

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

**Efeito de Elementos Betagênicos na
Estabilidade de Fases e Propriedades de Ligas
de Titânio para Implantes Ortopédicos**

Autora: Gisela Martinelli Rocha Mello

Orientador: Prof. Dr. Rubens Caram Junior

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

Efeito de Elementos Betagênicos na Estabilidade de Fases e Propriedades de Ligas de Titânio para Implantes Ortopédicos

Autora: Gisela Martinelli Rocha Mello

Orientador: Prof. Dr. Rubens Caram Junior

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 Doutora em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2004

S.P. – Brasil

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

M489e	Mello, Gisela Martinelli Rocha Efeito de elementos betagênicos na estabilidade de fases e propriedades de ligas de titânio para implantes ortopédicos / Gisela Martinelli Rocha Mello.-- Campinas, SP: [s.n.], 2004. Orientador: Rubens Caram Junior. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica. 1. Ligas de titânio. 2. Metalurgia física. 3. Metalografia. 4. Propriedades mecânicas. 5. Implantes ortopédicos. I. Caram Junior, 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

**Efeito de Elementos Betagênicos na Estabilidade de
Fases e Propriedades de Ligas de Titânio para
Implantes Ortopédicos**

Autora: Gisela Martinelli Rocha Mello

Orientador: Prof. Dr. Rubens Caram Junior

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

**Prof^ª. Dr^ª. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia
Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica**

**Prof. Dr^a. Célia Marina de Alvarenga Freire
Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica**

**Prof. Dr. Gustavo Aristides Santana Martínez
Faculdade de Engenharia Química de Lorena – Engenharia de Materiais**

**Prof. Dr. Necésio Gomes Costa
Escola Federal de Engenharia de Itajubá - MG – Instituto de Engenharia Mecânica**

Campinas, 16 de fevereiro de 2004

Dedicatória

Dedico este trabalho a meus pais, por todo amor, carinho, amizade, dedicação, respeito, companheirismo e respeito que eles têm por suas filhas.

Agradecimentos

O desenvolvimento desse trabalho foi possível com o valioso auxílio direto e indireto de diversas pessoas a quem agradeço sinceramente, porém algumas merecem meu respeito e um agradecimento especial:

Ao Prof. Dr. Rubens Caram Junior, pela confiança, orientação, condições de trabalho e incentivo durante o desenvolvimento do trabalho.

A Gisele Puime Pires e Vanessa Petrilli Bavaresco pela amizade, carinho, apoio e colaboração em todas as horas.

Aos amigos Antônio Teodoro Dutra Junior, Ricardo Risso Chaves, Marcelo Zanotello, Maurício Antonio Jaime, Srdjan Milenkovic, Carmo Roberto Pelliciari de Lima, Carlos Triveños Rios, Wilton Walter Batista, Peterson Luís Ferrandini, pela amizade, companheirismo e incentivo durante o desenvolvimento do trabalho.

A Claudinete Vieira Leal, Rita Helena B. Jacon, Sérgio Gomes Costa pela colaboração na caracterização das amostras.

Ao José Luís Lisboa pela realização dos ensaios mecânicos, Geraldo Paladini Salustiano pelos trabalhos na oficina e Emílcio Cardoso pela ajuda na laminação das amostras.

A Capes e a Fapesp, pelo apoio financeiro.

A todos os professores e colegas do departamento, que ajudaram de forma direta e indireta na conclusão deste trabalho.

À minhas irmãs, Glylse e Gilsa, e aos meus sobrinhos, Lucas e Rafael, pelo amor, carinho e compreensão nos momentos em que precisei estar ausente.

Resumo

Rocha Mello, Gisela Martinelli. *Efeito de elementos betagênicos na estabilização de fases e propriedades de ligas de titânio para aplicação em implantes ortopédicos*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2004. 113 p. Tese (Doutoramento).

O titânio puro exhibe aspectos interessantes em relação à resistência mecânica/peso, boa resistência à corrosão e elevada biocompatibilidade, o que o torna ideal para aplicações em implantes ortopédicos. O uso do titânio puro se limita a aplicações onde as solicitações mecânicas não são elevadas. Ao se exigir níveis elevados de resistência mecânica, como no implante de próteses totais de quadril, é interessante o uso de ligas de titânio. Atualmente, a liga de titânio mais utilizada na fabricação de implante ortopédico é a do tipo $\alpha+\beta$. Entretanto, esse quadro tem se modificado e a tendência é que em um futuro próximo as ligas do tipo β tornem-se o padrão para aplicações em implantes, o que se deve ao seu baixo módulo de elasticidade, superior biocompatibilidade e elevada resistência à corrosão. Este trabalho teve por objetivo estudar aspectos envolvidos na preparação, processamento e caracterização de propriedades de ligas de titânio tipo β contendo os elementos betagênicos Nb, Ta e Zr. Os estudos abrangeram a preparação de ligas dentro de uma ampla faixa de composições, determinação de suas temperaturas de transformação de fase, exame microestrutural, análise da presença de elementos intersticiais e avaliação do comportamento mecânico utilizando-se ensaios de tração e de dureza. Observou-se que o teor dos elementos Nb, Ta e Zr e os tratamentos térmicos após a preparação das ligas são fundamentais na obtenção da fase β . A partir dos resultados obtidos foi possível selecionar amostras com teores de elementos de liga que resultaram em conjunto de propriedades mecânicas mais adequadas para a utilização em próteses ortopédicas.

Palavras Chave: ligas de titânio, transformações de fase, biomateriais, propriedades mecânicas, prótese ortopédica.

Abstract

Rocha Mello, Gisela Martinelli. *Effect of beta stabilizer elements in the phase stability and properties of titanium alloys for orthopaedic implants applications*. State University of Campinas, Faculty of Mechanical Engineering, 2004. 113 p. Doctoral Thesis.

The commercial pure titanium exhibits remarkable characteristics such as high strength-to-weight ratio, good corrosion resistance and high biocompatibility, which makes it suitable for the use as orthopaedic implants. The use of pure titanium is limited to low mechanical stress applications. In the case where high mechanical strength is required, as in the total hip replacement, it is suitable to employ titanium alloys. Nowadays, the most used titanium alloy in orthopaedic implants is of the $\alpha+\beta$ type. However, this scenery is changing and it is expected that in a short period of time the β type titanium alloys will become the standard alloy in this short application. Such tendency is based on the β type titanium alloy characteristics, which includes lower Young modulus, superior biocompatibility and higher corrosion resistance when compared to $\alpha+\beta$ type alloys. The main aim of this work was to analyze the preparation, processing and characterization of β type titanium alloys containing beta stabilizer elements such as Nb, Ta and Zr. These studies covered the alloy preparation in a wide range of compositions, determination of their phase transformation temperatures, microstructure evaluation, analysis of interstitial elements content and evaluation of the mechanical behavior using tension and hardness tests. It was observed that the content of the elements Nb, Ta and Zr and the heat treatments after alloy preparation are of Paramount importance in obtaining β phase microstructure. The results allowed one to choose the most appropriated compositions that gives suitable mechanical properties for orthopaedic implants applications.

Keywords: titanium alloys, phase transformation, biomaterials, mechanical properties, orthopaedic prosthesis.

Índice

Lista de figuras	iv
Lista de tabelas	viii
Nomenclatura	ix
1. Introdução	1
1.1 - Considerações Gerais	1
1.2 – Objetivos	5
2. Revisão Bibliográfica	7
2.1 - Elementos α -estabilizadores	9
2.2 - Elementos β -estabilizadores	9
2.3 – Estanho e zircônio como elementos de liga	10
2.4 - Classificação das Ligas de Titânio	10
2.4.1 - Ligas α	11
2.4.2 – Ligas near- α	12
2.4.3 - Ligas $\alpha+\beta$	12
2.4.4 – Ligas near- β	13
2.4.5 - Ligas β	13

2.5 - Transformação martensítica em ligas de titânio	14
2.5.1 - Fase ω	15
2.5.2 - Fase α	17
2.5.3 - Fase α -2	19
2.6 - Propriedades das ligas β	19
2.7 - Aplicações das ligas β	20
2.8 - O titânio e suas ligas como implante cirúrgico	22
2.9 - Tratamento térmico das ligas de titânio	23
2.10 - Microestruturas das ligas β	26
3. Materiais e Métodos	29
3.1 - Preparação das matérias-primas	29
3.2 – Obtenção das ligas	31
3.3 - Tratamento térmico de homogeneização	34
3.4 - Análise microestrutural	34
3.5 - Análise térmica diferencial (DTA)	38
3.6 - Análise por difração de raios X	44
3.7 - Análise química por espectrometria fluorescência de raios X	45
3.8 – Análise de elementos intersticiais	47
3.9 - Estudo do comportamento mecânico	47
3.10 - Determinação da densidade	50
4. Resultados e Discussão	52
4.1 – Obtenção das ligas	52
4.2 – Análise Térmica	55
4.3 – Análise Microestrutural	66
4.4 – Análise da estrutura cristalina das fases formadas	81
4.5 – Elementos intersticiais	94
4.6 – Análise do comportamento mecânico	95
4.7 – Determinação de densidade	100

5. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	101
5.1 – Conclusões	101
5.2 – Sugestões para trabalhos futuros	104
 Referência Bibliográficas	 105
 Anexos	 111

Lista de Figuras

Figura 1.1 - (a) Ossos e articulações na região do quadril humano; (b) implante de prótese total de quadril; e (c) implante após a cirurgia.	3
Figura 1.2 - Sequência de uma cirurgia para substituição da prótese total de quadril.	5
Figura 2.1 - Diagramas de fases dos sistemas (a) Ti-Nb; (b) Ti-Ta e (c) Ti-Zr.	9
Figura 2.2 - Diagramas de fases esquemáticos para as duas principais classes de β -estabilizadores: (a) β -isomorfo e (b) β -eutetóide.	11
Figura 2.3- Diagrama de fases para ligas de titânio.	12
Figura 2.4 – Representação esquemática da ocorrência das estruturas martensíticas (α' e α'') e a fase ω em ligas Ti-Metais de Transição.	17
Figura 2.5 - Diagrama de fases esquemático.	18
Figura 2.6 – Desenho esquemático de grãos β deformados.	27
Figura 2.7 – Desenho esquemático de uma liga β solubilizada.	27
Figura 2.8 – Micrografia de uma liga β envelhecida.	27
Figura 3.1 – Desenho esquemático da câmara de fusão do forno a arco.	32
Figura 3.2 - Forno a arco em operação.	33
Figura 3.3 – Curva de aquecimento do forno utilizado no tratamento térmico de homogeneização.	36
Figura 3.4 - Detalhes do forno utilizado para o tratamento térmico de homogeneização.	36
Figura 3.5 – Microscópio óptico Olympus BX60M.	37
Figura 3.6 – Microscópio óptico Neophot 32.	37
Figura 3.7 – Detalhes do microscópio eletrônico de varredura.	38

Figura 3.8 – Esquema do aparelho de DTA.	41
Figura 3.9 – Imagem do equipamento utilizado para análise térmica diferencial.	41
Figura 3.10 – Representação esquemática de uma curva de DTA.	42
Figura 3.11 – Detalhes do espectrômetro de fluorescência de raios X.	46
Figura 3.12 – Equipamento utilizado nos ensaios de tração das ligas de titânio.	48
Figura 3.13 - Dimensões, em milímetros, dos corpos de provas utilizados no ensaio de tração.	49
Figura 3.14 – Equipamento utilizado para as medidas de microdureza.	50
Figura 3.15 – Dimensões do corpo de prova utilizado na medida de volume.	51
Figura 4.1 – Termograma do titânio puro.	56
Figura 4.2 – Termograma da liga Ti-25Nb.	59
Figura 4.3 – Termograma da liga Ti-35Nb.	60
Figura 4.4 – Termograma da liga Ti-45Nb.	60
Figura 4.5 – Termograma da liga Ti-25Nb-2,5Ta.	60
Figura 4.6 – Termograma da liga Ti-25Nb-5Ta.	61
Figura 4.7 – Termograma da liga Ti-25Nb-7,5Ta.	61
Figura 4.8 – Termograma da liga Ti-35Nb-2,5Ta.	61
Figura 4.9 – Termograma da liga Ti-35Nb-5Ta.	62
Figura 4.10 – Termograma da liga Ti-35Nb-7,5Ta.	62
Figura 4.11 – Termograma da liga Ti-45Nb-2,5Ta.	62
Figura 4.12 – Termograma da liga Ti-45Nb-5Ta.	63
Figura 4.13 – Termograma da liga Ti-45Nb-7,5Ta.	63
Figura 4.14 – Termograma da liga Ti-25Nb-2,5Ta-4,5Zr.	63
Figura 4.15 – Termograma da liga Ti-25Nb-2,5Ta-7Zr.	64
Figura 4.16 – Termograma da liga Ti-25Nb-2,5Ta-9,5Zr.	64
Figura 4.17 – Termograma da liga Ti-25Nb-5Ta-4,5Zr.	64
Figura 4.18 – Termograma da liga Ti-25Nb-5Ta-7Zr.	65
Figura 4.19 – Termograma da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr.	65
Figura 4.20 – Termograma da liga Ti-45Nb-5Ta-7Zr.	65
Figura 4.21 - Microestrutura da liga Ti-25Nb (a) no estado bruto de fusão e (b) homogeneizada a 1.000 °C / 8 horas.	67

Figura 4.22 - Microestrutura da liga Ti-35Nb (a) no estado bruto de fusão e (b) homogeneizada a 1.000 °C / 8 horas.	68
Figura 4.23 - Microestrutura da liga Ti-45Nb (a) no estado bruto de fusão e (b) homogeneizada a 1.000 °C / 8 horas.	68
Figura 4.24 - Microestrutura da liga Ti-25Nb-2,5Ta (a) no estado bruto de fusão e (b) homogeneizada a 1.000 °C / 8 horas.	69
Figura 4.25 - Microestrutura da liga Ti-25Nb-5Ta (a) no estado bruto de fusão e (b) homogeneizada a 1.000 °C / 8 horas.	69
Figura 4.26 - Microestrutura da liga Ti-25Nb-7,5Ta (a) no estado bruto de fusão e (b) homogeneizada a 1.000 °C / 8 horas.	71
Figura 4.27 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-2,5Ta (a) no estado bruto de fusão e (b) homogeneizada a 1.000 °C / 8 horas.	71
Figura 4.28 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta (a) no estado bruto de fusão e (b) homogeneizada a 1.000 °C / 8 horas.	72
Figura 4.29 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-7,5Ta (a) no estado bruto de fusão e (b) homogeneizada a 1.000 °C / 8 horas.	72
Figura 4.30 - Microestrutura da liga Ti-45Nb-2,5Ta (a) no estado bruto de fusão e (b) homogeneizada a 1.000 °C / 8 horas.	73
Figura 4.31 - Microestrutura da liga Ti-45Nb-5Ta (a) no estado bruto de fusão e (b) homogeneizada a 1.000 °C / 8 horas.	74
Figura 4.32 - Microestrutura da liga Ti-45Nb-7,5Ta (a) no estado bruto de fusão e (b) homogeneizada a 1.000 °C / 8 horas.	75
Figura 4.33 - Microestrutura da liga Ti-25Nb-2,5Ta-4,5Zr (a) no estado bruto de fusão e (b) homogeneizada a 1.000 °C / 8 horas.	75
Figura 4.34 - Microestrutura da liga Ti-25Nb-2,5Ta-7Zr (a) no estado bruto de fusão e (b) homogeneizada a 1.000 °C / 8 horas.	76
Figura 4.35 - Microestrutura da liga Ti-25Nb-2,5Ta-9,5Zr (a) no estado bruto de fusão e (b) homogeneizada a 1.000 °C / 8 horas.	76
Figura 4.36 - Microestrutura da liga Ti-25Nb-5Ta-4,5Zr (a) no estado bruto de fusão e (b) homogeneizada a 1.000 °C / 8 horas.	77

Figura 4.37 - Microestrutura da liga Ti-25Nb-5Ta-7Zr (a) no estado bruto de fusão e (b) homogeneizada a 1.000 °C / 8 horas.	77
Figura 4.38 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr (a) no estado bruto de fusão e (b) homogeneizada a 1.000 °C / 8 horas.	78
Figura 4.39 - Microestrutura da liga Ti-45Nb-5Ta-7Zr (a) no estado bruto de fusão e (b) homogeneizada a 1.000 °C / 8 horas.	78
Figura 4.40 - Camada α -case da amostra da liga Ti-25Nb-2,5Ta-7Zr.	79
Figura 4.41 - Banda de deslizamento da liga Ti-25Nb-5Ta-7Zr.	80
Figura 4.42 – Bandas de deslizamento da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr.	80
Figura 4.43 – Bandas de deslizamento da liga Ti-45Nb-5Ta-7Zr.	80
Figura 4.44 - Difractogramas da liga Ti-25Nb.	82
Figura 4.45– Difractogramas da liga Ti-35Nb.	83
Figura 4.46 - Difractogramas da liga Ti-45Nb.	84
Figura 4.47 - Difractogramas da liga Ti-25Nb-2,5Ta.	84
Figura 4.48 - Difractogramas da liga Ti-25Nb-5Ta.	85
Figura 4.49 - Difractogramas da liga Ti-25Nb-7,5Ta.	86
Figura 4.50 - Difractogramas da liga Ti-35Nb-2,5Ta.	86
Figura 4.51 - Difractogramas da liga Ti-35Nb-5Ta.	87
Figura 4.52 - Difractogramas da liga Ti-35Nb-7,5Ta.	87
Figura 4.53 - Difractogramas da liga Ti-45Nb-2,5Ta.	88
Figura 4.54 - Difractogramas da liga Ti-45Nb-5Ta.	89
Figura 4.55 - Difractogramas da liga Ti-45Nb-7,5Ta.	89
Figura 4.56 - Difractogramas da liga Ti-25Nb-2,5Ta-4,5Zr.	90
Figura 4.57 - Difractogramas da liga Ti-25Nb-2,5Ta-7Zr.	91
Figura 4.58 - Difractogramas da liga Ti-25Nb-2,5Ta-9,5Zr.	92
Figura 4.59 - Difractogramas da liga Ti-25Nb-5Ta-4,5Zr.	92
Figura 4.60 - Difractograma da liga Ti-25Nb-5Ta-7Zr.	93
Figura 4.61 - Difractogramas da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr.	93
Figura 4.62 - Difractogramas da liga Ti-45Nb-5Ta-7Zr.	94
Figura 4.63 – Curva tensão deformação da liga Ti-35Nb-7,5Ta.	98

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Teores mínimos de β -estabilizadores para 100% de retenção da fase β em ligas binárias Ti-MT.	15
Tabela 2.2 – Propriedades mecânicas de algumas ligas de titânio utilizadas em aplicações biomédicas.	24
Tabela 3.1 – Grau de pureza e procedência dos elementos utilizados na preparação das ligas.	30
Tabela 3.2 – Soluções de decapagem.	30
Tabela 3.3 – Composição química das ligas estudadas.	31
Tabela 4.1 – Classificação e composição química das ligas estudadas.	53
Tabela 4.2 - Temperaturas de decomposição da fase β das ligas estudadas.	57
Tabela 4.3 - Resultado da análise de elementos intersticiais.	95
Tabela 4.4 – Propriedades mecânicas das ligas estudadas.	96
Tabela 4.5 – Microdureza Vickers.	99
Tabela 4.6 – Resultados das medidas de densidade.	100

Nomenclatura

Letras latinas

Mi – linha de transformação inicial da martensita

Mf - linha de transformação final da martensita

hc – hexagonal compacta

ccc – cúbica de corpo centrado

n – ordem de difração

d – distância entre planos

t – tempo [s]

HV – dureza Vickers

P – carga [Kg]

L – comprimento médio das diagonais [mm]

T – temperatura [°C]

Letras gregas

α - fase α

β - fase β

γ - fase γ

ω - fase ω

α^m – estrutura martensítica

α' – estrutura martensítica de arranjo hexagonal compacto

α'' – estrutura martensítica de arranjo ortorrômico

ΔT – variação de temperatura [$^{\circ}\text{C}$]

β_i – temperatura de início de transformação $\beta/\alpha+\beta$

θ - ângulo de difração [graus]

λ - comprimento de onda [$\text{\AA}$]

Abreviações

MT – metais de transição

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

CCDM – Centro de Caracterização de Materiais

DTA- análise térmica diferencial (differential thermal analysis)

ASTM - American Standard Testing Materials

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards

VHN ou VPH – dureza Vickers

FAENQUIL - Faculdade de Engenharia Química de Lorena

EBF – Estrutura bruta de fusão

TNZZ – Ligas do sistema Ti-Nb-Ta-Zr

HOMOG. – Homogeneizada

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

É notório que uma das áreas de maior relevância na utilização dos “novos materiais” refere-se aos biomateriais utilizados em implantes ortopédicos. Essa importância torna-se ainda mais intensa quando se considera que a expectativa de vida da população, em termos globais e também no Brasil, tem sido continuamente elevada nas últimas décadas e de forma relativamente rápida. Assim, como resultado de diversos fatores, o corpo humano pode necessitar, em determinadas situações, de substituição em algumas de suas partes. Tal fato é significativamente agravado em populações com idade média de 40 anos. [Niinomi, 2004] Por exemplo, de acordo com Long e Rack [Long, 1998], 90% da população com idade acima de 40 anos sofrem de problemas relacionados às articulações.

1.1 - Considerações Gerais

A aplicação de materiais em substituição a tecidos humanos na restauração de funções não é um fato recente. Existem relatos de que os romanos, os chineses e os astecas já utilizavam o ouro há milhares de anos em reparos dentais. Entretanto, o desenvolvimento de biomateriais,

dentro de padrões científicos rigorosos apenas iniciou-se no século XIX, com a realização de experimentos com animais, onde fios metálicos eram implantados e a resposta aos mesmos, analisada. Tais estudos foram desenvolvidos, em grande parte, pela necessidade de se minimizar os danos físicos causados por conflitos militares.

Dentre os obstáculos enfrentados na execução desses estudos figuravam a rejeição do organismo aos materiais utilizados e as infecções decorrentes de cirurgias, imprescindíveis nessas reparações. O primeiro problema foi atacado através do estudo da biocompatibilidade dos materiais empregados, ou seja, da tolerância do organismo à presença de um corpo estranho no seu interior, bem como, sua toxicidade. O desenvolvimento de antibióticos capazes de combater infecções causadas por uma gama cada vez maior de bactérias patogênicas, aliado ao maior cuidado em relação à esterilização dos equipamentos cirúrgicos, bem como das salas de cirurgias, levaram à redução da influência das infecções nos óbitos de pacientes implantados.

Nas primeiras décadas do século XX, com a 1^a Grande Guerra, a metalurgia teve desenvolvimento expressivo e que resultou na concepção de novas ligas metálicas, incluindo os aços inoxidáveis. O emprego de dispositivos para fixar ossos fraturados foi iniciado em 1920. Na década de 40, novamente devido a conflitos militares, os implantes metálicos tiveram expansão bastante apreciável. Dentro dessa expansão enquadra-se o emprego de materiais metálicos na fabricação de articulações entre ossos. Em relação ao titânio, o primeiro implante foi realizado em 1951 e envolvia o emprego desse metal, puro, na confecção de placas e parafusos usados na fixação de ossos fraturados. Dentre os materiais metálicos, o titânio destaca-se por possuir excelente biocompatibilidade e elevada resistência à corrosão. [Imam, 1996]

Dentro da ortopedia, uma das aplicações mais admiráveis dos biomateriais refere-se aos implantes empregados na recomposição de funções exercidas por ossos e articulações nas próteses totais de quadril, cuja cirurgia é denominada de artroplastia total. Tal operação é um procedimento cirúrgico que objetiva a substituição de estruturas danificadas da articulação do quadril, por dispositivos que funcionam articulados, na forma de uma junta. A prótese é constituída de duas peças: uma peça que é presa na bacia, confeccionada em material polimérico e outra, na forma de uma haste metálica, que é colocada no osso da coxa, como mostra a figura

1.1. Esses dois dispositivos operam de forma conjunta, o que possibilita habilitar a paciente aos movimentos da articulação do quadril.

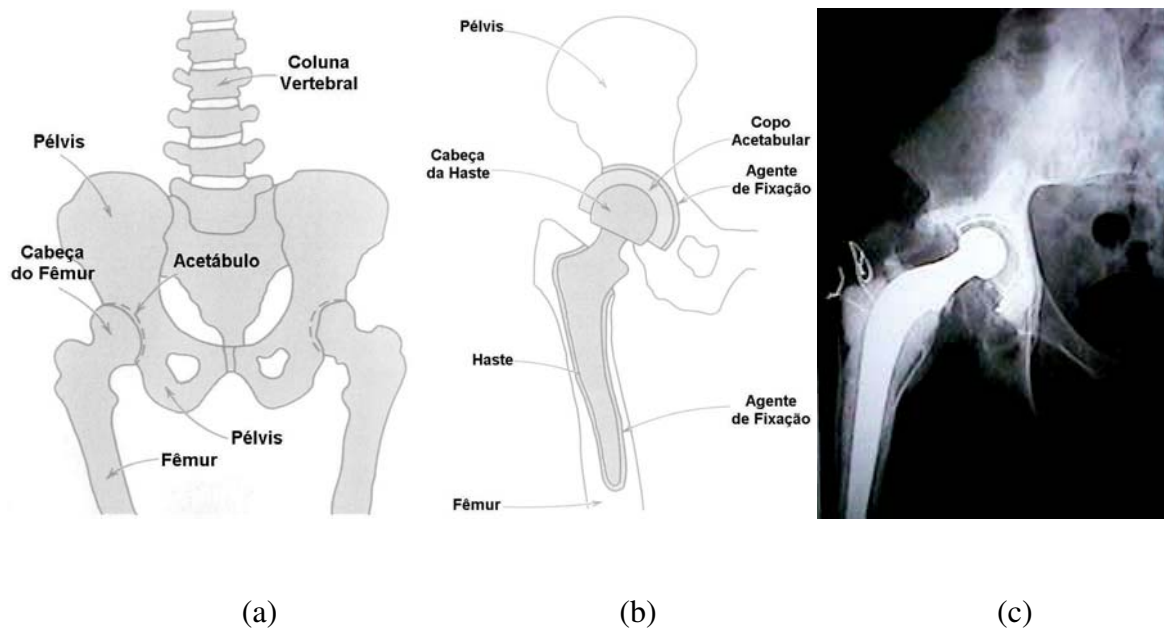


Figura 1.1. (a) Ossos e articulações na região do quadril humano; (b) implante de prótese total de quadril; e (c) implante após a cirurgia. [Callister, 1994]

Dentre os materiais metálicos mais utilizados na fabricação da haste de uma prótese total de quadril destacam-se as ligas de titânio, que surgiram devido à necessidade de se alterar as propriedades mecânicas desse elemento. O titânio puro, apesar de sua excelente resistência à corrosão, não apresenta propriedades mecânicas consideradas ideais para implantes sujeitos a elevados esforços mecânicos, como é o caso das próteses totais de quadril. [Weiss, 1998]

Uma avaliação das perspectivas associadas ao uso das ligas de titânio na confecção de implantes ortopédicos e dentários mostra que existem duas classes que estão progredindo, que correspondem, respectivamente, às ligas do tipo $\alpha+\beta$ e às do tipo β . [Niinomi, 1999]

As ligas de titânio tipo $\alpha+\beta$ apresentam à temperatura ambiente microestruturas com as fases hexagonal compacta e cúbica de corpo centrado e uma das ligas mais conhecidas dessa

classe refere-se à liga Ti-6Al-4V, concebida para ser aplicada na indústria aeronáutica. Essa liga exibe ótima trabalhabilidade a quente, ótimas propriedades mecânicas em baixa temperatura e grande disponibilidade e por isso é largamente utilizada na confecção de próteses ortopédicas. Entretanto, dispositivos para implantes constituídos por essa liga formam em suas superfícies óxido de vanádio. Como este óxido é termodinamicamente instável, há discussões sobre sua toxicidade quando presente no organismo, que pode, segundo algumas pesquisas, irritar o sistema respiratório e até mesmo, comprometer o funcionamento dos pulmões. 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, incluindo aquelas contendo nióbio em substituição ao vanádio. [Long, 1998] Por outro lado, a alumínio também é citado por provocar perturbações biológicas, causando inflamações locais. [Zaffe, 2004]

Associado ao desenvolvimento de ligas de titânio com alto grau de biocompatibilidade está a necessidade da obtenção de um material com módulo de elasticidade inferior aos valores das ligas de titânio tradicionais (tipo $\alpha+\beta$). [Anken, 1999] Estudos recentes sugerem que próteses ortopédicas com menor rigidez seriam mais bem aceita pelo corpo humano. [Ho, 1999] Dentro desse contexto, por exibirem baixo módulo de elasticidade, ligas de titânio do tipo β estão se tornando uma importante classe de materiais. Essas ligas possuem alta resistência mecânica, baixa densidade e excelente resistência à corrosão devido à formação de camadas passivadoras altamente protetoras, principalmente quando as mesmas são comparadas com aquelas formadas pelos elementos Al e V. São tratáveis termicamente, endurecíveis, podendo ser trabalhadas a quente e a frio. Finalmente, por serem constituídas por elementos definidos como bioinertes, como o Zr, o Ta e o Nb, as ligas tipo β são biocompatíveis.

Com relação ao uso ortopédico, em nível internacional, observa-se que as ligas do tipo $\alpha+\beta$ são e deverão continuar a ser empregadas a curto e médio prazo, enquanto as ligas tipo β podem tornar-se altamente competitivas em um futuro próximo, do ponto de vista técnico e econômico. No Brasil, o uso de ligas de titânio na confecção de implantes ortopédicos é restrito, em função de seu alto custo. Enquanto as ligas de titânio são utilizadas por uma camada da população com maior poder aquisitivo, nas camadas menos favorecidas, quando necessário, utiliza-se o aço inoxidável austenítico, que tem custo bem menor e desempenho claramente

inferior. Enquanto as ligas de titânio são altamente biocompatíveis e muito resistentes à corrosão, o mesmo não ocorre com o aço inoxidável. Não é rara a necessidade de cirurgias para substituir próteses em aço que foram degradadas pelo uso, causando grande sofrimento e transtorno ao paciente. O mesmo é pouco comum com aquelas fabricadas com ligas de titânio. A figura 1.2 mostra os estágios de uma cirurgia para substituição de uma prótese total de quadril.

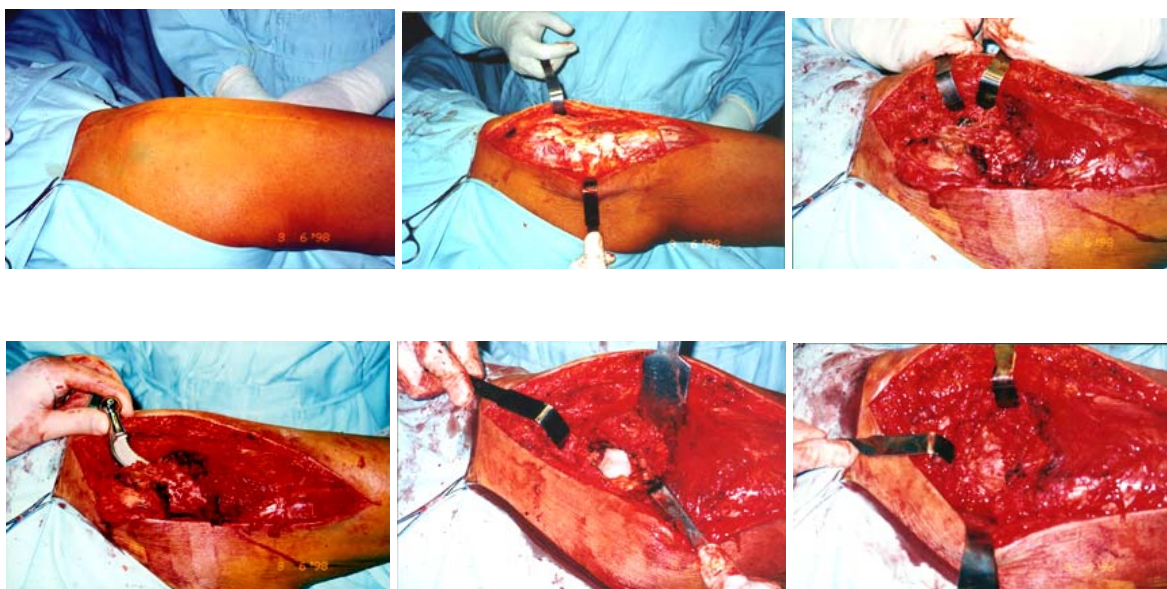


Figura 1.2 - Seqüência de uma cirurgia para substituição da prótese total de quadril. [Gapto, 2001]

1.2 - Objetivos

O objetivo geral do presente trabalho é estudar aspectos envolvidos na preparação, processamento e caracterização de propriedades de ligas de titânio contendo nióbio, tântalo e zircônio, tendo como meta final o desenvolvimento de tecnologia de obtenção de ligas de titânio tipo β a serem empregadas na fabricação de próteses ortopédicas e odontológicas.

Tal objetivo foi alcançado através da elaboração dos seguintes estudos:

- a. Desenvolvimento de metodologia de preparação de ligas de titânio tipo β contendo Nb, Ta e Zr com ampla variação de teores, para permitir estabelecer a influência de cada um

desses elementos nas transformações de fase, microestrutura e propriedades das ligas estudadas;

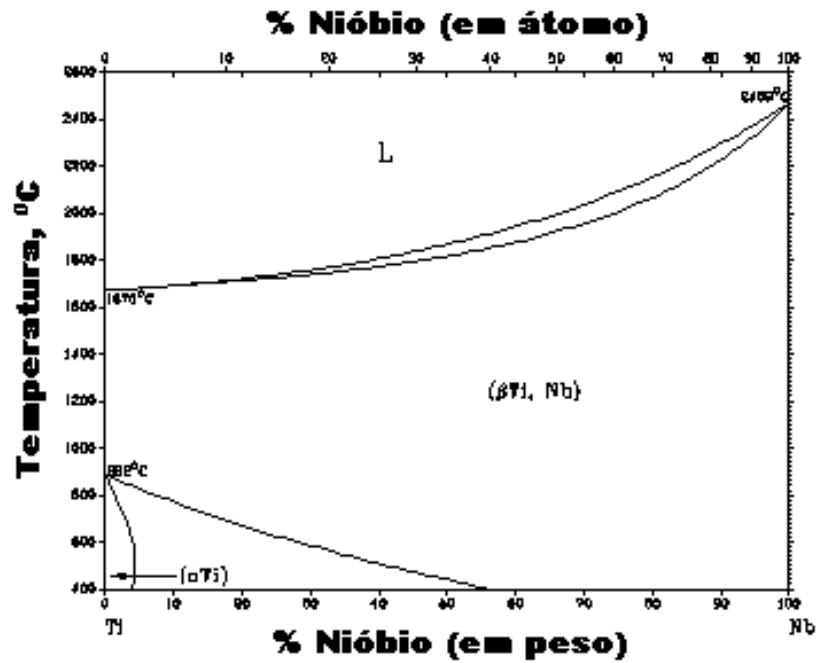
- b. Aplicação de técnicas de análise térmica objetivando estabelecer as transformações de fases das ligas preparadas;
- c. Análise microestrutural nas condições bruta de fusão e tratada termicamente visando estabelecer a estabilidade de fases em relação aos teores de elementos de liga;
- d. Análise por difração de raios-X visando estabelecer a estabilidade de fases e a formação de compostos intermetálicos;
- e. Análise da presença de elementos intersticiais;
- f. Análise das propriedades mecânicas básicas utilizando-se de ensaios de tração e de dureza.

Capítulo 2

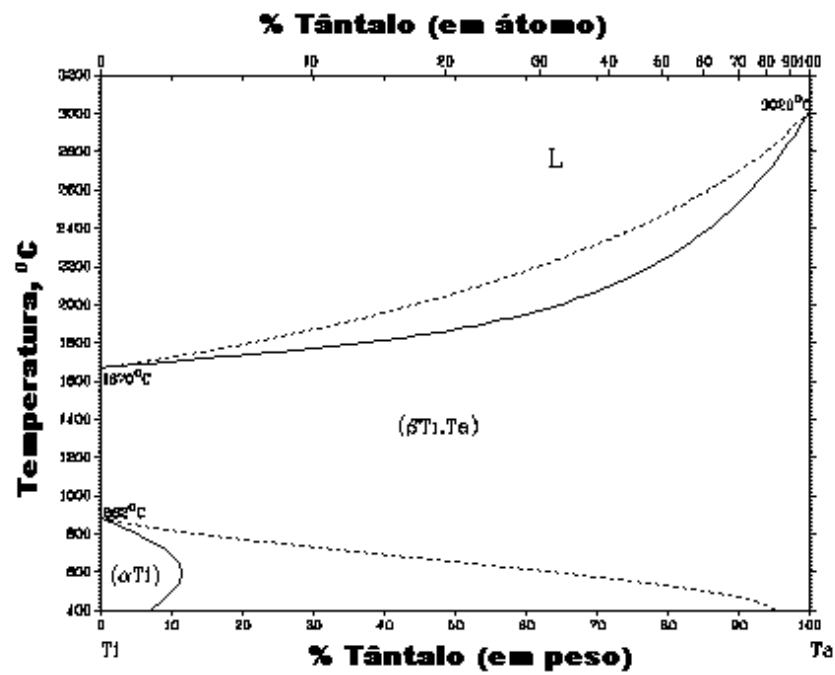
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O titânio puro é um metal branco, brilhante e de boa ductilidade; possui massa específica de $4,45 \text{ g/cm}^3$, ponto de fusão de cerca de $1.672 \text{ }^\circ\text{C}$ e sua ebulição ocorre a $3.260 \text{ }^\circ\text{C}$. Ele é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre. Entretanto, apesar da abundância do metal, o custo de sua obtenção é relativamente elevado, devido à complexidade do processo de redução e purificação que envolve a sua produção. [Betner, 1985] A temperatura de transformação é função do conteúdo da liga, que é fortemente influenciada por elementos intersticiais. Metais simples dos grupos III A e IV A (por exemplo, Al, Ga e Sn) e os elementos intersticiais (B, C, O e N) são denominados elementos α -estabilizadores e quando adicionados ao titânio puro, promovem o aumento da temperatura de transformação da fase α para a fase β . Já a adição de metais denominados β -estabilizadores tendem a diminuir a temperatura desta transformação. Em outras palavras, diminui-se a temperatura de β -transus. Existem dois tipos de β -estabilizadores: os β -isomorfos (como por exemplo: Mo, V, Ta e Nb) e os β -eutetóides (dentre eles: Cr, Mn, Fe, Si, Co, Ni e Cu). [Ankem, 1999] Outra ocorrência devido à presença de β -estabilizadores é que a liga passa a apresentar uma faixa de temperaturas em que existem as duas fases, α e β ; assim, ao invés de passar de α para β acima de beta transus, a estrutura cristalina passa de $\alpha + \beta$ para β .

A influência da adição de elementos α e β -estabilizadores é exemplificada na figura 2.1, que exibe diagramas de fases dos sistemas Ti-Nb, Ti-Ta e Ti-Zr.



(a)



(b)

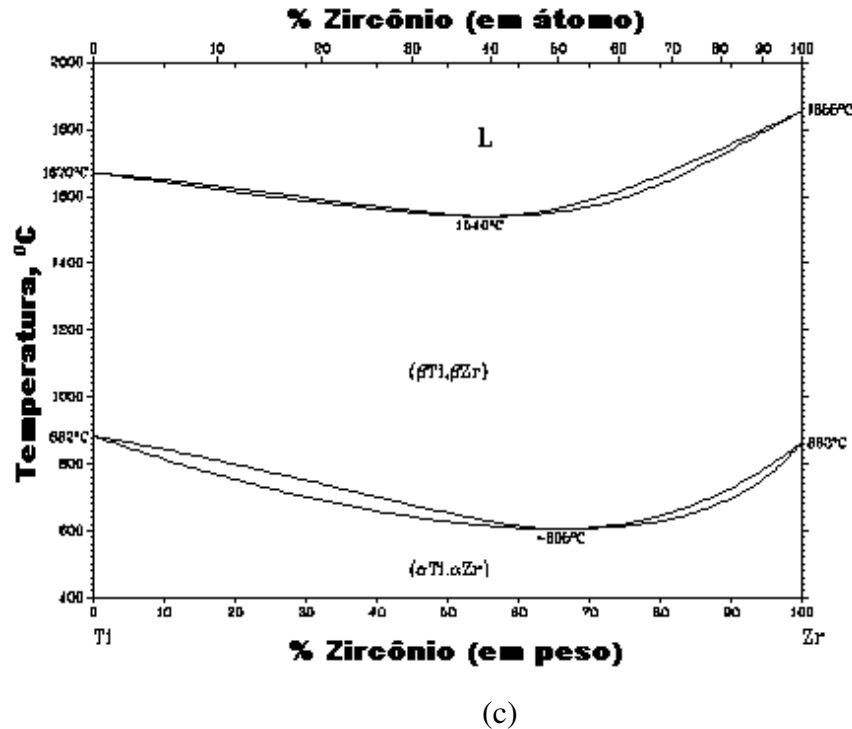


Figura 2.1 – Diagramas de fases dos sistemas (a) Ti-Nb; (b) Ti-Ta e (c) Ti-Zr. [Murray, 1987]

2.1 - Elementos α -estabilizadores

O alumínio é o principal elemento estabilizador de fase α em ligas de titânio. Carbono e oxigênio, impurezas relativamente freqüentes, também são α -estabilizadores. O oxigênio em alguns casos pode não ser uma impureza, mas sim ter seu teor controlado para alterar a resistência mecânica da liga.

2.2 - Elementos β -estabilizadores

Existem basicamente dois tipos de β -estabilizadores: β isomorfos e β eutetóides. Os β isomorfos são completamente miscíveis na fase β . Os β eutetóides formam sistemas eutetóides com o titânio. Exemplos de β isomorfos são: molibdênio, vanádio, nióbio e tântalo. Os β eutetóides são representados por manganês, ferro, cromo, cobalto, níquel, cobre e silício.

2.3 – Estanho e zircônio como elementos de liga

O estanho e o zircônio são importantes elementos na obtenção de ligas de titânio, embora sejam fracos estabilizadores de fases. Sua importância vem de dois fatores: apresentam elevada solubilidade, agindo como elementos reforçadores através de solução sólida e atrasam as transformações de fase, tornando mais fáceis os tratamentos térmicos. A temperatura β transus é de fundamental importância para o processamento das ligas de titânio. O processamento mecânico e o tratamento térmico normalmente são realizados a temperaturas que fazem referência à temperatura β transus de determinada liga. Isso ocorre porque, além das transformações na estrutura cristalina do material, a elevação da temperatura acima de β transus provoca também alterações microestruturais que influenciam fortemente as propriedades da liga. Ocorrem, por exemplo, modificações na morfologia e tamanho dos grãos ou das colônias das fases α e β . A determinação da temperatura β -transus é inclusive prevista em norma [ASTM F 136, 1994], devendo ser realizada para cada lote de material.

Em condições de equilíbrio, ligas de titânio com elementos estabilizadores β -isomorfos mostram, em seu diagrama de fases, que a fase α isomorfa resulta da decomposição da fase β metaestável; ao passo que a presença de elementos estabilizadores β -eutetóides promovem a formação, nas mesmas condições, de uma mistura eutetóide entre a fase α e um composto intermetálico a partir da decomposição da fase β . Formadores eutetóides ativos, tais como Ni e Cu, promovem uma decomposição rápida enquanto formadores eutetóides lentos, tais como Fe e Mn, induzem a uma reação mais lenta. A quantidade e o tipo de elemento β -estabilizador modificam a forma e a posição das curvas de transformação em equilíbrio, alterando a distribuição e a morfologia das fases e, conseqüentemente, o comportamento mecânico da liga e sua resposta aos tratamentos térmicos. As figuras 2.2 a e b exemplificam estas afirmações.

2.4 - Classificação das Ligas de Titânio

Uma classificação mais ampla das ligas de titânio é feita com referência às linhas de transformação martensítica inicial (M_i) e final (M_f), que são, geralmente, muito próximas ou

quase coincidente. Assim, de acordo com a Figura 2.3, as ligas de titânio podem ser divididas em cinco classes, sempre relacionadas com a retenção da fase β à temperatura ambiente, que são: ligas α , ligas near- α , ligas $\alpha+\beta$, ligas near- β e ligas β .

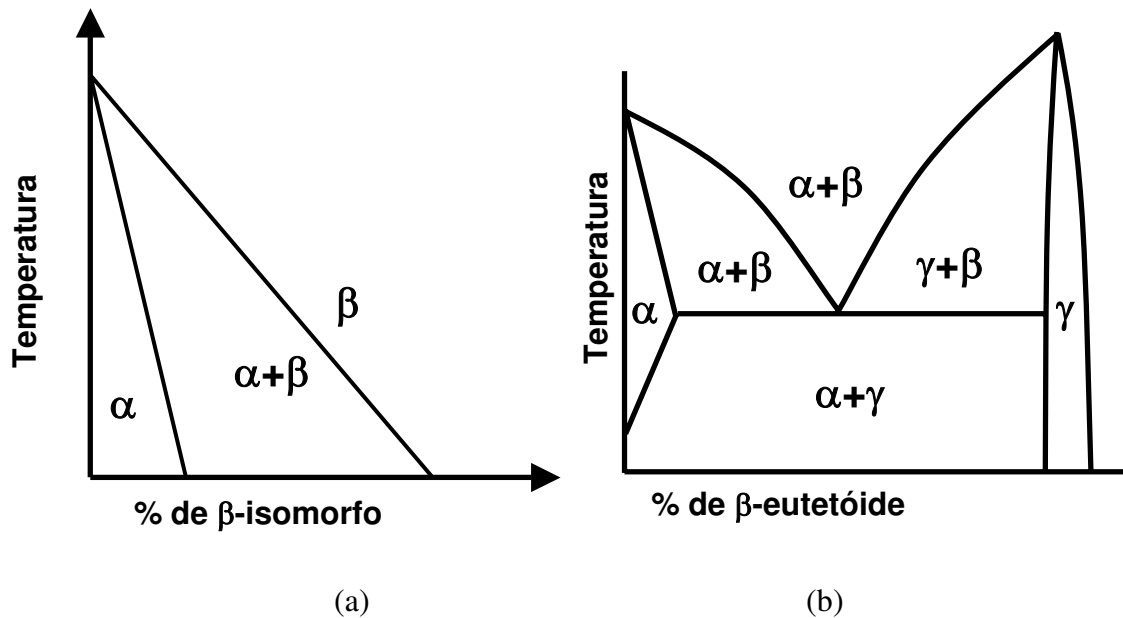


Figura 2.2 - Diagramas de fases esquemáticos para as duas principais classes de β -estabilizadores: (a) β -isomorfo e (b) β -eutetóide. [Froes, 1985]

2.4.1 - LIGAS α

As ligas α são aquelas em que qualquer retenção da fase β à temperatura ambiente, até mesmo na forma metaestável, não é possível. A presença de elementos estabilizadores da fase α , como soluto na matriz de titânio elevam as linhas de transformação $\alpha/\alpha+\beta$ e $\alpha+\beta/\beta$, fazendo com que, mesmo que a liga seja resfriada no campo $\alpha+\beta$, a porção de fase verificada esteja sempre à esquerda da linha M_i/M_f à temperatura ambiente, sendo, então, termodinamicamente instável, transformando-se em α .

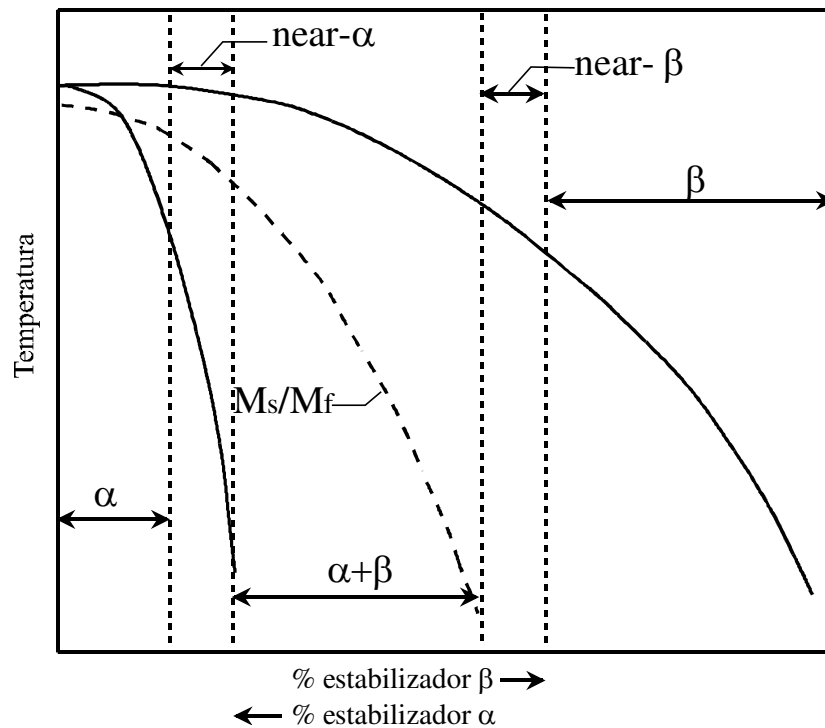


Figura 2.3- Diagrama de fases para ligas de titânio. [Flower, 1990]

2.4.2 - LIGAS NEAR- α

As ligas near- α também contém elementos estabilizadores da fase α , mas apresentam pequenos teores de elementos estabilizadores da fase β . A presença de elementos estabilizadores da fase β na liga α , mesmo em pequenas quantidades, faz com que o campo $\alpha+\beta$ aumente o suficiente para permitir que uma pequena quantidade de fase β , em equilíbrio metaestável, possa ficar retida em temperatura ambiente; permitindo assim, a transformação martensítica da fase β em α' (martensita de estrutura hc) dentro de uma faixa muito limitada, obtida através das altas taxas de resfriamento, a partir do campo $\alpha+\beta$.

2.4.3 - LIGAS $\alpha+\beta$

As ligas $\alpha+\beta$ contém um ou mais elementos α -estabilizadores adicionados a um ou mais elementos β -estabilizadores. Estas ligas são formuladas para que a fase α (hexagonal compacta) e a fase β (cúbica de corpo centrado) co-existam à temperatura ambiente com quantidade de fase β entre 10 e 50%. [Donachie, 1982], [Collings, 1984]

2.4.4 - LIGAS NEAR- β

Também chamadas lean- β , são ligas com elementos estabilizadores da fase β em quantidade suficiente para que as linhas de transformação martensítica passem abaixo da temperatura ambiente e para que a linha $\beta/\alpha+\beta$ -*transus* fique bem abaixo da temperatura de transformação alotrópica do titânio puro. Estas ligas podem apresentar baixos teores de solutos estabilizadores da fase α , podendo assim serem trabalhadas dentro do campo β à 800 °C. A cinética da nucleação e crescimento da fase estável α é bastante lenta, permitindo a manutenção da fase β metaestável à temperatura ambiente, mesmo sem necessidade de resfriamento rápido.

2.4.5 - LIGAS β

A princípio, são ligas com concentrações muito altas de solutos estabilizadores da fase β , apresentando somente esta fase em equilíbrio termodinâmico à temperatura ambiente, ou ainda, com cinética de nucleação e crescimento de α tão baixa que não há a ocorrência de α ou $\alpha+\beta$, predominando a fase β metaestável após os tratamentos térmicos convencionais. Na prática, nas ligas β comerciais, há sempre algum grau de precipitação de α durante o envelhecimento. [Donachie, 1982]

As ligas de titânio do tipo β foram desenvolvidas como uma alternativa às ligas do tipo $\alpha+\beta$, pois apresentam maior facilidade de conformação e maior potencial de endurecibilidade. Por serem tratáveis termicamente, sua resistência mecânica, para temperaturas entre a ambiente e 350 °C, também é mais elevada. Este aumento de resistência mecânica é devido à distribuição de fases obtida nos tratamentos térmicos. Quando se encontram na condição recozida, as ligas β apresentam alta ductilidade, que é atribuída à estrutura CCC da fase β que, neste caso, pode ser facilmente retida à temperatura ambiente. Quando tratadas termicamente por solubilização (100% de fase β retida), as ligas β apresentam boa ductilidade, boa tenacidade, baixa resistência mecânica e excelente conformabilidade. Tais ligas, quando encontram-se solubilizadas são inadequadas para uso em temperaturas elevadas, uma vez que começam a precipitar a fase α a altas temperaturas, sendo necessário portanto, para uso em altas temperaturas, uma prévia estabilização das fases ou tratamento de superenvelhecimento.

As ligas β , apesar do nome, são metaestáveis, pois o trabalho a frio ou o aquecimento a uma temperatura ligeiramente elevada pode causar a transformação parcial de β em α , formando uma estrutura $\alpha+\beta$. A fase α forma partículas finamente dispersas na fase β retida, fornecendo à liga níveis de tensão comparáveis ou superiores aqueles que as ligas $\alpha+\beta$ atingem quando encontram-se na condição envelhecida.

As principais vantagens das ligas β são que elas têm boa conformabilidade a frio quando solubilizada, podendo ser endurecida para níveis razoavelmente altos de resistência; já a alta densidade, baixa resistência à fluência e baixa ductilidade são as principais desvantagens destas ligas, quando comparadas com as ligas de titânio do tipo $\alpha+\beta$. No entanto, tais ligas normalmente são caracterizadas por um bom equilíbrio de resistência mecânica, ductilidade e tenacidade à fratura.

As quantidades de elementos de liga que devem ser adicionadas para reter a fase β à temperatura ambiente dependem do elemento betagênico adicionado. Para altos teores de elementos β -estabilizadores, a fase β metaestável chega a ser obtida até mesmo com resfriamento ao ar. A tabela 2.1 apresenta os teores mínimos de β -estabilizadores para 100% de retenção da fase β à temperatura ambiente em ligas binárias Ti-MT (metais de transição).

Fora do equilíbrio, isto é, para altas taxas de resfriamento, a microestrutura final depende da composição química da liga e do processamento termomecânico. A figura 2.2 também sintetiza a influência do teor de β -estabilizadores e da taxa de resfriamento na formação de fases metaestáveis nas ligas de titânio. Para as ligas β , as fases metaestáveis possíveis são: a matriz β , a fase α e suas variantes e a fase ω atérmica ou isotérmica.

2.5 - Transformação martensítica em ligas de titânio

Uma transformação martensítica, por definição, é uma transformação que não envolve difusão de elementos de liga. A martensita é formada por resfriamentos suficientemente rápidos para impedir a difusão e a transformação em outras fases. Existem basicamente dois tipos de martensita em ligas de titânio: martensita hexagonal e martensita ortorrômbica.

Martensita hexagonal. É uma estrutura α supersaturada e fora de equilíbrio, produzida a partir da transformação da fase beta.

Martensita ortorrômbica. É uma fase ortorrômbica formada a partir da fase β , que ocorre em certas ligas.

Alguns tratamentos térmicos em ligas de titânio envolvem a formação de martensita e seu posterior envelhecimento. Deve-se no entanto salientar que a presença de martensita nas ligas de titânio exerce um efeito menos pronunciado que a formação de martensita em aços.

Tabela 2.1 - Teores mínimos de β -estabilizadores na forma metaestável para 100% de retenção da fase β em ligas binárias Ti-MT. [Weiss, 1998]

Elemento β -estabilizador	Teor mínimo para 100% de β metaestável (% em peso)	Tipo de diagrama de fases
Mo	10,0	β -isomorfo
V	15,0	β -isomorfo
Nb	36,0	β -isomorfo
Ta	45,0	β -isomorfo
Mn	6,5	β -eutetóide
Fe	3,5	β -eutetóide
Cr	6,5	β -eutetóide
Co	7,0	β -eutetóide
Cu	13,0	β -eutetóide
Ni	9,0	β -eutetóide

2.5.1 - Fase ω

A fase ω é resultado do resfriamento rápido, que ocorre por vibração da rede cristalina CCC da fase β , sendo um precipitado de estrutura hexagonal. Essa vibração na rede cristalina é

causada pela instabilidade da fase β , decorrente do processo de resfriamento. Muitas vezes, é uma fase em transição da fase β para a fase α , formada pelos processos de nucleação e crescimento. Ela aparece em ligas com fase β metaestável e pode levar à fragilização. Pode ocorrer devido a tratamentos térmicos, devendo-se evitar práticas que propiciem o seu aparecimento.

A transformação da fase β em fase ω atérmica ocorre independentemente da difusão atômica e, como tal, não pode ser suprimida em função da taxa de resfriamento ou de aquecimento do material; sendo este um processo totalmente reversível. [De Fontaine, 1971] [Collings, 1984] O emprego da denominação atérmica representa o mecanismo de instabilidade estrutural na rede cristalina cuja ativação é independente da temperatura. [Cook, 1973]

A fase ω atérmica possui, então, a mesma composição química da fase β anterior, porém haverá a co-existência das fases ω e β após o início da transformação $\beta \rightarrow \omega$, pois esta situação apresenta menor energia livre que a presença isolada destas fases ou de outra fase em equilíbrio metaestável. Assim, a fase ω atérmica é coerente com a fase β , ficando dispersa homogeneamente na matriz CCC.

Como pode-se observar na figura 2.4, a fase ω aparece atermicamente em uma estreita faixa de composições durante o resfriamento a partir do campo β . Essa fase pode ocorrer como um precipitado da decomposição da fase β durante o envelhecimento em temperaturas em torno de 400 °C, sendo, então, denominada ω isotérmica. A fase ω também pode ser induzida por deformação nas ligas β metaestáveis. Neste caso, a fase ω é tida como uma estrutura intermediária na transformação induzida por deformação de β na martensita α' .

A presença de variantes da fase ω induzida por deformação não é apenas função da composição química da liga, mas também é função da temperatura de solubilização e da taxa de resfriamento e surge sempre que a fase β é muito instável, da mesma forma que se verifica a formação da fase ω atérmica. [Hanada, 1986] Quando a fase ω precipita-se na matriz β provoca o encruamento na rede cristalina, aumentando assim, a dureza e a resistência mecânica da liga, reduzindo portanto, sua ductilidade.

A precipitação destas fases induzidas por tensões reduz a conformabilidade da liga, provocando seu endurecimento cíclico, o que é prejudicial à fadiga de baixo ciclo. [Chakraborty, 1978]

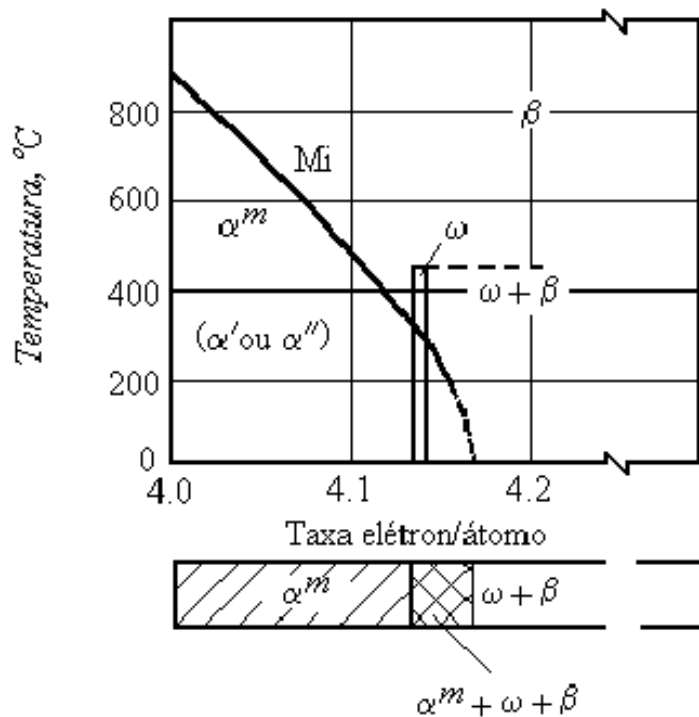


Figura 2.4 – Representação esquemática da ocorrência das estruturas martensíticas (α' e α'') e a fase ω em ligas Ti-MT. [Collings, 1984]

2.5.2 - Fase α

Devido ao seu equilíbrio metaestável abaixo da temperatura de transformação alotrópica, a decomposição da fase β leva à obtenção da fase α em diferentes morfologias, tanto no envelhecimento quanto durante o resfriamento após solubilização. Geralmente, podem ocorrer três formas de precipitação da fase α em ligas β , near- β e $\alpha+\beta$: [Collings, 1984]

- a) a transformação direta da fase β em fase α com o resfriamento após a solubilização dentro do campo $\alpha+\beta$, seguido ou não de envelhecimento nesta região (ver figura 2.5).

- b) a precipitação da fase α a partir do envelhecimento prolongado no campo $\beta+\beta'$, onde β' é uma fase CCC pobre em soluto (ver figura 2.5). As interfaces entre a matriz β e o precipitado β' , ou até mesmo no interior dos precipitados β' , são precipitações finas da fase α durante o envelhecimento. A transformação $\beta' \rightarrow \alpha$, a partir da fase $\beta+\beta'$ permite o crescimento de α acicular (finamente dispersa na forma de estrelas) ou de sua forma globular.
- c) Precipitação da fase α , na forma lamelar, a partir das interfaces ω/β ou como verificado no sistema Ti-V, através da conversão direta da fase ω em fase β (ver figura 2.5). Isto ocorre devido ao superenvelhecimento dentro do campo $\omega+\beta$, sendo que a nucleação da fase α ocorre a partir de defeitos tais como discordâncias ou contornos de grãos.

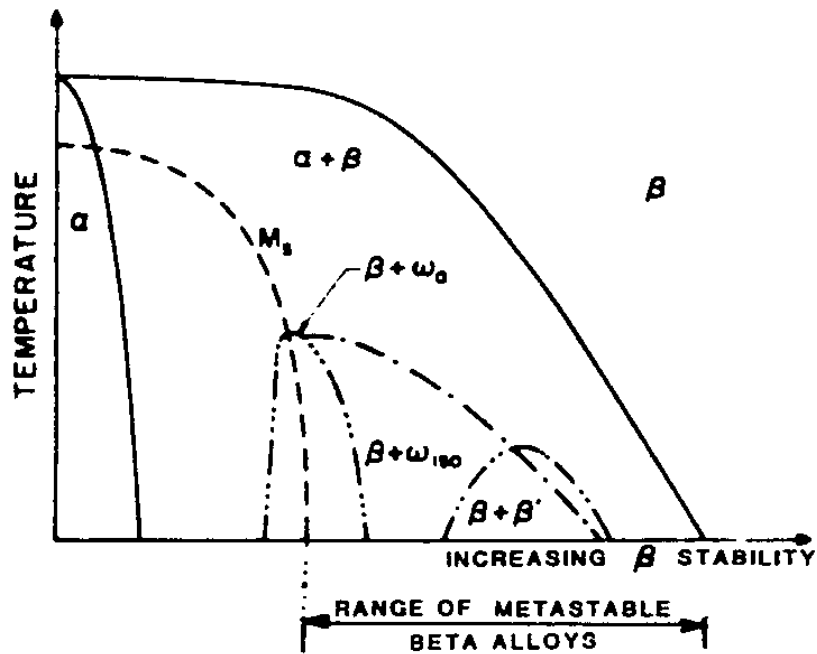


Figura 2.5 - Diagrama de fases esquemático. [Froes, 1985]

Basicamente, a fase α pode ser classificada em dois tipos: α primária e α secundária. A fase α primária se forma em tratamentos que envolvam recozimento e resfriamento a partir do campo β ; a quantidade desta fase presente à temperatura ambiente depende da taxa de resfriamento, ou seja, quanto mais lento for o resfriamento, maior a quantidade de fase α .

primária. Já os tratamentos que envolvem resfriamento rápido a partir do campo β até a temperatura ambiente favorecem a precipitação da fase α secundária através de um envelhecimento posterior.

Na prática, independentemente das condições do tratamento, as ligas comerciais sempre apresentam um certo teor de fase α primária após a solubilização.

2.5.3 - Fase α -2

Além das fases α , β e estruturas martensíticas, outras estruturas cristalinas podem estar presentes em ligas de titânio. A estrutura α -2 (α_2), de composição química Ti_3Al , é um composto intermetálico que pode se formar em ligas com teor de alumínio acima de 6%. É uma fase frágil e sua presença diminui a ductilidade e, portanto, a trabalhabilidade das ligas em que se encontra.

2.6 - Propriedades das ligas β

A precipitação da fase α no interior e nos contornos de grão da matriz β , a morfologia e a distribuição de fases nas interfaces α/β e a presença da fase ω são determinantes no comportamento mecânico de ligas de titânio β -estabilizadas.

Embora as fases α e β , isoladamente, apresentem baixa resistência mecânica, as interfaces α/β constituem uma barreira eficiente ao movimento das discordâncias e à propagação de trincas no interior dos grãos de α ou de β . É a distribuição da fase α primária que exerce as maiores influências sobre as propriedades mecânicas. Quando esta se encontra na forma de plaquetas (ou de Widmanstätten), ela é particularmente favorável à resistência mecânica, mas prejudicial à ductilidade da liga. Quando sua morfologia é equiaxial ou globular, ela geralmente é benéfica à ductilidade em tração, reduzindo porém, a resistência mecânica.

A fase α secundária, obtida por envelhecimento, influencia diretamente o nível de resistência mecânica. A precipitação fina desta fase no interior dos grãos β aumenta significativamente este valor, sendo que uma fina dispersão destas fases no interior dos grãos β afeta diretamente a tenacidade à fratura e a ductilidade da liga.

Outro fator determinante na relação entre resistência mecânica e tenacidade é a temperatura de solubilização. Temperaturas de solubilização dentro do campo β produzem precipitados lamelares de fase α , predominantemente secundária, após o envelhecimento, resultando em alta resistência mecânica e tenacidade moderada. Já temperaturas de solubilização dentro do campo $\alpha + \beta$ levam à formação, após o envelhecimento na região $\alpha + \beta$, de arranjos de agulhas ou de finas plaquetas de fase α , predominantemente primária, no interior e nos contornos da matriz β . Tais arranjos permitem uma combinação de alta tenacidade e moderada resistência mecânica.

Logo, a composição química da liga, considerando-se o teor e a classe dos elementos betagênicos encontrados, a quantidade de hidrogênio e de elementos α -estabilizadores, assim como a história do tratamento térmico e mecânico da liga definem a distribuição, morfologia e natureza das fases em interfaces α/β e são, portanto, determinantes para o comportamento mecânico das ligas das classes $\alpha + \beta$, near- β e β . [Rhodes, 1975]

2.7 - Aplicações das ligas β

Ligas de titânio dos tipos near- β e β oferecem uma boa combinação de resistência mecânica, tenacidade e resistência à fadiga, além de apresentarem excelente conformabilidade. Apesar disso, a aplicação de tais ligas é bastante limitada, sendo utilizadas somente quando certas combinações de propriedades justificam seu alto custo. O alto custo é resultado do alto teor de elementos de liga, em alguns casos alto custo de produção e em pesquisas ligadas ao desenvolvimento de novos materiais. [Froes, 1985]

Um exemplo do uso justificável é o da liga Ti-13V-11Cr-3Al, que apresenta uma relação alta resistência/densidade é utilizada para melhorar o desempenho na aeronave SR-71 (Blackbird). Ela também é utilizada em uma grande variedade de molas, onde propriedades, tais como, baixo módulo elástico, alta resistência e baixa densidade são necessárias.

A liga Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr também é utilizada como um material para molas de alta resistência para uma variedade de aviões. Sendo também utilizadas para molas e barras de torção

em aplicações militares, industriais e automotivas. Por apresentarem alta resistência mecânica e boa resistência à corrosão pode ser usada como tubos, canos e outros equipamentos para gases sulfurosos.

A liga Ti-10V-2Fe-3Al é utilizada em componentes forjados de fuselagem das aeronaves Boeing 757 e 737-300 e em outros aviões, devido a sua alta resistência mecânica e tenacidade e relativamente baixo custo de forjamento.

A liga Ti-15V-3Al-3Sn-3Cr é interessante no tocante à diminuição de custos de fabricação de fuselagem em titânio, pois tem melhor produtibilidade de fitas e folhas finas, além de melhor conformação a frio do que outras ligas de alta resistência. Também pode ser utilizada em tubos sem costura, fios, rebite e folhas finas para estruturas alveoladas. [Kazanjan, 1999]

A liga Ti-35V-15Cr, desenvolvida no início dos anos 90, é uma liga β altamente estabilizada com boa resistência à oxidação e é bem sucedida no uso em motores aeronáuticos, como em componentes da aeronaves americanas F119 e F22. [Zhao, 2000]

A liga Ti-5Al-2Sn-4Zr-4Mo-2Cr-1Fe, também chamada β -CEZ, é uma liga de titânio β metaestável que exibe alta resistência à fluência em uma faixa de temperatura intermediária. Foi desenvolvida para aplicações em discos compressores de aeronaves. [Ponsonnet, 1999]

Estudos recentes de biocompatibilidade têm encorajado o uso de ligas de titânio dos tipos near- β e β em aplicações biológicas, pois uma avaliação global das ligas de titânio utilizadas na fabricação de implantes ortopédicos mostra que as ligas de titânio do tipo β deverão substituir as do tipo $\alpha+\beta$, em um futuro próximo. Dentre estas, pode-se citar: [Ahmed, 1995] [Ho,1999] [Wang, 1996]

- a) Ti-12Mo-6Zr-2Fe, que é adequada para implante ortopédico pelo seu baixo módulo de elasticidade, excelente resistência mecânica e ductilidade;
- b) Ti-13Nb-13Zr, que apresenta excelente biocompatibilidade, baixo módulo de elasticidade e maior tenacidade que a liga Ti-6Al-4V;

c) a liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta alia excelente combinação de biocompatibilidade e bom conjunto de propriedades mecânicas.

2.8 - O titânio e suas ligas como implante cirúrgico

O titânio e suas ligas, por apresentarem excelente relação resistência/peso, estão entre os materiais mais adequados ao emprego estrutural, especialmente em situações em que a redução de peso de um componente é um fator crítico. Os primeiros experimentos realizados utilizando o titânio como material de implante em animais obtiveram resultados de compatibilidade com o tecido bastante favoráveis. [Wang, 1996] Em 1950, o titânio foi utilizado nos EUA como material de fixação em pequenas fraturas ósseas, de forma pouco expressiva. Por volta do ano 1960, a Inglaterra passou a empregar as ligas de titânio como material de implante mais extensivamente. [Collings, 1984] Porém, foi no início de 1970 que o uso do titânio e suas ligas para aplicações como material de implante começou a ser difundido. [Okazaki,1993]

O titânio comercialmente puro, a liga Ti-6Al-4V e a liga Ti-6Al-4V ELI (*Extra Low Interstitial*) foram desenvolvidas originalmente como material estrutural para aplicação na indústria aeroespacial, mas passaram a ser os principais materiais para aplicações como implantes cirúrgicos.

O titânio comercialmente puro possui maior resistência à corrosão e tolerância do tecido que o aço inoxidável, tradicionalmente utilizado nos implantes. A liga de titânio de maior interesse até o momento, para próteses de reposição total de quadril é a Ti-6Al-4V por causa de sua alta resistência mecânica, excelente resistência à corrosão e boa tolerância do tecido. Tais aplicações incluem também próteses de quadril e joelho, peças de fixação (chapas, parafusos, fios), instrumentos e implantes dentários. [Long, 1998], [Zitter, 1987] 1987] Entretanto, alguns estudo indicam a ocorrência de altos níveis de Ti, V e Al em tecidos próximos à região do implante da liga Ti-6Al-4V, principalmente quando submetidos a grandes esforços de impacto e atrito (joelho e cabeça de fêmur). [Okazaki,1993], [Bianco, 1997] Devido a sua baixa resistência ao desgaste a liga Ti-6Al-4V não é aconselhada para essas aplicações sem um revestimento ou tratamento superficial, como é o caso da cabeça do fêmur. [Kuroda, 1998], [Niinomi, 1999]

Os projetos para novas ligas de titânio tipo β com baixo módulo de elasticidade, maior resistência mecânica e maior resistência à corrosão passaram a conter elementos não citotóxicos, tais como Nb, Ta, Mo, Zr e Sn. [Kuroda, 1998], [Khan,1996] Em meados dos anos 80, as pesquisas tinham como objetivo a obtenção de ligas de titânio sem os elementos Al e V, visando aplicações ortopédicas, devido aos resultados de biocompatibilidade. [Okazaki, 1998], [Pypen,1998] A nova meta a ser alcançada pelos pesquisadores era a obtenção de uma liga que reunisse as seguintes propriedades: baixo módulo de elasticidade, excelente resistência mecânica, boa resistência à corrosão, de fácil conformabilidade e sem a presença de elementos tóxicos. [Okazaki, 1996], [Niinomi, 1998], [Song, 1999]

2.9 - Tratamento térmico das ligas de titânio

Os tratamentos térmicos em ligas de titânio são realizados para se obter as microestruturas e propriedades desejadas para determinadas aplicações. Como dito anteriormente, as propriedades das ligas de titânio são fortemente dependentes da microestrutura do material. As microestruturas desejadas somente são obtidas através de etapas controladas e adequadas de processamento mecânico e tratamento térmico. Para uma mesma liga, diferentes microestruturas e propriedades podem ser obtidas através de tratamento térmico. Pode-se privilegiar, por exemplo, a tenacidade à fratura em detrimento da ductilidade. A tabela 2.2 mostra alguns exemplos de ligas de titânio utilizadas para aplicações biomédicas com suas respectivas propriedades mecânicas.

Quando se estudam ligas de titânio é importante ter em mente alguns pontos, entre eles:

- aquecimentos acima da temperatura β -transus causam importantes modificações microestruturais. O tratamento térmico normalmente é definido por aquecimentos acima e/ou abaixo dessa temperatura.
- de um modo geral, ligas de um mesmo grupo (α , $\alpha+\beta$, ou β) tendem a ser tratadas de forma semelhante com relação à temperatura β -transus.

Essas considerações indicam a importância da temperatura β -transus para o tratamento térmico. A literatura sobre ligas de Ti comumente faz referência a essa temperatura de transição,

devendo-se sempre prestar atenção nesse assunto. No caso de publicações sobre novas ligas, no entanto, o valor da temperatura β transus é normalmente omitido; isso faz com que outros pesquisadores, ao trabalhar com essas ligas, tenham o trabalho de determinar tal temperatura.

Tabela 2.2 – Propriedades mecânicas de algumas ligas de titânio utilizadas em aplicações biomédicas. [Niinomi, 1998]

Liga	σ_t (MPa)	Alongamento (%)	R. A. (%)	E (MPa)	Tipo de liga
Ti-6Al-4V (recozida)	895-930	6-10	20-25	110-114	$\alpha+\beta$
Ti-6Al-7Nb	900-1050	8,1-15	25-45	114	$\alpha+\beta$
Ti-13Nb-13Zr (envelhecida)	973-1037	10-16	27-53	79-84	β
TNZZ	596,7	19	68	55	β

Os tratamentos térmicos mais comumente realizados em ligas de titânio são:

a) Alívio de tensões: Algumas etapas de fabricação podem causar tensões excessivas nas peças, o que pode por exemplo levar a distorções e fragilização. Soldagem, usinagem, conformação e mesmo tratamento térmico são alguns dos processos que podem exigir alívio de tensões antes de etapas seguintes.

O tempo e a temperatura de tratamento dependem de cada liga. De um modo geral, temperaturas mais altas exigem tempos mais curtos, pois a possibilidade de alterações microestruturais indesejáveis é maior.

b) Recozimento: O recozimento normalmente é realizado para se eliminar os efeitos do processamento mecânico anteriormente realizado, conferindo maior ductilidade ao material. Comparando o alívio de tensões com o recozimento, tem-se que este último é realizado a temperaturas mais elevadas. Normalmente as ligas apresentam uma ampla faixa de temperaturas

em que o recozimento pode ser realizado, permitindo que se faça um balanço entre as propriedades (ex: resistência mecânica, ductilidade, etc); devido a essa possibilidade, muitas vezes este é o tratamento final a que são submetidas as ligas α e $\alpha+\beta$ pelo fabricante.

c) Recozimento β : Este é um tipo de recozimento usado especificamente para aumentar a tenacidade à fratura de determinados componentes. As ligas α e $\alpha+\beta$ são aquecidas acima da temperatura β -transus, sendo depois submetidas a um recozimento abaixo da mesma temperatura, porém a ductilidade cai sensivelmente após esse tratamento.

d) Solubilização: A solubilização é composta de duas etapas importantes:

- aquecimento para transformar uma parte da fase α , ou mesmo toda a fase α , em fase β .
- resfriamento a uma taxa suficiente para reter a fase β ou formar martensita. A fase formada no resfriamento rápido depende fundamentalmente da composição da liga.

A obtenção de fase β na solubilização permite a posterior precipitação de partículas finas da fase α , principal mecanismo de reforço nessas ligas. [Ankem, 1999] Quanto maior a quantidade de β -estabilizadores, maior a retenção de fase β .

Ligas $\alpha+\beta$ normalmente são solubilizadas abaixo de β -transus, portanto dentro do campo onde coexistem as fases α e β . As ligas β são aquecidas acima de β transus, onde há somente fase β . A fase β apresenta boa conformabilidade a frio, sendo a solubilização muitas vezes realizada para facilitar ou mesmo possibilitar etapas posteriores de conformação. Essas ligas, em geral, são fornecidas pelo fabricante no estado solubilizado.

e) Envelhecimento: O envelhecimento, ou precipitação, é realizado para aumentar a resistência mecânica das ligas. O material é aquecido a uma determinada temperatura, sendo nela mantida por um tempo suficiente para ocorrer a precipitação de fase α na matriz de fase β metaestável ou na matriz martensítica. Uma boa resposta ao envelhecimento depende da presença de fase β ou de martensita em quantidade apreciável; ou seja:

- ligas α são consideradas não tratáveis por envelhecimento, pois não retêm fase β ;

- ligas $\alpha+\beta$ apresentam uma certa resposta ao envelhecimento, mas seu efeito só se faz sentir em pequenas espessuras, onde o resfriamento mais rápido permite a retenção de fase β metaestável ou de martensita;
- ligas β são as que melhor respondem ao envelhecimento. A presença de β -estabilizadores permite a retenção de grande quantidade de fase β após a solubilização, em grandes espessuras.

2.10 - Microestruturas das ligas β

O tratamento térmico básico para essas ligas consiste em:

- solubilização acima de β transus e
- envelhecimento dentro do campo $\alpha+\beta$.

Uma liga β solubilizada apresenta boa conformabilidade a frio, característica responsável por boa parte da atenção que se dedica a esse tipo de liga. Após os trabalhos de conformação a liga é solubilizada e envelhecida, causando a precipitação controlada de fase α , o que confere maior resistência mecânica ao material. Em alguns casos, dependendo da composição do material e do processamento termomecânico realizado, a liga já está solubilizada após a conformação, passando então diretamente ao processo de envelhecimento. As Figuras 2.6, 2.7 e 2.8 mostram de forma esquemática as microestruturas nas condições deformada, solubilizada e envelhecida. Após conformação mecânica os grãos se apresentam deformados, como mostrado na Figura 2.6. Na Figura 2.7, que mostra a condição solubilizada, são visíveis os contornos dos grãos recristalizados; nessa condição somente há fase β . Já na Figura 2.8, após envelhecimento, a precipitação de fase α escurece a microestrutura.

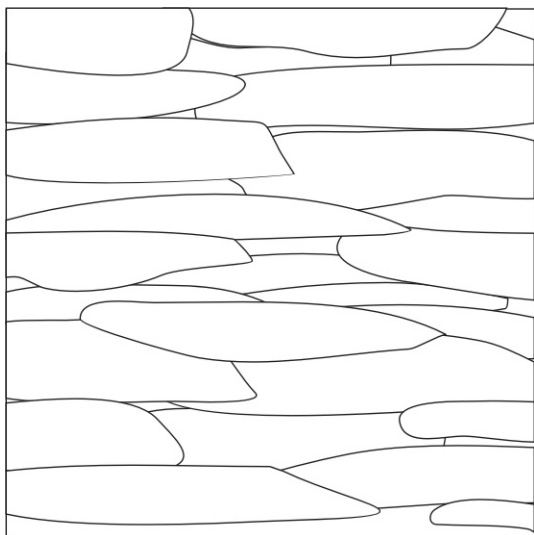


Figura 2.6 – Desenho esquemático de grãos β deformados.

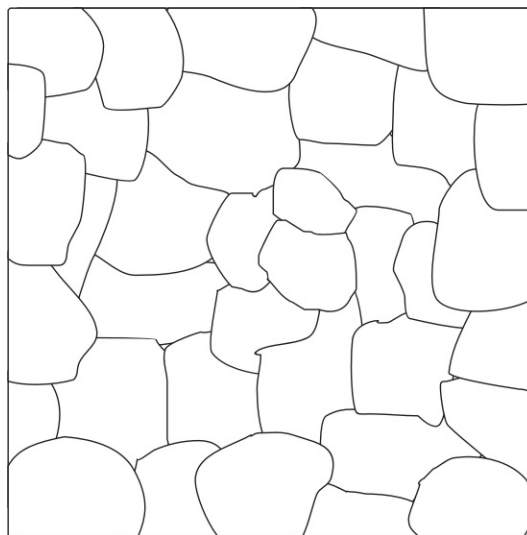


Figura 2.7 – Desenho esquemático de uma liga β solubilizada.

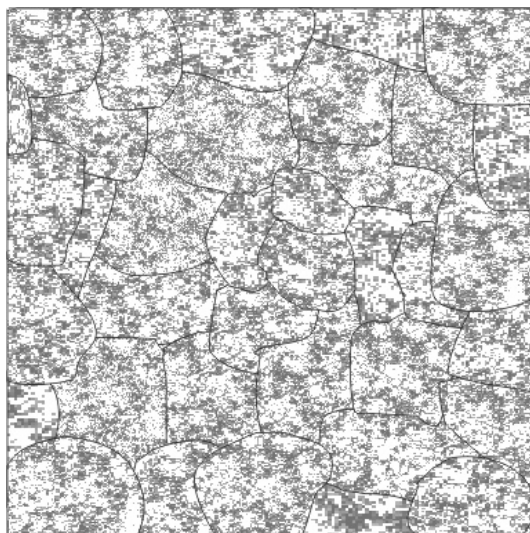


Figura 2.8 – Micrografia de uma liga β envelhecida.

Recentes desenvolvimentos mostram que a microestrutura, o tamanho do grão e o grau de estabilidade da fase β influenciam fortemente os mecanismos de deformação e as propriedades mecânicas das ligas de titânio do tipo β , porém as informações sobre ligas TNZT na literatura são

bastante limitadas. Sabe-se, no entanto, que a liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta apresenta um módulo de elasticidade considerado baixo para as ligas de titânio, porém como comentado anteriormente, essa característica é bastante desejável, por distribuir melhor as cargas no osso que fica ao redor do implante.

Segundo Niinomi, uma nova liga de titânio do tipo β , Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr, foi desenvolvida recentemente para aplicação como biomateriais, tal liga foi solubilizada e, posteriormente, envelhecida. [Niinomi, 2003] Como consequência destes tratamentos foi relatado:

- a presença precipitados da fase ω com diâmetro médio de 20 μm dentro da fase β nas amostras envelhecidas a 300 e 400 °C durante 72 horas após solubilização a 790 °C durante 1 hora. A liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr envelhecida a 400 °C apresentou, além da fase ω , precipitados de fase α acicular.
- o limite de fadiga da liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr envelhecida a 400 °C durante 72 horas após solubilização a 790 °C durante 1 hora é maior (700 MPa) do que o da liga envelhecida a 300 °C, devido a precipitação das fases α e ω .
- a liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr apresentou menor módulo de elasticidade (65 GPa) do que a liga Ti-6Al-4V ELI (110 GPa).
- o módulo de elasticidade da liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr pode ser controlado por tratamento de envelhecimento.
- a cito-toxicidade da liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr é aproximadamente a mesma que a do titânio puro e menor que a da liga Ti-6Al-4V.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

O presente trabalho foi elaborado tendo como objetivo principal o desenvolvimento de novas ligas de titânio do tipo β para uso em próteses totais de quadril. Para tanto, foram utilizadas diferentes técnicas de preparação e caracterização das amostras, que podem ser sintetizadas da seguinte forma:

- a. Preparação das matérias-primas para a fusão das ligas;
- b. Obtenção das ligas através de fusão em forno a arco;
- c. Tratamento térmico de homogeneização;
- d. Análise microestrutural;
- e. Análise térmica diferencial (DTA);
- f. Análise por difração de raios X;
- g. Análise química por espectrometria de fluorescência de raios X;
- h. Análise de elementos intersticiais e
- i. Estudo do comportamento mecânico.

3.1 - Preparação das matérias-primas

O trabalho experimental foi iniciado pelo corte das matérias-primas em pedaços suficientemente pequenos para que coubessem no interior do cadinho do forno de fusão a arco. Foram utilizados os seguintes elementos: Ti, Nb, Ta e Zr. O grau de pureza e a procedência destes metais são mostrados na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Grau de pureza e procedência dos elementos utilizados na preparação das ligas.

Elemento	Pureza (%)	Procedência
Titânio	99,84	Titânio Brasil Ltda
Nióbio	99,99	FAENQUIL – Lorena
Tântalo	99,9	Aldrich Chem. Co. Inc.
Zircônio	> 99	Aldrich Chem. Co. Inc.

O corte das matérias-primas foi realizado em serra com disco abrasivo (“Cut-off”) e guilhotina.

Após o corte dos materiais, os mesmos passaram por um processo de decapagem. Tal processo tem por finalidade a limpeza e eliminação das impurezas e da camada de óxido presente na superfície do metal, que poderiam alterar a qualidade do produto fundido. Este processo consiste na imersão de metal puro em solução por alguns segundos, até a superfície do metal ficar livre de impurezas. A tabela 3.2 mostra as soluções de decapagem químicas empregadas.

Tabela 3.2 – Soluções de decapagem.

Elemento	Solução de decapagem
Titânio	água destilada, ácido fluorídrico (HF) e ácido nítrico (HNO ₃) Proporção 1:1:1
Nióbio	água destilada, ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄), ácido nítrico (HNO ₃) e ácido fluorídrico (HF) Proporção 1:2:2:2
Zircônio	água destilada, ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄), ácido nítrico (HNO ₃) e ácido fluorídrico (HF) Proporção 6:5:2:2

O tântalo não foi decapado, pois se encontrava em pó.

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.

3.2 – Obtenção das ligas

Com os metais já limpos e secos, procedeu-se a pesagem de cada um dos elementos, visando atingir, o mais próximo possível, as composições desejadas das ligas. Para tanto, as pesagens foram realizadas em balança analítica. Tentou-se assim, garantir ao máximo o controle das composições. As massas de cada elemento foram calculadas objetivando obter lingotes com massas variando entre 30 e 60 g. As composições químicas analisadas são mostradas na tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Composição química das ligas estudadas.

Liga	% em peso			
	%Ti	%Nb	%Ta	%Zr
Ti-25Nb	75	25	---	---
Ti-35Nb	65	35	---	---
Ti-45Nb	55	45	---	---
Ti-25Nb-2,5Ta	72,5	25	2,5	---
Ti-25Nb-5Ta	70	25	5	---
Ti-25Nb-7,5Ta	67,5	25	7,5	---
Ti-35Nb-2,5Ta	62,5	35	2,5	---
Ti-35Nb-5Ta	60	35	5	---
Ti-35Nb-7,5Ta	57,5	35	7,5	---
Ti-45Nb-2,5Ta	52,5	45	2,5	---
Ti-45Nb-5Ta	50	45	5	---
Ti-45Nb-7,5Ta	47,5	45	7,5	---
Ti-25Nb-2,5Ta-4,5Zr	68	25	2,5	4,5
Ti-25Nb-2,5Ta-7Zr	65,5	25	2,5	7
Ti-25Nb-2,5Ta-9,5Zr	63	25	2,5	9,5
Ti-25Nb-5Ta-4,5Zr	65,5	25	5	4,5
Ti-25Nb-5Ta-7Zr	63	25	5	7
Ti-35Nb-5Ta-7Zr	53	35	5	7
Ti-45Nb-5Ta-7Zr	43	45	5	7

As ligas foram produzidas em um forno de fusão a arco voltaico com eletrodo não consumível de tungstênio, construído especialmente para a preparação de ligas de alto ponto de fusão. O forno consiste de um cadinho refrigerado à água, onde é realizada a fusão, um braço móvel que possui o eletrodo de tungstênio em sua extremidade e uma câmara de aço inoxidável. O conjunto possui sistemas de vácuo e de injeção de argônio, que permitem obter atmosfera inerte. A câmara possui duas janelas que auxiliam a visualização da fusão e permitem a colocação do material na cavidade do cadinho. Essas janelas são vedadas convenientemente, para que o vácuo seja feito. A figura 3.1 mostra o desenho esquemático do forno de fusão a arco e a figura 3.2 uma foto do mesmo.

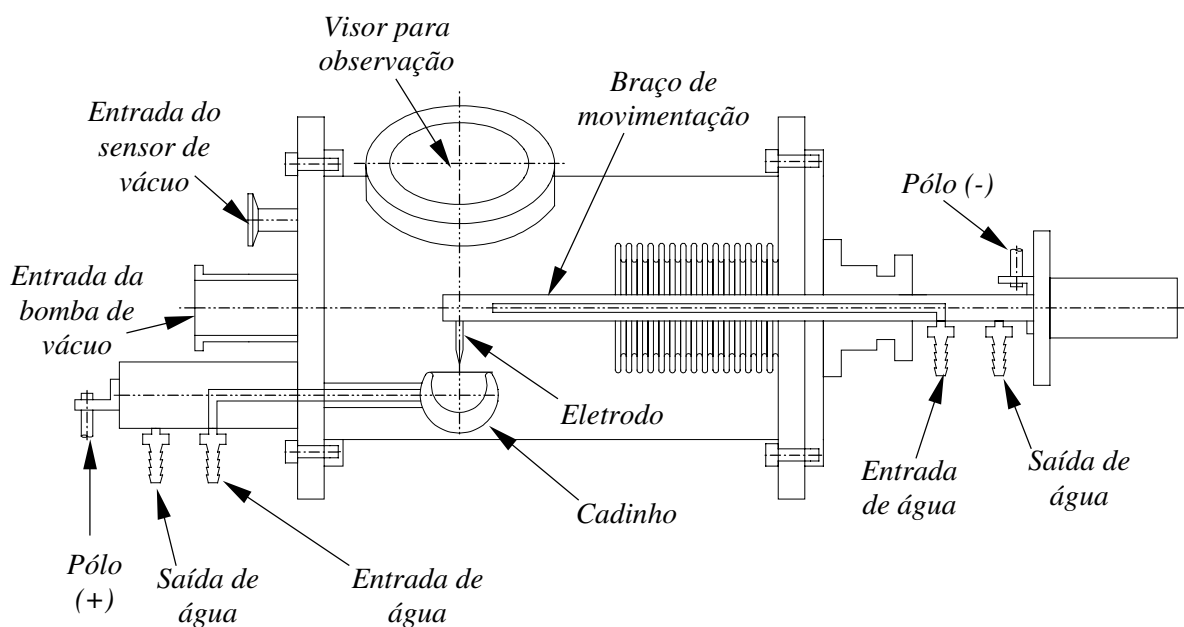


Figura 3.1 – Desenho esquemático da câmara de fusão do forno a arco.

O procedimento para a utilização do forno iniciou-se com a limpeza do cadinho com acetona, para evitar que impurezas de fusões anteriores contaminassem a liga. A acomodação dos materiais na cavidade do cadinho foi feita na seguinte ordem: na base o tântalo, seguido do titânio, zircônio e nióbio. Este procedimento foi adotado porque, apesar do tântalo apresentar ponto de fusão superior aos demais, ele encontrava-se na forma de pó e a chama produzida pela

abertura do arco poderia deslocar o tântalo para fora do cadinho, o que comprometeria a composição da liga.



Figura 3.2 - Forno a arco em operação.

Uma vez que os elementos estavam acomodados no interior do cadinho iniciava-se a limpeza da atmosfera interna da câmara de fusão 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 o argônio (5.0 analítico, White Martins) fosse admitido. A admissão do argônio era interrompida quando a pressão interna atingia 1.000 mbar (100 kPa). Este procedimento foi repetido três vezes, o que garantia, por ocasião da fusão, que a atmosfera no interior do forno fosse inerte.

O sistema de refrigeração do cadinho é então acionado e a fonte elétrica ligada. O arco voltaico forma-se quando a ponta do eletrodo de tungstênio preso no braço móvel toca a ponta de outro eletrodo preso ao cadinho de cobre. Em seguida, o arco é direcionado ao material que deseja-se fundir, mantendo-o neste até que o material seja fundido completamente. Controlando o arco voltaico e inclinando a câmara, que está apoiada sobre rolamentos, a amostra se movimenta de um lado ao outro do cadinho, tentando-se assim, atingir alto nível de homogeneidade. Ao término desta fusão, a fonte de corrente contínua é desligada e o lingote solidifica-se no cadinho

devido a sua refrigeração. Em seguida, aguardava-se por alguns instantes pelo resfriamento do lingote, virava-se o mesmo, de modo que a parte em contato com o cadinho ficasse para cima e repetia-se o procedimento de fusão. Desta forma, cada amostra era fundida por cinco vezes.

Como o forno atinge temperaturas elevadas durante o processo de fusão, existe a possibilidade que uma pequena fração do material seja vaporizada durante o processo de fusão, alterando assim, a composição desejada. A fim de averiguar a quantidade de massa perdida durante a fusão, após a retirada do lingote da câmara, uma nova pesagem das amostras é feita. As perdas de material ficaram em torno de 2 %.

3.3 - Tratamento térmico de homogeneização

Após a obtenção das amostras em número suficiente, as mesmas foram submetidas a tratamento térmico de homogeneização. Tal tratamento foi realizado em um forno de aquecimento resistivo. A temperatura máxima deste forno é de 1000 °C e é controlada eletronicamente através de um termopar tipo K. O isolamento térmico desta unidade constitui-se de manta e de um tubo de alumina. O forno é acoplado a um sistema de vácuo, composto de uma bomba de vácuo mecânica ligada diretamente a outra do tipo difusora e a um sistema de injeção de argônio. As amostras foram posicionadas no interior de um tubo de alumina. Antes de iniciar-se o tratamento térmico, vácuo da ordem de 10^{-5} Torr dentro de câmara foi formado, seguido pelo preenchimento da câmara com o gás argônio 5.0 analítico, da White Martins até a pressão atmosférica. Essa operação foi repetida por mais três vezes, a fim de garantir com mais segurança, a condição ideal de atmosfera inerte. Com atmosfera de argônio, as amostras foram aquecidas até a temperatura de 1000 °C e mantidas nesta temperatura durante 8 horas, ao término deste período o forno era desligado e o resfriamento das amostras dava-se dentro do forno. Ao atingir a temperatura ambiente tais amostras eram retiradas do forno para análise microestrutural.

A curva de aquecimento dessas amostras é apresentada na figura 3.3 e os detalhes do forno utilizado para o tratamento térmico de homogeneização são mostrados na figura 3.4.

3.4 - Análise microestrutural

A análise metalográfica envolveu a preparação adequada das amostras de acordo com a norma ASTM E3-95, para que os resultados obtidos pudessem ser comparados com os resultados da literatura.

A preparação das amostras para exame metalográfico envolveu o corte transversal destas por uma cortadora Isomet de alta velocidade, com disco abrasivo refrigerado a água. As amostras cortadas foram embutidas em baquelite. O lixamento destas foi realizado utilizando-se lixas grana 220, 320, 400, 600 e 1200, nesta ordem. A mudança para uma lixa de grana maior foi feita após os riscos da lixa de menor grana desaparecerem. Para iniciar o polimento, foi necessário, primeiramente, limpar as amostras para não contaminar o pano de polimento. Desta forma, a superfície da amostra foi lavada com um algodão embebido em detergente, sendo enxaguada em seguida. As amostras foram, então, submetidas a um banho de acetona em um equipamento de ultrassom Branson 220 durante alguns segundos, para eliminação de possíveis resíduos deixados pelo lixamento. Após o procedimento inicial, continuou-se o polimento mecânico com o uso de pasta de diamante de 1 μm , em pano de nylon Struers DP-NAP lubrificado com álcool etílico absoluto, até a total eliminação de riscos.

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

- a) Solução de Weck: 100 ml de água destilada, 3 g de NH_4F_2 e 4 ml de HCl ,
- b) Solução de Kroll: 65 ml de água destilada, 5 ml HF (48%) e 30 ml de HNO_3 .

Após o ataque químico das amostras, as mesmas foram analisadas microscopicamente. Inicialmente, as microestruturas foram analisadas através de microscopia ótica, empregando-se um microscópio ótico de luz refletida, modelo Olympus BX60M mostrado na figura 3.5, que possibilita uma análise rápida e precisa da microestrutura.

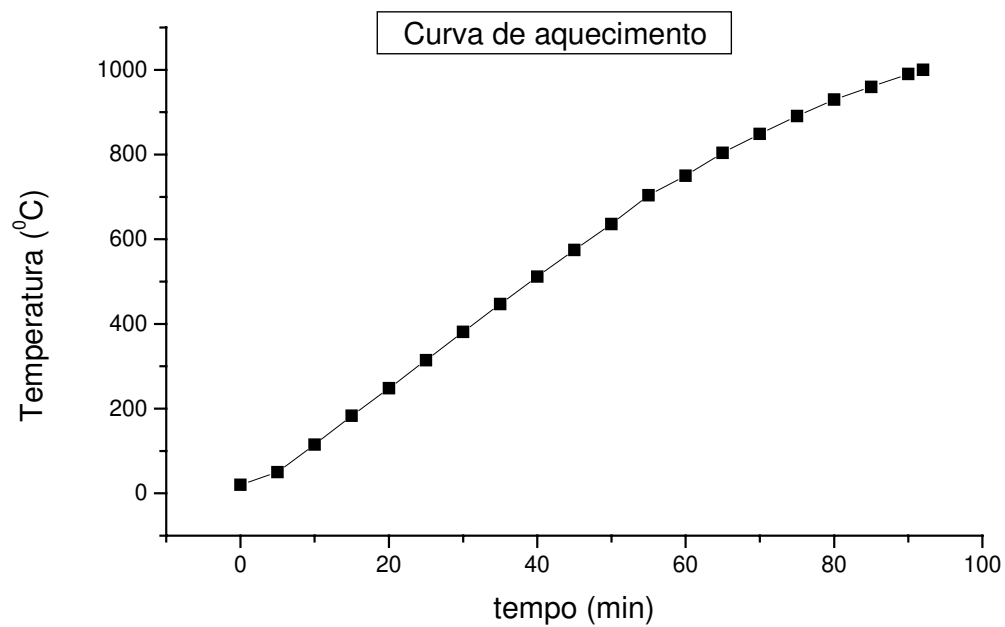


Figura 3.3 – Curva de aquecimento do forno utilizado no tratamento térmico de homogeneização.



Figura 3.4 - Detalhes do forno utilizado para o tratamento térmico de homogeneização: (a) vista lateral, (b) vista frontal.



Figura 3.5 – Microscópio óptico Olympus BX60M.

Outras análises foram realizadas empregando-se o microscópio Neophot-32 (figura 3.6), que possui aumento na faixa de 10 a 2.000 vezes. Este microscópio possui um sistema de aquisição de imagens que permite medir vários parâmetros microestruturais, tais como tamanho de grão.



Figura 3.6 – Microscópio óptico Neophot 32.

A análise microestrutural mais detalhada foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol, modelo JXA 840-A. Detalhes deste microscópio são mostrados na figura 3.7. Este microscópio possibilita aumento máximo de 100.00 vezes, permitindo obter imagens da microestrutura com muita definição. As imagens das microestruturas foram obtidas por elétrons retro-espalhados e por elétrons secundários. A preparação das amostras para a análise por microscopia eletrônica envolveu o procedimento semelhante ao da análise por microscopia óptica.



Figura 3.7 – Detalhes do microscópio eletrônico de varredura: (a) canhão de feixes de elétrons e (b) analisador de imagens

3.5 - Análise térmica diferencial (DTA)

O procedimento experimental prosseguiu através do emprego de um equipamento de análise térmica diferencial para a determinação das possíveis temperaturas de transformação de fases das ligas estudadas.

As amostras foram usinadas na forma de um cilindro de 5 mm de diâmetro por 8 mm de comprimento, uma vez que o cadinho utilizado tinha 6 mm de diâmetro interno por 10 mm de comprimento.

As análises foram realizadas em cadinho de Pt-Ir e atmosfera estanque de hélio no interior do forno. Para isto, 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, quando, então, o fluxo de hélio era interrompido.

O programa térmico escolhido para a obtenção das temperaturas de transformação consistia em 2 ciclos de aquecimento e resfriamento com a mesma amostra, com 3 taxas de aquecimento e resfriamento diferentes. No primeiro ciclo, a amostra era aquecida da temperatura ambiente até 1.200 °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 250 °C, permanecendo neste patamar por 15 minutos. O ciclo era repetido com taxa de aquecimento de 10 °C/min e, finalmente, resfriado até que atingisse a temperatura ambiente.

Para o estudo microestrutural destas taxas de resfriamento, foram realizados ciclos individuais de aquecimento/resfriamento com taxas de 5, 10 e 20 °C/min.

A análise térmica foi elaborada visando dois objetivos distintos. O primeiro esteve relacionado à determinação da temperatura de transformação β -transus e o segundo objetivo relaciona-se à determinação do efeito das taxas de resfriamento na microestrutura das ligas.

De modo geral, a análise térmica pode ser definida como a ciência que estuda as propriedades físicas, químicas e termodinâmicas dos materiais em função da temperatura. Como exemplo dessas propriedades pode-se citar:

- **Propriedades físicas:** fluorescência, resistividade elétrica, radioatividade, supercondutividade, etc.
- **Propriedades químicas:** pH, solubilidade, etc.
- **Propriedades termodinâmicas:** temperatura, pressão, volume, calor latente, etc.

Os materiais que podem ser estudados por análise térmica vão desde os elementos puros e compostos inorgânicos até materiais orgânicos. De maneira geral, pode-se dizer que a análise

térmica é o resultado de mudanças físicas e reações químicas induzidas pela mudança de temperatura no material estudado.

As técnicas de análise térmica podem ser divididas em:

- As **gravimétricas**, sensíveis à mudança de massa.
- As **calorimétricas**, sensíveis à mudança de entalpia; ou seja, sensíveis ao calor de reações e às mudanças de calor específico.
- As **gasométricas**, sensíveis a reações envolvendo gases, como adsorção ou dessorção de gases, reações com gases ativos, emissão de sub-produtos de reações gasosas.
- As **dilatométricas**, sensíveis a mudanças dimensionais.

Para este trabalho foram utilizadas as técnicas de análise térmica diferencial (calorimétricas). Para ligas de titânio, a determinação da temperatura de transição entre as fases é de suma importância, uma vez que esta temperatura é fortemente dependente da composição da liga.

A “análise térmica diferencial”, comumente abreviada por DTA (Differential Thermal Analysis) é uma técnica que consiste em medir a diferença de temperatura no aquecimento (ou resfriamento) entre uma substância (amostra) e de um material de referência, ambos a uma taxa constante. O registro desta diferença de temperatura entre a amostra e a referência é então monitorado e plotado em função, ou da temperatura, ou do tempo. Neste caso, a referência utilizada foi o cadinho vazio de alumina, pois esta não sofre reações na faixa de temperatura utilizada, que no caso, foi de até 1.200 °C. A Figura 3.8 mostra um esquema de um equipamento de análise térmica diferencial: a amostra (A) e a substância de referência (R) estão contidas em pequenos cadinhos de alumina que estão localizados junto aos termopares da amostra e da referência. Geralmente este forno é projetado para permitir a circulação de um gás inerte. Alguns sistemas também têm a capacidade de operar tanto em altas quanto em baixas pressões. [Skoog, 1992]

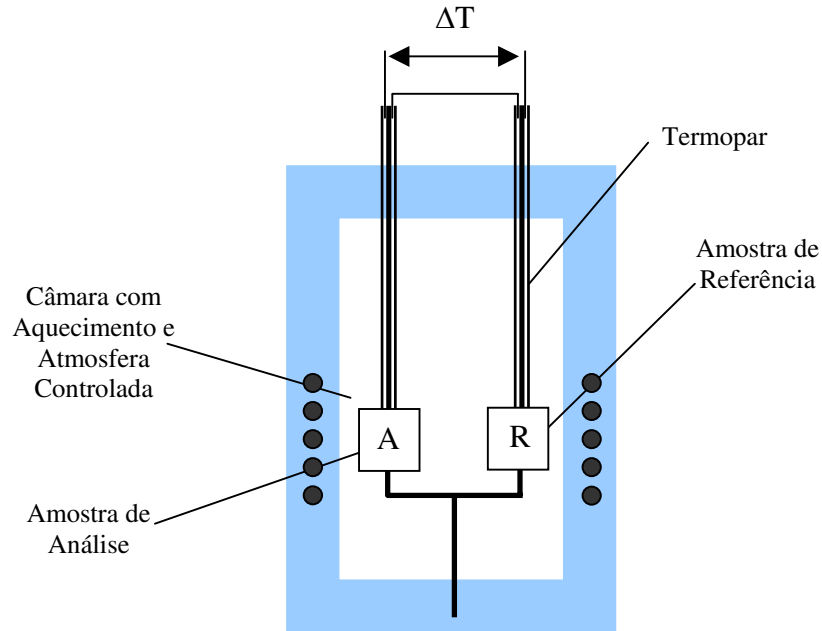


Figura 3.8 – Esquema do aparelho de DTA.

O equipamento utilizado para a obtenção da temperatura de transformação das ligas estudadas foi o de marca Netzsch, modelo STA 404, mostrado na figura 3.9.



Figura 3.9 – Equipamento utilizado para análise térmica diferencial.

Uma curva de DTA pode ser de dois tipos: $\Delta T \times T$, onde ΔT é a diferença de temperatura entre a amostra e a referência, e T é a temperatura, ou $\Delta T \times t$, onde t é o tempo. Se o material é

termicamente ativo, a curva DTA mostra um pico ou uma série de picos correspondentes às reações térmicas do material estudado à medida que a temperatura do mesmo é alterada. A posição do pico revela a temperatura ou tempo da reação e a sua área, a energia envolvida na mesma, como mostra a Figura 3.10.

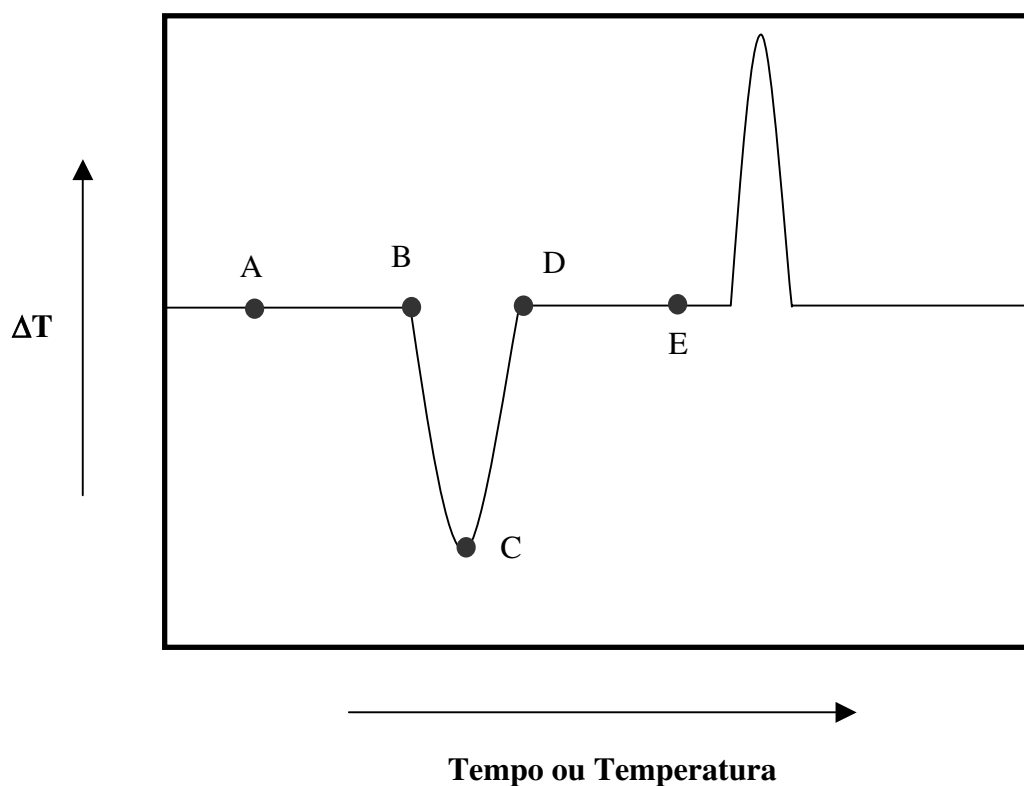


Figura 3.10 – Representação esquemática de uma curva de DTA.

A Figura 3.10 apresenta algumas características da curva, que são:

- Os segmentos AB e DE, onde $\Delta T = 0$, são chamados de linha de base da curva de DTA;
- O ponto B corresponde ao início da formação do pico e o ponto D é o seu final;
- O ponto C é a temperatura do pico;
- A área delimitada por BCDB corresponde à área do pico.

No ponto C, a amostra pára de absorver mais calor do que a referência, porém isso não indica que a reação endotérmica termina exatamente em C, pois ela deve terminar em algum ponto entre C e D.

Para se obter a linha base ($\Delta T = 0$) em todo intervalo de temperatura de interesse, é necessário que a amostra e a referência possuam as mesmas características para a transmissão e a absorção de calor, isto é, difusividades térmicas idênticas em todo intervalo de temperatura, e que ambas estejam sob regimes térmicos idênticos.

Sabe-se que o calor específico da amostra antes da reação é diferente do calor específico da amostra depois da reação e esse efeito desloca a linha base da curva de DTA.

Alguns fatores, tais como: posicionamento dos termopares (o ponto B da Figura 3.10 só indica o início da reação se o termopar estiver sobre a amostra ou dentro da mesma), tipo de reação, taxas de aquecimento (ou resfriamento) e tamanho da amostra devem ser observados durante o preparo da análise.

Qualquer reação que envolva uma mudança de energia ou de calor específico na amostra pode ser analisada com o auxílio da técnica de DTA. Tais mudanças podem ser classificadas como:

Transformações de fase (do tipo sólido-líquido)

Transformações de fase no estado sólido ($\text{Fe } \alpha - \text{Fe } \gamma$)

Reações de gases ativos (reações de superfície)

Reações de decomposição (reações químicas)

Transições de Segunda ordem (mudança de entropia sem mudança de entalpia $\Rightarrow$ transições magnéticas). [Santos, 1997]

Uma curva de DTA é bastante dependente de fatores tanto relacionados ao equipamento quanto ao procedimento experimental, logo sua reprodutibilidade experimental pode ser um problema. Em geral, as medidas de DTA são precisas em relação à determinação das temperaturas dos fenômenos térmicos. Porém, o uso do DTA para medidas quantitativas das energias envolvidas nas transformações não é conveniente. Deve-se, para isso, recorrer a outros tipos de equipamentos, como calorímetros ou aparelhos de calorimetria diferencial de varredura.

Para efetuar-se a leitura dos eventos térmicos, utiliza-se o sistema padrão de determinação de temperaturas de reações em análises térmicas, na qual a temperatura da reação é tomada como sendo a temperatura da amostra no instante de tempo em que a reta tangente da curva que antecede a reação térmica intercepta a reta tangente da curva na qual ocorre a reação térmica. Um programa computacional de análise de resultados calcula automaticamente esta temperatura.

3.6 - Análise por difração de raios X

Os métodos de difração (difração de raios-X, difração de nêutrons e difração de elétrons) são de grande importância na análise microestrutural, pois estes métodos fornecem informações sobre a natureza e os parâmetros do reticulado, assim como detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais. [Padilha, 1989]

Sabe-se que nos últimos anos a aplicação do raio-X tem sido extremamente ampla. Ele vem sendo empregado intensamente nos laboratórios de pesquisa, nas indústrias e nos hospitais.

A análise por difração de raios-X foi realizada no difratômetro modelo Geigerflex da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, no qual foram empregados para todos os ensaios uma tensão de 30 kV, corrente de 15 mA e faixa de observação compreendida entre $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$. Foi utilizado um alvo de Cu - $K\alpha$ que fornece raios-X com comprimento de onda, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.

Na técnica de difração de raios-X, ondas eletromagnéticas de alta frequência são selecionadas para alcançar um comprimento de onda menor 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 e segurança. A partir da difração de raios-X, pode-se determinar espaçamentos interplanares e raios atômicos em metais com precisão. [Van Vlack, 1984]

Para a produção de raios-X para difração é necessária a aplicação de alta voltagem entre um cátodo e um ânodo, ambos colocados em vácuo. O cátodo é aquecido e elétrons são liberados por

emissão termo-iônica e acelerados no vácuo devido à alta diferença de potencial entre o cátodo e o eletrodo. Quando os elétrons colidem com o alvo, há a emissão de raios-X. A aceleração dos elétrons provoca um aumento da energia cinética cuja maior porcentagem (aproximadamente 98%) é convertida em calor na colisão dos mesmos com o alvo, que necessita, portanto, de resfriamento externo.

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

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

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

De posse dos ângulos de Bragg correspondentes e suas intensidades relativas, tem-se condições de determinar a estrutura cristalina e até mesmo identificar o material, consultando-se os arquivos cristalográficos do JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards).

Todas as amostras obtidas tanto no estado bruto de fusão quanto após tratamento térmico de homogeneização foram submetidas à difração de raios-X. A finalidade desta análise foi detectar o eventual aparecimento de fases e/ou compostos intermetálicos. As amostras utilizadas para a difração de raios-X foram as mesmas que foram preparadas para microscopia ótica e eletrônica.

3.7 - Análise química por espectrometria fluorescência de raios X

As análises químicas das amostras foram realizadas em um equipamento de espectrometria de fluorescência de raios X da marca Rigaku, modelo RIX 3100, mostrado na figura 3.11.

A espectrometria de fluorescência de raios X é um método instrumental não destrutivo para análises elementares quantitativas e qualitativas baseado na medida dos comprimentos de onda e intensidade das linhas espectrais emitidas pela excitação secundária dos elementos. Isto é, o raio X primário irradia a amostra. Pela difração dos raios X secundários, chamados raios X fluorescentes, através do espectrômetro e pela medida das linhas espectrais secundárias (o fóton emitido para dentro do detector) que têm comprimentos de onda característicos para cada elemento e intensidade relativos a sua concentração, as análises quantitativas e qualitativas podem ser realizadas.



Figura 3.11 – Detalhes do espectrômetro de fluorescência de raios X.

Quando os raios X são irradiados em uma substância, são emitidos os raios fluorescentes característicos dos elementos contidos na substância. São chamados raios X fluorescentes os raios X que têm comprimentos de onda característicos dos elementos excitados pelos raios X incidentes irradiados em uma amostra. Nos raios X fluorescentes, existem as linhas de emissão da série K, série L, série M, etc., e estas séries são classificadas pelo seu mecanismo original. Em cada série há espectros α , β , γ .

A relação entre o comprimento de onda λ dos raios X fluorescentes e o número atômico Z é dada pela equação de Moseley:

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = C \cdot (Z - \delta)$$

onde C , δ são constantes que variam de acordo com as séries (K, L, M...). Utilizando-se estas diferenças é possível obter o número atômico (elemento) de uma espécie quando o comprimento de onda dos raios X emitidos de uma espécie é medido, ou seja, podem ser feitas análises quantitativas.

3.8 – Análise de elementos intersticiais

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

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 de combustão direta e análise de 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.

O oxigênio e nitrogênio também foram detectados por absorção de radiação infravermelha, em equipamento da Leco Corporation, modelo TC-436 DR. Já o hidrogênio foi detectado por condutividade térmica em equipamento da Leco Corporation, modelo RH-402.

As amostras foram cortadas em uma cortadora Isomet de alta velocidade refrigerada a água e reduzidas ao tamanho adequado para o ensaio com o auxílio de uma lixa d'água grana 100.

3.9 - Estudo do comportamento mecânico

Os ensaios de tração e dureza Vickers serviram para caracterizar as ligas estudadas quanto às propriedades mecânicas básicas. Foram determinados: limite de escoamento, limite de resistência à tração, alongamento, redução de área, módulo de elasticidade e microdureza.

O ensaio de tração foi realizado em um equipamento MTS, modelo 810, (figura 3.12) com corpos de prova na forma de chapa, à temperatura ambiente e com taxa de deformação constante de 0,02 mm/s, de acordo com a norma ASTM E8M-97. As dimensões dos corpos de prova utilizados são apresentadas na figura 3.13, onde o comprimento total (L), comprimento do ombro (B) e a espessura do corpo de prova dependeram das dimensões obtidas no lingote após laminação a quente. A espessura (T) do corpo de prova foi determinada pela espessura final da amostra após 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 laminação a quente. 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 3.12 – Equipamento utilizado nos ensaios de tração das ligas de titânio.

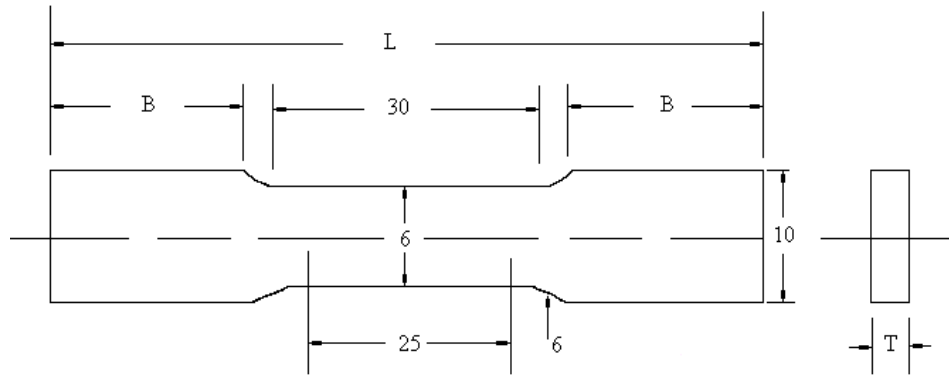


Figura 3.13 - Dimensões, em milímetros, dos corpos de provas utilizados no ensaio de tração.

Para complementar as características mecânicas básicas das ligas estudadas foram realizadas ensaios de microdureza. A dureza de um material pode ser determinada usando dois tipos de testes: o teste por riscos e o teste de indentação da superfície. O último pode ser usado apenas em materiais capazes de se deformar plasticamente, como metais e materiais termoplásticos, enquanto que o teste por riscos é usado principalmente em materiais cerâmicos. Existem vários tipos de testes de indentação, tais como o teste Brinell, teste Vickers, teste Rockwell, etc.

Neste trabalho, o ensaio de microdureza Vickers foi utilizado devido a sua rapidez e facilidade. Esse tipo de ensaio é realizado em um microscópio óptico adaptado para esse fim. Um pequeno penetrador de diamante na forma de uma pirâmide com base quadrada e ângulo de 136° entre as faces opostas, é embutido na superfície de uma lente da objetiva do microscópio. A superfície da amostra deve ser preparada para micro-análise, isto é, bem polida e atacada quimicamente. Observando a microestrutura sob aumento elevado (200-2.000 x), qualquer micro-constituente pode ser escolhido para sofrer a penetração [John, 1992]. A carga aplicada produz um losango. A microdureza Vickers pode ser determinada através da equação:

$$HV = \frac{1,8544 F}{D^2}$$

onde: D (em μm) é a média dos comprimentos das diagonais da impressão provocada pelo penetrador e F (em g) é a carga aplicada (kgf). As medidas foram feitas nas amostras no estado

bruto de fusão e após tratamento térmico de homogeneização. Em cada amostra foram feitas 5 impressões, nas quais eram medidas as diagonais do losango impresso na superfície.

Foram obtidos valores de microdureza Vickers por meio de aplicação de uma carga de 100 gf (0,98 N) durante um tempo de penetração de 15 segundos, foram realizadas, para cada amostra, cinco penetrações. O equipamento utilizado para tais medidas foi da marca Buehler modelo 2100, mostrado na figura 3.14, que calcula automaticamente a média das diagonais, apresentando o valor da microdureza obtida.



Figura 3.14 – Equipamento utilizado para as medidas de microdureza.

3.10 - Determinação da densidade

Dentre as diversas técnicas que podem ser aplicadas no cálculo da densidade decidiu-se pelo procedimento simples de se determinar a massa e o volume através de medidas simples. A densidade das ligas estudadas foi calculada através da equação:

$$\rho = m/V$$

onde: ρ - densidade, m – massa do cilindro e V – volume do cilindro ($V = \pi h d^2/4$), onde d é o raio do cilindro e h é a altura do cilindro, conforme mostra a figura 3.15. As dimensões dos corpos de prova foram medidas com o auxílio de um paquímetro e a massa foi medida em uma balança analítica.

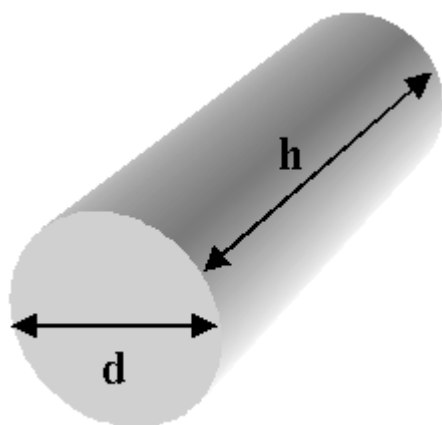


Figura 3.15 – Dimensões do corpo de prova utilizado na medida de volume.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Os resultados mostrados e discutidos neste capítulo estão associados às análises das ligas apresentadas na tabela 4.1. Inicialmente, são apresentados os resultados relativos à obtenção das ligas no tocante à composição química obtida, seguida da análise térmica e da análise microestrutural. O estudo é finalizado com a análise do comportamento mecânico das ligas estudadas. É importante salientar que todas menções sobre composições das ligas (%) referem-se a % em peso.

4.1 – Obtenção das ligas

Na preparação das ligas de titânio foi empregado um forno a arco voltaico com eletrodo de tungstênio não consumível, atmosfera inerte de argônio e cadinho de cobre refrigerado a água, conforme descrito anteriormente. Esse forno atinge elevadas temperaturas durante o processo de fusão. O procedimento de fusão em atmosfera inerte de argônio envolveu a fusão das amostras

por quatro vezes, após a fusão inicial, o que possibilitou a obtenção das ligas a partir de seus elementos constituintes de grau de pureza comercial, com boa homogeneidade do material e sem a presença aparente de óxidos, fatos confirmados posteriormente pelas análises metalográficas e de fluorescência de raios-X.

A tabela 4.1 mostra os resultados obtidos através da técnica de fluorescência de raios-X, incluindo os valores nominais das ligas.

Tabela 4.1 – Classificação e composição química das ligas estudadas.

Classificação	Amostra	Composição Química (% em peso)			
		%Ti	%Nb	%Ta	%Zr
Ti-25Nb	1	78,8	21,1	---	---
	2	75,8	24,1	---	---
	3	75,5	24,4	---	---
Ti-35Nb	1	70,9	29,0	---	---
	2	71,3	28,6	---	---
	3	72,8	27,1	---	---
Ti-45Nb	1	62,1	37,8	---	---
	2	60,9	39,0	---	---
	3	63,7	36,2	---	---
Ti-25Nb-2,5Ta	1	75,7	21,7	2,5	---
	2	76,6	20,8	2,4	---
	3	76,3	21,1	2,4	---
Ti-25Nb-5Ta	1	69,8	24,3	5,4	---
	2	72,3	22,3	5,1	---
	3	73,2	21,7	5,0	---
Ti-25Nb-7,5Ta	1	73,0	18,7	8,2	---
	2	67,6	24,8	7,5	---
	3	67,7	24,5	7,7	---
Ti-35Nb-2,5Ta	1	68,5	28,8	2,5	---
	2	68,3	29,1	2,5	---
	3	68,3	29,1	2,5	---
Ti-35Nb-5Ta	1	58,7	35,5	5,7	---
	2	62,4	32,1	5,3	---
	3	60,8	33,7	5,4	---
Ti-35Nb-7,5Ta	1	63,4	29,2	7,3	---
	2	62,9	29,5	7,4	---
	3	63,5	28,9	7,5	---
Ti-45Nb-2,5Ta	1	54,4	42,8	2,6	---

	2	53,8	43,3	2,7	---
	3	61,3	36,0	2,5	---
Ti-45Nb-5Ta	1	51,0	43,2	5,7	---
	2	51,1	43,3	5,5	---
	3	55,2	37,0	7,7	---
Ti-45Nb-7,5Ta	1	57,8	36,8	5,2	---
	2	54,4	37,4	8,0	---
	3	55,4	37,0	7,5	---
Ti-25Nb-2.5Ta-4,5Zr	1	68,2	24,1	2,6	4,9
	2	72,2	20,9	2,4	4,3
	3	71,4	21,6	2,5	4,4
Ti-25Nb-2.5Ta-7Zr	1	69,7	20,9	2,5	6,7
	2	65,6	24,0	2,7	7,6
	3	65,8	24,0	2,3	7,7
Ti-25Nb-2.5Ta-9,5Zr	1	63,3	23,6	2,6	10,3
	2	63,3	23,5	2,6	10,4
	3	67,6	21,1	2,2	9,0
Ti-25Nb-5Ta-4,5Zr	1	69,6	21,1	4,9	4,2
	2	65,6	24,0	5,2	5,0
	3	65,5	23,9	5,3	5,0
Ti-25Nb-5Ta-7Zr	1	67,7	20,9	4,8	6,4
	2	65,9	21,9	5,1	6,9
	3	66,3	21,6	4,9	7,0
Ti-35Nb-5Ta-7Zr	1	59,4	29,0	4,9	6,6
	2	53,5	33,0	5,6	7,7
	3	53,2	33,4	5,4	7,8
Ti-45Nb-5Ta-7Zr	1	43,6	42,7	5,6	7,9
	2	43,3	43,2	5,5	7,8
	3	44,4	42,1	5,5	7,8

Inicialmente, foram obtidas amostras de 30 gramas, que foram utilizadas nas análises térmicas das ligas. Posteriormente, aumentou-se a massa dos lingotes para 60 gramas, para dar continuidade aos experimentos.

O aumento do tamanho das amostras levou a um maior tempo de fusão, devido ao maior aquecimento da câmara de aço inoxidável do forno e da fiação elétrica, além do aumento da pressão interna do forno. Em consequência disso, o tempo necessário para o resfriamento do equipamento e da amostra entre duas fusões consecutivas também aumentou.

As amostras submetidas à laminação a quente sofreram uma sexta fusão, para a eliminação de irregularidades superficiais da face em contato com o cadinho, decorrentes da movimentação da amostra fundida, que poderiam ser pontos preferenciais para o surgimento de trincas durante o processo de laminação. Esta última fusão tinha por objetivo somente deixar lisas ambas as superfícies.

4.2 – Análise Térmica

Após a obtenção das ligas em número suficiente, as mesmas foram submetidas a tratamento térmico. Tal tratamento foi dividido em dois procedimentos: o primeiro, de homogeneização, foi realizado em um forno de aquecimento resistivo, com atmosfera controlada por sistema de vácuo e injeção de argônio. O resfriamento dessas amostras ocorreu dentro do forno, após o mesmo ter sido desligado. Tal tratamento tinha por objetivo a eliminação de possíveis heterogeneidades nas amostras.

No segundo procedimento, as amostras das ligas, já tratadas termicamente, foram aquecidas com taxa de aquecimento controlada em um forno resistivo do equipamento de análise térmica diferencial (DTA), com atmosfera inerte de hélio à temperatura de 1.200 °C, estabilizadas por cinco minutos nesta temperatura e resfriadas, também com taxas controladas, à temperatura ambiente; foram utilizadas taxas de aquecimento e resfriamento de 5 °C/min, 10 °C/min e 20 °C/min em cadinho de Pt-Ir. O emprego de cadinhos metálicos otimiza a detecção dos sinais de transformações de fases, já que o cadinho utilizado tem maior condutibilidade térmica que cadinhos cerâmicos. Com relação ao uso do gás inerte hélio, sua escolha é decorrente da alta condutibilidade térmica, que é 10 vezes superior a do argônio. A análise térmica teve por objetivo a determinação das temperaturas das possíveis transformação de fases. O equipamento de DTA empregado permite taxas de aquecimento dentro de uma ampla faixa de variação, que pode ir de 0,1 a 200 °C/min. Taxas de aquecimento baixas proporcionam menores desvios da linha de base e apresentam condições mais próximas do equilíbrio termodinâmico, picos mais largos e menos pronunciados em curvas ($\Delta T \times t$) ou picos agudos e pequenos em curvas ($\Delta T \times T$), além de apresentarem maior tempo de duração do ensaio. Geralmente, as taxas empregadas situam-se na faixa de 8 a 12 °C/min, uma vez que usando tais valores o tamanho dos picos surge de forma

satisfatória, ou seja, o ensaio não é muito prolongado e nem ocorre excessiva sobreposição de picos vizinhos. [Willard, 1972]

A determinação da temperatura de transformação de fases foi atingida apenas em alguns casos. A figura 4.1 apresenta o termograma do titânio puro, com ciclos de aquecimento e resfriamento iguais a 5 e 10 °C/min. A avaliação desses termogramas levou a uma temperatura de transformação α/β correspondente a 894,7 °C, que é próxima do valor encontrado em literatura, que é de 882,5 °C. [Murray, 1987]

Os resultados da análise térmica diferencial podem ser observados através dos termogramas apresentados nas figuras 4.2 a 4.20. A temperatura de início de transformação foi obtida pela média entre os resultados apresentados pelas curvas de resfriamento com taxa de 5 e 10 °C/min. Em princípio, optou-se pelo emprego dos ciclos de resfriamento para se obter as temperaturas de transformação, pois estes poderiam apresentar melhores definições dos picos. Quando tais picos não foram detectados, os ciclos de aquecimento também foram avaliados. A temperatura de início de transformação foi obtida pela intersecção entre as tangentes à linha de base e à lateral do pico. Um programa computacional de análise dos resultados calculou automaticamente esta temperatura. Os resultados obtidos nos ensaios usando a taxa de 20 °C/min foram aqui omitidos por não apresentarem informações adicionais ao progresso do presente estudo. A tabela 4.2 apresenta os resultados dos valores obtidos.

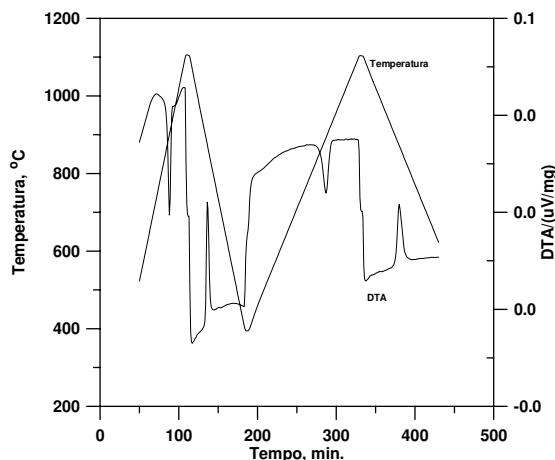


Figura 4.1 – Termograma do titânio puro.

Tabela 4.2 - Temperaturas de decomposição da fase β das ligas estudadas.

Liga	Temperatura de decomposição da fase β (°C)
Ti-25Nb	600
Ti-35Nb	550
Ti-45Nb	N.D.
Ti-25Nb-2,5Ta	570
Ti-25Nb-5Ta	580
Ti-25Nb-7,5Ta	570
Ti-35Nb-2,5Ta	560
Ti-35Nb-5Ta	N.D.
Ti-35Nb-7,5Ta	N.D.
Ti-45Nb-2,5Ta	N.D.
Ti-45Nb-5Ta	N.D.
Ti-45Nb-7,5Ta	N.D.
Ti-25Nb-2,5Ta-4,5Zr	590
Ti-25Nb-2,5Ta-7Zr	590
Ti-25Nb-2,5Ta-9,5Zr	595
Ti-25Nb-5Ta-4,5Zr	545
Ti-25Nb-5Ta-7Zr	550
Ti-35Nb-5Ta-7Zr	N.D.
Ti-45Nb-5Ta-7Zr	N.D.

N.D. – Temperatura de transformação não detectada

Pela tabela 4.2 pode-se notar a tendência de decréscimo da temperatura de decomposição da fase β com o aumento do teor de nióbio para as ligas Ti-25Nb e Ti-35Nb, o que está de acordo com a literatura. Tal tendência já era esperada, pois o nióbio, sendo um elemento estabilizador da fase β nas ligas de titânio, tende a diminuir esta temperatura de transformação. À medida que o aumento do teor de nióbio diminui a temperatura de transformação, a difusão atômica torna-se

menos eficiente, o que retarda a possível transformação de fase, implicando em tempos maiores para que esta transformação ocorra. Isso está claro no termograma diferencial da liga Ti-45Nb.

Os resultados obtidos em um ensaio de análise térmica merecem uma avaliação bastante cuidadosa, pois fatores tais como a composição química da amostra, além de fatores externos como a vibração imposta ao equipamento, podem influenciar significativamente os resultados obtidos. Quando o objetivo da análise térmica é a determinação das temperaturas de transformação de fases para a construção de um diagrama de fases, é necessário repetir os experimentos, de forma a evitar a ocorrência de erros.

Os ensaios de análise térmica não foram conclusivos em diversas ocasiões. No caso das ligas Ti-25Nb, Ti-35Nb, Ti-25Nb-2,5Ta, Ti-25Nb-5Ta, Ti-25Nb-7,5Ta, Ti-35Nb-2,5Ta, Ti-25Nb-2,5Ta-4,5Zr, Ti-25Nb-2,5Ta-7,0Zr, Ti-25Nb-2,5Ta-9,5Zr, Ti-25Nb-5Ta-4,5Zr e Ti-25Nb-5Ta-7,0Zr (figuras 4.2, 4.3, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.14, 4.15, 4.16, 4.17 e 4.18, respectivamente) foi possível identificar sinais da decomposição da fase β .

Observou-se que a adição de zircônio teve pouca ou nenhuma influência sobre a temperatura de decomposição da fase β . Segundo Long e Rack [Long, 1998] o zircônio é um elemento neutro e, portanto, um fraco estabilizador de fases. Tal afirmação é corroborada por uma avaliação do diagrama de fases do sistema Ti-Zr, onde se constata que a adição desse elemento ao titânio não provoca modificações importantes sobre a estabilidade de fases, seja em termos de precipitação de novas fases ou sobre as temperaturas de transformação. Este fato pode ser claramente verificado ao se analisar as figuras 4.14, 4.15 e 4.16.

Conforme já mencionado, a composição química de um liga de titânio tem influência na temperatura de decomposição da fase β . Assim, ao se analisar os termogramas das ligas Ti-25Nb-2,5Ta, Ti-25Nb-5Ta, Ti-25Nb-7,5Ta, nota-se que a adição de tântalo provocou a redução na sua temperatura de decomposição. Este fato é verificado ao se comparar tais resultados com os da liga Ti-25Nb. O aumento do teor de tântalo de 2,5% para 7,5% não resultou em variação significativa desta temperatura. Apesar do tântalo ser um elemento betagênico, sua influência na estabilização da fase β não é tão elevada quanto o nióbio. Este fato deve ser analisado

considerando-se também que o teor de tântalo presente nas ligas foi bem menor que o teor de nióbio.

O exame dos termogramas das ligas Ti-45Nb, Ti-35Nb-5Ta, Ti-35Nb-7,5Ta, Ti-45Nb-2,5Ta, Ti-45Nb-5Ta, Ti-45Nb-7,5Ta, Ti-35Nb-5Ta-7Zr e Ti-45Nb-5Ta-7Zr (figuras 4.4, 4.9, 4.10, 4.11, 4.12, 4.13, 4.19 e 4.20, respectivamente) não revelou a presença de picos de transformação da fase β . Possivelmente, se fossem empregadas taxas de resfriamento menores, a precipitação da fase α poderia ocorrer em algumas dessas ligas. No caso da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, que já é uma liga tipo β disponível comercialmente, foram observados picos de transformação de fases próximos a 800 °C. Tal pico certamente não está associado à decomposição da fase β , pois o teor de nióbio presente na liga inibe a decomposição dessa fase. Possivelmente, tal pico está ligado a reações entre os elementos Nb, Ta e Zr. A análise mais aprofundada desse pico somente seria possível a partir do diagrama de fases ternário e quaternário envolvendo o titânio e esses elementos.

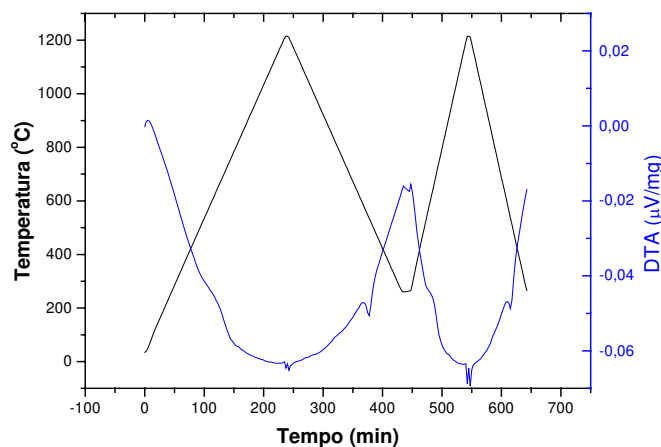


Figura 4.2 – Termograma da liga Ti-25Nb.

Os resultados obtidos estão coerentes com os propósitos da presente pesquisa, pois a intenção era adicionar elementos de liga ao titânio, de maneira que a fase β tornasse o mais estável possível, mesmo em baixas temperaturas, inibindo a formação da fase α . Assim, nos casos onde não se observou temperaturas de decomposição da fase β , obteve-se ligas com alta estabilidade dessa fase, ou melhor, metaestabilidade.

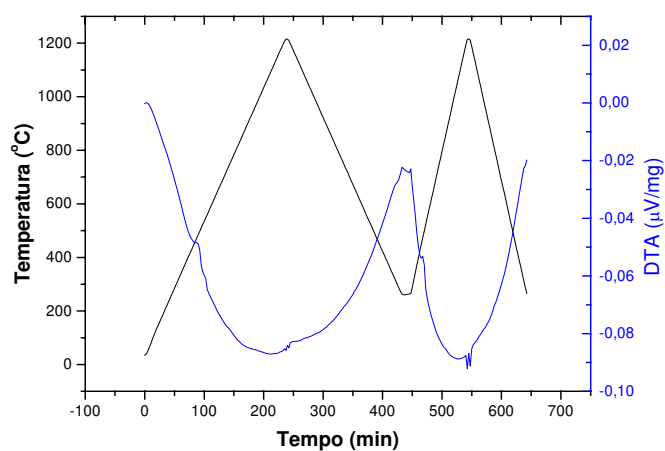


Figura 4.3 – Termograma da liga Ti-35Nb.

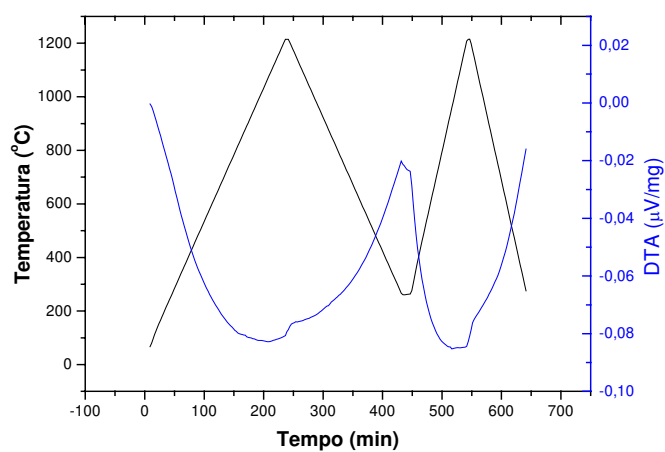


Figura 4.4 – Termograma da liga Ti-45Nb.

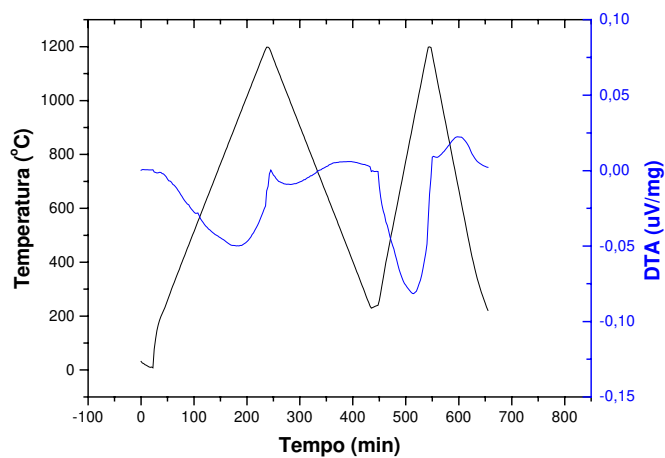


Figura 4.5 – Termograma da liga Ti-25Nb-2,5Ta.

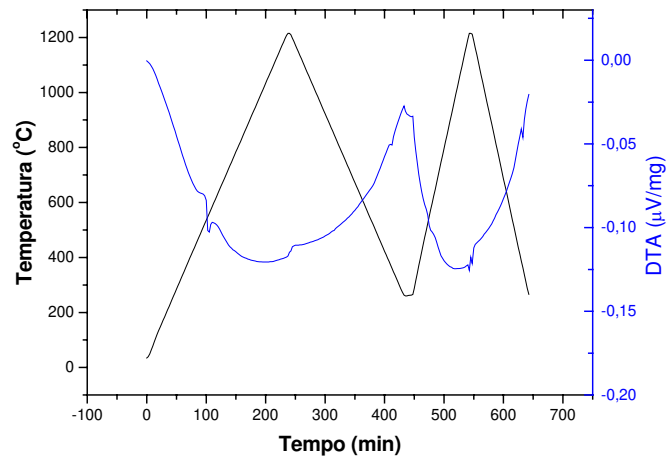


Figura 4.6 – Termograma da liga Ti-25Nb-5Ta.

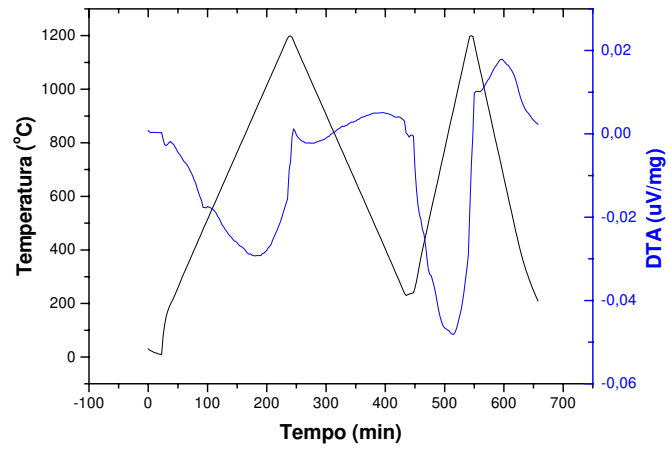


Figura 4.7 – Termograma da liga Ti-25Nb-7,5Ta.

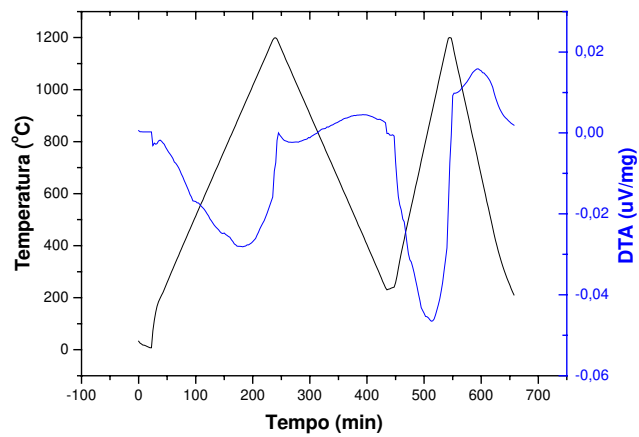


Figura 4.8 – Termograma da liga Ti-35Nb-2,5Ta.

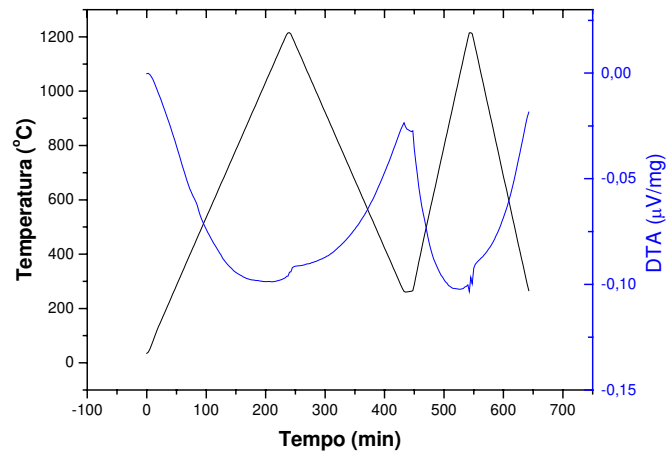


Figura 4.9 – Termograma da liga Ti-35Nb-5Ta.

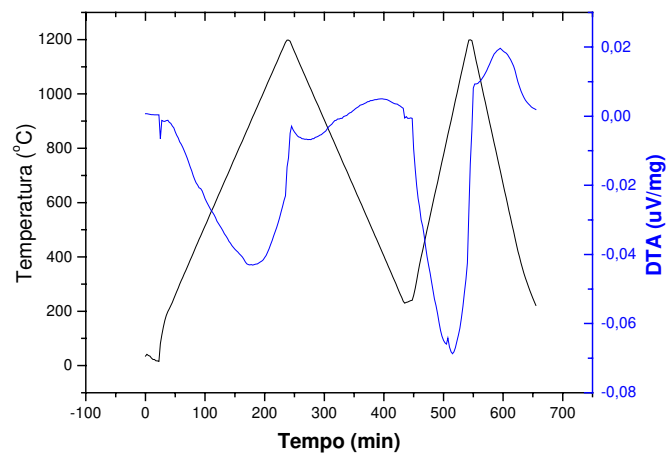


Figura 4.10 – Termograma da liga Ti-35Nb-7,5Ta.

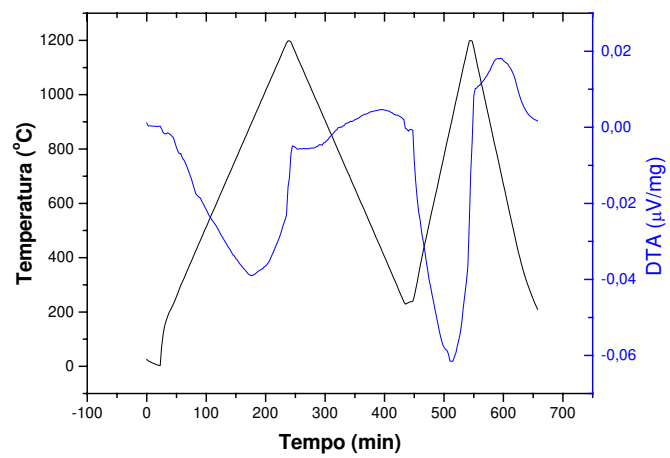


Figura 4.11 – Termograma da liga Ti-45Nb-2,5Ta.

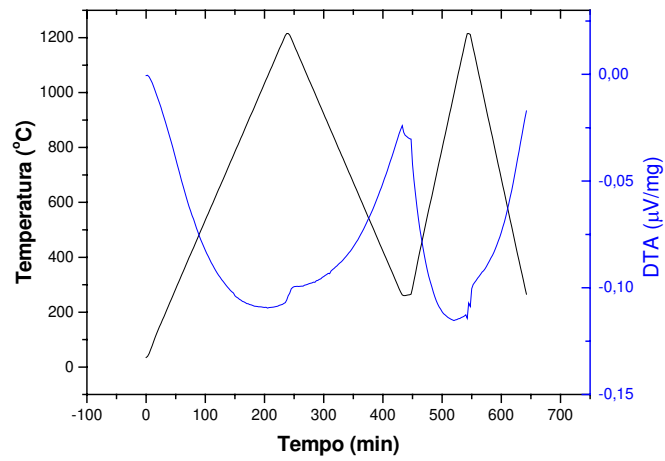


Figura 4.12 – Termograma da liga Ti-45Nb-5Ta.

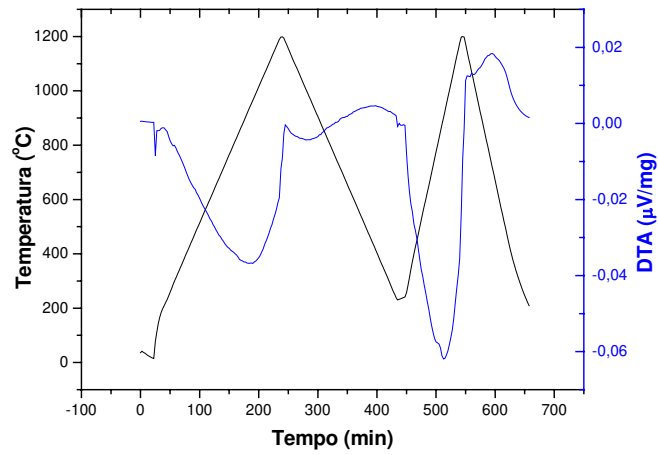


Figura 4.13 – Termograma da liga Ti-45Nb-7,5Ta.

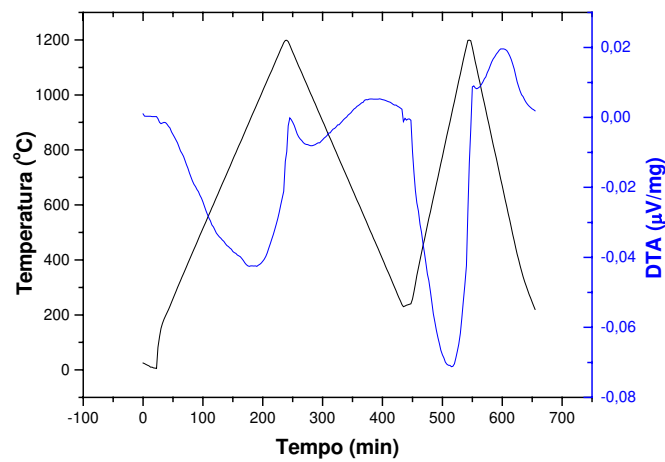


Figura 4.14 – Termograma da liga Ti-25Nb-2,5Ta-4,5Zr.

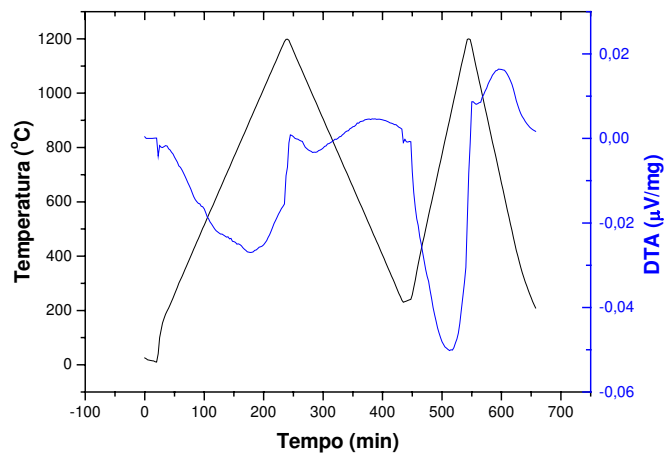


Figura 4.15 – Termograma da liga Ti-25Nb-2,5Ta-7Zr.

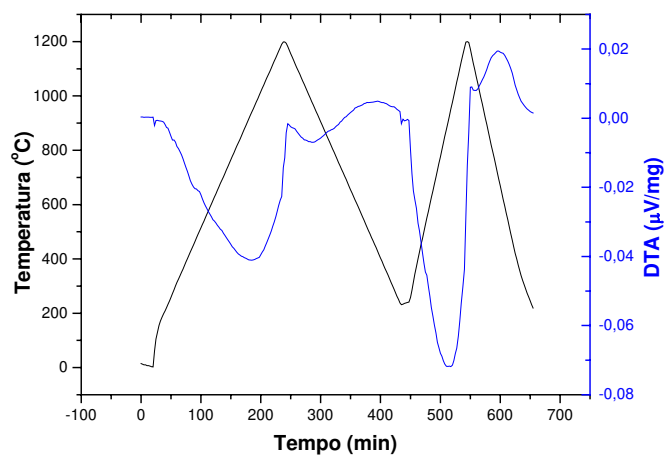


Figura 4.16 – Termograma da liga Ti-25Nb-2,5Ta-9,5Zr.

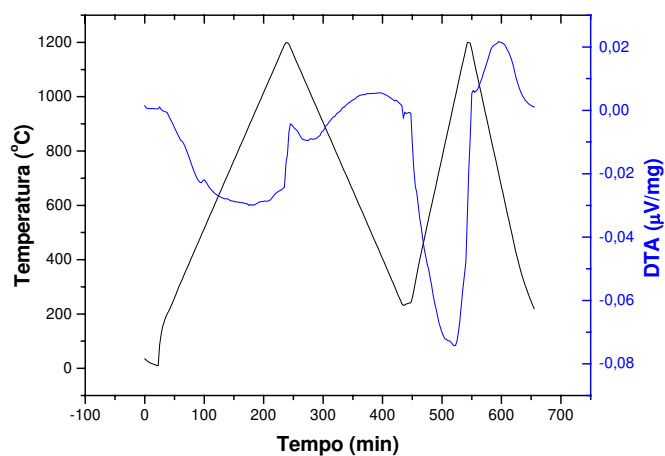


Figura 4.17 – Termograma da liga Ti-25Nb-5Ta-4,5Zr.

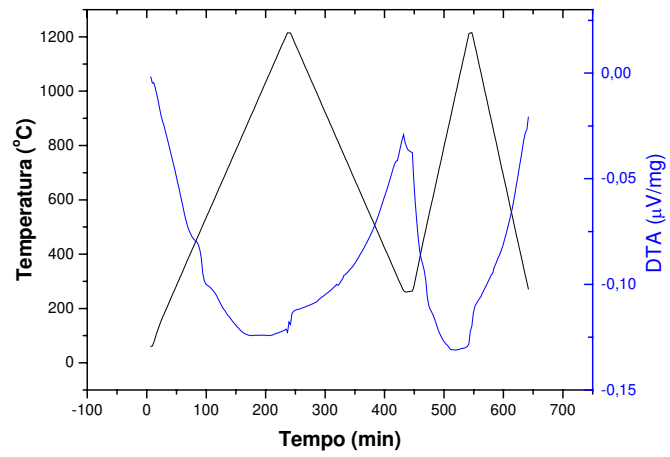


Figura 4.18 – Termograma da liga Ti-25Nb-5Ta-7Zr.

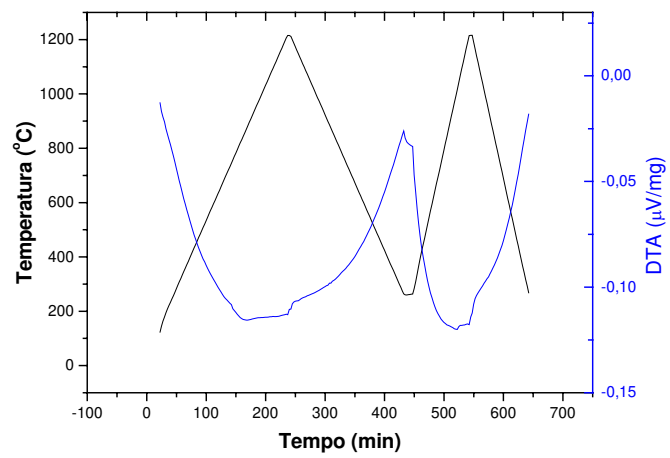


Figura 4.19 – Termograma da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr.

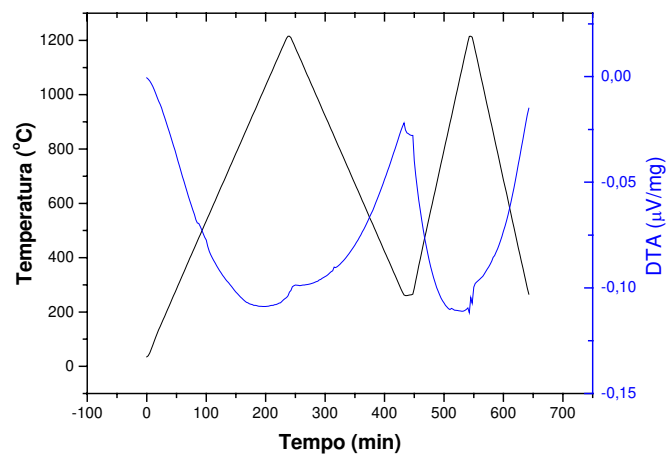


Figura 4.20 – Termograma da liga Ti-45Nb-5Ta-7Zr.

4.3 – Análise Microestrutural

A avaliação das mudanças microestruturais ocorridas nas amostras no estado bruto de fusão e após tratamento térmico a 1.000 °C, durante 8 horas e resfriamento lento, é mostrada nas figuras 4.21 a 4.43. Durante a preparação metalográfica, observou-se que ligas do tipo $\alpha+\beta$ requeriam um tempo de ataque químico muito pequeno, não superior a 5 s. Quando esse período era ultrapassado, as amostras eram oxidadas em demasia. Por outro lado, as ligas do tipo β necessitavam de ataque químico mais prolongado, próximo a 90 s. Em vista desse fato, as microestruturas, dependendo do conjunto de fases estabilizadas, resultaram em diferentes tonalidades. Para as ligas do tipo $\alpha+\beta$, a fase α corresponde à região clara e a fase β , à região escura e, no caso das ligas do tipo β , a região clara corresponde à fase β . Das ligas aqui estudadas, as de composição Ti-25Nb, Ti-25Nb-2,5Ta, Ti-25Nb-5Ta, Ti-25Nb-2,5Ta-4,5Zr, Ti-25Nb-2,5Ta-7Zr e Ti-25Nb-2,5Ta-9,5Zr apresentaram microestruturas típicas das ligas do tipo $\alpha+\beta$, com a fase α acicular presente em todas as microestruturas, em um arranjo conhecido como cesta trançada (basket weave), a qual caracteriza a estrutura conhecida como Widmanstätten [Reinsch, 1982]. Esse resultado deve-se ao baixo teor de elementos betagênicos. A partir dessas informações pode-se concluir que o teor de 25% de nióbio não é suficiente para a obtenção de ligas do tipo β , mesmo metaestável. Quando o teor de tântalo foi elevado a 5%, os resultados obtidos alteraram-se, produzindo-se microestruturas formadas essencialmente pela fase β .

Observando-se as microestruturas apresentadas nas figuras 4.21.a e 4.21.b, nota-se claramente que a microestrutura da liga Ti-25Nb consiste de fase β (fase escura) e de fase α acicular (fase clara e alongada), típica das ligas do tipo $\alpha+\beta$. A grande variação na espessura das agulhas de α na microestrutura apresentada na figura 4.21.a se deve ao fato que esta se encontra no estado bruto de fusão. A análise microestrutural apresentada na figura 4.21.b mostra que nos contornos de grãos houve o acúmulo de fase α grosseira, enquanto que o interior do grão apresenta uma estrutura bastante refinada. Tal fato se deve ao tratamento térmico, que devido ao seu resfriamento lento, resultou no envelhecimento da liga e também, no crescimento dos grãos

da fase α . Com o aumento do teor de nióbio de 25% para 35 e 45%, conforme mostram as figuras 4.22 e 4.23, respectivamente, observou-se a estabilização mais acentuada da fase β . No caso da liga Ti-35Nb, no estado bruto de fusão, verificou-se a precipitação limitada da fase α . Ao se submeter tal amostra ao tratamento térmico de homogeneização, obteve-se apenas o engrossamento dessa fase, sem aumento parente de sua fração volumétrica. Isso provavelmente significa que o teor de 35% produz estrutura de fase β estável em relação ao tratamento térmico empregado. Por outro lado, ao se examinar a microestrutura da liga Ti-45Nb, constatou-se que a microestrutura no estado bruto de fusão, ou seja, resfriada rapidamente, era constituída essencialmente pela fase β . Após o tratamento térmico de envelhecimento, observou-se a precipitação da fase α . Isso mostra que o teor de nióbio correspondente a 45% produz regiões de fase β estável e metaestável. Com o tratamento térmico, a parcela metaestável produzia a precipitação da fase α .

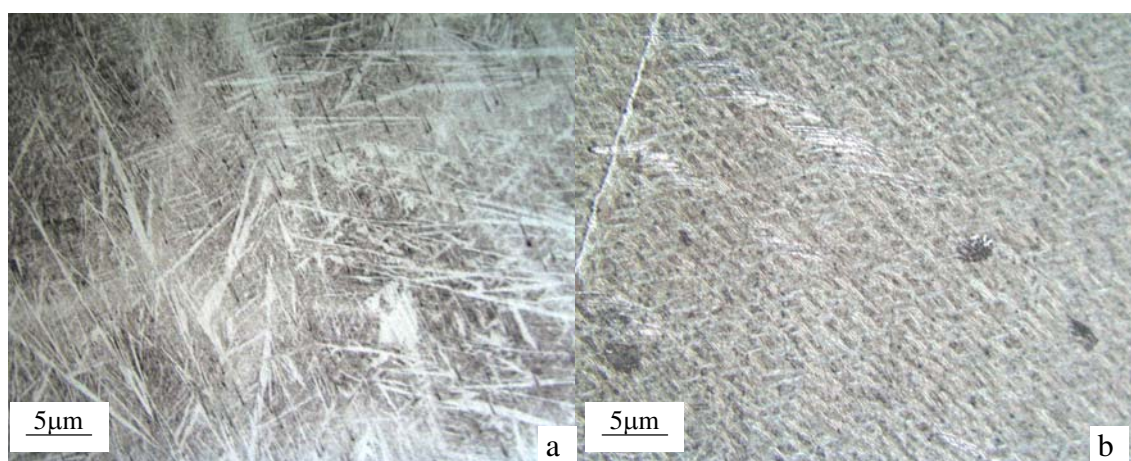


Figura 4.21 - Microestrutura da liga Ti-25Nb (a) no estado bruto de fusão e (b) homogeneizada a 1.000 °C / 8 horas.

As figuras 4.24, 4.33, 4.34 e 4.35 tinham em comum o fato de apresentarem o teor de nióbio igual 25% e 2,5% de tântalo. Conforme indicou a análise térmica, possivelmente a microestrutura dessas amostras era do tipo $\alpha+\beta$. Essa hipótese foi confirmada através da análise microestrutural. Constatou-se que tais amostras apresentaram grãos mais refinados nas proximidades da interface amostra/cadinho, o que indica que uma diminuição da taxa de resfriamento tende a tornar a estrutura mais grosseira. Quando uma liga de titânio do tipo $\alpha + \beta$ é

resfriada a partir de temperaturas acima de 1000 °C, há a formação da fase α a partir da fase β . Dessa maneira, a fase β encontra-se entre as placas de fase α . Pode-se notar também na figura 4.24, a presença de grãos de fase α mais grosseiros, próxima aos contornos de grãos, que é denominada de fase α primária.

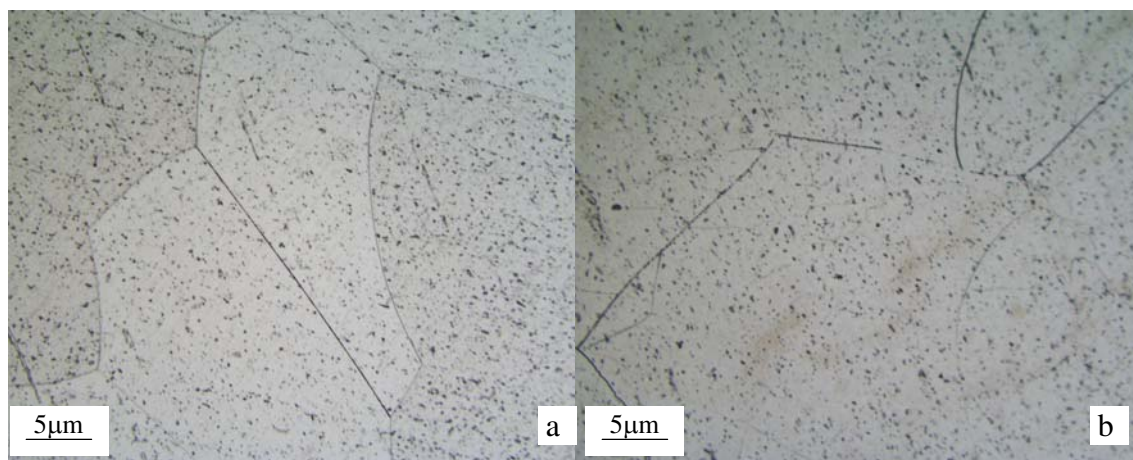


Figura 4.22 - Microestrutura da liga Ti-35Nb (a) no estado bruto de fusão e (b) homogeneizada a 1.000 °C / 8 horas.

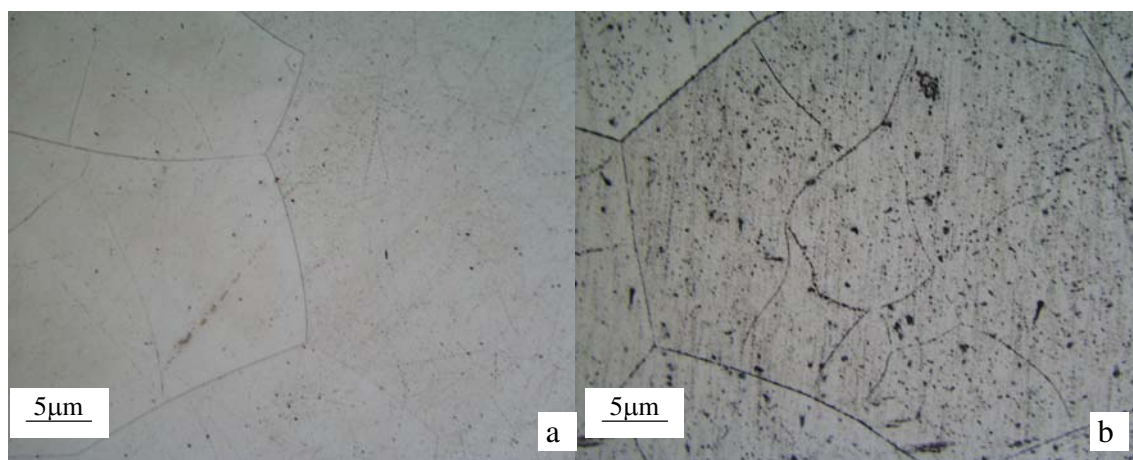


Figura 4.23 - Microestrutura da liga Ti-45Nb (a) no estado bruto de fusão e (b) homogeneizada a 1.000 °C / 8 horas.

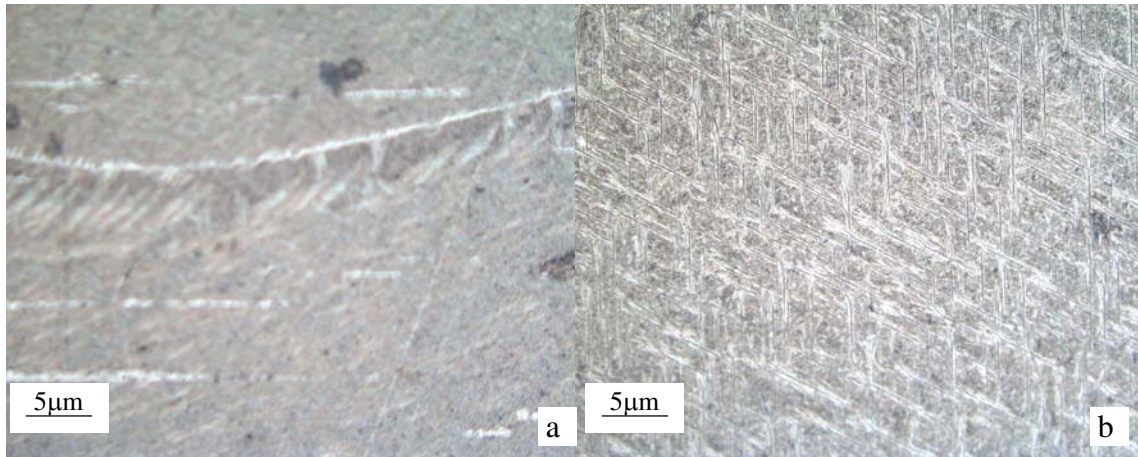


Figura 4.24 - Microestrutura da liga Ti-25Nb-2,5Ta (a) no estado bruto de fusão e (b) homogeneizada a 1.000 °C / 8 horas.

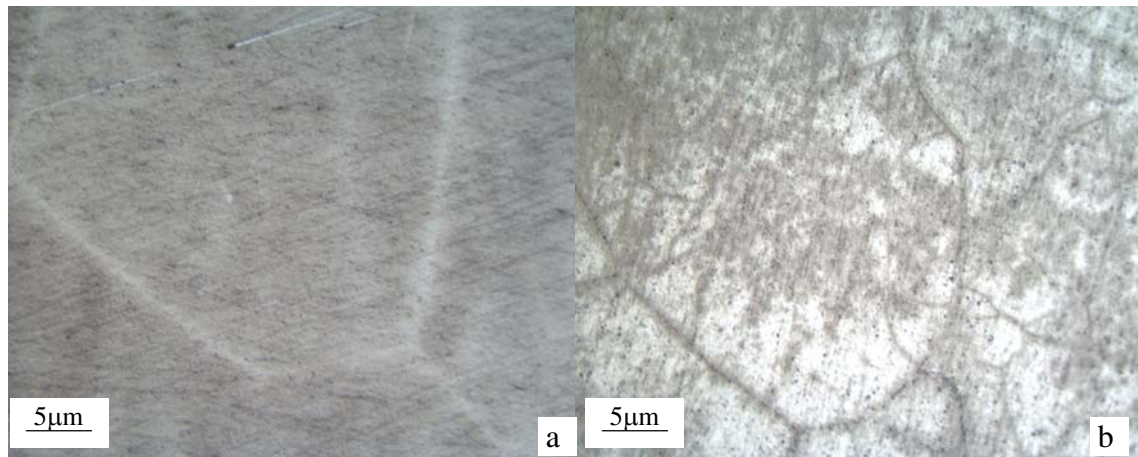


Figura 4.25 - Microestrutura da liga Ti-25Nb-5Ta (a) no estado bruto de fusão e (b) homogeneizada a 1.000 °C / 8 horas.

Quando se trata de ligas do tipo $\alpha + \beta$, taxas de resfriamento altas são preferidas para evitar o crescimento exagerado das lamelas de fase α , pois esse fenômeno é prejudicial à trabalhabilidade do material no campo $\alpha + \beta$. A figura 4.33 mostra o acúmulo de fase α primária no contorno de grão; a estrutura exibe grãos de fase α circundados por fase β . A adição de zircônio, assim como o aumento do seu teor nas microestruturas destas ligas aparentemente não provocou mudanças significativas em suas microestruturas.

No caso das ligas Ti-25Nb-7,5Ta, Ti-35Nb-2,5Ta, Ti-35Nb-7,5Ta, Ti-45Nb-2,5Ta, Ti-45Nb-7,5Ta e Ti-25Nb-5Ta-4,5Zr, apresentadas nas figuras 4.26, 4.27, 4.29, 4.30, 4.32 e 4.36, respectivamente, notou-se que as microestruturas destas ligas, no estado bruto de fusão, são constituídas essencialmente da fase β . Na maioria dos casos citados, após o tratamento térmico, a microestrutura continuou sendo constituída essencialmente da fase β , porém ocorreram dois fenômenos: o engrossamento dos precipitados da fase α e para algumas composições daquelas citadas, houve leve precipitação dessa fase por envelhecimento.

Nas figuras 4.26, 4.29, 4.30 e 4.36 nota-se a presença de precipitados da fase α no interior dos grãos de suas respectivas microestruturas. Segundo Breslauer [Breslauer, 1991], tal precipitação ocorre simultaneamente nos contornos e no interior dos grãos. As ligas Ti-25Nb-7,5Ta (figura 4.26), Ti-35Nb-7,5Ta (figura 4.29), Ti-45Nb-2,5Ta (figura 4.30) e Ti-25Nb-5Ta-4,5Zr (figura 4.36) apresentaram, no estado bruto de fusão e tratadas termicamente, menor quantidade de precipitados de fase α que as ligas Ti-45Nb-7,5Ta (figura 4.32) e Ti-35Nb-2,5Ta (figura 4.27). O aumento do teor de tântalo, assim como a adição de zircônio não promoveu, aparentemente, mudanças microestruturais nas amostras destas ligas. De acordo com Long [Long, 1998], em ligas de titânio, o zircônio pode ser visto como um elemento de pouca influência na estabilidade de fases, tendo como função apenas alteração do comportamento mecânico das mesma.

Observa-se na figura 4.26, que exhibe a microestrutura da liga Ti-25Nb-7,5Ta, a predominância da fase β na forma de grãos grandes e de diferentes tamanhos, além de precipitados da fase α (pontos pretos). Isso ocorreu tanto nas microestruturas no estado bruto de fusão quanto as que foram submetidas ao tratamento térmico.

Observando-se a amostra da liga Ti-35Nb-2,5Ta tratada termicamente (figura 4.27 b) nota-se a presença de pequena quantidade de precipitados de fase α , quando comparados com as amostras no estado bruto de fusão (figura 4.27 a). Isso revela que essa composição é sensível a tratamento térmico que possibilita o envelhecimento e, conseqüentemente, a precipitação da nova fase. Nota-se ainda que a amostra tratada termicamente exhibe precipitados da fase α nos contornos de grãos destas amostras.

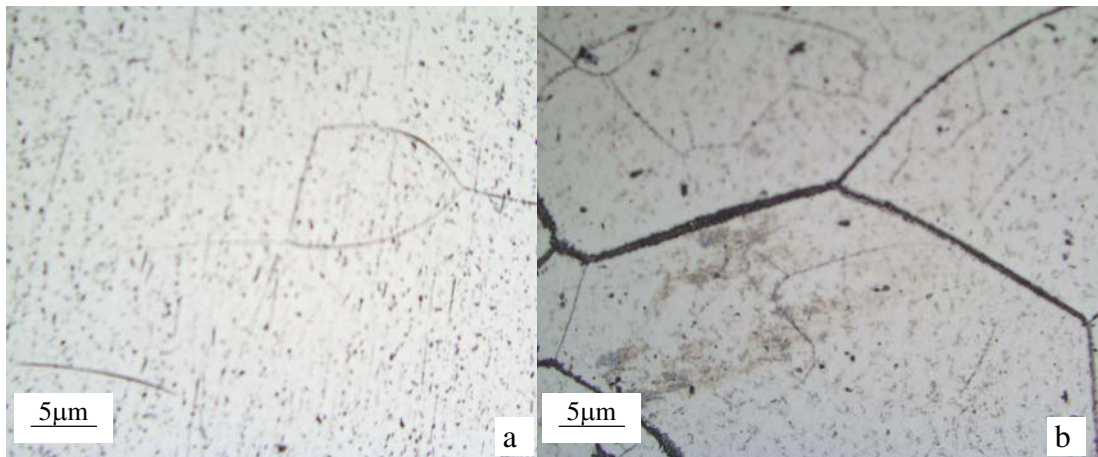


Figura 4.26 - Microestrutura da liga Ti-25Nb-7,5Ta (a) no estado bruto de fusão e (b) homogeneizada a 1.000 °C / 8 horas.

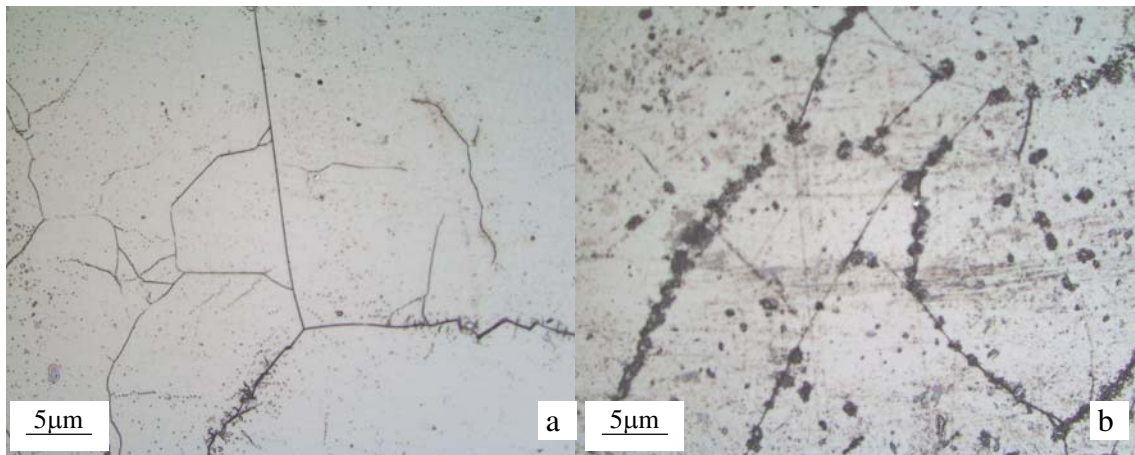


Figura 4.27 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-2,5Ta (a) no estado bruto de fusão e (b) homogeneizada a 1.000 °C / 8 horas.

As microestruturas das ligas Ti-35Nb-5Ta e Ti-45Nb-5Ta, mostradas nas figuras 4.28 e 4.31, respectivamente, apresentam microestruturas típicas de ligas do tipo β , com grãos grandes e de diferentes tamanhos, com precipitados de fase α em seu interior. Nota-se que a amostra da liga Ti-45Nb-5Ta apresenta menor teor de precipitados de fase α que a liga Ti-35Nb-5Ta. Essa afirmação vale para amostras no estado bruto de fusão e também tratadas termicamente. No caso das amostras com maior teor de nióbio, a precipitação é menos intensa, pois a microestrutura é mais estável que a de menor composição. Entretanto, o leve caráter metaestável da mesma ainda permite a precipitação, em menor volume, da fase α .

Uma avaliação da influência do tântalo na estabilização de fases pode ser elaborada pela análise das amostras das ligas Ti-35Nb-2,5Ta (figura 4.27), Ti-35Nb-5,0Ta (figura 4.28) e Ti-35Nb-7,5Ta (figura 4.29). Constata-se que a amostra de composição Ti-35Nb-2,5Ta apresenta maior fração volumétrica de precipitados de fase α que a de composição Ti-35Nb-7,5Ta. Tal fato indica claramente que o tântalo, em maior quantidade (7,5%), age como estabilizador da fase β .

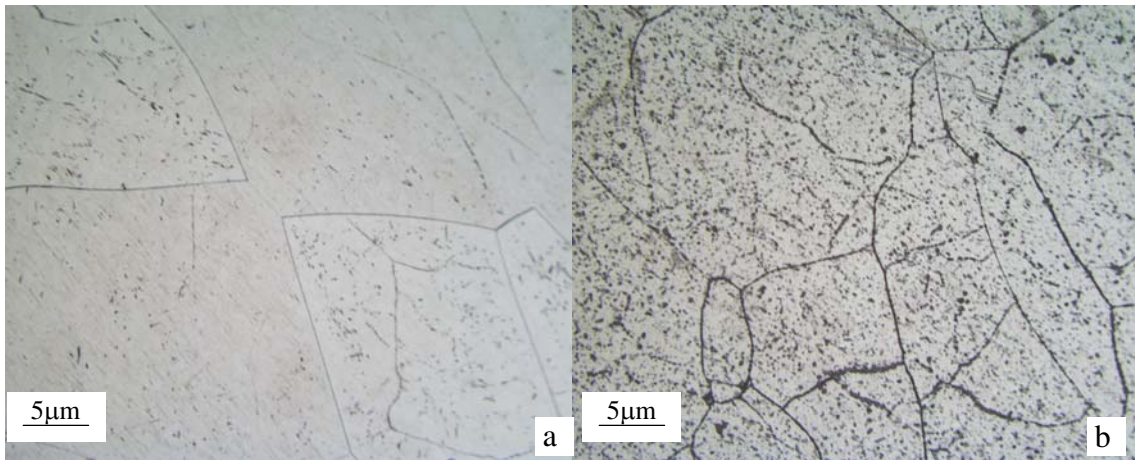


Figura 4.28 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta (a) no estado bruto de fusão e (b) homogeneizada a 1.000 °C / 8 horas.

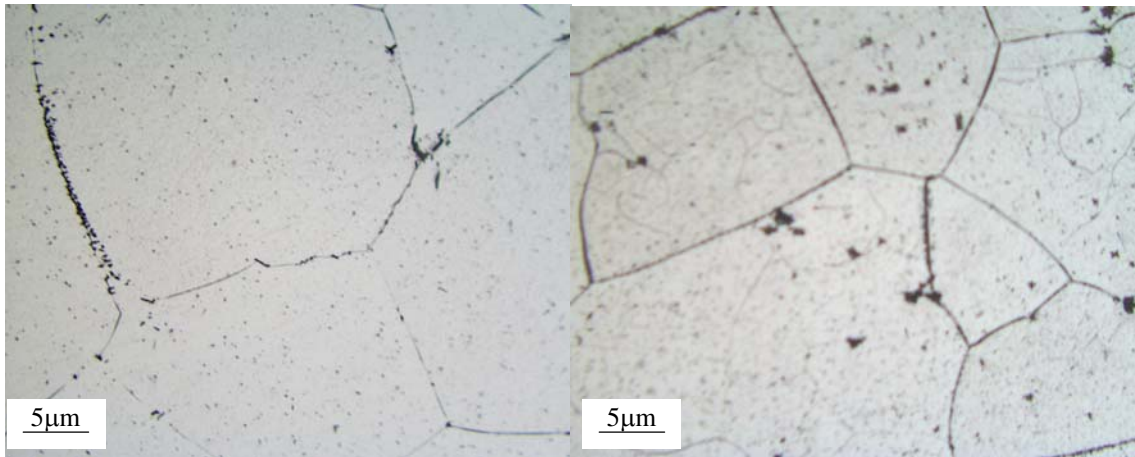


Figura 4.29 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-7,5Ta (a) no estado bruto de fusão e (b) homogeneizada a 1.000 °C / 8 horas.

A análise da amostra de composição Ti-45Nb-2,5Ta, mostrada na figura 4.30, revela a presença de grãos grosseiros da fase β nas estruturas no estado bruto de fusão, além de pequeno

volume de precipitados de fase α no interior dos grãos. Após o tratamento térmico, a microestrutura desta liga (figura 4.30 b) não mostrou alteração significativa em relação ao volume de precipitados, o que indica a formação de fase β com alta estabilidade.

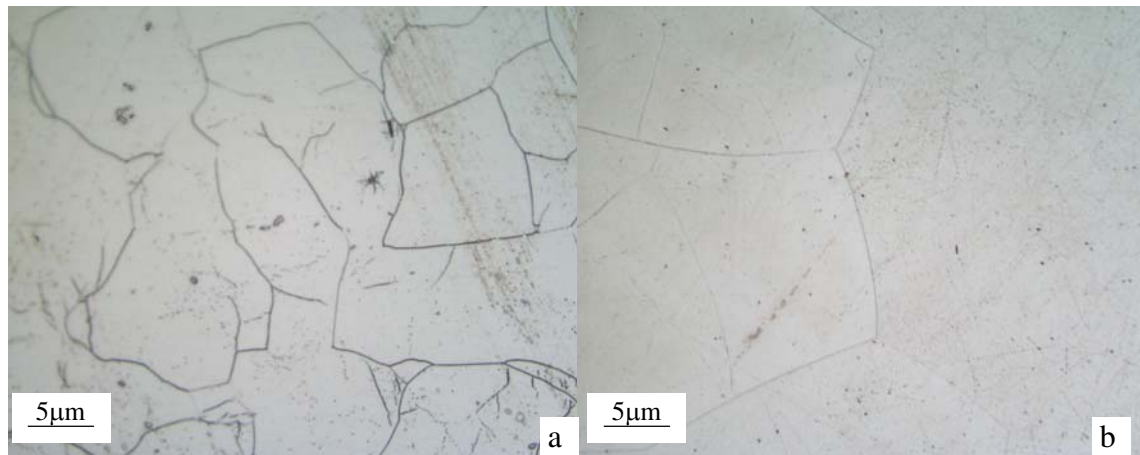


Figura 4.30 - Microestrutura da liga Ti-45Nb-2,5Ta (a) no estado bruto de fusão e (b) homogeneizada a 1.000 °C / 8 horas.

No exame da liga Ti-45Nb-7,5Ta, vista na figura 4.32, constatou-se algo semelhante ao visto anteriormente. Apesar dessa liga exibir microestrutura com predominância de fase β no estado bruto de fusão, a microestrutura da mesma liga, porém tratada termicamente, apresentou precipitação limitada da fase α , o que ocorreu no interior dos grãos de fase β .

A figura 4.33 mostra a microestrutura da liga Ti-25Nb-2,5Ta-4,5Zr. Apesar da presença de tântalo nessa liga, os resultados indicam que houve pouca estabilização da fase cúbica, o que indica a obtenção de uma liga tipo $\alpha + \beta$. Como resultado do tratamento térmico, amostras dessa liga resultaram em microestruturas formadas por agulhas da fase α (fase clara) no arranjo “basket-weave”, o que caracteriza a estrutura de Widmanstätten.

A figura 4.34 mostra liga semelhante a anterior, porém, com maior teor de zircônio. A análise microestrutural dessa amostra no estado bruto de fusão indicou a formação de placas de fase α nos contornos de grãos da fase β . Além disso, observou-se também a presença da estrutura martensítica. Em ligas de titânio contendo elementos betagênicos, o resfriamento rápido pode

causar o aparecimento desse tipo de estrutura. Para que a estrutura martensítica ocorra é necessário uma quantidade mínima de elementos β -estabilizadores e também, o resfriamento rápido até temperaturas inferiores a da transformação martensítica. Dessa forma, uma amostra com teor de elementos betagênicos muito baixo não produzirá martensita. Por outro lado, uma amostra com elevada quantidade de elementos betagênicos poderá apresentar martensita, mas sua formação poderá ocorrer em temperaturas muito baixas, o que limita o aparecimento da mesma. Aparentemente, na amostra da liga Ti-25Nb-2,5Ta-7Zr foram obtidas as condições para que ocorresse a transformação martensítica, pelo menos em algumas regiões na amostra estudada. Ao ser tratada termicamente, a homogeneização da composição, bem como o resfriamento lento, também resultou na formação da estrutura do tipo $\alpha+\beta$, com arranjo de Widmanstätten.

A estrutura de Widmanstätten também está presente na microestrutura da liga Ti-25Nb-2,5Ta-9,5Zr, conforme é visto na figura 4.35. Nota-se nesta figura que houve o refinamento nas agulhas de fase α nas amostras que foram submetidas ao tratamento térmico. Observa-se também a presença de fase α mais grosseira junto aos contornos de grãos na estrutura no estado bruto de fusão (figura 4.35 a).

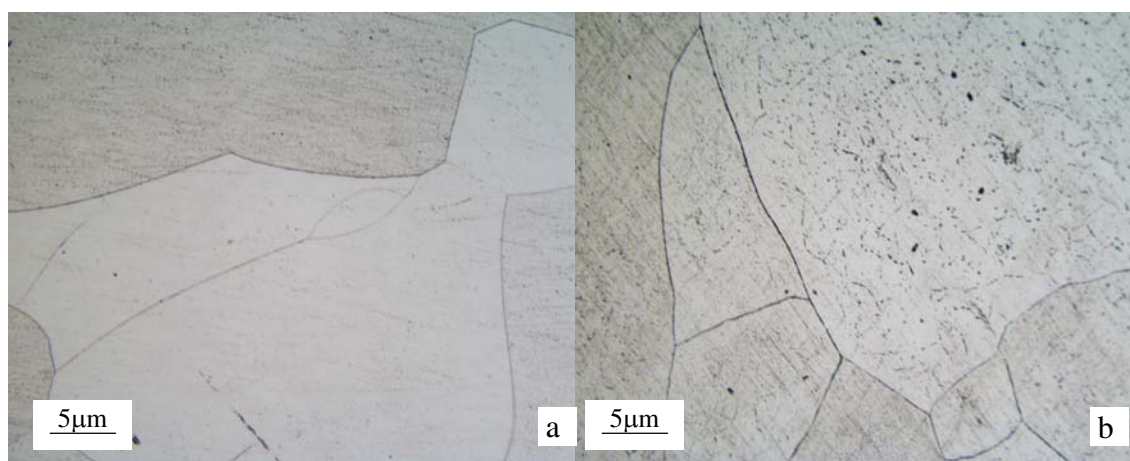


Figura 4.31 - Microestrutura da liga Ti-45Nb-5Ta (a) no estado bruto de fusão e (b) homogeneizada a 1.000 °C / 8 horas.

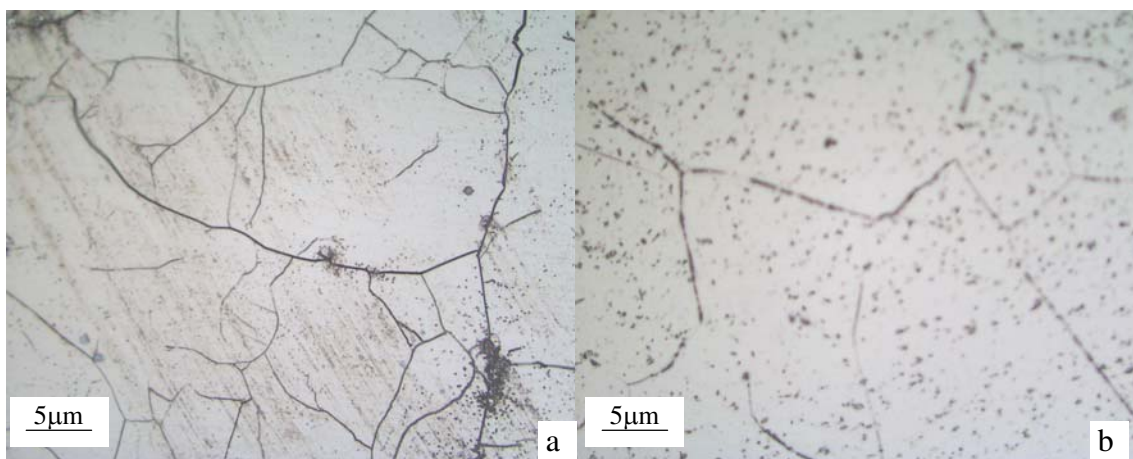


Figura 4.32 - Microestrutura da liga Ti-45Nb-7,5Ta (a) no estado bruto de fusão e (b) homogeneizada a 1.000 °C / 8 horas.

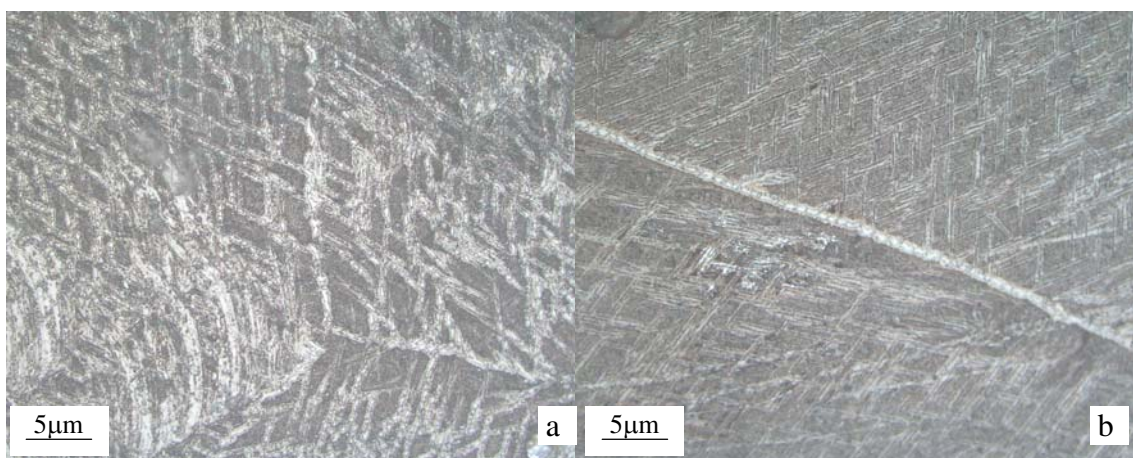


Figura 4.33 - Microestrutura da liga Ti-25Nb-2,5Ta-4,5Zr (a) no estado bruto de fusão e (b) homogeneizada a 1.000 °C / 8 horas.

A figura 4.36, correspondente às microestruturas da liga Ti-25Nb-5Ta-4,5Zr, no estado bruto de fusão e tratada termicamente, mostra que ao se resfriar rapidamente a amostra, formou-se predominantemente a fase β . Ao se proceder o tratamento térmico, observou-se novamente a presença de precipitados de fase α não só no interior dos grãos, mas também em seus contornos e em volume elevado. Isso indica que a combinação dos teores de nióbio e tântalo produziram estrutura com fase β metaestável.

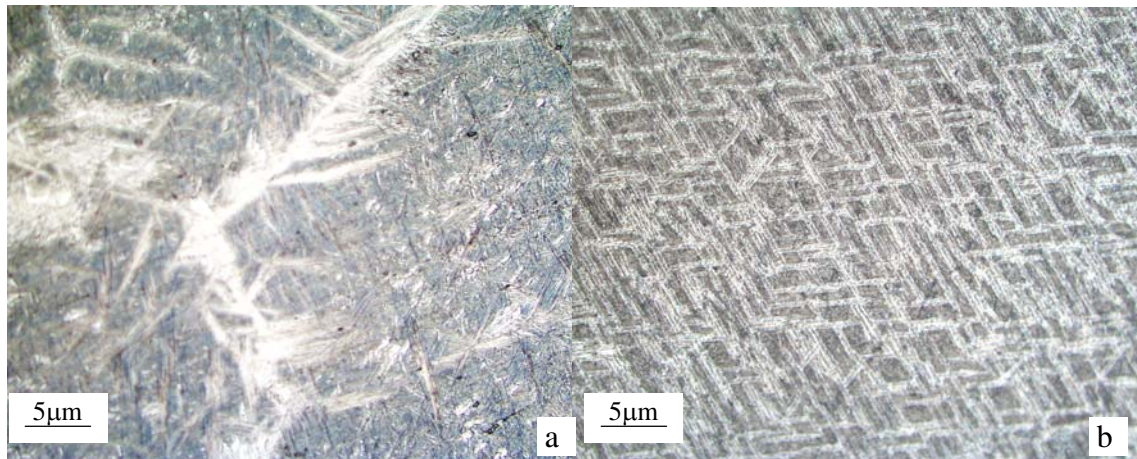


Figura 4.34 - Microestrutura da liga Ti-25Nb-2,5Ta-7Zr (a) no estado bruto de fusão e (b) homogeneizada a 1.000 °C / 8 horas.

A microestrutura da liga Ti-25Nb-5Ta-7Zr no estado bruto de fusão mostrada na figura 4.37.a apresenta uma estrutura de grãos grandes de diferentes tamanhos, com precipitados de fase α no interior e nos contornos de grãos. Nota-se na estrutura desta mesma liga após tratamento térmico de homogeneização (figura 4.37 b) a presença de linhas bastante finas, quase imperceptíveis, indicando o início da formação de sub grãos. Observa-se também que esta microestrutura apresentou menor quantidade de precipitados de fase α que a liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr (figura 4.38)

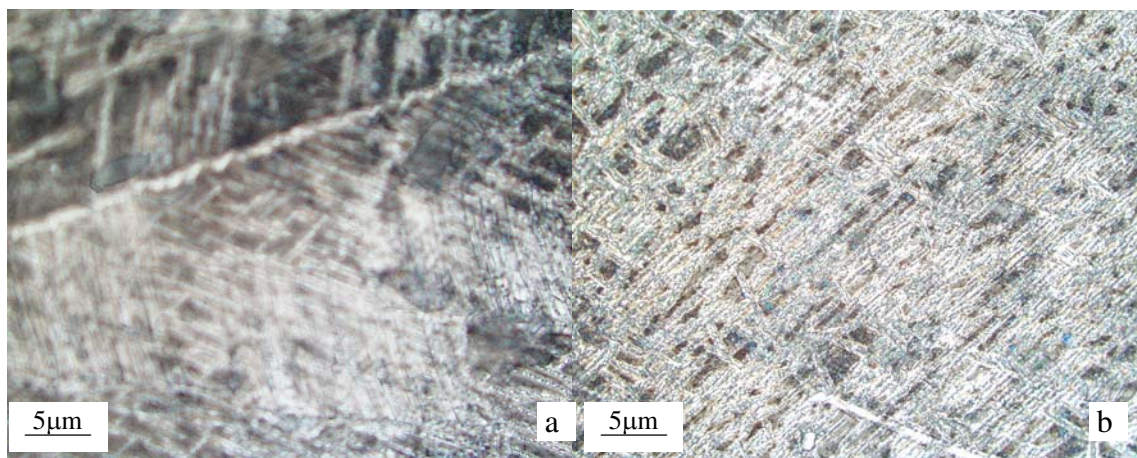


Figura 4.35 - Microestrutura da liga Ti-25Nb-2,5Ta-9,5Zr (a) no estado bruto de fusão e (b) homogeneizada a 1.000 °C / 8 horas.

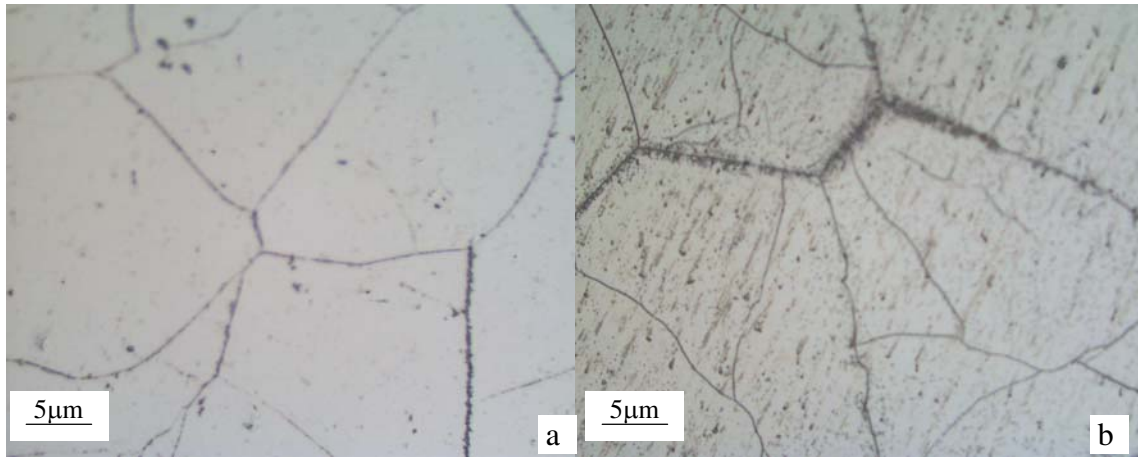


Figura 4.36 - Microestrutura da liga Ti-25Nb-5Ta-4,5Zr (a) no estado bruto de fusão e (b) homogeneizada a 1.000 °C / 8 horas.

As ligas Ti-35Nb-5Ta-7Zr e Ti-45Nb-5Ta-7Zr (figuras 4.38 e 4.39, respectivamente) também apresentaram microestruturas típicas de ligas de titânio do tipo β , ou seja, uma estrutura de grãos grandes e de diferentes tamanhos tanto no estado bruto de fusão quanto após tratamento térmico de homogeneização.

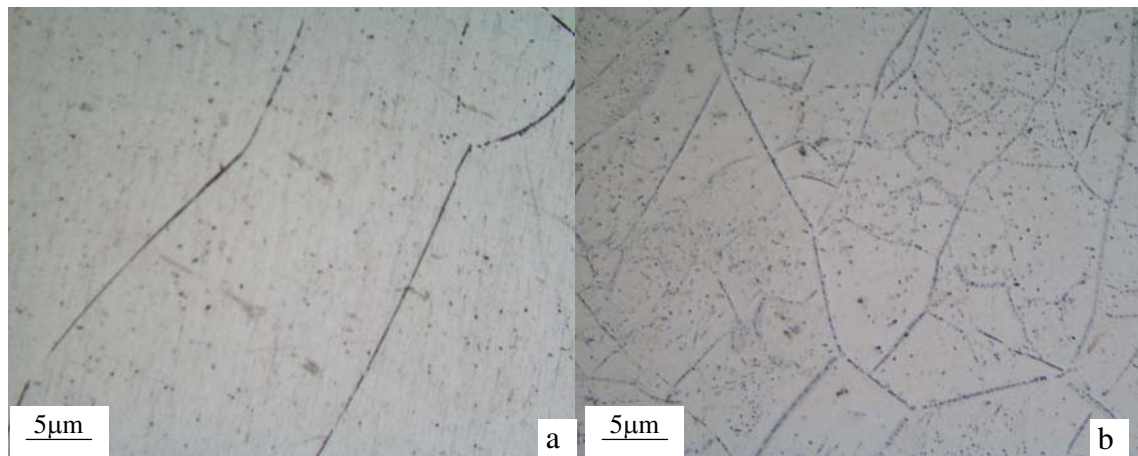


Figura 4.37 - Microestrutura da liga Ti-25Nb-5Ta-7Zr (a) no estado bruto de fusão e (b) homogeneizada a 1.000 °C / 8 horas.

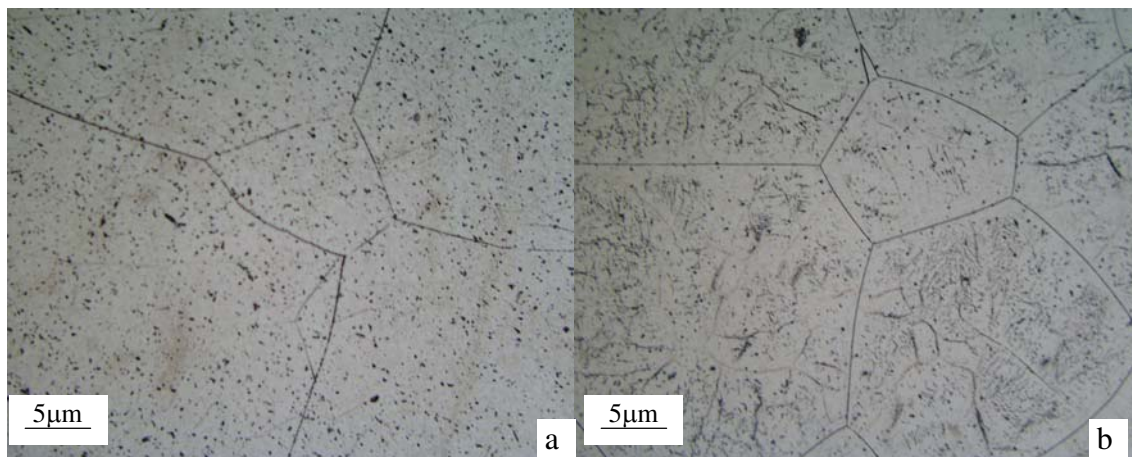


Figura 4.38 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr (a) no estado bruto de fusão e (b) homogeneizada a 1.000 °C / 8 horas.

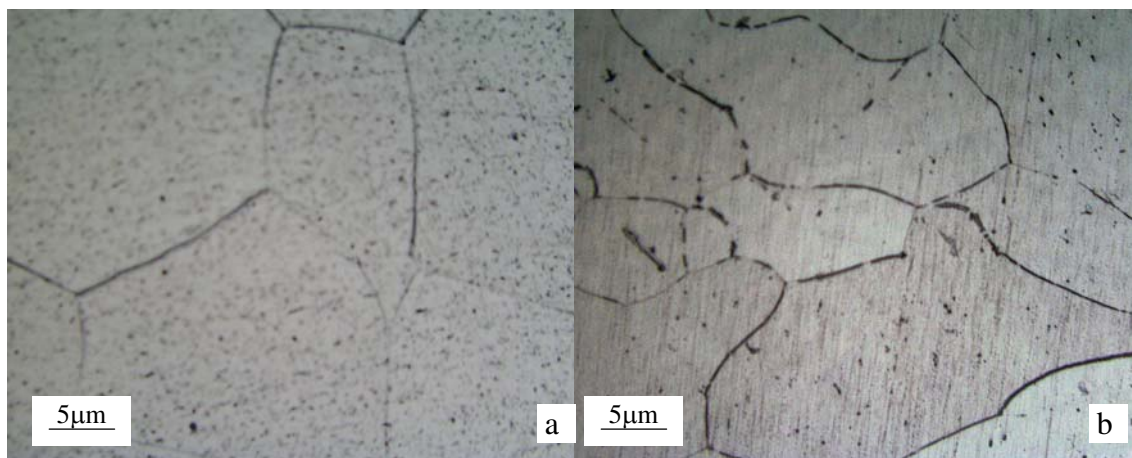


Figura 4.39 - Microestrutura da liga Ti-45Nb-5Ta-7Zr (a) no estado bruto de fusão e (b) homogeneizada a 1.000 °C / 8 horas.

Em diversas amostras, um fato que vale ser mencionado é formação de pequenos grãos semelhantes a estrutura de sub-grãos observada em processo de recristalização, mas que no presente caso, provavelmente, resultaram da precipitação muito fina da fase α .

A figura 4.40 mostra a estrutura de uma camada superficial de fase α estabilizada, denominada α -case. Tal estrutura ocorre na região externa do material e é devido à presença de oxigênio intersticial, um elemento α -estabilizador, presente quando há impossibilidade de se controlar totalmente a atmosfera dos fornos de tratamento térmico. A camada α -case diminui as

propriedades mecânicas da liga e, normalmente, é recomendada a sua retirada. Tal camada foi observada nas amostras que apresentaram microestruturas típicas das ligas de titânio do tipo $\alpha + \beta$, ou seja, nas ligas Ti-25Nb-2,5Ta, Ti-25Nb-2,5Ta-4,5Zr, Ti-25Nb-2,5Ta-7Zr e Ti-25Nb-2,5Ta-9,5Zr.

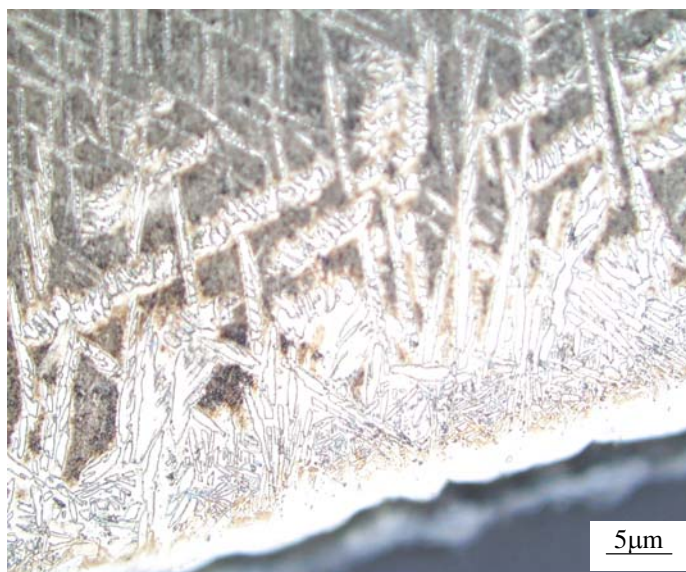


Figura 4.40 - Camada α -case da amostra da liga Ti-25Nb-2,5Ta-7Zr.

Nas figuras 4.41, 4.42 e 4.43 são mostrados contornos de grãos e bandas de deslizamento das amostras Ti-25Nb-5Ta-7Zr, Ti-35Nb-5Ta-7Zr e Ti-45Nb-5Ta-7Zr, respectivamente. Tais bandas de deslizamento são decorrentes do trabalho de laminação realizado nas amostras utilizadas para a confecção de corpos de prova para o ensaio de tração. Pode-se notar nestas figuras, a existência de diferentes orientações das bandas de deslizamento de um grão para outro. Tal fenômeno resulta de grãos com diferentes orientações cristalográficas.

A figura 4.43 exibe as mesmas bandas de deslizamento observadas anteriormente, porém como maior resolução.

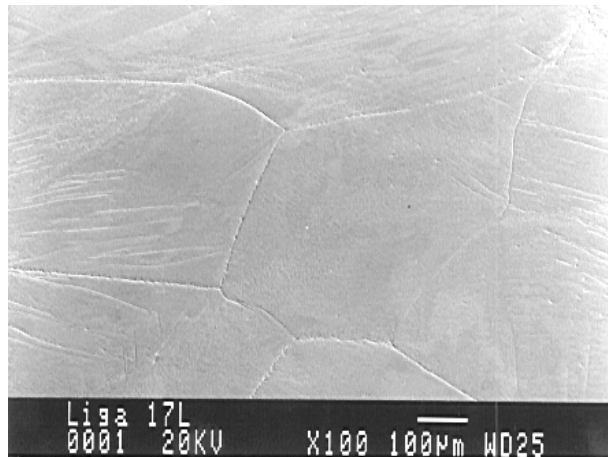


Figura 4.41 - Banda de deslizamento da liga Ti-25Nb-5Ta-7Zr.

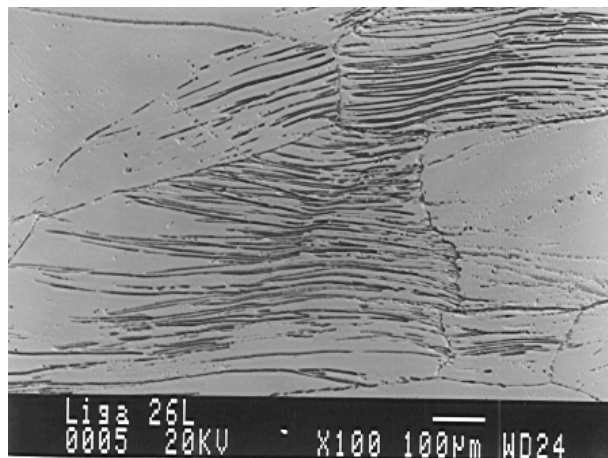


Figura 4.42 – Bandas de deslizamento da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr.

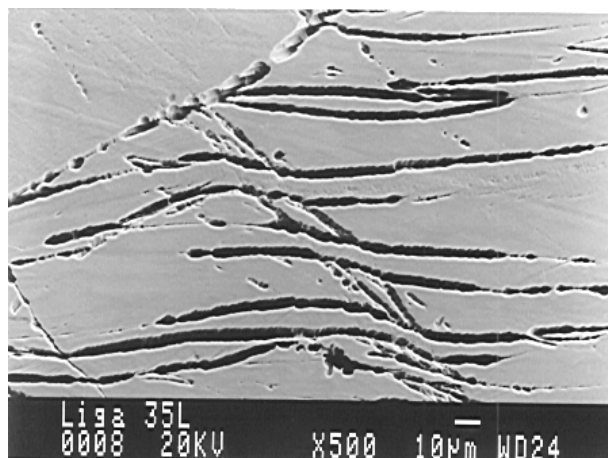


Figura 4.43 – Bandas de deslizamento da liga Ti-45Nb-5Ta-7Zr.

4.4 – Análise da estrutura cristalina das fases formadas

A análise de difração de raios X teve como meta principal avaliar a estrutura de cada uma das ligas estudadas, uma vez que as propriedades mecânicas das ligas de titânio também podem ser influenciadas pela presença de compostos intermetálicos. A formação de tais compostos tanto pode ocorrer em equilíbrio termodinâmico como na forma metaestável, decorrente de tratamentos térmicos, de deformação mecânica ou até mesmo de ambos. Em alguns casos, a identificação da fase β foi mais complexa que a identificação da fase α . De acordo com os dados da carta 44-1288 do JCPDS, na fase β , cuja estrutura é cúbica, a distância interplanar do plano (1 1 0) desta fase é de 2,3375 Å, que corresponde à ocorrência de um pico em 2θ igual a 34,48°. Desse modo, entre 38° e 41° podem ocorrer picos relativos aos planos (0 0 2) e (1 0 1) da fase α e ao plano (1 1 0) da fase β . Além disso, picos de difração observados nessa mesma região poderiam ser resultantes da formação de martensita hexagonal e ortorrômbica. [Ho, 1999]

Os resultados (difratogramas) provenientes da análise de difração de raios X são apresentados de forma comparativa, no estado bruto de fusão (EBF) e após tratamento térmico de homogeneização (HOMOG.), nas figuras 4.44 a 4.62 para as ligas Ti-25Nb, Ti-35Nb, Ti-45Nb, Ti-25Nb-2,5Ta, Ti-25Nb-5Ta, Ti-25Nb-7,5Ta, Ti-35Nb-2,5Ta, Ti-35Nb-5Ta, Ti-35Nb-7,5Ta, Ti-45Nb-2,5Ta, Ti-45Nb-5Ta, Ti-45Nb-7,5Ta, Ti-25Nb-2,5Ta-4,5Zr, Ti-25Nb-2,5Ta-7Zr, Ti-25Nb-2,5Ta-9,5Zr, Ti-25Nb-5Ta-4,5Zr, Ti-25Nb-5Ta-7Zr, Ti-35Nb-5Ta-7Zr e Ti-45Nb-5Ta-7Zr, respectivamente.

Alguns picos apresentados na difratometria de raios X das ligas analisadas podem ser resultantes da sobreposição de dois ou mais picos, uma vez que sugerem a presença de mais de uma estrutura cristalina. Exemplificando, nas ligas Ti-25Nb-2,5Ta tratada termicamente (figura 4.47), Ti-25Nb-2,5Ta-4,5Zr (figura 4.56), Ti-25Nb-2,5Ta-9,5Zr (figura 4.58) e Ti-25Nb-5Ta-7Zr (figura 4.60), o pico situado em 2θ igual a 38,44° pode decorrer do plano (0 0 2) da estrutura HC da fase α , como do plano (1 1 0) da estrutura CCC da fase β .

Segundo Hiltz [Hiltz, 1957], a precipitação da fase α ocorre a partir da fase β . A existência de precipitados no interior do grão da fase β poderia resultar no aparecimento de dois picos associados a um mesmo plano, sendo o primeiro, relativo ao plano da fase β que não tem sua distância interplanar afetada pelo precipitado e o segundo pico, também relativo a este mesmo plano, mas que tem sua distância interplanar alterada pela presença do precipitado.

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

Os difratogramas apresentados na figura 4.44, liga Ti-25Nb, apresentaram picos referentes às fases α e β , conforme esperado. O estudo destes difratogramas revelou ainda a presença de picos da fase α e da fase β sobrepostos entre 38° e 41° . A proximidade destes picos e as características de formação da fase α podem levar a uma sobreposição de picos, típica da fase β .

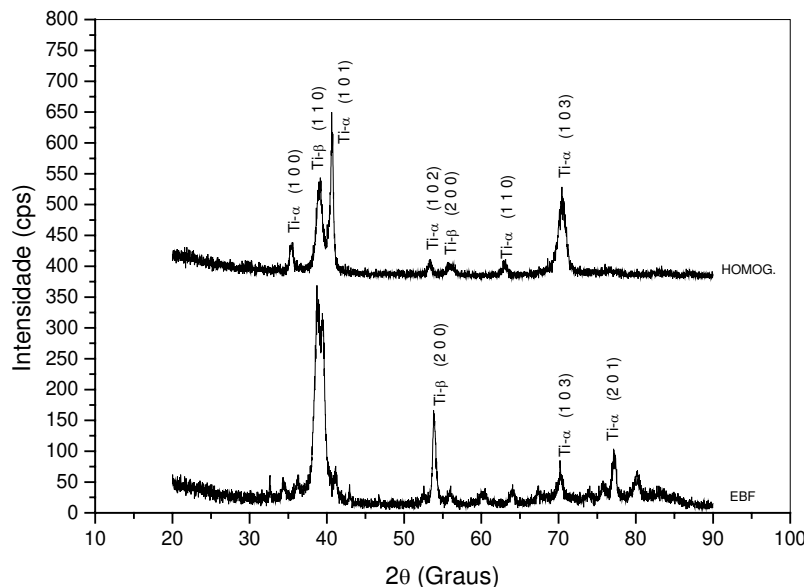


Figura 4.44 - Difratogramas da liga Ti-25Nb.

Analisando-se os difratogramas das ligas Ti-35Nb e Ti-45Nb no estado bruto de fusão, mostradas nas figuras 4.45 e 4.46, respectivamente, nota-se a presença de picos bem definidos da fase β , não sendo observados picos, mesmo de baixa intensidade, da fase α . Ao se proceder o tratamento térmico, observou-se que além da existência da fase β , houve também sinais que indicam a precipitação, em baixo volume, da fase α . Tais resultados indicam a alta estabilidade da fase β .

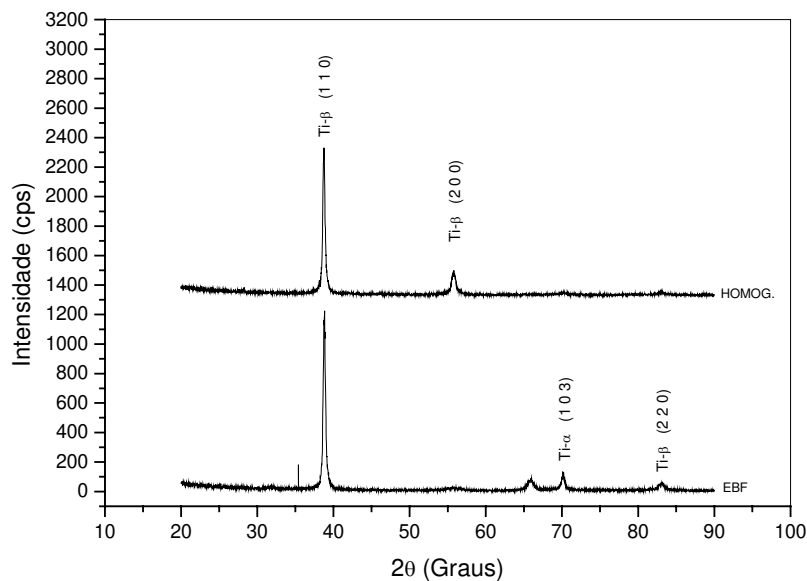


Figura 4.45– Difratogramas da liga Ti-35Nb.

O difratograma da liga Ti-25Nb-2,5Ta no estado bruto de fusão (figura 4.47) mostra que o teor de nióbio e de tântalo empregado permitiu a estabilização da fase β . Entretanto, alguns picos de baixa intensidade indicam também a presença da fase α . Confrontando tais resultados com a microestrutura dessa liga, chega-se a conclusão que existe divergência entre tais resultados. Tal fato poderia ser explicado pela formação de martensita, que na micrografia não pode ser identificada perfeitamente. De acordo com Lin [Lin, 1999], os picos da fase α se confundem com os da martensita, seja ela hexagonal ou ortorrômbica. Na amostra tratada termicamente tem-se claramente a precipitação da fase α a partir da fase β .

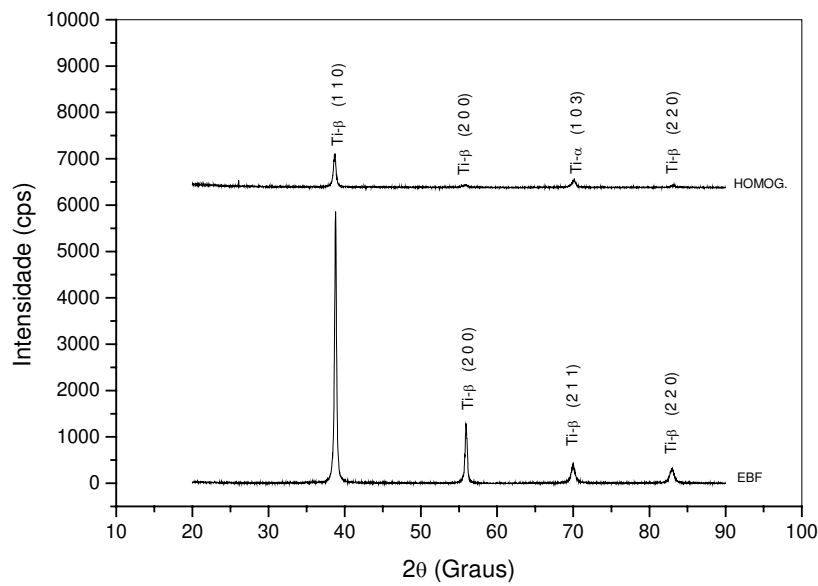


Figura 4.46 - Difratomogramas da liga Ti-45Nb.

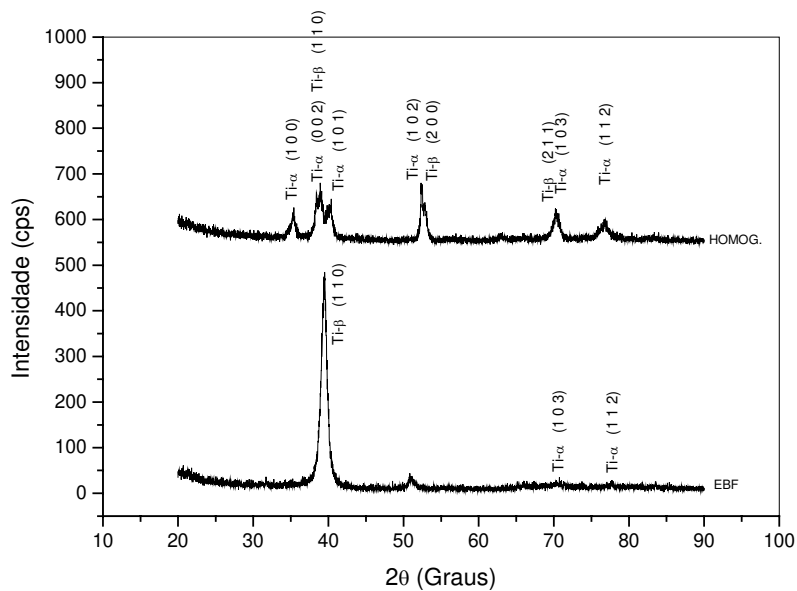


Figura 4.47 - Difratomogramas da liga Ti-25Nb-2,5Ta.

A figura 4.48, referente aos difratogramas da liga Ti-25Nb-5Ta, mostra picos relacionados à fase α e à fase β . No estado bruto de fusão foram obtidos picos de ambas as fases. Após o

tratamento térmico houve a intensificação da fase β . O difratograma da liga Ti-25Nb-7,5Ta no estado bruto de fusão é apresentado na figura 4.49. Os resultados obtidos indicam que sob alta taxa de resfriamento obteve-se uma microestrutura constituída por ambas as fases α e β . Possivelmente, a fase α apresentou-se em menor volume. Ao se realizar o tratamento térmico, ocorreu a precipitação intensa da fase α .

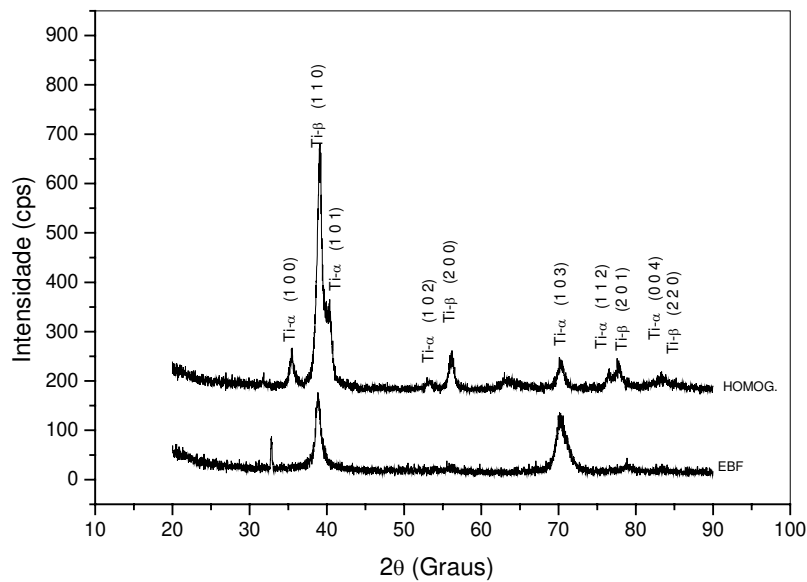


Figura 4.48 - Difratogramas da liga Ti-25Nb-5Ta.

A análise dos difratogramas da liga Ti-35Nb-2,5Ta (figura 4.50) revela a presença de picos de fase α e de fase β . A presença da fase α nesta amostra é, principalmente, devida aos precipitados desta fase no interior dos grãos β .

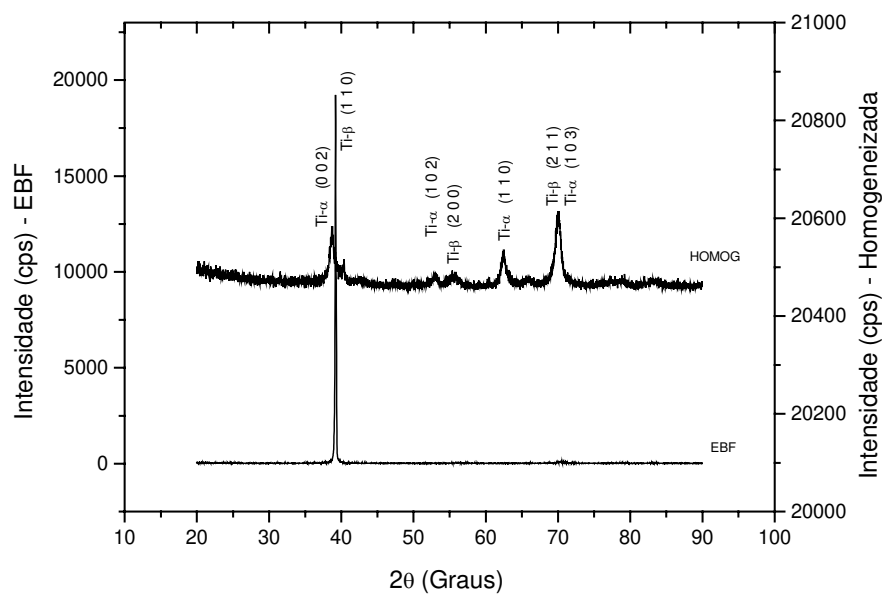


Figura 4.49 - Difratomogramas da liga Ti-25Nb-7,5Ta.

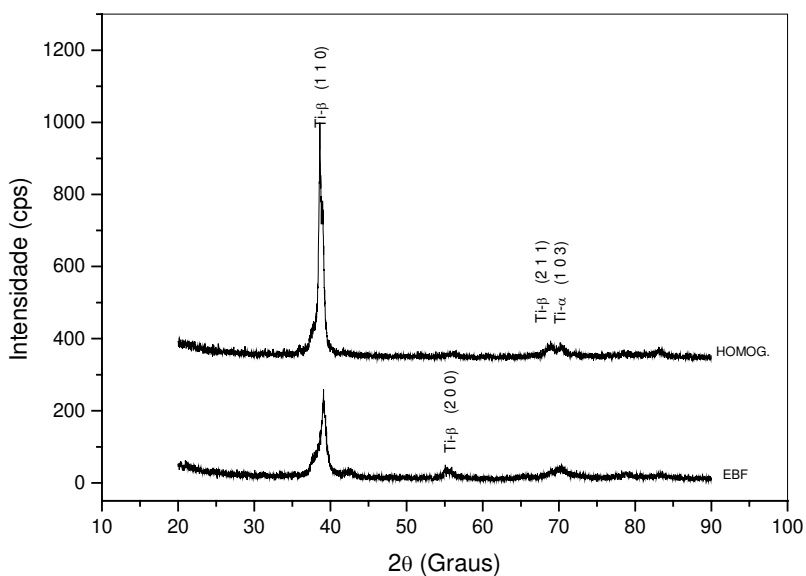


Figura 4.50 - Difratomogramas da liga Ti-35Nb-2,5Ta.

As figuras 4.51 e 4.52 referem-se aos difratogramas das ligas Ti-35Nb-5Ta e Ti-35Nb-7,5Ta, respectivamente. Nesses difratogramas nota-se a presença de picos bem definidos das

fases α e β , não sendo identificados picos de compostos intermetálicos. Essas amostras apresentam em suas microestruturas grãos grandes de fase β , com precipitados de fase α no interior e contornos dos grãos. Tais resultados ocorreram tanto na condição bruta de fusão, como após o tratamento térmico.

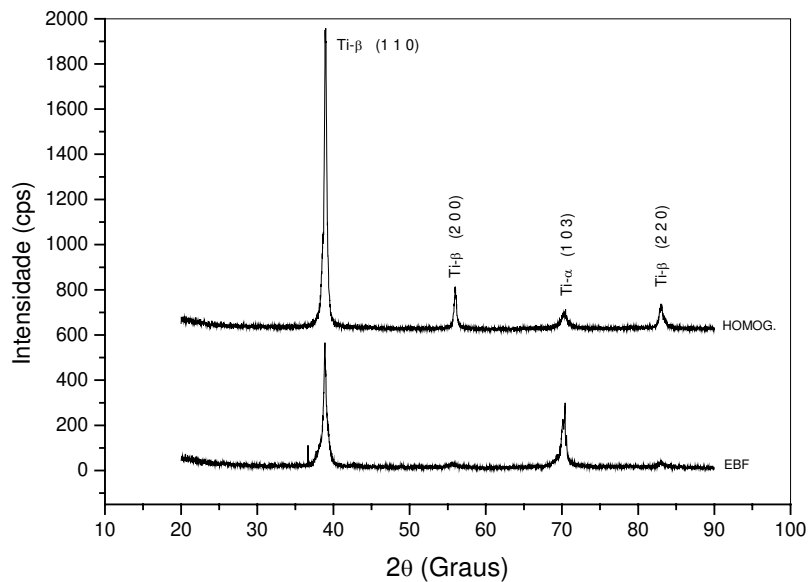


Figura 4.51 - Difratomogramas da liga Ti-35Nb-5Ta.

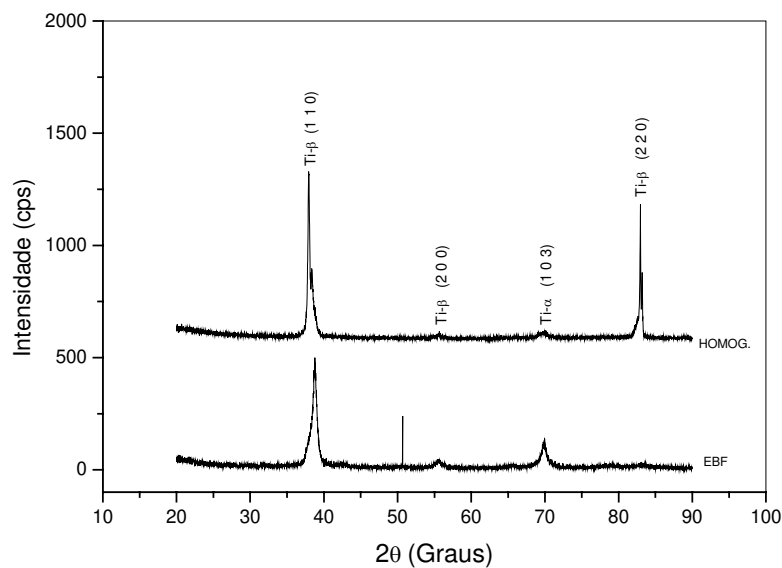


Figura 4.52 - Difratomogramas da liga Ti-35Nb-7,5Ta.

Nos difratogramas da figura 4.53 para a liga Ti-45Nb-2,5Ta foram identificados os picos das fases α e β nos dois estados analisados, isto é, no estado bruto de fusão e após tratamento térmico. Os resultados obtidos da amostra no estado bruto de fusão indicam que o volume da fase α foi muito pequeno, o que está de acordo com a análise microestrutural. Ao se proceder o tratamento térmico, o volume dessa fase aumentou.

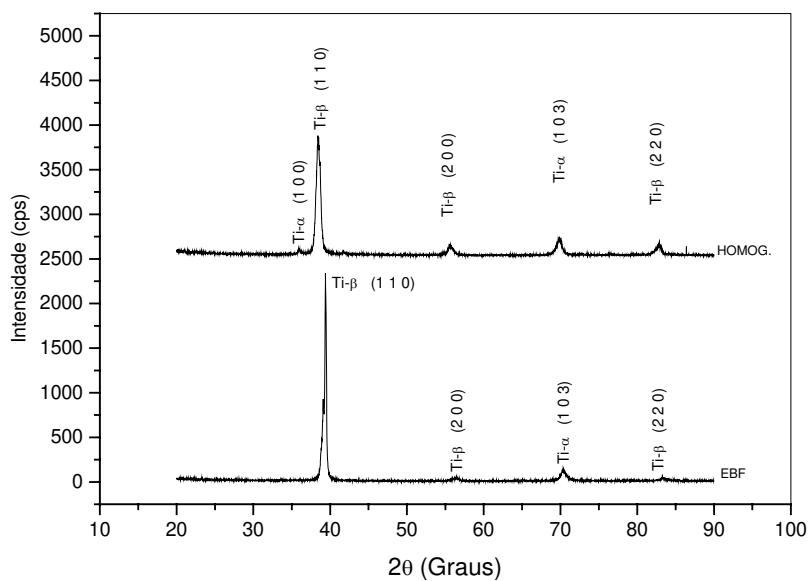


Figura 4.53 - Difratogramas da liga Ti-45Nb-2,5Ta.

Foram identificados nos difratogramas da liga Ti-45Nb-5Ta (figura 4.54) picos bastante definidos e de alta intensidade da fase β e apenas um pico, de baixa intensidade, de fase α . Avaliando-se a microestrutura dessa liga, nota-se a presença da fase β como predominante na amostra no estado bruto de fusão e precipitados da fase α após o tratamento térmico.

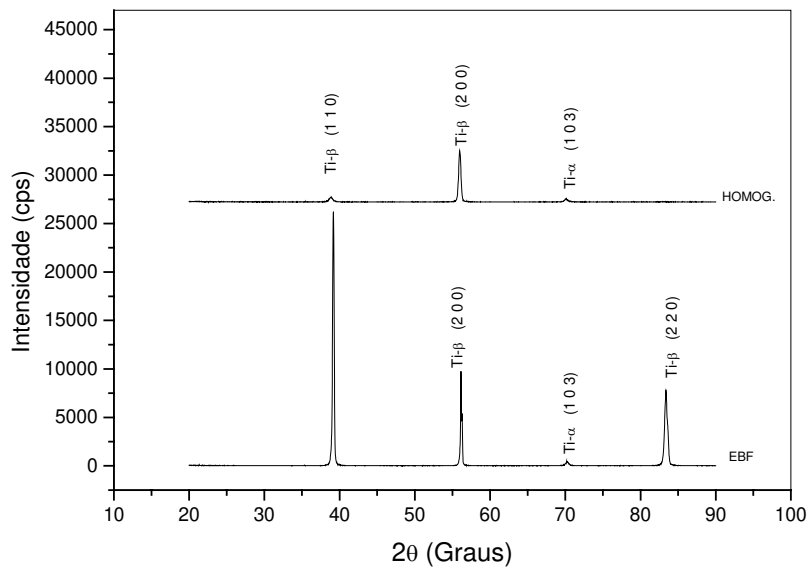


Figura 4.54 - Difratomogramas da liga Ti-45Nb-5Ta.

Os difratogramas da liga Ti-45Nb-7,5Ta mostrados na figura 4.55 apresentam picos bastante definidos de Ti- α e Ti- β ; a microestrutura desta liga apresenta precipitados de fase α no interior dos grãos β . O efeito do tratamento térmico nas amostras apenas intensificou os picos de difração já existente.

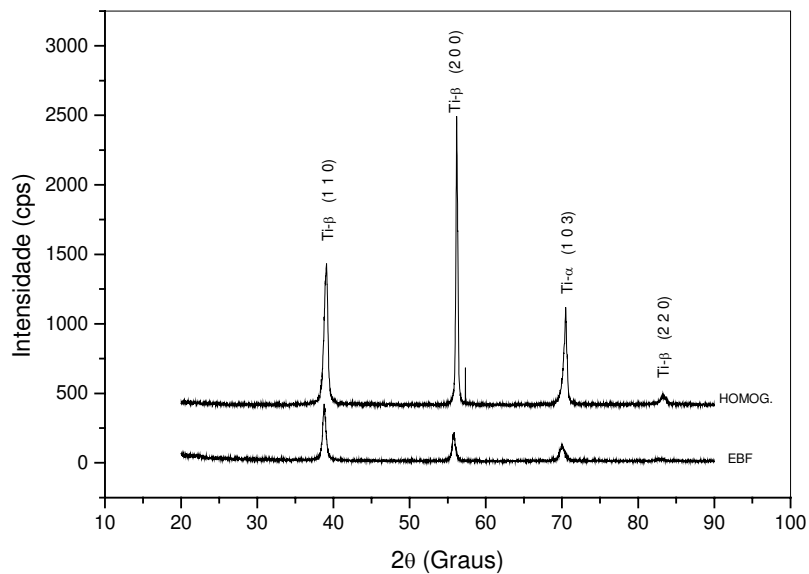


Figura 4.55 - Difratomogramas da liga Ti-45Nb-7,5Ta.

A análise dos difratogramas apresentados na figura 4.56 para a liga Ti-25Nb-2,5Ta-4,5Zr apresentou picos das fases α e β , além de outros não completamente identificados. A amostra no estado bruto de fusão, obtida sob alta taxa de resfriamento, apresentou diversos picos próximos a $2\theta = 41^\circ$ e também, em torno de 73° . Tais picos podem estar relacionados a ambas as fases citadas, porém, considerando a composição e a microestrutura dessa amostra, pode-se afirmar que tais picos originam-se da formação de martensita.

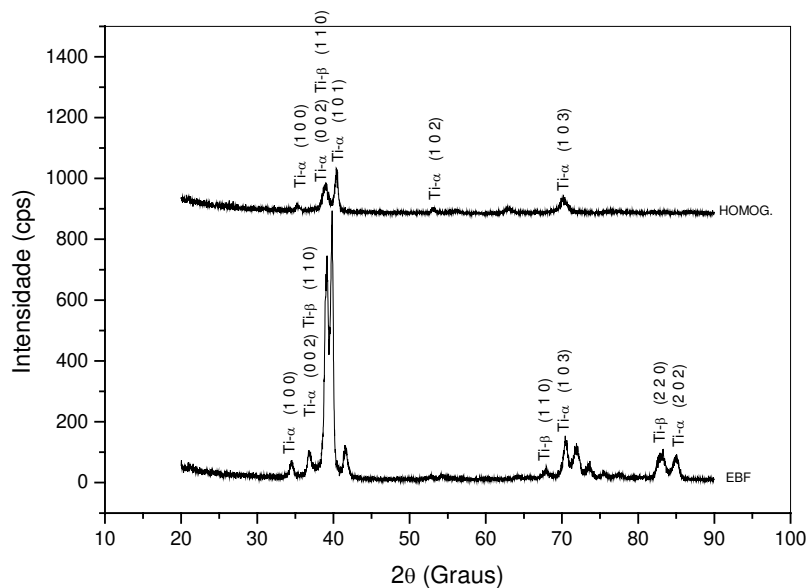


Figura 4.56 - Difratogramas da liga Ti-25Nb-2,5Ta-4,5Zr.

Os difratogramas da liga Ti-25Nb-2,5Ta-7Zr (figura 4.57) mostram a presença das fases α e β . Ao se avaliar a microestrutura dessa liga no estado bruto de fusão identificou-se claramente a formação de martensita. Provavelmente, essa fase foi formada como resultado do resfriamento rápido e também do teor elevado de zircônio. Ao se analisar o difratograma dessa amostra, ainda no estado bruto, foram observados picos não identificados próximo a 41° e 73° , novamente. Isso sugere que o teor de Zr, apesar de não afetar de forma significativa a estabilização da fase β , propicia a formação de martensita. Essa hipótese é apoiada nos resultados obtidos na mesma amostra após tratamento térmico, onde não se constatou tais picos e a microestrutura não continha martensita.

A figura 4.58 apresenta os difratograma da liga Ti-25Nb-2,5Ta-9,5Zr. A microestrutura desta amostra é típica de uma liga de titânio do tipo $\alpha + \beta$, porém existem sinais de ocorrência de martensita. Novamente, nota-se a ocorrência da sobreposição de picos em 2θ entre 38° e 41° , o que sugere a presença de mais de uma estrutura cristalina.

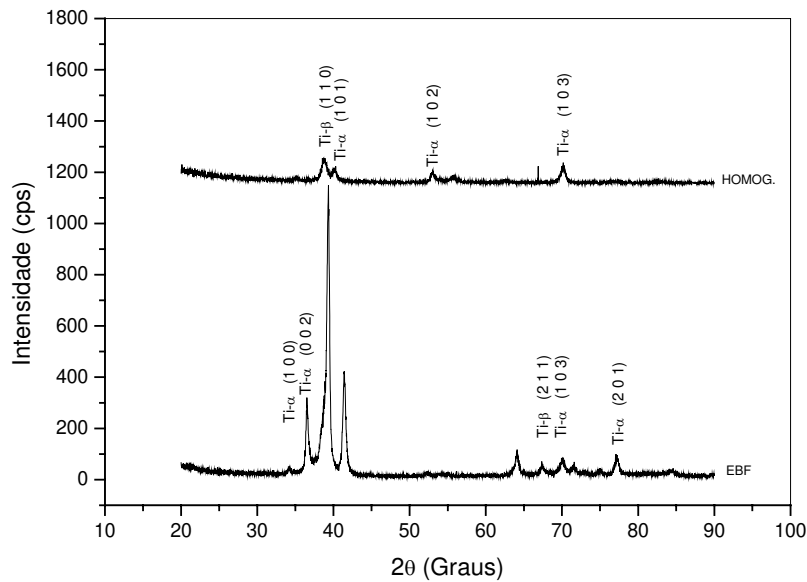


Figura 4.57 - Difratogramas da liga Ti-25Nb-2,5Ta-7Zr.

A análise do difratograma da liga Ti-25Nb-5Ta-4,5Zr (figura 4.59) no estado bruto de fusão mostra a sobreposição de picos situados em 2θ entre 36° e 42° , além das fases α e β . Tanto no estado bruto como após o tratamento térmico, foram obtidas as fases α e β . Pela análise microestrutural, constata-se que a fase α foi formada em menor volume.

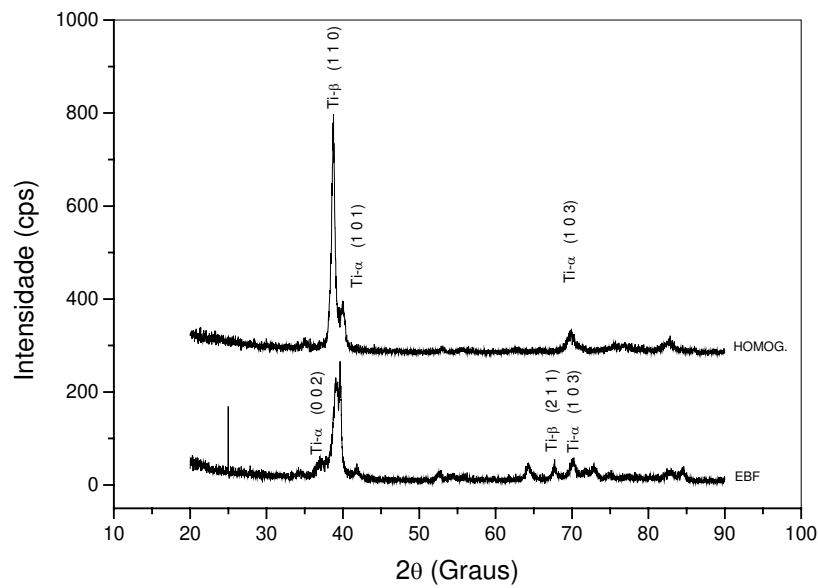


Figura 4.58 - Difratomogramas da liga Ti-25Nb-2,5Ta-9,5Zr.

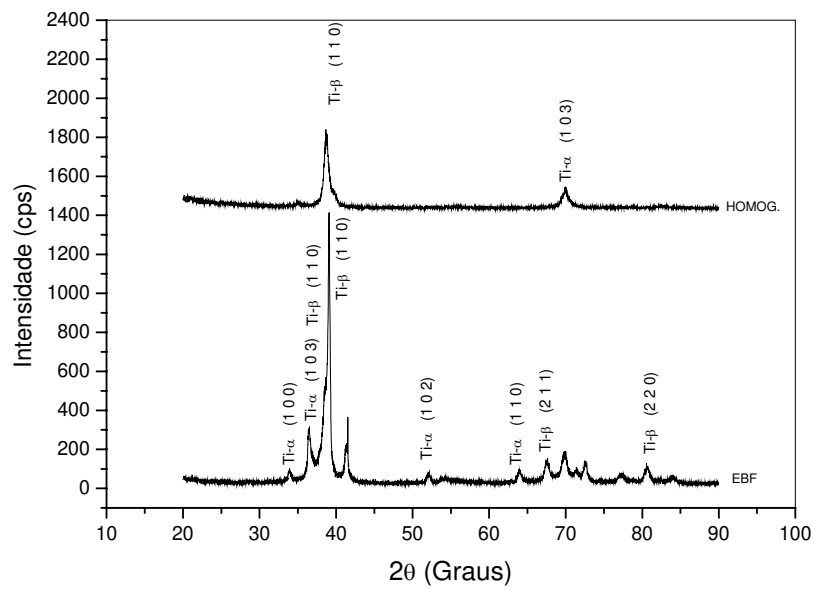


Figura 4.59 - Difratomogramas da liga Ti-25Nb-5Ta-4,5Zr.

A figura 4.60 mostra o difratograma da liga Ti-25Nb-5Ta-7Zr. No estado bruto de fusão foram observados picos de ambas as fases.

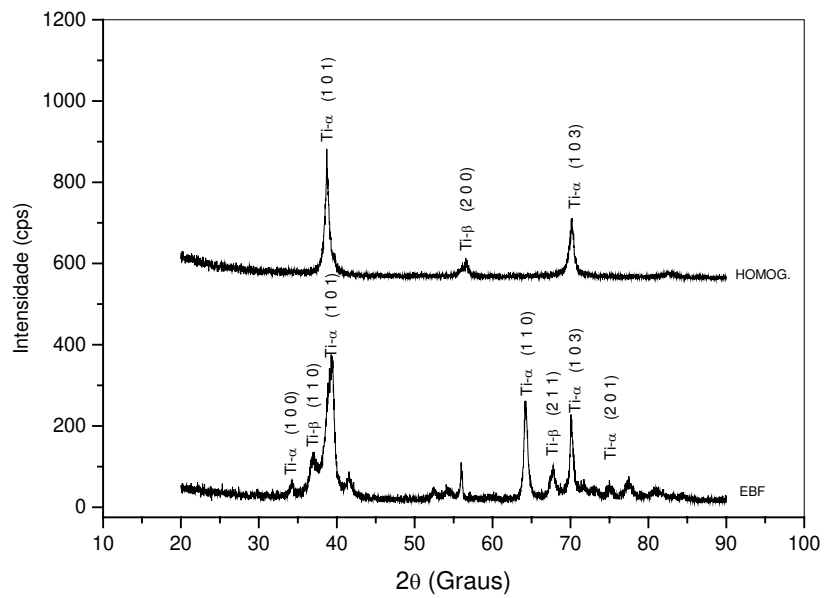


Figura 4.60 - Difratoograma da liga Ti-25Nb-5Ta-7Zr.

As figuras 4.61 e 4.62 referem-se aos difratogramas das ligas Ti-35Nb-5Ta-7Zr e Ti-45Nb-5Ta-7Zr, respectivamente. Para ambas as ligas, no estado bruto e após tratamento térmico, foram observados picos referentes apenas à fase β , o que mostra estabilização completa dessa fase.

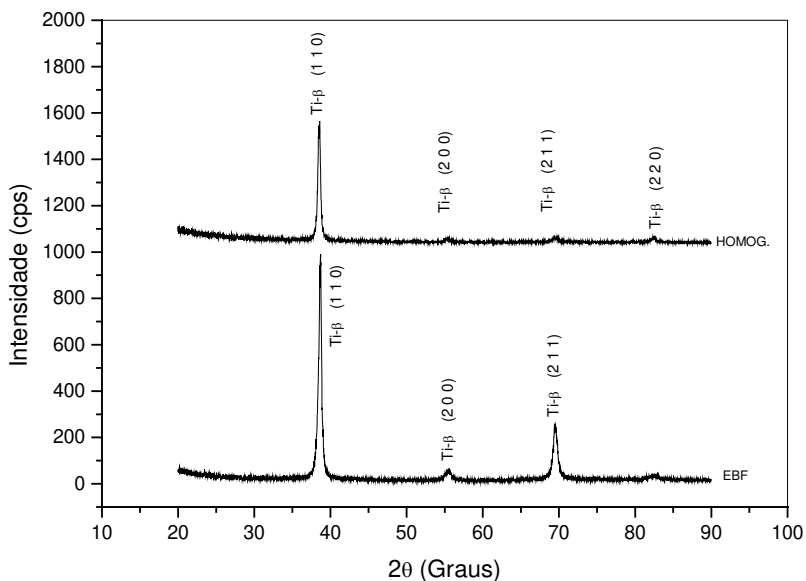


Figura 4.61 - Difratoogramas da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr.

Em tais difratogramas pode-se observar a presença de picos bem definidos da fase β , tanto nas ligas no estado bruto de fusão quanto nas tratadas termicamente. Nas microestruturas dessas ligas, foram observados, em pequeno volume, de precipitados de fase α no interior dos grãos β , que devido ao baixo volume, não foram identificados nos difratogramas.

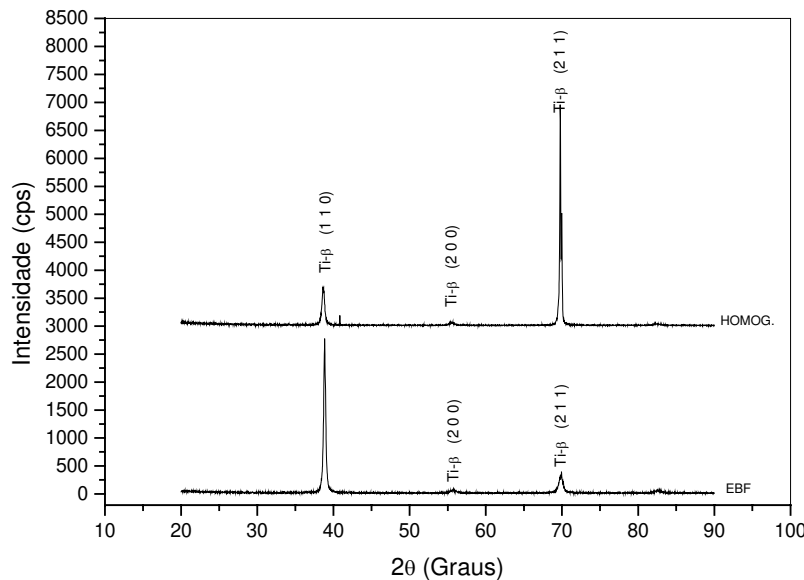


Figura 4.62 - Difratogramas da liga Ti-45Nb-5Ta-7Zr.

4.5 – Elementos intersticiais

Fragmentos de material utilizados para este ensaio foram retirados dos corpos de prova utilizados no ensaio de tração, uma vez que estes encontravam-se tratados termicamente e foram conformados a quente. Os resultados deste ensaio são apresentados na tabela 4.3. Tais fragmentos foram cuidadosamente lixados (com refrigeração a água) para a remoção de qualquer camada de impurezas. Tal procedimento tem fundamento, uma vez que uma prótese femural, após o forjamento a quente, passa por uma etapa semelhante de decapagem química ou mecânica.

Nota-se na tabela 4.3 que todas as ligas atenderam à norma ASTM 1295-92 e que, embora as ligas Ti-35Nb-7,5Ta, Ti-25Nb-5Ta-7Zr e Ti-35Nb-5Ta-7Zr apresentaram teor de oxigênio superior ao das ligas Ti-35Nb-2,5Ta e Ti-35Nb-5Ta, estas ainda estão abaixo do limite máximo estabelecido pela referida norma.

Tabela 4.3 - Resultado da análise de elementos intersticiais.

Liga	Elementos Intersticiais (%)			
	O	H	C	S
ASTM F1295-92	0,20	0,009	0,08	-
Ti-35Nb-2,5Ta	0,0758	0,0023	0,0221	0,0014
Ti-35Nb-5Ta	0,0796	0,0003	0,0166	0,0020
Ti-35Nb-7,5Ta	0,1043	0,0002	0,0230	0,0020
Ti-25Nb-5Ta-7Zr	0,1120	0,0003	0,0167	0,0016
Ti-35Nb-5Ta-7Zr	0,1139	0,0002	0,0154	0,0050

4.6 – Análise do comportamento mecânico

Com o objetivo de determinar o comportamento mecânico através de ensaios de tração, amostras das composições avaliadas foram tratadas termicamente objetivando homogeneização composicional e laminadas a quente, a 750 °C (quando o caso, acima da temperatura β -transus). O resfriamento dessas amostras se deu de forma mais lenta que a condição no estado bruto de fusão, porém, mais rápidas que após o tratamento térmico de homogeneização. Assim, a microestrutura resultante, no tocante à presença de fase β está de acordo com os estudos prévios. Os resultados dos ensaios de tração permitiram a comparação de algumas das propriedades mecânicas em função da composição química. A tabela 4.4 mostra a influência dessa variável nas propriedades mecânicas das ligas estudadas. Tais resultados estão na mesma tabela comparados aos da tradicional liga Ti-6Al-4V.

Observa-se na tabela 4.4, que o teor de nióbio tem uma influência significativa no limite de resistência à tração das ligas Ti-Nb, Ti-Nb-Ta e Ti-Nb-Ta-Zr. Nota-se que o aumento do teor de nióbio tende a diminuir este limite, porém o acréscimo de 5% (em peso) de tântalo também tende a diminuir ainda mais o limite de resistência à tração. Já o acréscimo de 7% (em peso) de zircônio às ligas do sistema Ti-Nb-Ta elevou ligeiramente este valor. Isso comprova que o papel do zircônio em ligas de titânio tipo β é o de aumentar a resistência mecânica através de sua presença como solução sólida. Com exceção da liga Ti-25Nb, a qual não se verifica uma alteração significativa, todas as outras ligas estudadas apresentaram limite de resistência à tração bastante

abaixo aos da liga Ti-6Al-4V. Por outro lado, a análise de parâmetros de ductilidade mostrou que o aumento do teor de nióbio proporciona um aumento no alongamento e na redução de área do material, tanto para as ligas do sistema Ti-Nb quanto para as ligas dos sistemas Ti-Nb-Ta e Ti-Nb-Ta-Zr.

Tabela 4.4 – Propriedades mecânicas das ligas estudadas.

Liga	Tipo	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	σ_t (MPa)	R. A. (%)	Along. (%)	E (GPa)
Ti-25Nb	$\alpha+\beta$	715±10	728±26	14,69±3,51	4,72±3,75	102,1±4,8
Ti-35Nb	β	256±22	559±30	56,45±5,76	32,04±4,67	58,4±14,0
Ti-45Nb	β	522±25	518±20	39,19±3,82	18,07±1,95	62,7±2,8
Ti-25Nb-2,5Ta	$\alpha+\beta$	694±35	717±29	17,32±3,86	5,51±3,12	95,0±1,7
Ti-25Nb-5Ta	$\alpha+\beta$	484±2	588±13	22,00±8,25	8,40±4,53	99,9±12,4
Ti-25Nb-7,5Ta	β	410±39	635±89	23,15±6,94	11,30±8,28	60,8±28,8
Ti-35Nb-2,5Ta	β	236±34	497±69	35,02±13,02	16,66±6,00	72,7±1,8
Ti-35Nb-5Ta	β	300±159	545±41	43,26±10,00	22,23±2,45	71,2±4,6
Ti-35Nb-7,5Ta	β	300±66	538±30	52,81±5,32	28,19±3,02	52,9±4,1
Ti-45Nb-2,5Ta	β	481±39	495±22	44,98±14,44	17,38±11,63	71,1±1,54
Ti-45Nb-5Ta	β	515±1	519±3	53,14±4,27	24,28±5,95	71,8±4,3
Ti-45Nb-7,5Ta	β	512±7	512±1	55,02±3,50	21,82±6,05	86,7±26,4
Ti-25Nb-2,5Ta-4,5Zr	$\alpha+\beta$	472±157	658±44	35,56±17,10	16,80±8,55	76,4±11,3
Ti-25Nb-2,5Ta-7Zr	$\alpha+\beta$	504±30	599±14	53,67±20,62	31,66±14,81	81,0±1,8
Ti-25Nb-2,5Ta-9,5Zr	$\alpha+\beta$	493±19	605±6	54,90±4,34	31,46±1,27	76,9±2,2
Ti-25Nb-5Ta-4,5Zr	$\alpha+\beta$	514±64	609±27	35,27±9,55	19,88±6,83	79,8±3,9
Ti-25Nb-5Ta-7Zr	$\alpha+\beta$	371±43	570±6	58,72±8,72	33,53±5,96	85,7±10,7
Ti-35Nb-5Ta-7Zr	β	486±2	570±29	44,61±0,76	20,95±6,04	55,7±0,2
Ti-45Nb-5Ta-7Zr	β	598±20	611±19	51,41±9,43	20,26±7,37	76,6±0,9
Ti-6Al-4V	$\alpha+\beta$	825 - 869	895 - 930	20 - 25	6 - 10	110 - 114

A partir dessas informações foi possível examinar as composições estudadas, suas variações no comportamento mecânico em função da adição de elementos de liga e fazer uma pré seleção das composições que se mostraram mais promissoras para serem aplicadas em próteses totais de quadril.

Observa-se nos resultados das propriedades mecânicas das ligas estudadas apresentados na tabela 4.4 que o limite de resistência à tração encontra-se entre 495 e 728 MPa, enquanto que o da liga Ti-6Al-4V (comercial) varia entre 895 e 930 MPa. Segundo Niinomi [Niinomi, 1998], os

valores considerados satisfatórios para aplicações cirúrgicas estão entre 500 e 1.000 MPa, o que leva a crer que parcela dos resultados aqui obtidos são satisfatórios.

O módulo de elasticidade da liga Ti-6Al-4V utilizada como biomaterial varia entre 110 e 114 GPa. Já as amostras das ligas com composições aqui estudadas apresentam módulo de elasticidade muito menores – o menor igual 52,9 GPa, que apesar de estar distante do valor do módulo de elasticidade do osso, que se encontra entre 17 e 35 GPa. [Zavaglia, 1993], é próximo aos melhores valores encontrados na literatura. Tais resultados indicam que as ligas aqui estudadas têm potencial de serem empregadas como biomaterial, pois um dos objetivos do presente trabalho era a obtenção de materiais com módulo de elasticidade reduzido em relação às ligas de titânio tipo $\alpha+\beta$.

Considerando-se a influência do teor de nióbio na resistência mecânica das ligas Ti-xNb, Ti-25Nb-yTa, Ti-35Nb-yTa e Ti-45Nb-yTa observa-se que houve alteração significativa no limite de resistência à tração destas ligas. De modo geral, as ligas com maior teor de nióbio apresentaram uma redução desse parâmetro.

Com relação à influência de tal elemento no módulo de elasticidade, é observado o decréscimo deste parâmetro com o aumento do teor de nióbio presente na liga, o que está de acordo com os resultados apresentados por Niinomi et al. [Niinomi, 1999]. De acordo com estes autores, tal fato está associado com a maior percentagem em volume de fase β presente nas ligas com maior teor de nióbio. A fase β exibe estrutura CCC, que é menos compacta que a estrutura HC da fase α . Fazendo-se uma analogia com outras estruturas metálicas é possível encontrar uma explicação para esse fato. Na estrutura CCC, a distância média entre átomos é inferior ao mesmo valor da estrutura HC. Tal fato leva à previsão que as forças de atração e repulsão entre átomos terão intensidade inferior, o que leva a um módulo de elasticidade também inferior. Como exemplo, apresenta-se a curva tensão x deformação da liga Ti-35Nb-7,5Ta, na figura 4.63.

A avaliação da influência do teor de tântalo nas propriedades mecânicas das ligas Ti-25Nb-xTa e Ti-35Nb-xTa mostrou que também houve diminuição nos valores dos limites de escoamento e de resistência à tração. A análise dos parâmetros de ductilidade das ligas Ti-25Nb-

yTa, Ti-35Nb-yTa e Ti-45Nb-yTa mostraram que o aumento do teor de tântalo proporciona um aumento no alongamento e na redução de área destes materiais.

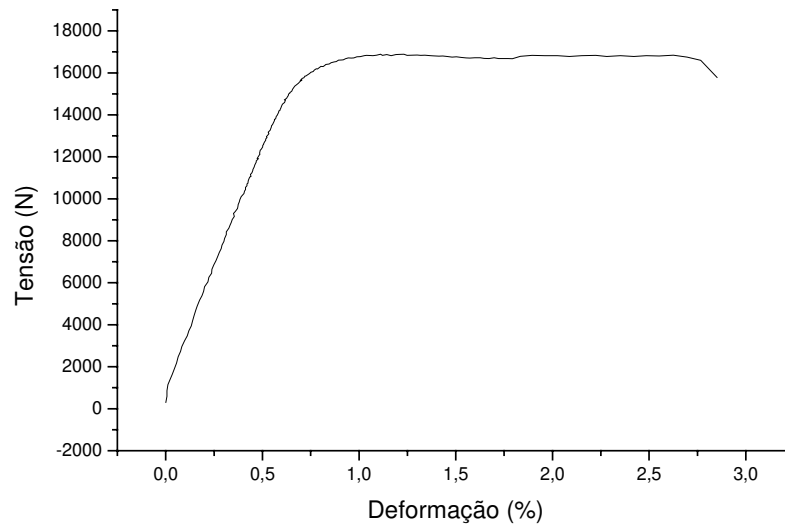


Figura 4.63 – Curva tensão x deformação da liga Ti-35Nb-7,5Ta.

Comparando-se as informações obtidas com às da liga Ti-6Al-4V, na condição recozida, observa-se que os limites de escoamento e de resistência à tração das composições estudadas são bastante inferiores ao da liga Ti-6Al-4V, porém tais ligas, na média, apresentam melhores parâmetros de ductilidade que a referida liga. Deve-se salientar que o propósito do presente trabalho foi obter uma liga de titânio com boa resistência mecânica, porém, principalmente com baixo módulo de elasticidade. No que se refere a tal parâmetro, todas as ligas aqui investigadas apresentaram menor módulo de elasticidade que a liga Ti-6Al-4V, fator este de muita importância quando se trata de ligas destinadas a próteses totais de quadril. Baseando-se neste argumento, foram selecionadas as ligas de composição Ti-35Nb-2,5Ta, Ti-35Nb-5Ta, Ti-35Nb-7,5Ta, Ti-25Nb-5Ta-7Zr e Ti-35Nb-5Ta-7Zr para serem avaliadas no tocante a medidas de microdureza e densidade.

As medidas de microdureza foram realizadas em amostras no estado bruto de fusão e após tratamento térmico de homogeneização a 1.000 °C, durante 8 horas. Essas amostras foram às

mesmas utilizadas nas etapas de avaliação microestrutural e de difração de raios-X. Foram obtidos valores de microdureza Vickers por meio de aplicação de uma carga de 100 gf durante um tempo de indentação de 15 segundos. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 4.5.

Os resultados dos ensaios de microdureza para as amostras Ti-35Nb-xTa mostraram que, para as composições investigadas, a microdureza aumentou com o aumento do teor de tântalo, tanto para as amostras homogeneizadas a 1.000 °C durante 8 horas quanto para as amostras no estado bruto de fusão, revelando uma relação entre o teor de tântalo e a microdureza.

Por outro lado, os valores de microdureza das ligas Ti-xNb-5Ta-7Zr diminuíram com o aumento do teor de nióbio, o que está de acordo com Tang. [Tang, 2000]. A adição de 7% (em peso) de Zr à liga Ti-35Nb-5Ta mostrou que não houve alteração significativa entre os valores das amostras Ti-35Nb-5Ta e Ti-35Nb-5Ta-7Zr no estado bruto de fusão, porém o mesmo não foi verificado nas amostras tratadas termicamente. Os valores relativamente baixos de microdureza das ligas estudadas quando comparadas com a da liga Ti-6Al-4V, provavelmente se devem ao fato das ligas β estudadas apresentarem grãos grandes em relação à microestrutura do tipo $\alpha+\beta$ da referida liga, pois sabe-se que a microdureza de uma liga diminui quando se aumenta o tamanho do grão, indicando que as microestruturas mais refinadas, como é o caso da liga Ti-6Al-4V comercial, apresentam valores mais elevados de dureza.

Tabela 4.5 – Dureza Vickers.

Liga (% em peso)	HV	
	Bruta de fusão	Homogeneizada
Ti-35Nb-2,5Ta	230,5 $\pm$ 2,5	210,4 $\pm$ 6,1
Ti-35Nb-5Ta	246,8 $\pm$ 3,1	216,5 $\pm$ 5,8
Ti-35Nb-7,5Ta	263,6 $\pm$ 4,8	220,0 $\pm$ 6,7
Ti-35Nb-5Ta-7Zr	242,1 $\pm$ 6,2	231,2 $\pm$ 7,2
Ti-25Nb-5Ta-7Zr	319,7 $\pm$ 4,3	306,8 $\pm$ 5,4
Ti-6Al-4V Rec.	346	

Os valores de dureza das ligas tanto no estado bruto de fusão quanto homogeneizadas apresentaram um decréscimo com o aumento do teor de nióbio. Embora os resultados das ligas Ti-35Nb-5Ta-7Zr e Ti-45Nb-5Ta-7Zr apresentem-se bastante similares, independentemente da homogeneização, tais resultados estão de acordo com os resultados apresentados por Tang, Ahmed e Rack [Tang, 2000].

4.7 – Determinação de densidade

Os resultados descritos na tabela 4.6 mostram a densidade das ligas pesquisadas. Pode-se notar através desta tabela que o aumento do teor de tântalo nas ligas Ti-35Nb-2,5Ta, Ti-35Nb-5Ta e Ti-35Nb-7,5Ta provocou um aumento da densidade das ligas. Tal fato faz sentido, uma vez que ao aumentar a quantidade de tântalo cuja massa atômica é 180,9 g/mol, há uma diminuição do teor de titânio, que tem massa atômica inferior (47,9 g/mol), pois considera-se que não ocorre alteração na estrutura e em seus parâmetros de rede de forma acentuada. Já a liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr apresentou densidade superior a da liga Ti-25Nb-5Ta-7Zr, pois possui maior quantidade de nióbio e uma densidade também superior ao da liga e Ti-35Nb-5Ta, pois o zircônio, cuja massa atômica é 91,2 g/mol, também é mais pesado que o titânio. Apenas para efeitos comparativos, a densidade da Ti-6Al-4V é igual a 4,43g/cm³.

Tabela 4.6 – Resultados das medidas de densidade.

Liga (% em peso)	ρ (g/cm ³)
Ti-6Al-4V	4,430
Ti-35Nb-2,5Ta	5,641
Ti-35Nb-5Ta	5,692
Ti-35Nb-7,5Ta	5,723
Ti-25Nb-5Ta-7Zr	5,595
Ti-35Nb-5Ta-7Zr	5,814

Capítulo 5

Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

5.1 – Conclusões

Os resultados obtidos a partir do desenvolvimento do presente trabalho permitem tecer as seguintes conclusões:

- a) O processo adotado para a fabricação das ligas Ti-Nb, Ti-Nb-Ta e Ti-Nb-Ta-Zr empregando forno a arco voltaico com eletrodo de tungstênio não consumível e utilizando como materiais de elementos de Nb, Ta e Zr de alta pureza, permitiu a obtenção de lingotes com composições muito próximas das planejadas. A utilização de fusão a arco não alterou de forma significativa a composição das amostras preparadas,

bem como obteve-se amostras de boa homogeneidade composicional e isentas de contaminação por elementos intersticiais;

- b) O exame das amostras a partir de análise térmica diferencial permitiu conhecer, quando possível, as temperaturas de decomposição da fase β . Em alguns casos, não foi possível tal identificação, permitindo supor que, dependendo da composição química, tais amostras apresentavam alta estabilidade da fase β . A partir do confronto de tais resultados com o exame microestrutural foi possível estabelecer que a investigação utilizando DTA é uma ferramenta poderosa na previsão de transformação de fase no estado sólido em ligas de titânio. Ao se adicionar nióbio ao titânio, obteve-se o decréscimo da temperatura β -transus. O aumento da quantidade desse elemento permitiu a estabilização da fase β à temperatura ambiente. A adição de tântalo, assim como o aumento de seu teor de 2,5% para 7,5% não resultou em variação significativa desta temperatura. Apesar do tântalo ser um elemento betagênico, sua influência na estabilização da fase β não é tão elevada quanto a do nióbio. A adição de zircônio resultou em variações pequenas nas temperaturas de transformação de fases;
- c) O exame microestrutural revelou informações importantes. A adição de 25% de nióbio ao titânio permitiu a obtenção de microestruturas típicas de ligas $\alpha+\beta$, não sendo suficiente para a obtenção de ligas do tipo β , mesmo metaestável. O tratamento térmico dessas amostras permitiu obter a fase α acicular, em um arranjo conhecido como cesta trançada (basket weave), a qual caracteriza a estrutura conhecida como Widmanstätten. Ao se elevar o teor de nióbio de 25 para 35 %, obteve-se, no estado bruto de fusão, microestruturas constituídas essencialmente da fase β . Entretanto, ao se promover o envelhecimento dessas amostras através de tratamento térmico, ocorreu precipitação intensa da fase α , a partir da fase β . Ao se elevar para 45% o teor de nióbio, obteve-se fase β altamente estável. Nesse caso, ao se elaborar o tratamento térmico, ocorreu precipitação limitada da fase α . A adição de tântalo às amostras pouco mudou o aspecto de estabilidade da fase β . Em geral, observou-se que a adição desse elemento aumenta a estabilidade dessa fase. Em amostras com baixo teor de nióbio, a adição de zircônio

permitiu, sob resfriamento brusco, a formação de martensita. Nesse caso, a presença do zircônio contribuiu para a estabilidade da precipitação da fase β e estabeleceu a transformação martensítica em temperaturas acima da ambiente;

- d) A análise por difração de raios X permitiu confirmar a natureza das amostras. Além de confirmar os resultados obtidos via análise microestrutural, observou-se que o teor de nióbio é variável importantíssima no estudo dessas ligas. Além disso, através da difração de raios-X confirmou-se a ocorrência de estruturas martensíticas. Essa análise é muito prejudicada pela sobreposição de picos, fenômeno típico em ligas de titânio. Em adição, não foi identificada a presença de compostos intermetálicos nas amostras estudadas;
- e) O teor de nióbio teve influência significativa no limite de resistência à tração das ligas Ti-Nb, Ti-Nb-Ta e Ti-Nb-Ta-Zr. O aumento da quantidade desse elemento indicou tendência à diminuição deste limite. Ao se elevar o teor de tântalo nas ligas, notou-se a intensificação da perda de resistência. Por outro lado, o acréscimo de zircônio às ligas do sistema Ti-Nb-Ta elevou ligeiramente tal propriedade, o que possivelmente se deve ao endurecimento através de solução sólida. A análise de parâmetros de ductilidade mostrou que o aumento do teor de nióbio proporciona o aumento do alongamento e da redução de área do material, tanto para as ligas do sistema Ti-Nb quanto para as ligas dos sistemas Ti-Nb-Ta e Ti-Nb-Ta-Zr. Ao se avaliar o comportamento elástico das amostras produzidas, em função do teor de elementos, observou-se que à medida que o teor de elementos betagênicos é acrescentado ao sistema, o módulo de elasticidade tende a diminuir. Isso ocorre a partir do aumento das distâncias entre átomos na estrutura cristalina do titânio, interferindo no balanço de forças de atração e repulsão. A liga Ti-35Nb-7,5 Ta apresentou módulo de elasticidade igual a 52,9 GPa, que apesar de estar distante do valor do módulo de elasticidade do osso, que se encontra entre 17 e 35 GPa, é próximo aos menores valores encontrados na literatura e em torno da metade do valor da clássica liga Ti-6Al-4V. A análise da microdureza das amostras resultou, como esperado, em valores inferiores aos da liga Ti-6Al-4V. À medida que o volume da fase

α é reduzido, a amostra torna-se menos resistente, o que produz um material menos duro;

- f) A avaliação da densidade das amostras indicou que a adição dos elementos de liga citados tende a aumentar o peso específico das amostras. Essa análise revelou a obtenção de valores entre 5,6 e 5,8g/cm³. À medida que a amostra tem a fase β mais estável, a densidade tende a aumentar.

5.2 – Sugestões para trabalhos futuros

Uma vez que as ligas de titânio empregadas como biomateriais encontra-se em franca evolução, o aprofundamento dos resultados encontrado neste trabalho incentiva a sua continuação. Assim, como sugestões para trabalhos futuros seguem:

- a) Avaliação do efeito de tratamentos térmicos na estabilidade de fases e propriedades mecânicas de ligas de titânio contendo Nb, Ta e Zr;
- b) Avaliação do efeito dos elementos Nb, Ta e Zr nas distâncias interplanares da estrutura cristalina e a sua correlação com o módulo de elasticidade de ligas de titânio;
- c) Avaliação do efeito dos elementos Nb, Ta e Zr na resistência à corrosão de ligas de titânio;
- d) Avaliação do efeito dos elementos Nb, Ta e Zr nas propriedade de fadiga das ligas de titânio;
- e) Aprofundamento da avaliação da liga Ti-35Nb-7,5Ta visando a utilização da mesma como implante ortopédico.

Referências Bibliográficas

- [Ahmed, 1995] Ahmed, T. et al., A New Low Modulus, Biocompatible Titanium Alloy. In: Titanium '95: **Science and Technology**. p. 1760-1767.
- [Ankem, 1999] Ankem, S., Greene, C. A., Recent developments in microstructure/property relationships of beta titanium alloys. **Materials Science and Engineering**, v. A263, p. 127-131, 1999.
- [ASM, 1972] ASM. **Metals Handbook**. 8 ed. Metals Park: American Society for Metals, 1972. v. 7, 366 p.
- [ASM, 1990] ASM. **Materials Handbook**. 10 ed. Metals Park: American Society for Metals, 1990. v. 2, 1328 p.
- [ASTM F 136, 1994] **American Society for Testing and Materials**, Philadelphia. ASTM F 136 - 92: Standard Specification for Wrought Titanium 6Al-4V ELI Alloy for Surgical Implant Applications. Philadelphia, 1994. 3 p.
- [ASTM F 1295, 1992] **American Society for Testing and Materials**, Philadelphia. ASTM F 1295 - 92: Standard Specification for Wrought Titanium-6 Aluminum-7Niobium Alloy for Surgical Implant Applications. Philadelphia, 1992. 3 p.

- [Bein, 1997] Bein, S., Bechet, J., Phase Transformation Kinetics and Mechanisms in Titanium Alloys Ti-6.2.4.6, β -CEZ and Ti-10.2.3. **Journal de Physique IV**. v. 6, p. C1-99 – C1-108.
- [Betner, 1985] Betner, D. R., et. al., Introduction to Titanium and Its Alloys. 9th Edition. Ohio: **Metals Handbook**, American Society for Metals, 1985. v. 3, p. 353 - 360.
- [Bianco, 1997] Bianco, B. P., Ducheyne, P., Cuckler, J. M., Systemic titanium levels in rabbits with a titanium implant in the absence of wear, **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, vol. 8, p. 525 - 529, 1997.
- [Boyer, 1996] Boyer, R. R., Lütjering, G., Heat treatment of titanium alloys: overview. In: **Advances in the science and technology of titanium alloy processing**. Warrendale: TMS, 1996. p. 349 – 367.
- [Breslauer, 1991] Breslauer, E. & Rosen, A., Relationship between microstructure and mechanical properties in metastable β titanium 15-3 alloy. **Materials Science and Technology**. v. 7, p. 441-446, 1991.
- [Callister, 1994] Callister, W. D., **Materials Science and Engineering: An Introduction**, 3rd edition, 811 p., 1994.
- [Chakraborty, 1978] Chakraborty, S. B. et al, The cyclic stress-strain response of titanium-vanadium alloys, **Acta Metallurgica**, vol. 26, p. 909 - 920, 1978.
- [Collings, 1984] Collings, E. W., **The Physical Metallurgy of Titanium Alloys**; Series Editor; American Society for Metals; 1984.
- [Cook, 1973] Cook, H. E., On the nature of the omega transformation, **Acta Metallurgica**, vol. 21, n. 10, p.1445 - 1449, 1973.
- [De Fontaine, 1971] De Fontaine, D. et al, The omega phase transformation in titanium alloys as an example of displacement controlled reactions, **Acta Metallurgica**, vol. 19, n. 11, p. 1153 - 1162, 1971.
- [Donachie, 1982] Donachie, M. J., **Titanium – A Technical Guide**. Metals Park: American Society for Metals, 1982, 469p.
- [Froes, 1985] Froes, F.H., Eylon, D., Bomberger, H.B., **Titanium Technology: Present Status and Future Trends**, The Titanium Development Association, 1985.
- [Gapto, 2001] Grupo de Apoio ao Paciente com Tumor Ósseo, <http://www.gapto.com>, 2001.

- [Guernsey, 1972] Guernsey, J. B., Petersen, V. C. & Froes, F. H., Discussion of “Effect of Microstructure on the strength, Toughness and Stress-Corrosion Cracking Susceptibility of a Metastable β Titanium Alloy. **Metallurgical Transactions**, v. 3, p. 339-341, 1972.
- [Hanada, 1986] Hanada, S., Izumi, O., Transmission electron microscopic observations on mechanical twinning in metastable beta titanium alloys, **Metallurgical Transactions**, vol. 8A, n. 8, p. 1409 - 1420, 1986.
- [Ho, 1999] Ho, W. F., Ju, C. P., Chern Lin, J. H., Structure and Properties of Cast Binary Ti-Mo Alloys, **Biomaterials**, vol. 20, p. 2115 – 2122, 1999.
- [Kazanjian, 1999] Kazanjian, S. M., Starke Jr, E. A., Effects of microstructural modification on fatigue crack growth resistance of Ti-15V-3Al-3Sn-3Cr, **International Journal of Fatigue**, vol. 21, p. S127 - S135, 1999.
- [Khan, 1996] Khan, M. A., Williams, R. L., Williams, D. F., In-vitro corrosion and wear of titanium alloys in biological environment. **Biomaterials**, v. 17, p. 2117 – 2126, 1996.
- [Khan, 1999] Khan, M. A., Williams, R. L., Williams, D. F., Conjoint Corrosion and Wear in Titanium Alloys, **Biomaterials**, vol. 20, p. 765 – 772, 1999.
- [Khan, 1999] Khan, M. A., Williams, R. L., Williams, D. F., The Corrosion Behavior of Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in Protein Solutions, **Biomaterials**, vol. 20, p. 631 – 637, 1999.
- [Kuroda, 1998] Kuroda, D. et al., Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials. **Materials Science and Engineering**, v. A243, p. 244-249, 1998.
- [Long, 1998] Long, M. & Rack, H. J., Titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective. **Biomaterials**, v. 19, p. 1621-1639, 1998.
- [Li, 1999] Li, Y. G. et al., Effect of carbon and oxygen on microstructure and mechanical properties of Ti-25V-15Cr-2Al (wt%) alloys. **Acta Materialia**, v. 47, p. 2889-2905, 1999.
- [Lütjering, 1998] Lütjering, G., Influence of processing on microstructure and mechanical properties of (α + β) titanium alloys. **Materials Science and Engineering**, v. A243, p. 32-45, 1998.
- [Lütjering, 1999] Lütjering, G., Property optimization through microstructural control in titanium and aluminum alloys. **Materials Science and Engineering**, v. A263, p. 117-126, 1999.

- [Mackenzie, 1970] Mackenzie, R. C. **Differential Thermal Analysis**. Academic Press ed. New York, 1970.
- [Murray, 1987] Murray, J. L. **Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys**. American Society of Metals, Metals Park, Ohio, 1987. 345 p.
- [Niinomi, 2004] Niinomi, M., Recent Research and Development in Titanium Alloys for Biomedical Applications and Healthcare Goods. **Science and Technology of Advanced Materials**, 2004.
- [Niinomi, 2003] Niinomi, M., Fatigue performance and cyto-toxicity of low rigidity titanium alloy, Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr. **Biomaterials**, v. 24, p. 2673-2683, 2003.
- [Niinomi, 1998] Niinomi, M., Mechanical properties of biomedical titanium alloys. **Materials Science and Engineering**, v. A243, p. 231-236, 1998.
- [Niinomi, 1999] Niinomi, M. et al., Corrosion wear fracture of new β biomedical titanium alloys. **Materials Science and Engineering**, v. A263, p. 193-199, 1999.
- [Okasaki, 1993] Okasaki, Y. et al, Effect of Alloying Elements on Medical Properties of Titanium Alloys for Medical Implants, **Materials Transactions**, vol. 34, p. 1217 - 1222, 1993.
- [Okasaki, 1996] Okasaki, Y. et al, Effects of heart treatment on mechanical properties and corrosion fatigue strength in physiological saline solution of new titanium alloys for medical implants. In: International Symposia on Advanced Materials and Technology for 21st Century. **Materials Transactions, JIM**, vol. 37, n. 4, p. 843 - 849, 1996.
- [Okasaki, 1998] Okasaki, Y. et al, Corrosion Resistance, Mechanical Properties, Corrosion Fatigue Strength and Cytocompatibility of New Ti Alloys Without Al and V, **Biomaterials**, vol. 19, p. 1197 – 1215, 1998.
- [Okasaki, 1998] Okasaki, Y. et al, Cytocompatibility of various metals and development of new titanium alloys for medical implants, **Materials Science and Engineering A**, vol. 243, p. 250 - 256, 1998.
- [Peters, 1996] Peters, J. O. et al. Processing, microstructure, and properties of β -CEZ. **Materials Science and Engineering**, v. A213, p. 71-80, 1996.
- [Ponsonnet, 1999] Ponsonnet, L. et al, Microstructure and creep deformation of a near beta titanium alloy ' β -CEZ', **Materials Science and Engineering A**, vol. 262, p. 50 - 63, 1999.

- [Pypen, 1998] Pypen et al., Comparison of the cytotoxicity of molybdenum as powder and as alloying element in a niobium - molybdenum alloy, **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, vol. 9, p. 761 - 765, 1998.
- [Rupp, 1996] Rupp, F., Gerstorfer, G., Geckerler, K. E., Dental implant materials: surface modification and interface phenomena, **Science and Technology of Advanced Materials**, vol. 8, n. 3, p. 254 - 257, 1996.
- [Samuels, 1985] Samuels, L.E. **Metallographic polishing by mechanical methods**. 3 ed. Metals Park: American Society for Metals, 1985, 388 p.
- [Seligson, 1997] Seligson, D. et al., In vivo study of stainless steel and Ti-13Nb-13Zr bone plates in a sheep model. **Clinical Orthopedics and Related Research**, p. 213 – 223, 1997.
- [Shackelford, 1996] Shackelford, F., **Introduction to Materials Science for Engineers**; 3rd Edition; Macmillan Publishing Company; 1996.
- [Song, 1999] Song, Y. et al., Theoretical study of the effects of alloying elements on the strength and modulus of β -type bio-titanium alloys. **Materials Science and Engineering**, v. A260, p. 269-274, 1999.
- [Tang, 2000] Tang, X., Ahmed, T., Rack, H. J., Phase transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys, **Journal of Materials Science**, V. 35, p. 1805 – 1811, 2000.
- [Vallet-Regi, 1997] Vallet-Regi, M., Introduction to the world of biomaterials, **Anales de Quimica**, vol. 93, p. S6 - S14, 1997.
- [Wang, 1996] Wang, K., The use of titanium for medical applications in the USA. **Materials Science and Engineering**, v. A213, p. 134-137, 1996.
- [Wang, 1996] Wang, K. et al, Microstructure and Properties of a New Beta Titanium Alloy, Ti-12Mo-6Zr-2Fe, Developed for Surgical Implants, **ASTM Special Technical Publication**, p. 76 - 86, 1996.
- [Weinem, 1998] Weinem, D. et al, Processing window of the near- α titanium alloy to produce a fine-grained β -structure. **Materials Science and Engineering**, v. A206, p. 55-62, 1998.
- [Weiss, 1998] Weiss, I., Semiatin, S. L., Thermomechanical processing of beta titanium alloys – an overview. **Materials Science and Engineering**, v. A243, p. 46-65, 1998.
- [Willard, 1972] Willard, H. H., **Methods Instrumentales de Analisis**, 4th ed., 1972.

- [Willians, 1993] Willians, D. F., On the biocompatibility of high technology materials. In: **Biomedical Materials**, Dec. 3 - 6, vol. 55, 1985, Boston. Proceedings Materials Research Society Symposias. Massachusetts, p. 117 - 127, 1993.
- [Wood, 1996] Wood, J. R., Russo, P. A., Heat treatment of titanium alloys. In: **Advances in the science and technology of titanium alloy processing**. Warrendale: TMS, 1996. p. 421-433.
- [Yamada, 1996] Yamada, M., An overview on the development of titanium alloys for non-aerospace application in Japan. **Materials Science and Engineering**, v. A213, p. 8-15, 1996.
- [Zaffe, 2004] Zaffe, D., Bertoldi, C., Consolo, U., Accumulation of Aluminium Lamellar Bone After Implantation of Titanium Plates, Ti-6Al-4V Screws, Hydroxyapatite Granules. **Biomaterials**, 2004
- [Zardiackas, 1996] Zardiackas, L. D., Mitchell, D. W., Disegi, J. A., Characterization of Ti-15Mo Beta Titanium Alloys for Orthopedic Implant Applications, In: Brown, S. A., Lemons, J. E., Eds Medical applications of Titanium and its Alloys, **American Society for Testing Materials**, p. 60 - 75, 1996.
- [Zavaglia, 1993] Zavaglia, C. A. C., *Uso de Biomateriais Cerâmicos em Próteses Ortopédicas*, **Tese de Livre-docência**; UNICAMP, 1993.
- [Zhao, 2000] Zhao, Y. Q. et al, Microstructures of a burn resistant highly stabilized β -titanium alloy, **Materials Science and Engineering A**, vol. 282, p. 153 - 157, 2000.
- [Zitter, 1987] Zitter, H. Plenk Jr., H., Eletromechanical behavior of metallic implant materials as an indicator of their biocompatibility, **Journal of Biomedical Materials Research**, vol. 21, p. 881 - 896, 1987.

Anexos

Anexo I

Cartas de Difração de Raios X

44-1294						
Ti	2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l
Titanium	35.093	25	1 0 0	114.278	3	1 1 4
-----	38.421	30	0 0 2	119.256	1	2 1 2
Rad: CuK α Lambda: 1.54056 Filter:	40.170	100	1 0 1			
Mono. d-sp: Diff.	53.004	13	1 0 2			
Cutoff: 15.0 Int: Diffractometer	62.949	11	1 1 0			
I/Icor: 0.9						
Ref: Sailer, R., McCarthy, G., North	70.660	11	1 0 3			
Dakota State University, Fargo, North	74.157	1	2 0 0			
Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid,	76.218	9	1 1 2			
(1993)	77.368	6	2 0 1			
-----	82.290	1	0 0 4			
Sys: Hexagonal S.G.: P63/mmc (194)						
a: 2.9505(1) b: c: 4.6826(3)	86.759	1	2 0 2			
A: C: 1.5871	92.729	1	1 0 4			
A: B: C: Z: 2 mp:	102.361	2	2 0 3			
Ref: Ibid.	105.798	1	2 1 0			
	109.042	4	2 1 1			
Dx: 4.506 Dm:						
SS/FOM: F17=387(.003,17)						

Color: Gray						
Peak height intensities. Sample was						
obtained from A.D. Mackay Inc. CAS						
no.: 7440-32-6. Average relative						
standard deviation in intensity of the ten						
strongest reflections for three specimen						
mounts = 6.7%. Mg type. Si used as						
internal standard. PSC: hP2. Validated						
by calculated pattern. To replace 5-682.						
Mwt: 47.90. Volume[CD]: 35.30.						

Strong lines: 2.24/X 2.34/3 2.56/3 1.73/1 1.48/1
1.33/1 1.25/1 1.23/1

44-1288							
β-Ti	2-theta	Int.	h k l	2-theta	Int.	h k l	
Titanium	38.481	100	1 1 0				
-----	55.541	12	2 0 0				
Rad: CuKα Lambda: 1.540598	69.605	17	2 1 1				
Filter: d-sp: Calculated	82.444	4	2 2 0				
Cutoff: Int: Calculated I/Cor:	94.924	5	3 1 0				
8.679							
Ref: Calvert, L., Lakes Entrance,	107.624	1	2 2 2				
Victoria, Australia, Private	121.303	6	3 2 1				
Communication, (1993)	137.455	1	4 0 0				
-----	162.548	4	4 1 1				
Sys: Cubic S.G.: Im3m (229)							
a: 3.3065 b: c: A: C:	Strong lines: 2.34/X 1.35/2 1.65/1 0.88/1 1.05/1						
A: B: C: Z: 2	1.17/1 0.78/1 0.95/1						
mp:							
Ref: Eppelsheimer, D., Perman, R.,							
Nature (London), 166 960 (1950)							
Dx: 4.401 Dm: SS/FOM:							
F9=66(.015,9)							

High temperature phase, stable above							
1153 K. W type. PSC: cI2. Mwt: 47.90.							
Volume[CD]: 36.15.							