ($\alpha+\beta/\beta$) de cada uma das ligas, mostrando que o acréscimo de alumínio tende a aumentar esta temperatura, enquanto a adição de nióbio tende a diminuí-la. Dessa forma, o tratamento de uma liga com maior teor de nióbio (Ti-6Al-11Nb) no interior do campo de temperaturas β para eliminar os defeitos de fundição e quebrar a microestrutura B.F. pode ser realizado em uma temperatura mais baixa que outra liga com menor teor deste elemento, o que representa uma diminuição no consumo de energia;

- c) A temperatura do forjamento isotérmico apresentou influência direta na microestrutura resultante e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas, o que foi confirmado nos ensaios de microdureza;
- d) A laminação a quente como forma de quebrar a estrutura bruta de fusão também se mostrou eficiente. No entanto, para melhorar a homogeneidade do material, diminuir a porosidade e prepará-lo para uma etapa de conformação posterior, a temperatura escolhida (abaixo de β -*transus*) não parece ter sido a melhor escolha, uma vez que apresentou poros em algumas amostras. Temperaturas dentro do campo β devem ser empregadas neste primeiro trabalho mecânico;
- e) Não foi identificada a presença de compostos intermetálicos nas amostras preparadas neste trabalho. No entanto, o aumento do teor de nióbio acima de 9% causou o aparecimento de dois picos não identificados no difratograma que podem estar relacionados com a formação de um composto deste tipo, embora não tenha sido verificada uma diminuição da ductilidade do material;
- f) A porcentagem de fase é um indicativo importante das propriedades mecânicas das ligas Ti-Al-Nb. No entanto, outros fatores como o teor de Al e Nb dissolvido nas redes cristalinas HC e CCC das fases α e β , respectivamente, também apresentam influência significativa;
- g) O teor de alumínio responsável pelo melhor equilíbrio entre a resistência mecânica e a ductilidade foi de 6%. O aumento deste para 8% causou fragilização do material, enquanto sua diminuição a 4% resultou na diminuição da resistência mecânica;
- h) Tendo por base os ensaios realizados, verificou-se que o aumento do teor de nióbio a 11% resultou em ligas com maior resistência mecânica, boa ductilidade e menor módulo de elasticidade, requisitos mais adequados para uma prótese de fêmur;

- i) Quanto aos resultados do ensaio de fadiga, a liga Ti-6Al-7Nb apresentou os melhores resultados com tensão máxima igual à 0,85 do limite de escoamento, com todos os cdp ensaiados resistindo até 10^5 ciclos. A liga Ti-6Al-11Nb também apresentou bons resultados, apesar da maior dispersão. Por outro lado, os resultados obtidos com a liga Ti-6Al-3Nb foram prejudicados pela presença de defeitos internos. Dado à natureza estatística deste ensaio, a determinação do limite de resistência à fadiga requer ensaios complementares em outros níveis de tensão.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Os resultados encontrados neste trabalho incentivam a sua continuação, uma vez que o assunto de ligas de titânio empregadas em biomateriais encontra-se em franco desenvolvimento. Assim, como sugestões para trabalhos futuros seguem:

- a) Estudar as ligas Ti-6Al-xNb, com teor de nióbio maior que 11%, avaliando o equilíbrio entre a resistência mecânica e a ductilidade, e buscando módulos de elasticidade mais baixos. Cuidados devem ser tomados quanto à verificação da formação de elementos intermetálicos;
- b) Obtenção das ligas Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-11Nb em escala maior que a laboratorial, o que permitiria fazer uma avaliação mais detalhada do limite de resistência à fadiga deste material, bem como do seu comportamento em fadiga em ambiente corrosivo;
- c) Estudar o forjamento isotérmico destas ligas com maior teor de Nb em condições *near-net-shape*;
- d) Avaliação das ligas Ti-Al-Nb com maior teor de nióbio quanto a sua biocompatibilidade. A realização de ensaios *in vitro* e *in vivo* empregando estas ligas de menor módulo de elasticidade;
- e) Avaliar o efeito do aumento do nióbio na resistência à corrosão do material.

Referências Bibliográficas

[Alfa Aesar, 2001] **Catálogo de produtos da Alfa Aesar**. Disponível na internet em: <http://www.alfa.com>. 30/08/2001

[ASTM E8M, 1997] American Society for Testing Materials, Philadelphia. E8M; **Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials**. [Metric]. 1997. 8p.

[ASTM E466, 1996] American Society for Testing Materials, Philadelphia. E466; **Standard Practice for Conducting Force Controlled Constant Amplitude Axial Fatigue Tests of Metallic Materials**. 1996.

[ASTM E1245, 1995] American Society for Testing Materials, Philadelphia. E1245; **Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis**. 1995. 8p.

[ASTM F1295, 1992] American Society for Testing Materials, Philadelphia. F1295; **Standard Specification for Wrought Titanium-6 Aluminum-7 Niobium Alloy for Surgical Implant Applications**. 1992. 3p.

[ASTM F136, 1992] American Society for Testing Materials, Philadelphia. F136; **Standard Specification for Wrought Titanium 6Al-4V ELI Alloy for Surgical Implant Applications**. 1992. 3p.

- [ASTM E1382, 1991] American Society for Testing Materials, Philadelphia. E1382; **Standard Test Methods for Determining Average Grain Size Using Semiautomatic and Automatic Image Analysis**. 1991. 24p.
- [Bannon *et al.*, 1983] Bannon, B.P., Mild, E.E. Titanium Alloys for Biomaterial Application: An Overview. In: **Titanium Alloys in Surgical Implants**. ASTM STP 796. Luckey, H.A., Kubli, F. (Eds). American Society for Testing and Materials. pp. 7-15. 1983.
- [Barba, 1999] Barba, M.C.P. Biocompatibilidad de Materiales. **Revista Mexicana de Física**, 45, suplemento 1, pp.105-11, 1999.
- [Barbosa, 1996] Barbosa, P.F. **Aspectos da Conformabilidade da Liga Ti-6Al-7Nb em Condições de Forjamento Isotérmico**. Campinas, 1996. 130p. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.
- [Barice, 1982] Barice, W.J. Large Structural Titanium Castings. In: **Titanium and Titanium Alloys– A Source Book** – Donachie, M.J. (ed.), ASM (Pbl.), 1st ed., Metals Park, Ohio, 44073. pp.295-300. 1982.
- [Betner *et al.*, 1985] Betner, D.R., *et al.* Introduction to Titanium and its Alloys. **Metals Handbook - ASM**, v.3, 9th ed., p.353-360. 1985.
- [Bianco *et al.*, 1996] Bianco, P.D., Ducheyne, P., Cuckler, J.M. Determination of *In Vivo* Titanium Release from a Non-Articulating Commercially Pure Titanium Implant. In: **Medical Applications of Titanium and Its Alloys: The Material and Biological Issues**, ASTM STP 1272, Brown, S.A. and Lemons, J.E. (Eds), American Society for Testing and Materials, 1996.
- [Black, 1992] Black, J. **Biological performance of materials: fundamentals of biocompatibility**. 2nd ed., New York: Marcel Dekker, Inc., 1992. 390 p.

- [Bomberger *et al.*, 1985] Bomberger, H.B., Froes, F.H., Morton, P.H. Titanium – A Historical Perspective. In: **Titanium Technology: Present Status and Future Trends**. Froes, F.H., Eylon, D., Bomberger, H.B. (Eds.), The Titanium Development Association. pp. 3-17. 1985.
- [Bomberger *et al.*, 1985-II] Bomberger, H.B, Froes, F.H. The Melting of Titanium. In: **Titanium Technology: Present Status and Future Trends**. Froes, F.H., Eylon, D., Bomberger, H.B. (Eds.), The Titanium Development Association. 1985. pp. 25-34.
- [Boyer, 1996] Boyer, R.R. An overview on the use of titanium in the aerospace industry. **Materials Science and Engineering A**, v.213, p.103-114, 1996
- [Chen *et al.*, 1980] Chen, C.C., Sparks, R.B. DTA – Determination of Phase Change Temperature for Titanium Alloys. **Annals of 4th International Conference of Titanium**. Kyoto, 1980.
- [Chen,1980] Chen, C.C. An Overview on Titanium Forging Technology. In: **Titanium Technology: Present Status and Future Trends**. Froes, F.H., Eylon, D., Bomberger, H.B. (Eds.), The Titanium Development Association. 1985. pp. 137-45.
- [Collings, 1984] Collings, E.W. **The Physical Metallurgy of Titanium Alloys**. ASM Series in Metal Processing. Gegel, H.L. (editor). Cleveland, Metals Park, OH: American Society for Metals. 1984.
- [Dieter, 1986] Dieter, G.E. **Mechanical Metallurgy**. 3rd ed. McGraw-Hill (ed). 1986. 800p.
- [Donachie, 1982] Donachie, M.J. Introduction to Titanium and Titanium alloys. **Titanium and Titanium Alloys – A Source Book** – Donachie, M.J. (ed.), ASM (Pbl.), 1st ed., Metals Park, Ohio, 44073. pp.3-9. 1982.
- [Donachie, 1989] Donachie, M.J. **Titanium: A Technical Guide**. ASM International. Metals Park (OH). 1989.

[Ewing, 1972] Ewing, G.W. **Instrumental Methods of Chemical Analysis**. Edgard Blucher ed. 1972.

[Eylon *et al.*, 1985] Eylon, D., Froes, H.F., Gardiner, R.W. Developments in Titanium Alloy Casting Technology. In: **Titanium Technology: Present Status and Future Trends**. Froes, F.H., Eylon, D., Bomberger, H.B. (Eds.), The Titanium Development Association. pp. 35-47. 1985.

[Flower, 1990] Flower, H.M. Microstructural development in relation to hot working of titanium alloys. **Materials Science and Technology**, v.6, pp.1082-1092, Nov. 1990.

[Fraker *et al.*, 1977] Fraker, A.C., Ruff, A.W. Metallic Surgical Implants: State of the Art. **Journal of Metals**. pp. 22-27. May, 1977.

[Fraker *et al.*, 1983] Fraker, A.C., *et al.* Surface Preparation and Corrosion Behavior of Titanium Alloys for Surgical Implants. In: **Titanium Alloys in Surgical Implants**. ASTM STP 796. Luckey, H.A., Kubli, F. (Eds). American Society for Testing and Materials. pp. 206-19. 1983.

[Froes, 1987] Froes, F.H. Titanium Products and Applications. **Journal of Metals**, pp. 12-18, Mar. 1987.

[Ivasishin *et al.*, 1996] Ivasishin, O.M., Markovsky, P.E. Enhancing the Mechanical Properties of Titanium Alloys with Rapid Heat Treatment. **Journal of Metals**, v.48, n.7, pp.48-52. July 1996.

[Kaltenbach *et al.*, 1984] Kaltenbach, K., Gama, S. An Investigation of the Ternary System Nb-Ti-Al. In: VI CBECIMAT, PUC/RJ, Dezembro, 1984. **Anais....** pp.44-8.

[Lalor *et al.*, 1991] Lalor, P., *et al.* Sensitivity to Titanium. **Journal of Bone and Joint Surgery**, v.73-b, p.25-8, Jan.1991.

- [Long *et al.*, 1998] Long, M., Rack, H.J. Titanium Alloys in Total Joint Replacement - a Materials Science Perspective (Review). **Biomaterials**, 19, pp.1621-39, 1998.
- [Lopez, 1993] Lopez, G.D. Biodeterioro y Corrosion de Implantes y Protesis Metalicos. **Medicina**, v.53. pp.260-274. Buenos Aires, 1993.
- [Mackenzie, 1970] Mackenzie, R.C. **Differential Thermal Analysis**. Academic Press ed. New York. 1970.
- [Maeusli *et al.*, 1986] Maeusli, P. -A. *et al.*. Surface Characterization of Titanium and Ti-alloys. **Biological and Biomechanical Performance of Biomaterials**, p.57-62, Amsterdam, 1986.
- [Merrit *et al.*, 1996] Merrit, K., Brown, S.A. Distribution of Titanium and Vanadium Salts and Corrosion Products in Cells, Fluids, and Organs *in vivo* and in Cell Culture *in vitro*. **In: Medical Applications of Titanium and Its Alloys: The Material and Biological Issues, ASTM STP 1272**, Brown, S.A. and Lemons, J.E. (Eds), American Society for Testing and Materials, 1996.
- [Murray, 1987] Murray, J.L. **Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys**. American Society of Metals, Metals Park, Ohio. 1987. 345p.
- [Newman, 1980] Newman, J.R. Titanium Castings. **In: Metals Handbook**. 9th ed. Vol. 3. ASM (Pbl). pp.407-12. 1980.
- [Niinomi *et al.*, 1999] Niinomi, M., Kuroda, D., Fukunaga, K., Morinaga, M., Kato, Y., Tashiro, T., Suzuki, A. Corrosion Wear Fracture of New Beta Type Biomedical Titanium Alloys. **Materials Science & Engineering A**, v.263, pp. 193-199. 1999.
- [Okazaki *et al.*, 1993] Okazaki, Y., Ito, Y., Ito, A., Tateishi, T. Effect of Alloying Elements on Mechanical Properties of Titanium Alloys for Medical Implants. **Materials Transactions, JIM**. v.34, n.12, p.1217-1222, 1993.

- [Okazaki *et al.*, 1996] Okazaki, Y., Ito, Y., Tateishi, T. Effect of Heat Treatment on Mechanical Properties and Corrosion Fatigue Strength in Physiological Saline Solution of New Titanium Alloys for Medical Implants. **Materials Transactions, JIM**. v.37, n.4, p.843-849, 1996.
- [Paton *et al.*, 1982] Paton, N.E., Williams, J.C. Effect of Hydrogen on Titanium and its Alloys. **In: Titanium and Titanium Alloys – A Source Book** – Donachie, M.J. (ed.), ASM (Pbl.), 1st ed., Metals Park, Ohio, 44073. pp.185-207. 1982.
- [PCC-Structurals, 2001] **Precision Casting Company – Structurals**. Disponível na internet em: <http://www.pcc-structurals.com>. 18 de agosto de 2001.
- [Perren *et al.*, 1986] Perren, S. M. *et al.*. Quantitative evaluation of biocompatibility of vanadium free titanium alloys. **Biological and Biomechanical Performance of Biomaterials**, pp.397-402, Amsterdam, 1986.
- [Polmear, 1995] Polmear, I.J. **Light alloys: Metallurgy of the light metals**. 3rd ed. London: Arnold Ed., 1995. 362 p.
- [Ratner *et al.*, 1996] Ratner, B.D., Hoffman, A.S., Schoen, F.J., Lemons, J.E. **Biomaterials Science – An Introduction to Materials in Medicine**. Academic Press Ltd, 1996.
- [Reinsch, 1982] Reinsch, W.A. Terminology for Titanium Microstructures. **Metals Progress**. American Society for Metals. Feb.1982. pp.51-3.
- [Rocha Mello, 2000] Rocha Mello, G.M. **Transformações de Fases e Características Microestruturais de Ligas Ti-Al e Ti-Nb**. Campinas, 2000. 99 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

- [Rogers *et al.*, 1997] Rogers, S.D. *et al.* In Vitro Human Monocyte Response to Wear Particles of Titanium Alloy Containing Vanadium or Niobium. **J. Bone Joint Surg. [Br.]**. v.79-B, pp.311-5. March, 1997.
- [Scales, 1991] Scales, J.T. Black Staining Around Titanium Prostheses – An Orthopaedic Enigma. **The Journal of Bone and Joint Surgery**. v. 73-B, no.4, pp.534-6. July 1991.
- [Seagle, 1996] Seagle, S.R. The State of the USA Titanium Industry in 1995. **Materials Science and Engineering A**. v.213, pp.1-7. 1996
- [Senkov *et al.*, 1996] Senkov, O.N., Jonas, J.J., Froes, F.H. Recent Advances in the Thermohydrogen Processing of Titanium Alloys. **JOM**, v.48, n.7, pp.42-47, 1996
- [Semiatin *et al.*, 1997] Semiatin, S.L., Seetharaman, V., Weiss, I. Hot Work of Titanium Alloys – An Overview. In: **Advances in the Science and Technology of Titanium Alloy Processing**. Weiss, I. *et al.* (ed.). The Minerals, Metals & Materials Society (Pbl.). 1997. pp.3-73.
- [Semlitsch *et al.*, 1983] Semlitsch, M., Panic, B., Weber, H., Schoen, R. Comparison of the Strength of Femoral Prosthesis Stems Made of Forged Ti-Al-V and Cobalt-Base Alloys. In: **Titanium Alloys in Surgical Implants**. ASTM STP 796. Luckey, H.A., Kubli, F. (Eds). American Society for Testing and Materials. pp. 120-35. 1983.
- [Semlitsch *et al.*, 1985] Semlitsch, M., Staub, F., Weber, H. Titanium-Aluminium-Niobium alloy, development for biocompatible, high-strength surgical implants. **Biomedizinische Technik**, v.30, pp.334-339, 1985.
- [Semlitsch, 1987] Semlitsch, M. Titanium alloys for hip joint replacements. **Clinical Materials**, v.2, pp.1-13, 1987.

- [Semlitsch *et al.*, 1992] Semlitsch, M., Weber, H., Streicher, R., Schon, R. Joint replacement components made of hot-forged and surface-treated Ti-6Al-7Nb alloy. **Biomaterials**, v.13, n.11, pp.781-788, 1992.
- [Semlitsch *et al.*, 1995] Semlitsch, M., Willert, H.-G. Implant Material for Hip Endoprostheses: Old Proofs and New Trends. **Arch. Orthop. Surg.** v.114, pp.61-7. 1995.
- [Semlitsch *et al.*, 1996] Semlitsch, M., Weber, H., Steger, R. 15 Years' Experience with Ti-6Al-7Nb Alloy for Joint Replacements. **Titanium '95**. v.1. Institute of Materials Ed. London, 1996.
- [Simpson, 1986] Simpson, J.P. The electrochemical behavior of titanium and titanium alloys with respect to their use as surgical implant materials. **Biological and Biomechanical Performance of Biomaterials**, pp.63-68, Amsterdam, 1986.
- [Smickley *et al.*, 1983] Smickley, R.J., Bednarz, L.P. Processing and Mechanical Properties of Investment Cast Ti-6Al-4V ELI Alloy for Surgical Implants: A Progress Report. In: **Titanium Alloys in Surgical Implants**. ASTM STP 796. Luckey, H.A., Kubli, F. (Eds). American Society for Testing and Materials: pp. 16-32. 1983.
- [Streicher *et al.*, 1990] Streicher, R., Weber, H., Schon, R., Semlitsch, M. Tribological behaviour of a new wear couple: OHD treated Ti-6Al-7Nb alloy against UHMWPE. In: **6TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON BIOMEDICAL ENGINEERING**. Dec. 6-8, 1990, Singapore.
- [Timet, 1979] TIMET–Titanium Metals Corporation. Properties and Processing of Ti-6Al-4V. **Bulletin of TIMET CORP.**, Pittsburgh, Pennsylvania, 36p. 1979.
- [Van Noort, 1987] Van Noort, R. Titanium: The implant material of today (Review). **Journal of Materials Science**, v.22, pp. 3801-3811, 1987.

- [Van Vlack, 1984] Van Vlack, L.H. **Princípios de Ciências e Tecnologia dos Materiais**. Ed. Campus Ltda. Rio de Janeiro, 1984. 567p.
- [Wang, 1996] Wang, K. The Use of Titanium for Medical Applications in the USA. **Materials Science and Engineering A**. v.213, pp.134-137. 1996.
- [Williams, 1994] Williams, D.F. The Biomaterial Horizon. **Journal of Materials Science: Science in Medicine**. v.5. pp. 303-7. 1994.
- [Willard, 1972] Willard, H.H. **Methods Instrumentales de Analisis**, 4th ed., 1972.
- [Yamada, 1996] Yamada, M. An Overview on the Development of Titanium Alloys for Non-Aerospace Application in Japan. **Materials Science and Engineering A**, v.213, pp.8-15, 1996.

Referências Bibliográficas (apud)

[Ahmed *et al.*, 1995] Ahmed, T., Long, M., Silvestri, J., Ruiz, C., Rack, H.J. A New Low Modulus, Biocompatible Titanium Alloy. Presented at the **8th World Titanium Conference**. Birmingham, UK, October, 1995.

[Amer. Acad. Orthop. Surgeons, 1995] American Academy of Orthopaedic Surgeons. **Survey Presented at the Orthopaedic Research Society Annual Meeting**. Orlando-FL, February 1995.

[Bania, 1993] Bania, P.J. Beta Titanium Alloys and Their Role in the Titanium Industry. **In: Eylon, D., Boyer, R.R., Koss, D.A. (editors). Beta Titanium Titanium Alloys in the 1990's**. Warrendale, PA: The Mineral, Metals & Materials Society. pp.3-14. 1993.

[Boyer *et al.*, 1987] Boyer, R.R., Bajoraitis, R., Spurr, W.F. The Effects of Thermal Processing Variations on the Properties of Ti-6Al-4V. **In: Microstructure, Fracture Toughness and Fatigue Crack Growth Rate in Titanium Alloys**. The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, pp.149-70. 1987.

[Buchanan *et al.*, 1987] Buchanan, R.A., Rigney, E.D., Williams, J.M. Wear-Accelerated Corrosion of Ti-6Al-4V and Nitrogen-Ion-Implanted Ti-6Al-4V: Mechanisms and Influence of Fixed-Stress Magnitude. **J. Biomed. Mater. Res.**, v.21, pp.367-77. 1987.

- [Charnley, 1970] Charnley, J. Total Hip Replacement by Low-friction Arthroplasty. **Clin. Orthop. Relat. Res.** v.72, pp.7-21. 1970.
- [Dowson, 1992] Dowson, D. Friction and Wear of Medical Implants and Prosthetic Devices. **ASM Handbook**, v.18, Gerland: Materials Park, OH: ASM International, pp.656-64. 1992.
- [Fanning, 1993] Fanning, J.C. **In: Eylon, D., Boyer, R.R., Koss, D.A. (Eds). Beta Titanium Alloys in the 1990's.** Warrendale, PA: The Minerals, Metals & Materials Society. pp. 411-62. 1993.
- [Galante *et al.*, 1973] Galante, J.O., Rostoker, W. Wear in Total Hip Protheses. **Acta Orthop. Scand. Suppl.**, v.145, pp.1-46. 1973.
- [Kovacs *et al.*, 1993] Kovacs, P., Davidson, J.A. The Electrochemical Behavior of a New Titanium Alloy with Superior Biocompatibility. **In: Titanium'92 Science and Technology.** Warrendale: The Minerals, Metals & Materials Society, pp. 2705-12. 1993.
- [Lorenz *et al.*, 1978] Lorenz, M., Semlitsch, M., Panic, B., Weber, H., Willert, H.G. Fatigue Strength of Cobalt-base Alloys with High Corrosion Resistance for Artificial Hip Joints. **Eng. Med.** v.7, n.4, pp.241-50. 1978.
- [Lowman, 1955] Lowman, E.W. Osteoarthritis. **J. Amer. Med. Acad.**, v.157, p.487. 1955.
- [McKee *et al.*, 1996] McKee, G.K., Watson-Farrar, J. Replacement of Arthritic Hips by the McKee-Farrar Prosthesis. **Journal of Bone and Joint Surgery**, v.48-B, n. 2, pp.245-59. 1996.
- [McKellop *et al.*, 1990] McKellop, H.A., Röstlund, T.V. The Wear Behavior of Ion-Implanted Ti-6Al-4V Against UHMW Polyethylene. **J. Biomed. Mater. Res.**, v.24, pp.1413-25. 1990.

- [Medley *et al.*, 1995] Medley, J.B., Krygier, J.J., Bobyn, J.D., Chan, F.W., Tanzer, M. Metal-Metal Bearing Surfaces in the Hip: Early Wear Results from a Simulator Apparatus. **Transactions of the 21st Annual Meeting of the Society for Biomaterials**. San Francisco, CA, p.47. April 1995.
- [Military Handbook, 1976] Military Handbook - **Metallic Materials and Elements for Aerospace Vehicle Structures**. US Department of Defense, Washington DC, MIL-HDBK-5C, pp.5/78. 1976.
- [Peters *et al.*, 1981] Peters, M., Gysler, A., Lütjering, G. Influence of Microstructure on the Fatigue Behavior of Ti-6Al-4V. **In: Kimura, H., Izumi, O. (Editors). Titanium '80 - Science and Technology**, pp.1777-86. 1981.
- [Peterson *et al.*, 1988] Peterson, C.D., Hillberry, B.M., Heck, D.A. Component Wear of Total Knee Prostheses Using Ti-6Al-4V, Titanium Nitride Coated Ti-6Al-4V, and Cobalt-Chromium-Molybdenum Femoral Components. **J. Biomed. Mater. Res.**, v. 22, n.10, pp.887-903. 1988.
- [Rieu *et al.*, 1991] Rieu, J., *et al.*, Ion Implantation Effects on Friction and Wear of Joint Prosthesis Materials. **Biomater.**, v.12, n.2, pp.139-43. 1991.
- [Rostoker *et al.*, 1981] Rostoker, W., Galante, J.O. The Influence of Titanium Surface Treatments on the Wear of Medical Grade Polyethylene. **Biomater.**, v.2, n.10, pp.221-4. 1981.
- [Rüdinger *et al.*, 1985] Rüdinger, K., Fischer, D. Relationship Between Primary Alpha Content, Tensile Properties and High Cycle Fatigue Behavior of Ti-6Al-4V. **In: Lütjering, G., Zwicker, U., Bunk, W. (Editors). Titanium '84 - Science and Technology**, v.4. Munich, Deutsche Gesellschaft Fur Metallkunde EV, pp.2123-30. 1985.
- [Schutz, 1993] Schutz, R.W. An Overview of Beta Titanium Alloy Environmental Behavior. **In: Eylon, D., Boyer, R.R., Koss, D.A. (editors). Beta Titanium Titanium Alloys in the 1990's**. Warrendale, PA: The Mineral, Metals & Materials Society. pp.75-91. 1993.

- [Streicher *et al.*, 1994] Streicher, R.M., Semlitsch, M.F., Weber, H., Schön, R. Metal-on-Metal Articulation: a New Generation of Wear Resistant Implants. **Transactions of the 20th Annual Meeting of the Society for Biomaterials**. Boston, MA, p.323. April 1994.
- Tateishi, T., Terui, A., Yunoki, H. Friction and Wear Properties of Biomaterials for Artificial Joint. In: Heimke, G. (Editor). **Bioceramics**, v.2. Cologne, Germany: German Ceramic Society, pp.145-51. 1992.
- [Tümmeler *et al.*, 1985] Tümmeler, H.P., Thull, R. Surface Properties of Titanium and Its Alloys - Mechanical and Electrochemical Investigation. In: **Titanium '84 Science and Technology**, v.2. Munich, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde EV, pp.1335-42. 1985.
- [Wagner *et al.*, 1991] Wagner, L., Lütjering, G., Jaffee, R.I. Optimization of Bi-Modal Microstructure and Texture in Ti-6Al-4V. In: **Kim, Y.W., Boyer, R.R. (Editors). Microstructure/Property Relationships in Titanium Aluminides and Alloys**. Warrendale: The Minerals, Metals & Materials Society, pp.521-31. 1991.
- [Walker *et al.*, 1971] Walker, P.S., Gold, B.L. The Tribology (Friction, Lubrification and Wear) of All-metal Artificial Hip Joints. **Wear**, v.17, pp.285-99. 1971.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE