

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

**Efeito do Teor de Nióbio e da Taxa de
Resfriamento sobre a Microestrutura e
Resistência à Corrosão de Ligas Ti-Nb**

Autor: **Helton Salles de Oliveira**

Orientadora: **Prof^a. Dr^a. Célia Marina de Alvarenga Freire**

19/2007

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

Efeito do Teor de Nióbio e da Taxa de Resfriamento sobre a Microestrutura e Resistência à Corrosão de Ligas Ti-Nb

Autor: **Helton Salles de Oliveira**

Orientadora: **Prof^a. Dr^a. Célia Marina de Alvarenga Freire**

Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Materiais e Processos

Dissertação de mestrado acadêmico apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2007
S.P. – Brasil

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

OL41e Oliveira, Helton Salles de
Efeito do teor de nióbio e da taxa de resfriamento
sobre a microestrutura e resistência à corrosão de ligas
Ti-Nb / Helton Salles de Oliveira. --Campinas, SP:
[s.n.], 2007.

Orientador: Célia Marina de Alvarenga Freire
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Ligas de titânio. 2. Biomateriais. 3. Corrosão. 4.
Microestrutura. 5. Ligas de titânio - Resfriamento. I.
Freire, Célia Marina de Alvarenga. II. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Effect of niobium's content and the cooling rate on the
microstructure and corrosion resistance of the Ti-Nb

Palavras-chave em Inglês: Titanium alloys, Biomaterial, Corrosion, Cooling rate,
Microstructure

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Rubens Caram Junior e Eduardo Norberto Codaro

Data da defesa: 23/02/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADEMICO

**Efeito do Teor de Nióbio e da Taxa de
Resfriamento sobre a Microestrutura e
Resistência à Corrosão de Ligas Ti-Nb**

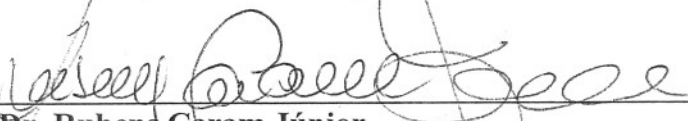
Autor: **Helton Salles de Oliveira**

Orientadora: **Profª. Drª. Célia Marina de Alvarenga Freire**

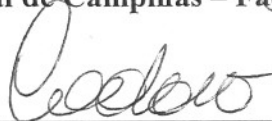
A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



Profª. Drª. Célia Marina de Alvarenga Freire., Presidente
Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica



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



Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro
**Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – Faculdade de Engenharia
de Guaratinguetá**

Campinas, 23 de fevereiro de 2007

Dedicatória:

Dedico este trabalho aos meus pais e a minha irmã, por todo amor e respeito e a minha namorada por todo carinho e companheirismo.

Agradecimentos

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

A minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Célia Marina de A. Freire, pela orientação, incentivo e pela confiança durante o desenvolvimento deste trabalho;

A professora, Dr^a. Margarita Ballester F. Santo, pela ajuda e auxílio na interpretação e discussão dos resultados.

Aos colegas do grupo de pesquisa, em especial a Flávia Farias, Alessandra Cremasco, Danielle Martins, Rodrigo Contieri, Giórgia Aleixo, Eliziane, José Roberto, Márcia, pela amizade e importante auxílio no desenvolvimento deste trabalho;

A Carolina e José Daniel da secretaria do DEMA;

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

Aos meus amigos André Augusto Beati e Robson Rocha, pelo incentivo e apoio nos momentos de necessidade;

A minha namorada Juliana Marmerola, pelo amor, companheirismo, incentivo e carinho;

A FAPESP e a CNPQ, pelo suporte financeiro que permitiu o desenvolvimento deste trabalho.

*Ser feliz é um treinamento e não uma
obra do acaso*

Augusto Cury

Resumo

OLIVEIRA, Helton Salles, *Efeito do Teor de Nióbio e da Taxa de Resfriamento sobre a Microestrutura e Resistência à Corrosão de Ligas Ti-Nb*, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2007. 96 p. Dissertação (Mestrado)

O titânio puro é utilizado comercialmente como biomaterial, na fabricação de próteses ortopédicas e odontológicas, devido ao seu alto grau de biocompatibilidade e boa resistência à corrosão. O uso do titânio puro apresenta deficiência em propriedades mecânicas onde as solicitações mecânicas são elevadas. Ao se exigir níveis elevados de resistência mecânica, como no implante total de quadril, a aplicação do titânio se dá por meio de ligas metálicas. Dentre estas ligas, as ligas do tipo β são as mais promissoras devido à alta resistência mecânica, boa resistência à corrosão e excelente biocompatibilidade. As ligas de titânio tipo β são obtidas pela adição de elementos de liga tais como Nb, Zr e Ta. Através de tratamentos térmicos adequados, tais ligas podem gerar diferentes microestruturas, que apresentam excelentes propriedades mecânicas e boa resistência à corrosão. O objetivo deste trabalho é avaliar a influência do teor de nióbio presente nas ligas Ti-20Nb, Ti-25Nb e Ti-35Nb e avaliar a influência da variação da microestrutura obtida através de diferentes taxas de resfriamento, na resistência à corrosão em meio que simula o fluido corporal. São aplicadas as técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização eletroquímica, como ferramentas de análise. A partir dos resultados obtidos foi possível selecionar amostras com teores de elementos de liga e taxas de resfriamento que resultaram em um conjunto de propriedades eletroquímicas mais adequadas para a utilização em próteses ortopédicas.

Palavras Chave

- Ligas de Titânio, Biomateriais, Corrosão, Microestrutura, Resfriamento

Abstract

OLIVEIRA, Helton Salles, *Effect of Niobium's Content and of the Cooling Rate on the Microstructure and Corrosion Resistance of the Ti-Nb*, Campinas, Faculty of Mechanics Engineering, State University of Campinas, 2007. 96p. Dissertation (Master's degree)

Pure titanium is used commercially as biomaterial in the manufacture of odontologic and orthopedic prosthesis, due to its high biocompatibility and good corrosion resistance. The use of the pure titanium shows deficiency in mechanical proprieties because the mechanics requests are high. When the mechanic's requests are high, like in the hip's total implant, the use of titanium is given through metallic alloys. Among these alloys, the β -alloys is the most promising because of their high mechanics resistance, good corrosion resistance and excellent biocompatibility. The titanium β -alloys are obtained from addition of alloying elements like Nb, Zr and Ta. Through adequate heat treatments, these alloys can generate different microstructures, which show excellent mechanics proprieties and good corrosion resistance. The objective of this project is observed the influence of the niobium's content in the Ti-20Nb, Ti-25Nb and Ti-35Nb alloys and the variation of microstructure through the different cooling rates over corrosion process in the environment that simulates the corporal fluid. The techniques of Electrochemical Impedance Spectroscopy and Electrochemical Polarization are used as analysis tools. From the gotten results it was possible to select samples with element contents of alloys and cooling rates that resulted in a set of electrochemical proprieties more suitable to use in orthopedic prosthesis.

Key words:

- Titanium alloys, Biomaterials, Corrosion, Microstructure, Cooling Rate

Índice

Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xiv
Nomenclatura	xv
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	4
3 Materiais e Métodos	26
4 Resultados e Discussões	32
5 Conclusões	62
Referências Bibliográficas	65
Anexos	70

Lista de Figuras

2.1	Prótese femoral de liga de titânio com revestimento poroso (a), imagem de raios-X de uma prótese implantada (b).	9
2.2	Micrografia do Ti c.p. comparando duas regiões distintas; MB – Metal base e CS – Cordão de solda (BEZERRA, 1999).	11
2.3	Diagrama de fases no equilíbrio do sistema binário Ti-Nb [ASM International, 1996].	13
2.4	Desenho esquemático das camadas de interação da prótese total de quadril, (a) cementada e (b) filme poroso.	16
2.5	Representação esquemática do diagrama de Nyquist (R_U - resistência do eletrólito e R - resistência da superfície avaliada).	21
2.6	Exemplo de representação dos diagramas de Bode Fase e Bode Z.	22
2.7	Circuitos utilizados para os ajustes dos resultados de EIE.	24
3.1	Célula eletroquímica desenvolvida pelo LEC&DR e produzido pela oficina de vidraria do Instituto de Física.	29
3.2	Foto do conjunto de equipamentos utilizado no presente trabalho	31
4.1	Diagramas de Bode (a) e Bode fase (b) para amostras de Ti-20Nb resfriadas lentamente ($4,5^{\circ}\text{C/s}$).	34
4.2	Diagramas de Bode (a) e Bode fase (b) para amostras de Ti-20Nb resfriadas lentamente (6°C/s).	35
4.3	Diagramas de Bode (a) e Bode fase (b) para amostras de Ti-20Nb resfriadas ($7,9^{\circ}\text{C/s}$).	35
4.4	Diagramas de Bode (a) e Bode fase (b) para amostras de Ti-20Nb resfriadas ($11,5^{\circ}\text{C/s}$).	36

4.5	Diagramas de Bode (a) e Bode fase (b) para amostras de Ti-20Nb resfriadas (27,3°C/s).	36
4.6	Diagramas de Bode (a) e Bode fase (b) para amostras de Ti-20Nb resfriadas rapidamente (139,6°C/s).	37
4.7	Diagramas de Bode fase para amostras do Ti-20Nb, relacionando as 6 taxas de resfriamento.	38
4.8	Diagramas de Bode $ Z $ para as amostras do Ti-20Nb, relacionando as 6 taxas de resfriamento.	38
4.9	Curvas de polarização para amostras Ti-20Nb, para 6 (seis) taxas de resfriamento diferentes.	39
4.10	Diagramas de Bode (a) e Bode fase (b) para amostras de Ti-25Nb resfriadas lentamente (4,4°C/s).	41
4.11	Diagramas de Bode (a) e Bode fase (b) para amostras de Ti-25Nb resfriadas lentamente (5,8°C/s).	41
4.12	Diagramas de Bode (a) e Bode fase (b) para amostras de Ti25Nb resfriadas (7,8°C/s).	42
4.13	Diagramas de Bode (a) e Bode fase (b) para amostras de Ti25Nb resfriadas (11,0°C/s).	42
4.14	Diagramas de Bode (a) e Bode fase (b) para amostras de Ti25Nb resfriadas rapidamente (33,6°C/s).	43
4.15	Diagramas de Bode $ Z $ para amostras Ti-25Nb, relacionando 5 (cinco) taxas de resfriamento distintas.	44
4.16	Diagramas de Bode fase para amostras Ti-25Nb, relacionando 5 (cinco) taxas de resfriamento distintas.	44
4.17	Curvas de polarização para amostras Ti-25Nb, para 5 (cinco) taxas de resfriamento diferentes.	45
4.18	Diagramas de Bode (a) e Bode fase (b) para amostras de Ti-35Nb resfriadas lentamente a 4,8°C/s.	46
4.19	Diagramas de Bode (a) e Bode fase (b) para amostras de Ti-35Nb resfriadas lentamente a 6,3 °C/s	47

4.20 Diagramas de Bode (a) e Bode fase (b) para amostras de Ti-35Nb resfriadas a 7,9 °C/s.	47
4.21 Diagramas de Bode (a) e Bode fase (b) para amostras de Ti-35Nb resfriadas a 10,2 °C/s.	48
4.22 Diagramas de Bode (a) e Bode fase (b) para amostras de Ti-35Nb resfriada rapidamente a 70,4 °C/s.	48
4.23 Diagramas de Bode $ Z $ para amostras Ti-35Nb, relacionando 5 (cinco) taxas de resfriamento distintas.	49
4.24 Diagramas de Bode fase para amostras Ti-35Nb, relacionando 5 (cinco) taxas de resfriamento distintas.	49
4.25 Curvas de polarização para amostras Ti-35Nb, para 5 (cinco) taxas de resfriamento diferentes.	50
4.26 Diagramas de Bode comparativos para as ligas Ti-20Nb e Ti-25Nb para as taxas de resfriamento 1 e 5.	51
4.27 Curvas de polarização comparativas para as ligas Ti-20Nb e Ti-25Nb para as taxas de resfriamento 1 e 5.	51
4.28 Diagramas de Bode comparativos para as ligas Ti-20Nb e Ti-25Nb para as taxas de resfriamento 1 e 5.	52
4.29 Curvas de polarização comparativas para as ligas Ti-20Nb e Ti-35Nb para as taxas de resfriamento 1 e 6.	53
4.30 Circuito Elétrico Equivalente de um sistema eletroquímico simples	54
4.31 Diagramas de Bode para as amostras da liga Ti-20Nb com três taxas de resfriamento, amostra 1 = 4,6°C/s, amostra 3 = 7,9°C/s e amostra 6 = 139,6°C/s; com os respectivos ajustes. Circuito utilizado no ajuste.	55
4.32 Diagramas de Bode para as amostras da liga Ti-25Nb com três taxas de resfriamento, amostra 1 = 4,4°C/s, amostra 3 = 7,8°C/s e amostra 5 = 33°C/s; com os respectivos ajustes. Circuito utilizado no ajuste.	57
4.33 Diagramas de Bode para as amostras da liga Ti-35Nb com três taxas de resfriamento, amostra 1 = 4,8° C/s, amostra 3 = 6,3° C/s e amostra 6 = 70,9 °C/s; com os respectivos ajustes. Circuito utilizado no ajuste.	59

4.34 Gráfico comparativo dos valores de R_f para as ligas Ti-20Nb, Ti-25Nb e Ti-35Nb para taxa de resfriamento de $4,5^{\circ}\text{C/s}$.	60
4.35 Gráfico comparativo para os valores de R_f das ligas Ti-20Nb, Ti-25Nb e Ti-35Nb para taxa de resfriamento de 11°C/s .	61

Lista de Tabelas

2.1	Relação de ligas analisadas e valores de fração de fase beta (CHOUBEY, 2004).	19
3.1	Composição química das ligas estudadas	27
3.2	Taxas de resfriamento ($^{\circ}\text{C/s}$) impostas à amostra Ti-20Nb, dureza Vickers (HV) e respectivas fases formadas identificadas através das técnicas de DRX e MEV	27
3.3	Taxas de resfriamento ($^{\circ}\text{C/s}$) impostas à amostra Ti-25Nb, dureza Vickers (HV) e respectivas fases formadas identificadas através das técnicas de DRX e MEV.	28
3.4	Taxas de resfriamento ($^{\circ}\text{C/s}$) impostas à amostra Ti-35Nb, dureza Vickers (HV) e respectivas fases formadas identificadas através das técnicas de DRX e MEV.	28
3.5	Composição da solução de Hanks.	30
4.1	Taxas de resfriamento ($^{\circ}\text{C/s}$) imposta a amostra Ti-20Nb, e respectivas fases formadas.	33
4.2	Taxas de resfriamento ($^{\circ}\text{C/s}$) imposta a amostra Ti-25Nb, respectivas fases formadas.	40
4.3	Taxas de resfriamento ($^{\circ}\text{C/s}$) imposta a amostra Ti-35Nb, respectivas fases formadas.	46
4.4	Valores dos elementos para circuito das amostras de Ti-20Nb, para as diferentes taxas de resfriamento.	56
4.5	Valores dos elementos para circuito das amostras de Ti-25Nb, para as diferentes taxas de resfriamento.	58
4.6	Valores dos elementos para circuito das amostras de Ti-35Nb, para as diferentes taxas de resfriamento.	59

Nomenclatura

Letras Latinas

- Ti** - titânio
Al – alumínio
V – vanádio
Mo – molibdênio
Zr – zircônio
Ta – tântalo
Nb – nióbio
HC – hexagonal compacta
CCC –cúbica de corpo centrado
Mi - martensita inicial
Mf – martensita final
GPa – giga pascal
EIE - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
E - potencial elétrico
I - corrente elétrica
Z - impedância
|Z| - módulo de Z
HV - dureza Vickers

.....

Letras Gregas

- α – fase do tipo hexagonal compacta
 β – fase do tipo cúbica de corpo centrado
 ω – fase metaestável do tipo hexagonal compacta ou trigonal
 α' – estrutura martensítica de arranjo hexagonal compacto

α'' - estrutura martensítica de arranjo ortorrômico

.....

Siglas

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

ASTM – American Standard Testing Materials

FAENQUIL – Faculdade de Engenharia Química de Lorena

.....

Capítulo 1

Introdução

O estudo relacionado a novos materiais, para aplicação como biomaterial, está em ascensão devido ao conjunto de propriedades exigidas e à melhor especificação das necessidades dos usuários. Dentro desta área, tem-se em destaque, a utilização do titânio como biomaterial, principalmente na fabricação de próteses ortopédicas e odontológicas, devido as suas propriedades altamente favoráveis, como sua excelente relação mecânica/peso, seu alto grau de biocompatibilidade e boa resistência à corrosão. No entanto, o uso do titânio puro apresenta limitações como, deficiência de propriedades mecânicas na fabricação de próteses submetidas a elevadas solicitações mecânicas, como em implantes ortopédicos. Quando os níveis de solicitação mecânica são elevados, torna-se interessante à utilização de ligas de titânio, pois, a adição de elementos de liga altera suas propriedades. (WEISS, 1998)

1.1 - Considerações gerais

A utilização de materiais no reparo ou substituição de tecidos ou funções do corpo humano não é um fato que possa ser datado, pois relatos antigos, evidenciam que antigas civilizações utilizavam materiais diversos para reparos dentários. No entanto, a utilização de materiais com padrões científicos, teve início no século XIX, no intuito de reparar danos físicos causados por conflitos militares.

O desenvolvimento e os estudos dos biomateriais, sempre apresentaram crescimento em períodos de guerras, porém muitos problemas eram detectados nos primeiros implantes, como rejeição do organismo, infecções relacionados à cirurgia, e toxicidade dos materiais utilizados. Neste período houve então um desenvolvimento no estudo de antibióticos e cuidados relacionados à esterilização de equipamentos cirúrgicos.

O uso do titânio puro iniciou-se na década de 50, sendo que as primeiras aplicações foram em confecções de placas e parafusos para fixação de ossos fraturados. Nas décadas seguintes, devido às solicitações mecânicas exigidas principalmente em próteses extensas, como as próteses ortopédicas e articulações, o titânio passou a ser utilizado em forma de ligas. As ligas de titânio como, Ti-Nb, Ti-Zr, apresentam características melhores que as encontradas no titânio puro, como: resistência mecânica e módulo de elasticidade. As primeiras ligas desenvolvidas foram as do tipo $\alpha+\beta$, sendo a mais conhecida a liga Ti-6Al-4V, desenvolvida para aplicação na indústria aeronáutica e aeroespacial; esta liga apresenta excelentes propriedades mecânicas em baixa temperatura. Entretanto, as próteses constituídas pela liga Ti-6Al-4V apresentaram a formação de óxido de vanádio em suas superfícies que é um óxido termicamente instável e caracterizado como tóxico. Outro problema foi detectado para esta liga: o alumínio é citado por provocar perturbações biológicas, causando inflamações locais. (ZAFFE, 2004)

A partir da descoberta destes problemas houve a necessidade de desenvolver ligas de titânio com elementos bioinertes e com propriedades mecânicas similares ou melhores que as da liga Ti-6Al-4V. Neste período de busca de novos elementos houve o desenvolvimento de inúmeras ligas, e a substituição do vanádio pelo nióbio. (ANKEM, 1999)

Além do alto grau de biocompatibilidade, está a necessidade de obtenção de materiais com módulo de elasticidade inferior das ligas de titânio tradicionais ($\alpha+\beta$). (ANKEM, 1999) A partir desta necessidade outra classe de ligas de titânio (ligas β) vêm sendo estudadas e desenvolvidas. Estas ligas possuem alta resistência mecânica, baixa densidade, excelente resistência mecânica e exibem baixo módulo de elasticidade. São tratáveis termicamente, endurecíveis, podendo ser trabalhadas a quente ou a frio e são constituídas por materiais bioinertes, como Mo, Zr, Ta e Nb, fazendo com que as ligas sejam biocompatíveis.

Hoje, as ligas de titânio são largamente utilizadas em substituição aos implantes de aços inoxidáveis devido as suas excelentes propriedades mecânicas associado a uma resistência à corrosão superior, tendo produtos de corrosão inertes. (COVINGTON, 1988) Contudo, o estudo de ligas de titânio α , $\alpha+\beta$ ou β que apresentem um melhor conjunto de propriedades, faz com que haja um grande número de ligas desenvolvidas, com vários elementos de liga em várias porcentagens e diversas concentrações, além dos diferentes tratamentos a qual as ligas são submetidas.

Dentro deste contexto, o desenvolvimento de novas ligas não depende somente dos materiais utilizados ou de suas proporções na liga, mas da formação de suas microestruturas que influenciam diretamente as propriedades macroscópicas, como módulo de elasticidade e resistência à corrosão. Por este motivo o estudo das microestruturas associadas às propriedades do material faz-se necessário para o desenvolvimento de futuras ligas.

1.2 - Objetivos

O objetivo deste trabalho é estudar a influência do teor de nióbio e das taxas de resfriamento, sobre as propriedades de resistência à corrosão de ligas Ti-20Nb, Ti-25Nb e Ti-35Nb, procurando correlacionar a resistência à corrosão com a microestrutura característica de cada amostra estudada.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

2.1 - Titânio

O titânio foi descoberto na Inglaterra por William Justin Gregor em 1791, a partir do mineral conhecido como ilmenita (FeTiO_3). Este elemento foi novamente descoberto mais tarde pelo químico alemão Heinrich Klaproth, desta vez no mineral rutilo (TiO_2), que o denominou de titânio em 1795, (BETNER, 1985).

Matthew A. Hunter preparou pela primeira vez o titânio metálico puro (com uma pureza de 99,9%) aquecendo tetracloreto de titânio (TiCl_4) com sódio a 700-800°C num reator de aço. O titânio como metal não foi utilizado fora do laboratório até 1946, quando William J. Kroll desenvolveu um método para produzi-lo comercialmente. O processo Kroll consiste na redução do TiCl_4 com magnésio, método que continua sendo utilizado atualmente. Este metal não é encontrado livre na natureza, porém é o nono em abundância na crosta terrestre e está presente na maioria das rochas ígneas e sedimentos derivados destas rochas. O titânio metálico é produzido comercialmente a partir da redução do tetracloreto de titânio (TiCl_4) com magnésio a 800°C em atmosfera de argônio. Em presença do ar reagiria com o nitrogênio e oxigênio. Este processo, desenvolvido por William Justin Kroll em 1946, é conhecido como "processo Kroll". Deste modo é obtido um produto poroso conhecido como esponja de titânio que, posteriormente, é purificado para a obtenção do produto comercial, (BETNER, 1985).

O titânio puro é um metal brilhante e de boa ductilidade; possui massa específica de $4,45\text{g/cm}^3$, ponto de fusão de cerca de 1.672°C e sua ebulição ocorre a 3.620°C . Mesmo após o processo de purificação, há absorção de elementos como oxigênio e nitrogênio, formando sólidos intersticiais, que podem aumentar a dureza e a resistência mecânica. Além dessas propriedades o titânio c.p. apresenta formas alotrópicas, sendo que a temperaturas inferiores a 882°C o titânio tem estrutura hexagonal compacta (HC) e acima desta temperatura cúbica de corpo centrado (CCC); respectivamente alfa e beta (BETNER, 1985).

O titânio c. p. exibe aspectos interessantes com relação à razão resistência mecânica/peso, boa resistência à corrosão e elevada biocompatibilidade, o que o torna ideal para aplicações em implantes odontológicos e próteses ortopédicas. Além da biocompatibilidade, uma prótese utilizada em implantes deve possuir boa biofuncionalidade, que pode ser afetada em situações de força excessiva, aplicações rápidas de força e principalmente quando utilizado em peças mais extensas, como em prótese total de quadril (WEISS, 1998).

2.2 - Titânio e suas ligas

O titânio c.p. apresenta limitações quanto a suas propriedades mecânicas, quando são exigidos níveis elevados de resistência mecânica, por esta característica, é comum a utilização de ligas de titânio.

Quando o titânio é utilizado em ligas, a temperatura de transformação de fases é função dos elementos utilizados na liga e significativamente influenciada por elementos intersticiais (por exemplo, B, C, O e N), que quando adicionados ao Ti c.p. aumentam a temperatura de transformação de fase e são denominados como α -estabilizadores. A adição de metais β -estabilizadores diminui a temperatura desta transformação. Existem dois tipos de β -estabilizadores:

- Os isomorfos; ex: V, Ta e Nb.
- Os β -eutetóides; ex: Mo, Cr, Mn, Fe, Si, Co, Ni e Cu. (ANKEM, 1999)

2.3 - Classificação das Ligas de Titânio

Uma classificação mais ampla das ligas de titânio é feita com referência as linhas de transformação martensítica inicial (Mi) e final (Mf), que são geralmente, muito próximas. Assim, 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 .

Ligas α

As ligas α são aquelas que qualquer retenção de fase β à temperatura ambiente, até mesmo na forma metaestável, não é possível. A presença de elementos α estabilizadores, como o carbono e oxigênio, elevam as linhas de transformação α para $\alpha + \beta$ e de $\alpha + \beta$ para β , fazendo com que mesmo uma liga resfriada no campo $\alpha + \beta$, permaneça termodinamicamente instável, transformando-se em α à temperatura ambiente.

Ligas near- α

As ligas near- α também contêm elementos estabilizadores de fase α , mas apresentam pequenos teores de estabilizadores de fase β , como molibdênio, vanádio, nióbio e tântalo. A presença de β -estabilizadores na fase α , faz com que o campo $\alpha + \beta$ aumente o suficiente para permitir pequena quantidade de fase β , em equilíbrio metaestável, e possa permanecer retida em temperatura ambiente.

Ligas $\alpha + \beta$

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

Ligas near- β

Também chamadas de lean- β , são ligas com elementos estabilizadores de fase β e podem apresentar baixos teores de solutos estabilizadores da fase α , podendo assim serem trabalhadas dentro do campo β à 800°C. A cinética de crescimento da fase α é bastante lenta, permitindo a manutenção da fase β metaestável à temperatura ambiente, mesmo sem necessidade de resfriamento rápido.

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 crescimento de α tão baixa que não há ocorrência de α ou $\alpha+\beta$, predominando a fase β metaestável após tratamentos térmicos convencionais. No entanto, os distintos tratamentos térmicos aplicados as ligas alteram suas microestruturas e propriedades mecânicas. Assim 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 a temperatura ambiente; quando solubilizadas as ligas β apresentam boa ductilidade, boa tenacidade, baixa resistência mecânica e excelente conformabilidade, inadequadas para uso em temperaturas elevadas, uma vez que começam a precipitar a fase α , sendo necessário portanto, para uso em altas temperaturas, uma previa estabilização de fases ou tratamento de superenvelhecimento.

Fora do equilíbrio, isto é, para altas taxas de resfriamento, a microestrutura final depende da composição química e do processamento termomecânico.

Fase ω

Esta fase é o resultado do resfriamento rápido, sendo um precipitado de estrutura hexagonal. Esta fase 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 que pode ocorrer devido a tratamentos térmicos. Ela aparece em ligas com fase β metaestável e pode levar a fragilização.

A fase ω pode ocorrer como um precipitado da decomposição da fase β durante o envelhecimento em temperatura em torno de 400 °C. 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' .

Transformação martensítica

A martensita pode ser caracterizada por uma transformação que não envolve difusão dos elementos de liga, formada por resfriamentos rápidos, fato que impede a difusão e a transformação em outras fases. Em outras palavras, a transformação martensítica pode ser denominada como a supersaturação de uma solução sólida.

Segundo Khromova, (KHROMOVA, 2003) as ligas de titânio que tem como elementos de liga Nb ou V, apresentam transformação martensítica. Neste estudo Khromova relata a transformação martensítica de ligas Ti-Nb nas composições de até 36% de Nb, e utiliza o resfriamento rápido para classificá-la. A conclusão é de que há formação de martensita ortorrômbica na liga Ti-Nb (fase ortorrômbica a partir da fase β).

2.4 – Propriedades e aplicações das ligas β

As ligas de titânio do tipo β apresentam uma boa combinação de resistência mecânica, tenacidade, resistência à fadiga e excelente resistência à corrosão. Outro fator positivo apresentado pela liga tipo β é o baixo módulo de elasticidade que pode ser obtido.

Segundo Niinomi, (NIINOMI, 1998) em comparações de valores de módulo de elasticidade das ligas Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb, Ti-5Al-2.5Fe, Ti-5Al-1.5B, Ti-15Sn-4Nb-4Ta-0.2Pd e Ti-15Zr-4Nb-4Ta-0.2Pd; que são classificadas como ligas $\alpha+\beta$, e das ligas β que são representadas neste estudo através das ligas Ti-13Nb-13Zr, Ti-12Mo-6Zr-2Fe, Ti-15Mo, Ti-15Mo-5Zr-3Al, Ti-35.3Nb-5.1Ta-7.1Zr e Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr; apresentaram os seguintes resultados;

- As ligas $\alpha+\beta$ apresentam módulo de elasticidade acima de 85 GPa,
- As ligas β apresentam valores inferiores à 85 GPa chegando a 55 GPa com a liga Ti-35.3Nb-5.1Ta-7.1Zr, o que as tornam ideais para aplicações biomédicas (NIINOMI, 1998).

Em estudo sobre a liga Ti-12Mo-5Ta, Gordin (GORDIN, 2005) assume o valor de 120 GPa para a liga Ti-6Al-4V liga do tipo $\alpha+\beta$, e atribui valores para ligas do tipo β na faixa de 60 à 90 GPa, sendo que a liga Ti-12Mo-5Ta apresenta o valor de 74 GPa (GORDIN, 2005).

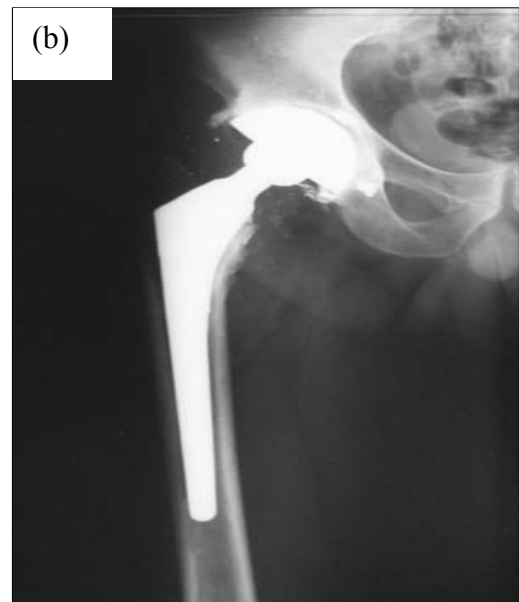


Figura 2.1: Prótese femoral de liga de titânio com revestimento poroso (a), imagem de raios-X de uma prótese implantada (b).

A busca pelo desenvolvimento de uma liga de titânio que apresente baixo módulo de elasticidade se faz devido à necessidade de um novo material para aplicações em próteses ortopédicas, principalmente em próteses mais extensas como prótese de quadril, onde as solicitações mecânicas são mais elevadas, conforme mostra a figura 2.1.

As ligas β também são desenvolvidas para aplicações nas áreas da aeronáutica, como a liga Ti-35V-35Cr que é utilizada em motores aeronáuticos e como componentes das aeronaves americanas F119 e F22 (ZHAO, 2000).

2.5 – Tratamentos térmicos

Os elementos de liga utilizados em experimentos voltados a biomateriais, são normalmente, os β -estabilizadores, por apresentarem melhores propriedades, mecânicas, eletroquímicas e, biomédicas, podendo afirmar que estes elementos não são tóxicos (CHOUBEY, 2.004, GEETHA, 2.004). Os elementos mais utilizados nas ligas β são: Ta, Mo, Zr e Nb (BANERJEE, 2.005).

A combinação de diferentes elementos em diferentes proporções fornece ligas tais como, Ti-35Nb-7Zr-5Ta; Ti-29Nb-4.6Zr-13Ta; Ti-12Mo-5Ta (BANERJEE, 2.005, GORDIN, 2.005) que são estudadas com frequência, relacionando as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão com a composição. Embora muitos dos casos estudados façam diferentes tratamentos térmicos e diferentes composições para ligas de titânio, relacionando os resultados à microestrutura e as propriedades do novo material, a influência do tratamento térmico é muitas vezes ignorada, sendo que este, pode ser um dos fatores mais importantes na formação da liga, definindo sua microestrutura e suas propriedades. No estudo da resistência à corrosão do Ti c.p. soldado a laser (BEZERRA, 1999), pode-se observar que uma simples soldagem altera a microestrutura do material e sua resistência à corrosão, devido ao processo de resfriamento após a soldagem.

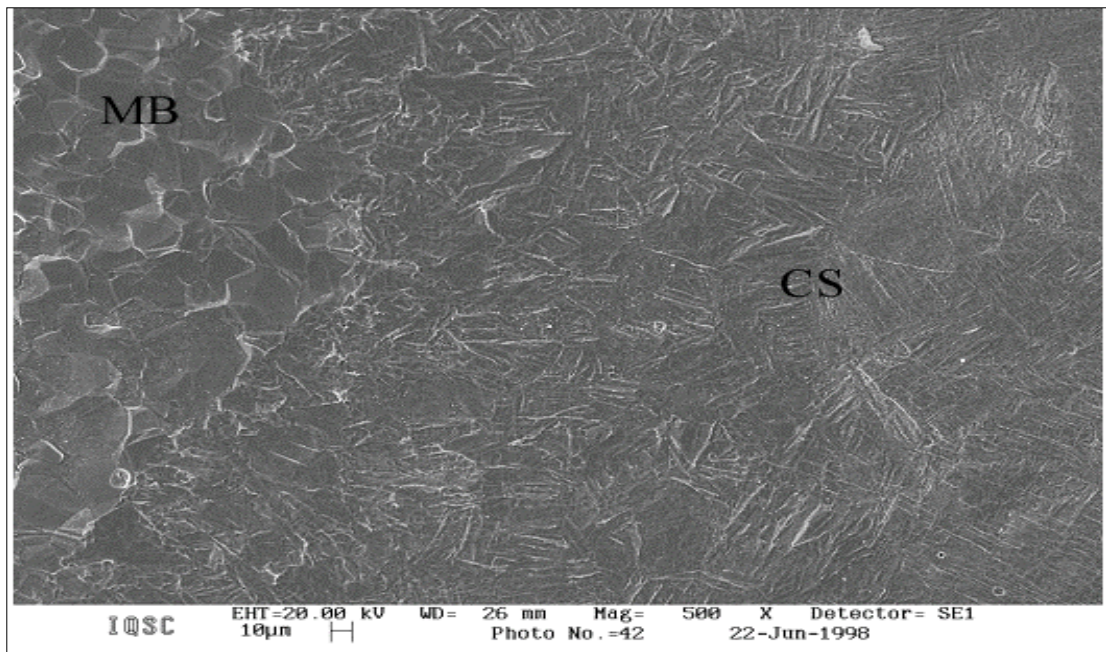


Figura 2.2: Micrografia do Ti c.p. comparando duas regiões distintas; MB – Metal base e CS – Cordão de solda (BEZERRA, 1999).

Assim, pode-se afirmar que; uma liga com apenas uma composição pode apresentar diferentes microestruturas, influenciadas pelos diferentes tratamentos térmicos aplicados (KHROMOVA, 2.003, ALEIXO, 2.005).

Os tratamentos térmicos mais utilizados em ligas de titânio, são:

- Alívio de tensões
- Recozimento
- Solubilização
- Envelhecimento

As temperaturas e o tempo do tratamento dependem da composição de cada liga.

Vários trabalhos são elaborados com a perspectiva de avaliar a microestrutura das ligas de titânio, no entanto muitos destes, direcionam e responsabilizam as distintas microestruturas à composição das ligas (GEETHA, 2.003, BANERJEE, 2.005, CHOUBEY, 2.004, GONZALEZ,

1.999) e, a partir dos resultados relacionam a microestrutura às propriedades mecânicas e até resistência à corrosão.

Em estudo que relaciona microestruturas, tratamento térmico e resistência à corrosão, Osório (OSÓRIO, 2005) a partir de ligas de Zn-Al demonstra perfeitamente que, os processos de produção das ligas como: solidificação (OSÓRIO, 2.005), são responsáveis pela formação de estrutura dendrítica (OSÓRIO, 2.005), martensita, microestruturas de uma só fase, microestruturas de duas fases (ALEIXO, 2.005), ou seja, diferentes microestruturas a partir da mesma composição.

No estudo específico da liga Zn-Al (OSÓRIO, 2.005), para uma mesma composição química, como a liga Zn-25Al, duas macroestruturas são formadas no processo de solidificação: colunar e a equiaxial, as quais apresentam tamanhos de grãos e contornos de grãos distintos; a formação de dendritas e o tamanho dos espaçamentos interdendríticos também dependem do processo de solidificação e dos tratamentos térmicos empregados, e conjuntamente à composição, têm importância primordial na capacidade de resistência à corrosão (OSÓRIO, 2.005).

2.6 – Ligas Ti-Nb

O Nb é um elemento de liga do tipo beta-estabilizador muito eficiente. A figura 2.3 apresenta o diagrama de fases em equilíbrio do sistema Ti-Nb. Nesse diagrama, as fases sólidas no equilíbrio do sistema Ti-Nb são:

1. CCC (β -Ti, Nb) em solução sólida, com solubilidade total em torno de 882°C;
2. HC (α -Ti) em solução sólida a baixas temperaturas, com solubilidade restrita de Nb.

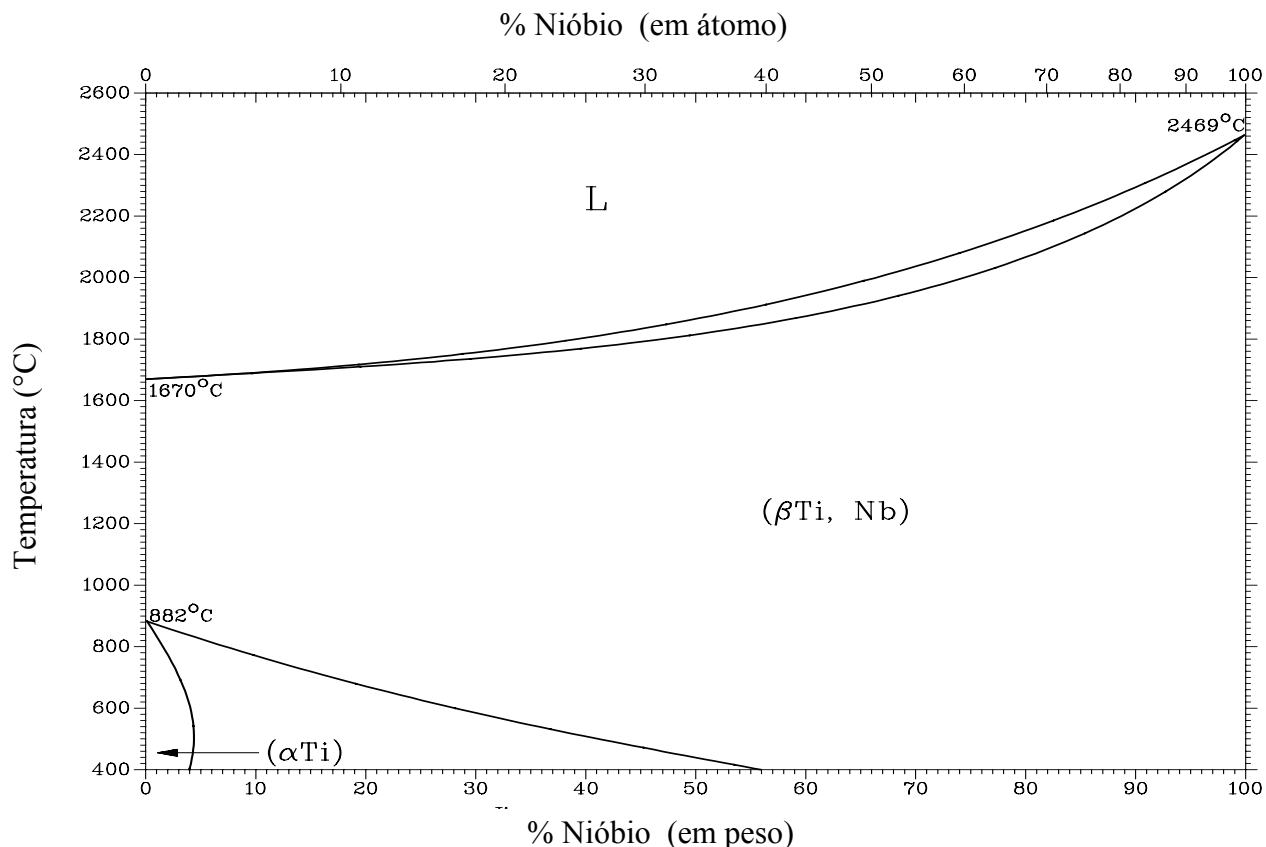


Figura 2.3: Diagrama de fases no equilíbrio do sistema binário Ti-Nb [ASM International, 1996].

As ligas de titânio até 15% Nb em peso e submetidas a resfriamento brusco permitem obter estrutura essencialmente martensítica do tipo α' (hexagonal) acicular. Junto à faixa de valores entre 17,5% a 25% Nb, o resfriamento rápido conduz à formação de martensita do tipo α'' (ortorrômbica). Teores superiores a 36%Nb permitem obter microestruturas formadas pela fase beta meta estável; em adição à fase beta, o resfriamento rápido de ligas de Ti contendo Nb pode formar pequenas quantidades de fase ω quando o teor de Nb encontra-se entre 13% a 18%. As ligas com teores de Nb variando de 9% a 30% podem também apresentar a fase ω , quando são envelhecidas a 450°C; onde a matriz β dissolve Nb até o limite de solubilidade e o equilíbrio metaestável entre as fases β e ω é alcançado. Em ligas com 36% ou mais teor de Nb a precipitação da fase ω é lenta, (HON, 2003).

Em ligas ricas em Nb, a fase precipitada será determinada pelas condições de resfriamento anteriores ao envelhecimento. Este tipo de tratamento térmico prioriza a precipitação de fase ω , (MOFFAT, 1998).

Em ligas contendo de 16% a 23,4% de Nb, encontrou-se a fase martensítica α'' e temperatura de início da transformação martensítica aumenta com o aumento do teor de elementos intersticiais na liga. Acima de 23,4% de Nb obtém-se a retenção de fase β à temperatura ambiente com precipitados de fase ω , fato que depende da concentração de Nb e de elementos intersticiais, (AHMED, 1998).

2.7 - Titânio como biomaterial

Existem relatos que confirmam que as primeiras civilizações do mundo, como astecas, romanos, usaram ouro em implantes dentais e a partir deste ponto o uso de metais e outros tipos de materiais em implantes dentais, reparos e próteses foram empregados. Durante as décadas seguintes a utilização de materiais diversos em próteses foi aumentando até atingir um nível consideravelmente avançado, onde o estudo de novos materiais é imprescindível para constantes melhorias no quadro final, ou seja, implantes e próteses cada vez mais desenvolvidas e eficazes.

Metais puros e ligas metálicas podem reagir com o fluido corpóreo e tornarem-se tóxicos ou serem inertes. Para a utilização eficaz de materiais, há uma classificação de biomateriais:

- Bioinertes
- Bioativos
- Bioabsorvíveis

Entre os inertes incluem-se metais puros, como; platina, tântalo, nióbio, zircônio e titânio, além de ligas de titânio. Na década de 50 o titânio puro foi utilizado como material na fabricação de placas e parafusos para implantes e, apenas na década de 70 a liga Ti-6Al-4V substituiu-o. Em 1980 uma nova liga foi introduzida, Ti-6Al-2,5Fe e em 1986 a liga Ti-6Al-7Nb, foi utilizada em implantes totais de quadril, desencadeando novos estudos e novas ligas metálicas.

A interface entre o material de implante e o corpo em que foi implantado é de vital importância no sucesso ou no fracasso do implante, tanto os termos de reação imediata como para efeitos de longo prazo. A reação do organismo na presença de um corpo estranho é isolá-lo, criando uma camada fibrosa que envolve o implante. Estudos realizados mostram que quantidades mínimas de metais diferentes podem alterar radicalmente a cinética da atividade enzimática, associadas à células de resposta inflamatória. Metais como o alumínio tem função positiva, ou seja, atraem células às áreas do implante enquanto o cobalto repele as células, (WILLIANMS, 1987).

Interface Tecido-Implante

A reação biológica na interface entre o implante e o tecido é dependente do local do implante e de suas propriedades superficiais, por exemplo, uma prótese de quadril a interface consiste quase exclusivamente com osso, enquanto um implante dentário permucosal, a interface contém osso, tecido conectivo e tecido epitelial.

Interface osso-titânio

Esta interface é essencial para o bom funcionamento do implante, a formação da camada fibrosa ao redor do implante, quando este é submetido à cargas, tem efeito negativo no ancoramento do implante, onde possíveis movimentos podem deslocá-lo ou causar reabsorção do osso ao redor do implante.

O titânio é um material muito importante para implante, devido à propriedade de não formação da barreira fibrosa, quando em contato com o osso sadio. O implante com base em ligas de titânio permite que o osso cresça ancorado na superfície do implante. Ficando firmemente preso ao osso. Esta situação é descrita como osteointegração, (VAN NOORT, 1987).

O implante ortopédico é um exemplo significativo de interface osso-titânio; as duas aplicações básicas dos implantes em cirurgias ortopédicas são para a fixação dos ossos e juntas ou para substituições. A prótese total de quadril é largamente usada e tornou-se um dos sucessos históricos da aplicação de biomateriais em medicina, no entanto, falhas de implantes ortopédicos é uma matéria de estudo. Cada falha requer total revisão cirúrgica que é doloroso para o paciente e caro para o serviço de saúde. As figuras abaixo apresentam dois métodos utilizados para aplicação desta prótese: a cementada e a prótese que sofreu um processo de corrosão anódica, para a formação de um filme poroso que proporciona melhor osteointegração conforme figura abaixo, (ROSA, 1997).

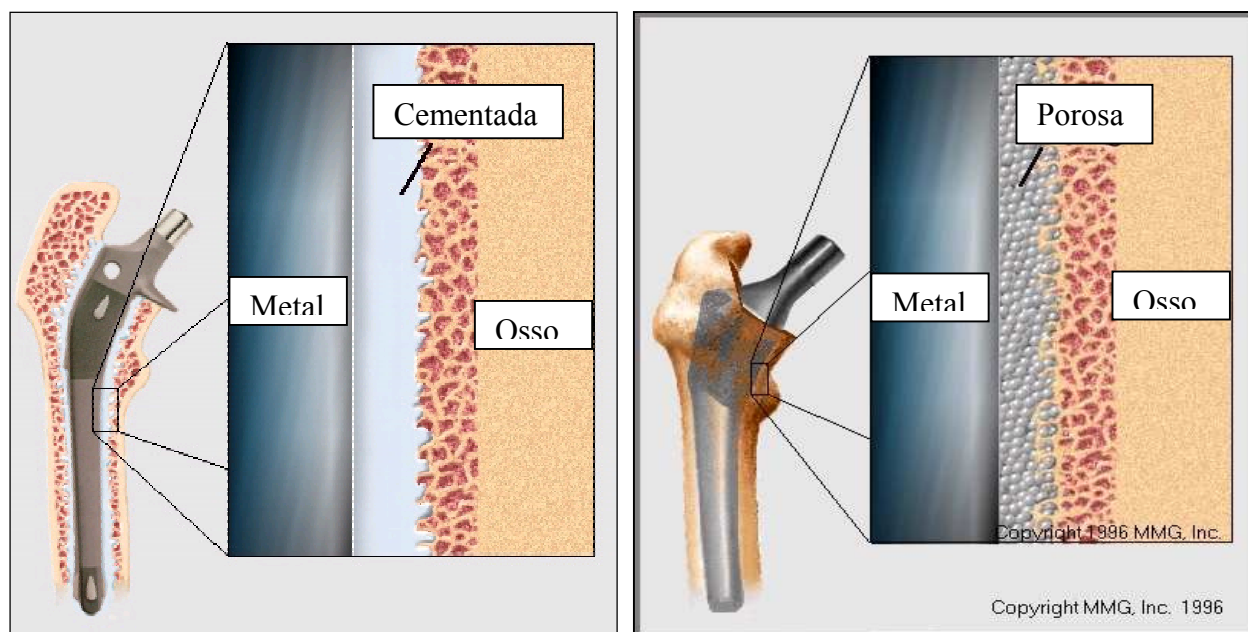


Figura 2.4 – Desenho esquemático das camadas de interação da prótese total de quadril, (a) cementada e (b) filme poroso.

Polimento, decapagem, oxidação térmica, anodização são alguns dos pré-tratamentos utilizados nos dias de hoje. A utilização destes procedimentos tem como objetivo a obtenção de um filme sobre a superfície do material a ser implantado que possua uma estrutura e topografia que permitam uma melhor aderência do implante ao osso ou tecido onde foi implantado; além disso, o filme formado deve ser resistente ao meio fisiológico e não liberar para o organismo substâncias tóxicas a este, (BRONZINO, 1995). Uma superfície porosa promove uma fixação

biológica em longo prazo; o tecido ósseo, por ser orgânico, pode crescer dentro dos poros presentes na superfície do implante, promovendo uma trava mecânica com o implante, (HAMPEL, 1996).

2.8 - Resistência à corrosão

A corrosão pode ser um sério problema na utilização de metais em implantes. O titânio é um metal altamente reativo, no entanto, um dos mais resistentes à corrosão, fato explicado pela formação de uma camada principalmente de óxido (TiO_2) sobre a superfície, o qual é extremamente estável, tendo efeito passivante sobre o metal (COVINGTON, 1988). As ligas de titânio também possuem esta propriedade de formação de óxido, e são constantemente estudadas como afirma Oliveira (OLIVEIRA, 2006) em estudos referentes às ligas do tipo β Ti-50Zr e Ti-13Nb-13Zr, onde estabilidade dos óxidos formados na superfície da liga Ti-13Nb-13Zr é testada em diferentes soluções ácidas como; H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ e HClO_4 , com pH 1, (OLIVEIRA, 2006).

Outra linha de estudos é elaborada para analisar especificamente a formação do filme passivante estabelecendo diferentes condições de análises, seja em meio ácido ou em tempo de imersão (AZAMBUJA, 2003). Este tipo de estudo possibilita caracterizar a espessura do filme formado, sua estabilidade, e principalmente a influência dos poros formados na melhoria da osseointegração assim como, a resistência à corrosão do filme.

Na tentativa de obter um filme poroso através da anodização, Dunn e Raghavan (DUNN, 1992), mostraram que a espessura e morfologia da camada de óxido crescida sobre Ti puro a liga Ti-6Al-4V pode ser controlada pela variação no tempo de anodização e voltagem. Para tempos curtos de anodização, menores que 30 minutos, o óxido se apresenta uniforme; já para tempos mais longos esta uniformidade desaparece e um óxido com estrutura colunar é observado na superfície anodizada. Diferenças entre a morfologia do Ti puro e da liga foram observadas somente para anodizações por tempos muito longos (>15 horas). Neste caso, as formas colunares

na superfície da liga desaparecem o que não acontece no Ti puro, onde a maioria das colunas permanece intacta, resultando em uma ocorrência mais dispersa de poros.

Em termos de porosidade adequada para aplicação em implantes, acredita-se geralmente que o tamanho de poro adequado para que ocorra o crescimento do osso dentro dos poros está entre 300 e 400 μ m, (DUNN, 1992). Para o crescimento de uma camada porosa alguns autores utilizam ácido fluorídrico, ou como solução de decapagem (SITTIG, 1999) ou como complemento da solução eletrolítica, (WIGHTMAN, 1988, Z WILLING, 1999). A utilização de ácido fluorídrico como solução eletrolítica não é muito aplicada, uma vez que por ser muito forte este ácido tem a tendência a dissolver o filme produzido, (SIBERT, 1963).

Muitos estudos foram elaborados para analisar a resistência à corrosão de ligas de titânio, como nas ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-6Nb, verificando-se a influência de metais como vanádio e nióbio (METIKOS-HUKOVIC, 2003). Outras ligas como Ti-45Ni (AZIZ-KERRZO, 2000), Ti-6Al-4Nb, Ti-6Al-4Fe, Ti-5Al-2,5Fe (CHOUBEY, 2004), Ti-13Nb-13Zr (GEETHA, 2003), apresentam diferentes composições, microestruturas, propriedades mecânicas, elementos de liga, no entanto, exibem a mesma característica de formação de filme passivante, fato que caracteriza excelente resistência à corrosão.

Todos estes estudos consideram os elementos de liga, e suas microestruturas, porém, estudos mostram que o tratamento térmico dado à liga provoca a formação de diferentes microestruturas. Geetha (GEETHA, 2003) utilizou três diferentes tratamentos térmicos de resfriamento para a liga Ti-13Nb-13Zr; à água, ao ar e ao forno, o que possibilitou a presença de microestruturas diferentes como 760°C por 1 h e resfriado à água proporcionou estrutura martensítica, a 760 por 1 h e resfriado ao ar resultou em grãos de beta com precipitação de alfa, 760°C por 1 h e resfriado ao forno proporcionou estrutura “basket weave”.

Em estudo mais detalhado da influência do nióbio em ligas de titânio, Choubey (CHOUBEY, 2004) elaborou um trabalho onde avalia ligas de titânio com diferentes composições, conforme apresenta a tabela abaixo.

Tabela 2.1: Relação de ligas analisadas e valores de fração de fase beta (CHOUBEY, 2004).

Material	Fração volumétrica	Erro +_
Ti-6Al-4V	0,38	0,02
Ti-6Al-4Nb	0,39	0,01
Ti-6Al-4Fe	0,38	0,02
Ti-5Al-2,5Fe	0,27	0,01

Pelos resultados obtidos através do ensaio de polarização eletroquímica, a liga Ti-6Al-4Nb, apresentou valores mais nobres que as ligas contendo ferro na composição, fato que pode ser explicado pela presença do elemento de liga nióbio modificar a reação de oxidação na superfície da liga (CHOUBEY, 2004).

Em estudo a ligas de Ti-Nb, Metikos-Hukovic faz comparações entre a liga Ti-6Al-4V e Ti-6Al-6Nb (METIKOS-HUKOVIC, 2003). Qual relata que a liga Ti-6Al-6Nb exibe resistência a corrosão superior à liga Ti-6Al-4V em solução que simula o fluido corporal. Metikos-Hukovic atribui este fato a presença de nióbio, uma vez que este é o diferencial das ligas, este metal melhora a resistência à corrosão devido à sua oxidação, formando Nb_2O_5 (METIKOS-HUKOVIC, 2003). Zhuo Cai, em estudo à liga Ti-6Al-7Nb (ZHUO CAI, 2003), relata que as ligas Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb e Ti-13Nb-13Zr apresentam similar resistência à corrosão em solução que simula o fluido corporal, sendo atribuído a este resultado, à presença do filme passivante formado na superfície de todas as ligas, basicamente TiO_2 ; no entanto outros óxidos são encontrados, o nióbio, assim como descrito por Metikos-Hukovic, forma o óxido Nb_2O_5 na superfície da liga Ti-6Al-7Nb (ZHUO CAI, 2003).

Desta forma pode-se avaliar que a adição de nióbio em ligas de titânio não somente contribui para melhorar propriedades mecânicas ou biofuncionais das ligas de titânio, mas contribuem para melhora de propriedades eletroquímicas como a resistência à corrosão.

2.5 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica que pode ser utilizada para avaliar a resistência à corrosão de filmes, revestimentos e superfícies metálicas em um meio eletrolítico. Ela consiste em uma aplicação de um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência sobre a interface a ser estudada e como resposta, a mudança de fase e amplitude, ou a parte real e imaginária da impedância naquela frequência é medida. Esta técnica é um método eficiente na caracterização de muitas propriedades elétricas dos materiais e suas interfaces com eletrodos eletronicamente condutores, (MACDONALD, 1987).

Por se tratar de um método que utiliza corrente alternada o conceito de impedância é necessário. Em um circuito de corrente alternada o potencial elétrico $E(t)$ varia com o tempo t de acordo com a expressão:

$$E(t) = A \cos \varpi t \quad (1)$$

onde $\varpi = 2\pi f$, sendo f a frequência com que a corrente alternada oscila, normalmente medida em Hertz (Hz). O ϖ é expresso em radianos.

A resposta a corrente elétrica $I(t)$ a esta oscilação do potencial se dá conforme a expressão:

$$I(t) = B \sin(\varpi t + \phi) \quad (2)$$

onde ϕ é a defasagem da corrente com relação ao potencial e é conhecido como ângulo de fase.

A relação entre o potencial e a corrente pode ser expressa por uma expressão semelhante a lei de Ohm, ou seja:

$$E(t) = Z(t) \cdot i \quad (3)$$

onde Z é chamado de impedância.

Usando a identidade matemática

$$\exp(j\phi) = \cos \phi + j \sin \phi \quad (4)$$

onde j é o número complexo, isto é, $j^2 = -1$, é possível exprimir a impedância por meio da relação:

$$z = |z| \exp(j\phi) \quad \text{ou} \quad z = z_r + jz_i \quad (5)$$

nas quais $|z|$, z_r e z_i representam respectivamente, o módulo, a parte real e a parte imaginária do número complexo Z , (MACDONALD, 1987).

A corrente alternada, com a frequência desejada é programada pelo micro computador e aplicada no eletrodo de trabalho através do potenciostato. A resposta do eletrodo é recebida pelo detector de resposta em frequência que encaminha os dados ao micro computador para o processamento.

A análise dos resultados de impedância pode ser realizada através de gráficos ou por circuitos equivalentes, estes representam a interface metal/eletrólito do eletrodo que está sendo analisado.

Várias são as representações gráficas que podem ser utilizadas, sendo as duas mais usadas em literatura apresentadas abaixo.

Nyquist: nesta representação os valores experimentais de $Z_r(\omega)$ e $Z_i(\omega)$ são representados no gráfico de $-Z_i$ versus Z_r . Um exemplo desta representação pode ser observado na figura 2.5.

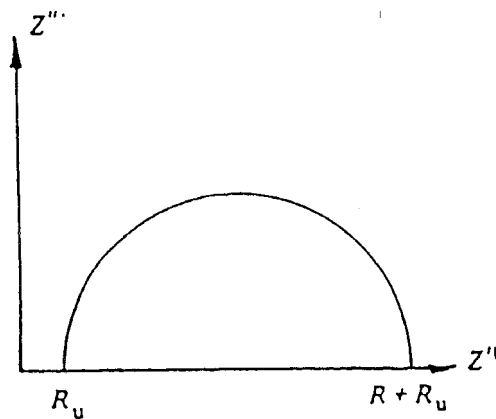


Figura 2.5: Representação esquemática do diagrama de Nyquist (R_U - resistência do eletrólito e R - resistência da superfície avaliada).

Bode: Estas representações são uma das mais utilizadas. Elas consistem nas representações de $\log|Z|$ versus $\log\omega$ (Bode Z) e de $-\phi$ versus $\log\omega$ (Bode Fase). Exemplos destas curvas são apresentados na figura 2.6

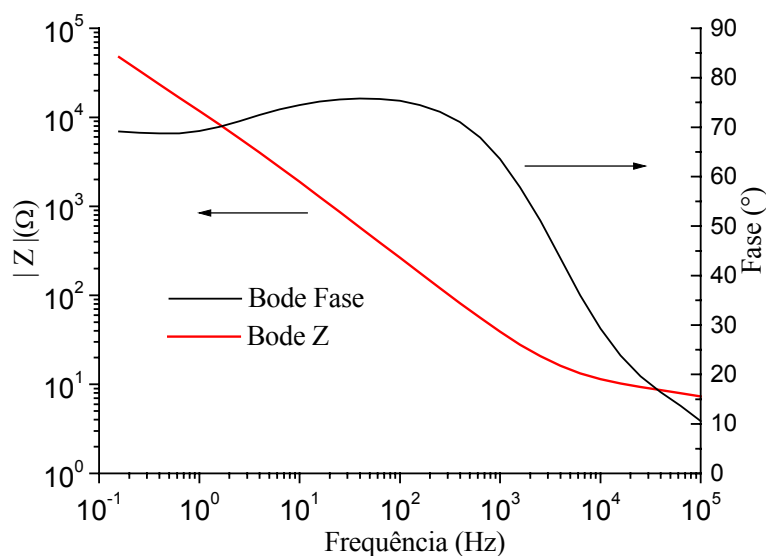


Figura 2.6: Exemplo de representação dos diagramas de Bode Fase e Bode Z.

Numerosos modelos teóricos têm sido desenvolvidos para explicar e prever o comportamento de variados sistemas eletroquímicos. Os valores experimentais de impedância podem ser bem aproximados a valores de impedância de um circuito equivalente, construído com elementos ideais (resistor, capacitor e às vezes indutores), com uma possível variação na distribuição desses elementos no circuito. Nestes circuitos, a resistência representa um caminho condutivo, ou seja, o resistor está associado à carga condutiva do material ou às reações químicas que ocorrem no eletrodo.

Apesar de geralmente em um circuito equivalente serem empregados resistores, capacitores ou indutores ideais, esses elementos só se aproximam da idealidade sobre uma faixa limitada de frequência. Quando se faz a distribuição dos elementos pelo circuito, percebe-se que a impedância não pode ser exatamente expressa como uma combinação finita de elementos ideais de circuito, a não ser em alguns casos limitados.

Se a superfície de estudo possuir rugosidade e/ou propriedades de carga heterogêneas, a contribuição individual da corrente total será diferente e a distribuição na superfície do eletrodo ou propriedades de cargas conduziram a uma distribuição da resistência, ou seja, haverá muitos elementos resistivos. Esta situação é mais complicada quando pequenos sinais de frequência e dependência do tempo estão envolvidos. Para esses processos dependentes da frequência é que se introduziram alguns elementos que suprem essa necessidade. São eles, Impedância de Warburg (Z_W) e Elemento de Fase Constante (CPE).

A Impedância de Warburg, associada a processos difusivos, é obtida da 2ª lei de Fick, para difusão de uma partícula em um espaço semi infinito, uma situação matematicamente análoga para a transmissão de onda em uma distribuição RC semi infinita. A expressão de Z_W para uma carga qualquer difundindo em uma região de comprimento semi infinito (l_e), que pode ser a espessura de um eletrodo, pode ser escrita como:

$$Z_W = R_{DO} \left[\tanh(\sqrt{js}) / \sqrt{js} \right] \quad (6)$$

onde: $s = l_e (W / D)$, D = coeficiente de difusão e R_{DO} = resistência de difusão

Quando colocado no plano complexo, Z_W conduz para uma linha reta na região inicial, com $\theta = 45^\circ$.

Existem situações em este comportamento de linha reta aparece em fixas limitadas de frequência, com $\theta \neq 45^\circ$. Então a resposta de Z' e Z'' está longe de ser proporcional a $\omega^{1/2}$ mas sim a outro valor de ω . Para estes casos se utiliza o CPE, que é definido como:

$$Z_{CPE} = \left[Y_0 (j\omega)^n \right]^{-1} \quad 0 \leq n \leq 1 \quad (7)$$

neste caso, o ângulo de fase é independente da frequência, (MACDONALD, 1987).

Em se tratando do estudo do filme passivo que se forma sobre a superfície do titânio e de suas ligas, alguns trabalhos tem sido desenvolvidos utilizando aos circuitos equivalentes como uma interpretação dos resultados.

Em geral, um modelo de circuito simples, é utilizado para a interpretação dos resultados de impedância para filmes passivos e compactos, circuito I, Fig. 2.7. Este modelo considera apenas a

resistência da solução em série com a resistência e capacitância do filme que estão em paralelo. Marsh e Gorse (MARSH, 1998) utilizam este circuito para interpretar o comportamento do titânio anodizado em solução de H_2SO_4 . Este modelo também é utilizado por Piazza et. al. (PIAZZA, 1998) no estudo de filmes passivos obtidos sobre a liga de Al-Ti em diferentes soluções. Em todos os modelos o elemento capacitivo trata se de um elemento de fase constante.

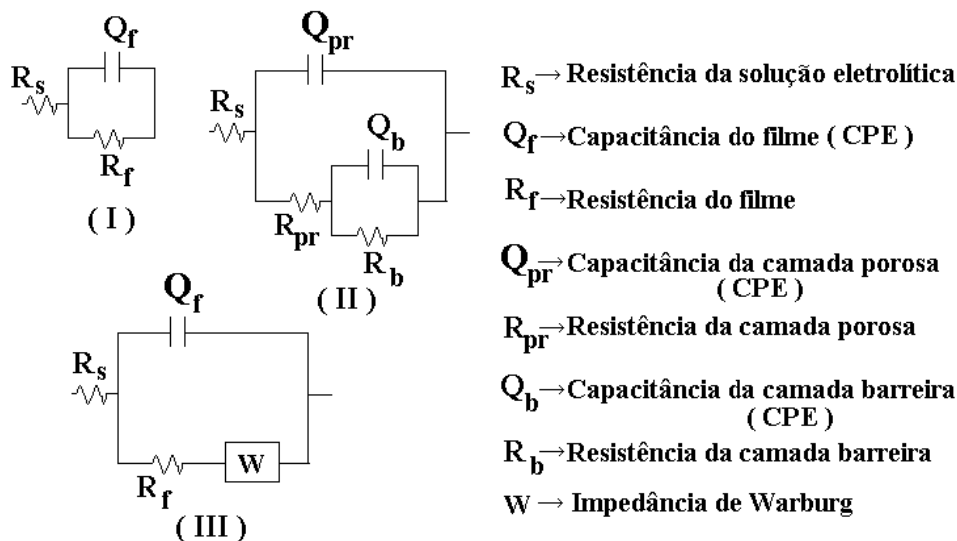


Figura 2.7: Circuitos utilizados para os ajuste dos resultados de EIS

Pan et. al. (PAN, 1996) empregando a técnica EIS para avaliar o comportamento de filmes de titânio crescidos em solução salina (PBS), interpretaram os resultados utilizando a aproximação pelo circuito II da figura 2.7. Os autores consideraram que o filme formado possuía duas camadas, uma porosa mais externa e outra interna que seria compacta e chamada de camada barreira. Em todos os circuitos os autores utilizam o elemento de fase constante. Seguindo a mesma linha Aziz-Kerrzzo et. al. (AZIZ-KERRZO, 2000) observando o comportamento eletroquímico e resistência à corrosão do titânio e de suas ligas (Ti-6Al-4V e Ti-45Ni) em meio salino também utilizaram dois modelos de circuito equivalentes para interpretar os dados obtidos dos ensaios de impedância. Os autores utilizaram a mesma consideração que Pan et. al. de que o filme formado possuía duas camadas, uma porosa e outra barreira. Para as duas camadas são utilizados elementos resistivos e capacitivos (CPE). Para o caso da liga Ti-6Al-7V também se tem à presença do elemento representativo do processo difusivo, a Impedância de Warburg, o circuito neste caso é o circuito III, Fig. 2.7.

A espessura da camada de óxido também pode ser estimada através da impedância eletroquímica. Para este cálculo se utiliza a expressão para capacitores em paralelo

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 A / d \quad (8)$$

onde ε é a constante dielétrica do filme passivo, ε_0 é a permissividade do espaço livre e A é a área da superfície exposta. Neste caso, a capacitância utilizada na expressão seria a capacitância de um capacitor ideal, como na maioria dos circuitos os valores obtidos para a capacitância são referentes a capacitores não ideais, (CPE), uma correção para este valor é sugerida por Hsu, (HSU, 2001). Segundo o autor, esta conversão de Y_0 em C é muito importante quando dados experimentais são utilizados para determinar quantitativamente parâmetros dos sistemas como espessura de camadas anodizadas. Sendo assim, o autor coloca como equação correta para a conversão dos dados à equação:

$$C = Y_0 (w_m'')^{n-1} \quad (9)$$

Nesta equação w_m'' é a frequência na qual a parte imaginária da frequência (Z'') tem valor máximo. Com esta correção, os valores reais dos capacitores obtidos através dos ajustes, podem ser utilizados no cálculo da espessura e para inúmeras outras propriedades.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

O presente trabalho foi elaborado com o objetivo de caracterizar as microestruturas à resistência à corrosão. Para tanto, foram utilizadas diferentes técnicas de preparação, caracterização, tais como:

- Preparação das matérias-primas para fusão das ligas;
- Obtenção das ligas pelo forno a arco;
- Tratamento térmico de homogeneização;
- Deformação a quente;
- Tratamento térmico de resfriamento;
- Preparação da superfície da amostra;
- Análise microestrutural;
- Montagem da célula eletroquímica;
- Análises e ensaios eletroquímicos.

É importante ressaltar que as etapas de preparação das ligas até o tratamento térmico foram elaboradas pelo Laboratório de Metalurgia Física e Solidificação do Departamento de Materiais, Engenharia Mecânica da Unicamp, grupo de pesquisa de ligas de titânio (Anexo 1). Estas ligas fizeram parte do estudo de mestrado de Aleixo (2005), que relacionou as microestruturas às propriedades mecânicas das ligas de Ti-Nb, como dureza, módulo de elasticidade.

3.1 – Ligas Estudadas

Neste trabalho foram estudadas três ligas Ti-Nb, conforme apresentado na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Composição química das ligas determinadas gravimetricamente.

	Composição (% em peso)	
Liga (valor nominal)	%Ti	%Nb
Ti-20Nb	80,524	19,476
Ti-25Nb	75,05	24,95
Ti-35Nb	64,727	35,273

As três composições das ligas Ti-Nb foram submetidas a diferentes taxas de resfriamento de modo a se obter distintas microestruturas, parâmetro este que foi levado em consideração para as análises eletroquímicas.

As tabelas 3.2; 3.3 e 3.4 relacionam as taxas de resfriamento, dureza e as fases formadas para cada composição estudada.

Tabela 3.2: Taxas de resfriamento (°C/s) impostas à amostra Ti-20Nb, dureza Vickers (HV) e respectivas fases formadas identificadas através das técnicas de DRX e MEV.

Regiões	Taxa de resfriamento (°C/s)	Dureza (HV)	Fases formadas
1	4,6	221 ± 5	α , α'' , β
2	6,0	225 ± 9	α , α'' , β , ω
3	7,9	226 ± 9	α , α'' , β , ω
4	11,5	241 ± 14	α , α'' , β , ω
5	27,3	237 ± 6	α'' , β , ω
6	139,6	238 ± 10	α'' , β , ω

Tabela 3.3: Taxas de resfriamento ($^{\circ}\text{C/s}$) impostas à amostra Ti-25Nb, dureza Vickers (HV) e respectivas fases formadas identificadas através das técnicas de DRX e MEV.

Regiões	Taxa de resfriamento ($^{\circ}\text{C/s}$)	Dureza (HV)	Fases formadas
1	4,4	285 ± 6	α , α'' , β
2	5,8	286 ± 8	α , α'' , β
3	7,8	274 ± 13	α , α'' , β
4	11,0	223 ± 6	α'' , β
5	33,6	225 ± 15	α'' , β
6	167,7	218 ± 6	α''

Tabela 3.4: Taxas de resfriamento ($^{\circ}\text{C/s}$) impostas à amostra Ti-35Nb, dureza Vickers (HV) e respectivas fases formadas identificadas através das técnicas de DRX e MEV.

Regiões	Taxa de resfriamento ($^{\circ}\text{C/s}$)	Dureza (HV)	Fases formadas
1	4,8	285 ± 6	α , β
2	6,3	286 ± 8	α , α'' , β
3	7,9	274 ± 13	α'' , β
4	10,2	223 ± 6	α'' , β
5	33,5	225 ± 15	α'' , β
6	70,9	218 ± 6	α'' , β

3.2 – Preparação das amostras

Com a liga definida, iniciou-se o a etapa de preparação da superfície para a análise eletroquímica das amostras.

O procedimento de preparação constou das seguintes etapas:

- Embutimento em baquelite;

- Preparação da superfície das amostras utilizando a seqüência de lixas de grana 100, 220, 320, 400, 600, 800 e 1200;
- Limpeza das amostras em banho de acetona no equipamento de ultra-som Branson 220 durante 180 segundos, para a eliminação de resíduos deixados pelo lixamento;

3.3 - Ensaio Eletroquímico

Célula eletroquímica

A célula eletroquímica consiste em três placas de material polimérico e um tubo de vidro com dois orifícios esmerilhados, para conexão dos eletrodos de referência e contra-eletrodo; o eletrodo de referência entra em contato com a solução por um orifício em uma das placas. A figura 3.1 apresenta o esquema da célula.

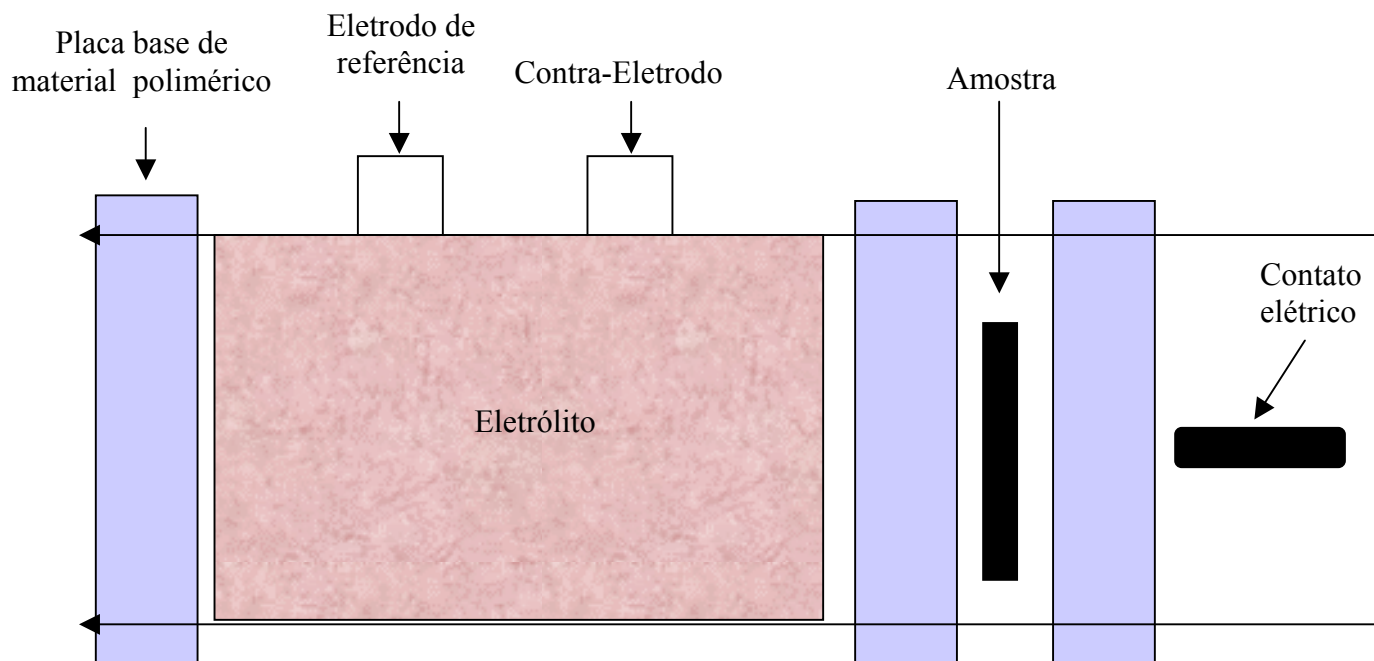


Figura 3.1: Célula eletroquímica desenvolvida pelo LEC&DR e produzido pela oficina de vidraria do Instituto de Física.

Eletrodo de Referência e Contra-Eletrodo

O eletrodo de referencia utilizado foi o de Calomelano Saturado. Os valores de potencial apresentados nos resultados são em relação ao potencial do Eletrodo de Calomelano Saturado. O contra-eletrodo utilizado foi uma placa de platina.

Solução fisiológica

Cada corpo de prova foi devidamente colocado como eletrodo de trabalho em solução de Hanks, solução que simula o fluido corpóreo. A composição da solução é apresentada na tabela 3.5.

Tabela 3.5: Composição da solução de Hanks.

Solução A: 160 g de NaCl + 8 g de KCl + 4 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em 800 mL de H_2O
Solução B: 2.8 g de CaCl_2 em 100 mL de H_2O
Solução C: A + B + 100 mL de H_2O + 2 mL de CHCl_3 (clorofórmio)
Solução D: 1.2g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ + 2g de $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 20 g de glicose + 2 mL CHCl_3 em 800 mL de H_2O – diluído para 1000 mL
Solução E: 1.4% NaHCO_3 = 7 g de NaHCO_3 em 500 mL de H_2O
Solução Final: 50 mL C + 50 mL D + 24 mL E + 900 mL H_2O + poucas gotas de clorofórmio

Equipamento

O equipamento utilizado para os ensaios foi o potenciostato PAR 273 A, acoplado a um analisador de frequência Solartron (fig.3.2), gerenciados pelo software M 398. Os dados de EIS obtidos são apresentados na forma de curvas de Bode ($\log Z$ x $\log f$ e ângulo de fase x $\log f$).



Figura 3.2: Foto do conjunto de equipamentos utilizado no presente trabalho.

Para iniciar as análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, as amostras permaneceram em imersão na solução fisiológica pelo tempo de 1 hora, ou até que o potencial de circuito aberto (E_{eq}) fosse atingido.

Após o ensaio de EIE as amostras foram submetidas ao ensaio de Polarização Eletroquímica, utilizando-se o mesmo arranjo experimental acoplado ao potenciostato e gerenciado pelo software M 352, que permitiu obter curvas de polarização potenciodinâmicas.

Os ensaios foram realizados em triplicata para obter uma melhor precisão e manter a coerência dos resultados.

Os resultados obtidos pela EIE foram ajustados mediante a um programa com o circuito equivalente de maneira a se obter uma melhor caracterização em termos de propriedades eletroquímicas das ligas estudadas.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 – Considerações Gerais

Os resultados mostrados e discutidos neste capítulo estão associados às análises das ligas de titânio Ti-20Nb, Ti-25Nb e Ti-35Nb. Inicialmente, são apresentados os resultados relativos à obtenção da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica de cada liga respectivamente em suas diferentes taxas de resfriamento, os resultados foram elaborados na forma de diagramas de Bode $|Z|$ e Bode Fase. Estes diagramas são interpretados com base em circuitos elétricos equivalentes. Na sequência análises obtidas pela Polarização Eletroquímica são apresentadas na forma de densidade de corrente (A/cm^2) versus potencial (V). Uma análise comparativa entre as composições das ligas (%) e as taxas de resfriamento foi realizada, além disso os resultados de EIE foram ajustados segundo um circuito elétrico equivalente. As informações obtidas são apresentadas para uma melhor compreensão do comportamento das ligas no meio fisiológico.

4.2 – Ensaio Eletroquímico

As amostras foram preparadas como descrito no capítulo anterior; após o tratamento térmico as amostras foram cortadas, seguindo as posições dos termopares, por uma cortadora Isomet 2000 de alta velocidade. Cada uma das amostras foi submetida ao processo de embutimento a fim de facilitar o manuseio e o acoplamento das amostras na célula eletroquímica. A preparação seguiu com o tratamento da superfície de cada amostra, as quais foram lixadas, lavadas e levadas ao ultra-som, modelo Branson 220, com acetona, onde permaneceram por

alguns segundos, para eliminação de possíveis impurezas deixadas pelo processo de lixamento. Para as análises eletroquímicas, as amostras foram acopladas à célula eletroquímica onde permaneceu em imersão em solução de Hanks por 1 hora, a fim de atingir o potencial de corrosão; desta forma iniciou-se a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS). Após o ensaio de EIS as amostras foram submetidas ao ensaio de Polarização Eletroquímica.

Neste capítulo, primeiramente, serão apresentados os resultados referentes a cada composição de liga com as suas diferentes taxas de resfriamento. Em seguida será feita uma comparação entre as ligas relacionando a taxa de resfriamento mais lenta e a mais rápida.

Liga Ti-20Nb

As figuras de 4.1 a 4.7 apresentam os resultados dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica com a liga Ti-20Nb com as seis taxas de resfriamento e Ti c.p. A tabela abaixo relaciona os valores das taxas de resfriamento e as respectivas fases formadas.

Tabela 4.1: Taxas de resfriamento (°C/s) imposta a amostra Ti-20Nb, e respectivas fases formadas.

Liga Ti-20Nb	Taxa de resfriamento (°C/s)	Fases formadas
1	4,6	α , β , ω
2	6,0	α , α'' , β , ω
3	7,9	α , α'' , β , ω
4	11,5	α , α'' , β , ω
5	27,3	α'' , β , ω
6	139,6	α'' , ω

Os diagramas de EIE resultantes deste procedimento apresentam algumas diferenças quando comparados ao Ti c.p., com exceção à amostra Ti-20Nb (1) figura 4.1, a qual apresenta menor taxa de resfriamento; as amostras 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6 apresentam ângulo de fase

próximo a 90° , o que pode ser explicado devido a um comportamento capacitivo semelhante ao Ti c.p., que por sua vez sugere que as ligas com taxas de resfriamento superior a $6,0^\circ\text{C}$ apresentam melhor resistência à corrosão para a amostra Ti-20Nb (1) na figura 4.1. Pelo diagrama de Bode $|Z|$ pode-se observar uma queda nos valores da inclinação e em baixas frequências o módulo de $|Z|$ na faixa de 10^5 Ohm , resultados que demonstram uma redução nas propriedades resistivas da superfície desta liga, quando comparadas ao Ti c.p.

Como descrito acima, as demais taxas de resfriamento do Ti-20Nb, apresentam resultados semelhantes ao Ti c.p., seja pelo diagrama de Bode fase ou pelo Bode $|Z|$. Destaque a ser dado a amostra Ti-20Nb (6) figura 4.6, que apresenta pelo diagrama de Bode fase um patamar muito definido e pelo diagrama de Bode $|Z|$ valores de inclinação superiores aos encontrados no Ti c.p.; isto indica uma maior impedância e melhor resistência à corrosão quando comparado ao Ti c.p.

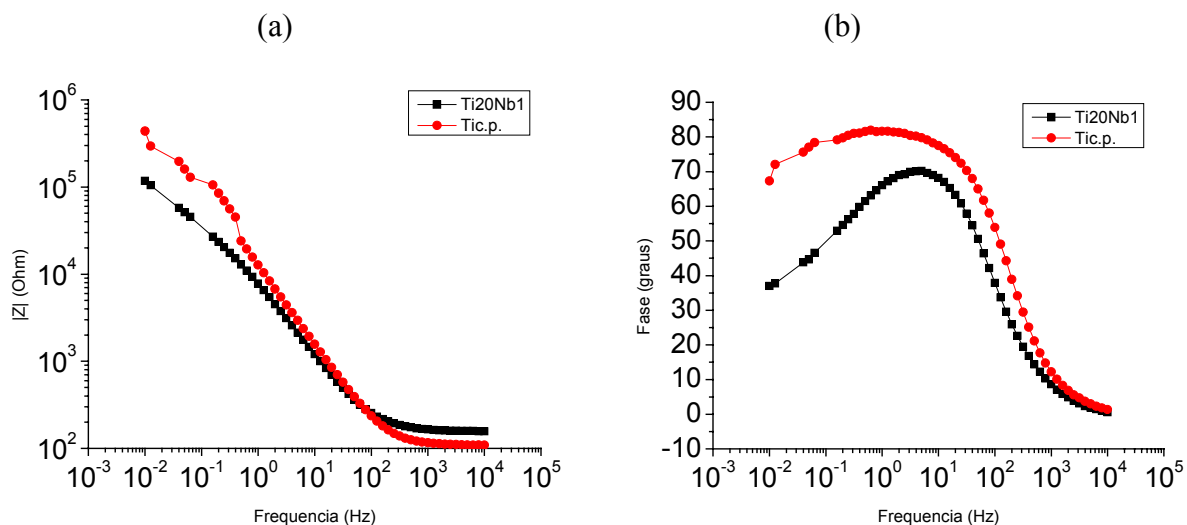


Figura 4.1: Diagramas de Bode (a) e Bode fase (b) para amostras de Ti-20Nb resfriadas lentamente ($4,5^\circ\text{C/s}$).

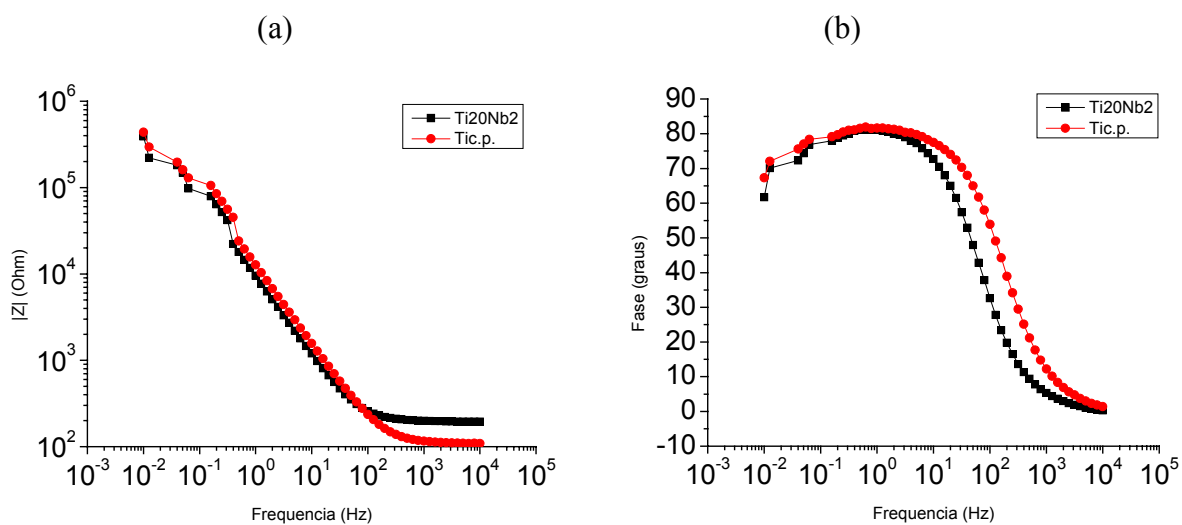


Figura 4.2: Diagramas de Bode (a) e Bode fase (b) para amostras de Ti-20Nb resfriadas lentamente (6°C/s).

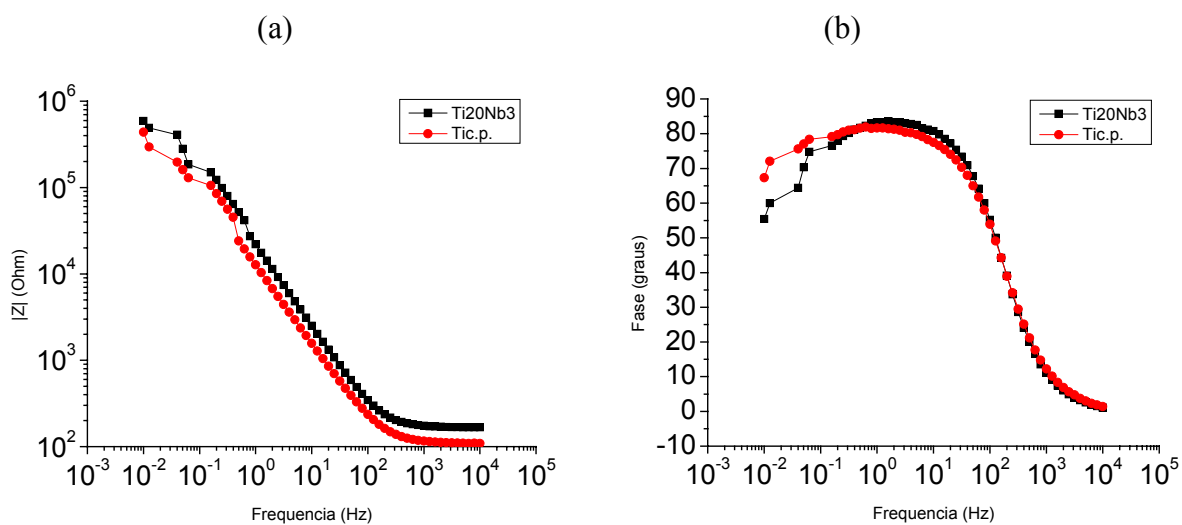


Figura 4.3: Diagramas de Bode (a) e Bode fase (b) para amostras de Ti-20Nb resfriadas ($7,9^{\circ}\text{C/s}$).

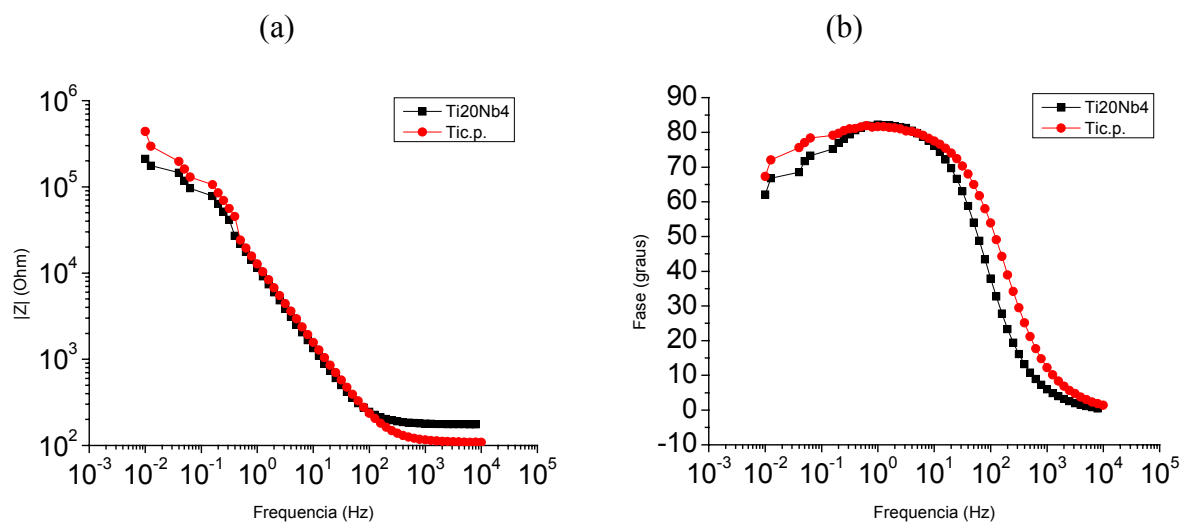


Figura 4.4: Diagramas de Bode (a) e Bode fase (b) para amostras de Ti-20Nb resfriadas (11,5°C/s).

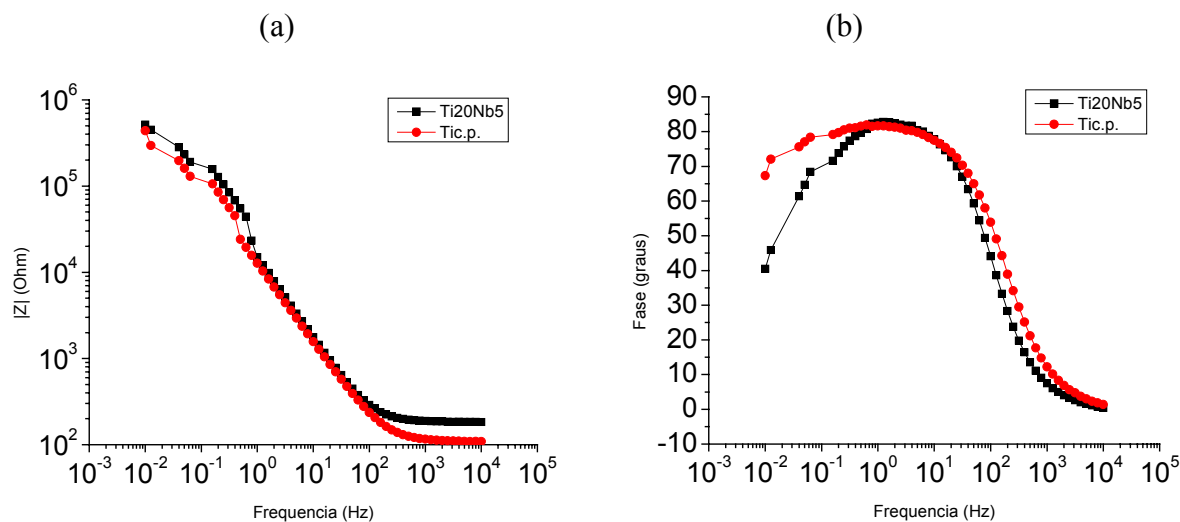


Figura 4.5: Diagramas de Bode (a) e Bode fase (b) para amostras de Ti-20Nb resfriadas (27,3°C/s).

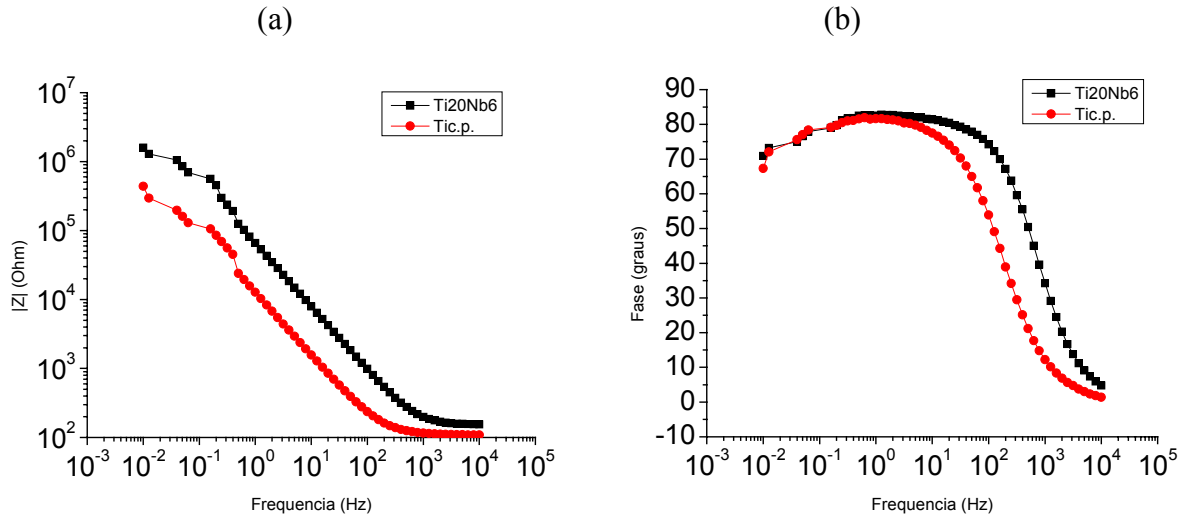


Figura 4.6: Diagramas de Bode (a) e Bode fase (b) para amostras de Ti-20Nb resfriadas rapidamente ($139,6^\circ\text{C/s}$).

Quando a comparação é feita entre as amostras com diferentes taxas de resfriamento (fig. 4.7), observa-se pelo diagrama de Bode fase, uma queda significativa nos valores dos ângulos de fase para as amostras 1 e 5 em valores de frequência abaixo de 1Hz, sendo que a mudança nos valores da permissividade do filme é uma possível explicação para este fato. A amostra Ti-20Nb (6) apresenta um patamar característico de comportamento capacitivo em uma faixa mais larga de frequência de 10^2 a 10^{-1} , o que a caracteriza uma melhor resistência à corrosão que as amostras com taxas de resfriamento inferiores a $139,6^\circ\text{C/s}$; tal fato pode estar relacionado a presença de fases α'' e ω .

A partir da comparação das taxas de resfriamento, pode-se afirmar que o tratamento térmico utilizado e a alteração de microestruturas modificam o comportamento eletroquímico do material; novamente, é imprescindível destacar a alteração nos diagramas de Bode fase. Estes resultados comprovam uma diferença de comportamento da interface metal/solução; desta forma, considerando que as condições aplicadas para as análises e que a composição química é a mesma para todas as ligas é plausível avaliar que diferentes taxas de resfriamento, assim como diferentes tratamentos térmicos, influenciam diretamente no comportamento eletroquímico.

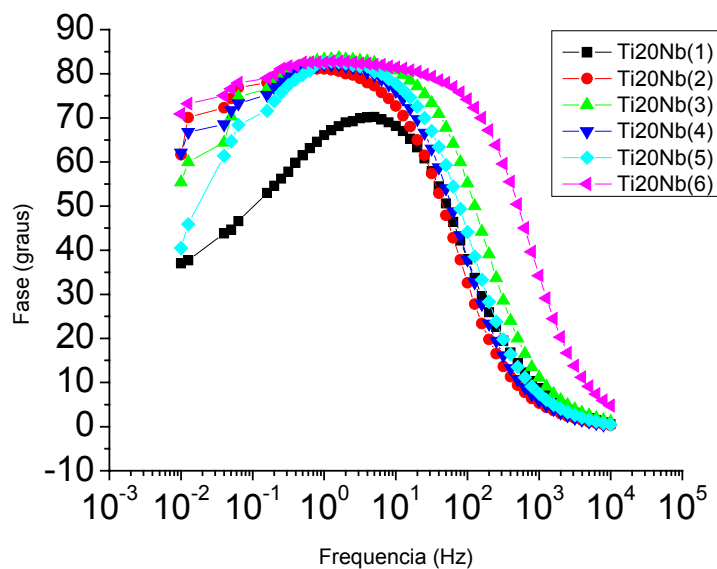


Figura 4.7: Diagramas de Bode fase para amostras do Ti-20Nb, relacionando as 6 taxas de resfriamento.

A figura 4.8 apresenta os resultados obtidos dos ensaios de polarização eletroquímica com a liga Ti-20Nb com as seis taxas de resfriamento.

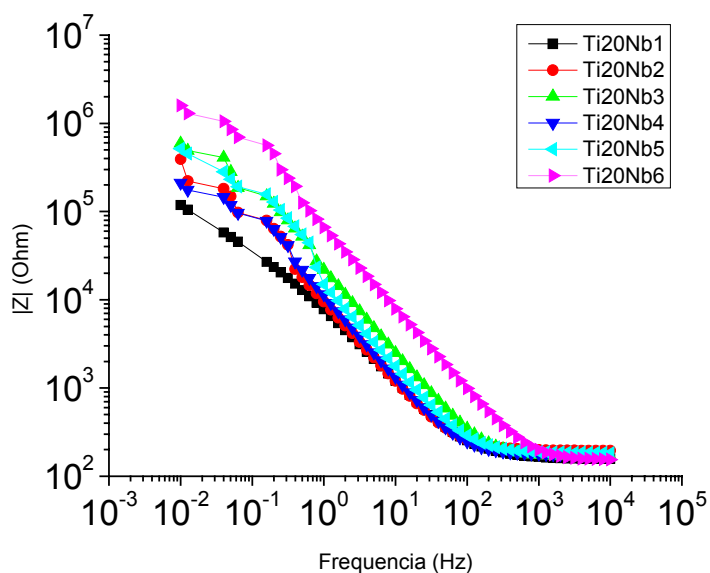


Figura 4.8: Diagramas de Bode $|Z|$ para as amostras do Ti-20Nb, relacionando as 6 taxas de resfriamento.

Nos resultados de obtidos na polarização observa-se claramente a influência da microestrutura na resistência à corrosão. Pode-se notar o deslocamento do potencial de corrosão para valores mais nobres e uma diminuição da densidade de corrente de corrosão para as amostras de liga Ti-20Nb tratamentos 1 e 6. Esse deslocamento é uma indicação da melhoria da resistência à corrosão das ligas com menor e com maior taxa de resfriamento.

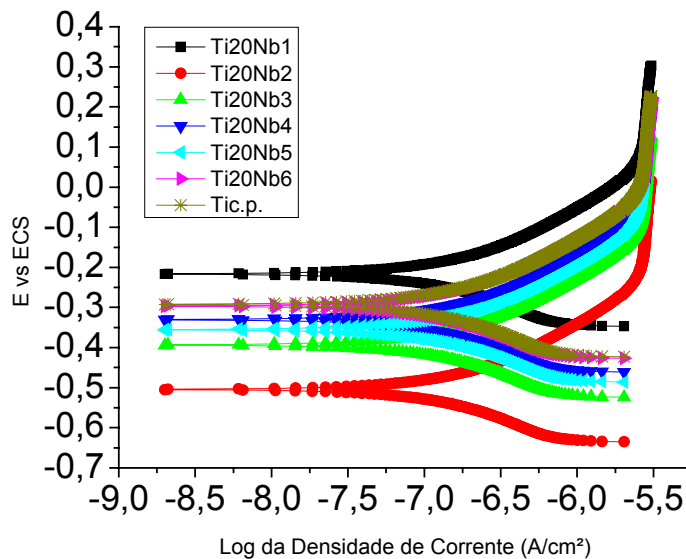


Figura 4.9: Curvas de polarização para amostras Ti-20Nb, para 6 (seis) taxas de resfriamento diferentes.

O fato de apresentarem melhores propriedades eletroquímicas, está correlacionado com a microestrutura resultante do tratamento térmico de resfriamento, o valor mais nobre de potencial de corrosão está atribuído a menor taxa de resfriamento $4,6^{\circ}\text{C/s}$ (1), que apresenta em sua microestrutura fases α , α'' , β e ω , tabela 4.1.

Conforme a taxa de resfriamento aumenta, a fase α torna-se menos presente, a dureza também aumenta e os valores de potenciais de corrosão tornam-se mais positivos. Pode-se concluir qualitativamente que a ausência da fase α é um fator que altera o comportamento eletroquímico, ou seja, a resistência à corrosão. Contudo, a corrente de corrosão (A/cm^2) não sofre variação significativa, permanecendo entre $-7,5$ e $-7,0$, este comportamento é explicado pela composição química de todas as amostras serem iguais.

Liga Ti-25Nb

As figuras de 4.9 a 4.14 apresentam os resultados dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica com a liga Ti-25Nb com as cinco taxas de resfriamento e Ti c.p. A tabela abaixo relaciona os valores das taxas de resfriamento e as respectivas fases formadas.

Tabela 4.2: Taxas de resfriamento (°C/s) imposta a amostra Ti-25Nb, respectivas fases formadas.

Liga Ti-25Nb	Taxa de resfriamento (°C/s)	Fases formadas
1	4,4	α , α'' , β
2	5,8	α , α'' , β
3	7,8	α , α'' , β
4	11,0	α'' , β
5	33,6	α''

Para os resultados obtidos pelas análises de EIE da liga Ti-25Nb comparadas ao Ti c.p., observa-se um comportamento muito semelhante à liga Ti-20Nb. A amostra Ti-20Nb (1) figura 4.10, apresenta um comportamento muito próximo à amostra Ti-25Nb (1). Ambas com taxa de resfriamento muito lenta mostram pelo diagrama de Bode fase um valor de ângulo de fase abaixo de 70° e uma queda significativa destes valores a partir de valores inferiores a 1 Hz de frequência; fato que demonstra baixa capacitância da superfície desta amostra quando comparado ao Ti c.p. Outro fator importante é a queda nos valores da inclinação do $|Z|$ a frequências abaixo de 1Hz, que reforça a redução da propriedade resistiva da amostra Ti-25Nb (1).

As amostras Ti-25Nb (2) figura 4.11, Ti-25Nb (4) figura 4.13 e a Ti-25Nb (5), apresentam valores de ângulo de fase e $|Z|$ muito próximos ao do Ti c.p., resultados que as definem como ligas interessantes ao que se diz respeito à resistência à corrosão.

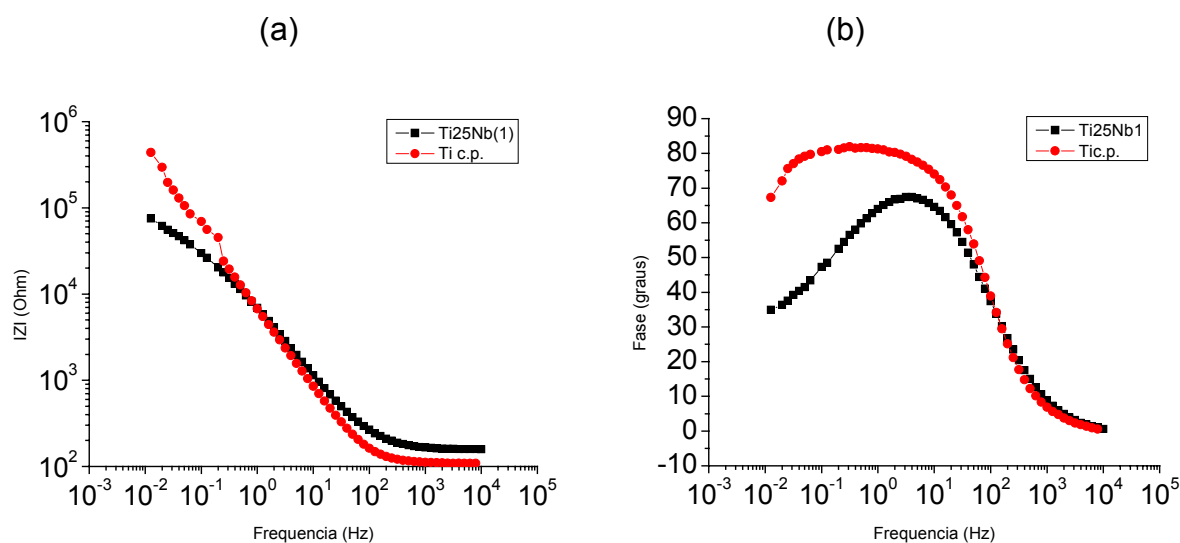


Figura 4.10: Diagramas de Bode (a) e Bode fase (b) para amostras de Ti-25Nb resfriadas lentamente (4,4°C/s).

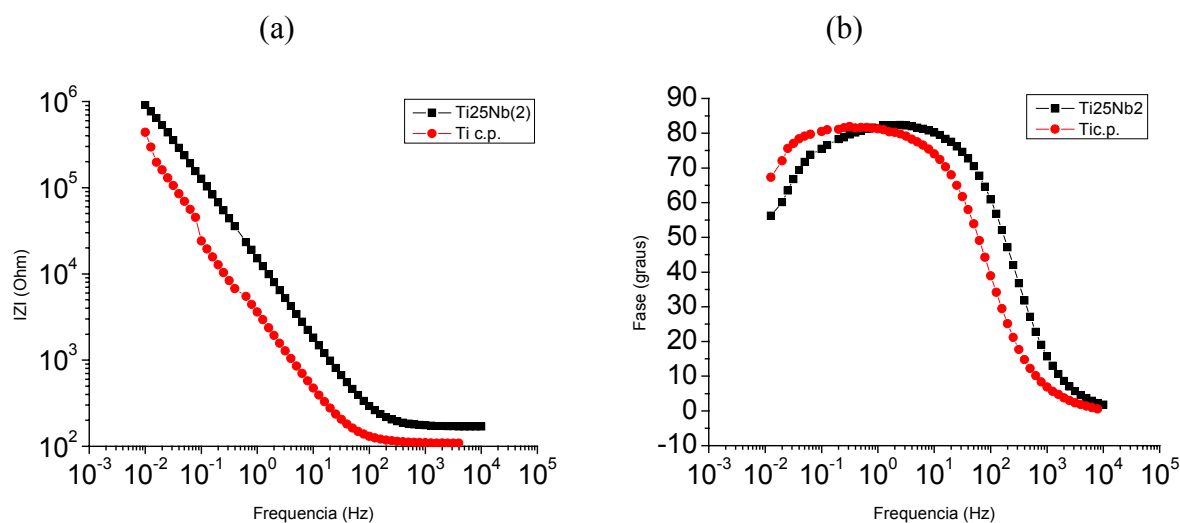


Figura 4.11: Diagramas de Bode (a) e Bode fase (b) para amostras de Ti-25Nb resfriadas lentamente (5,8°C/s).

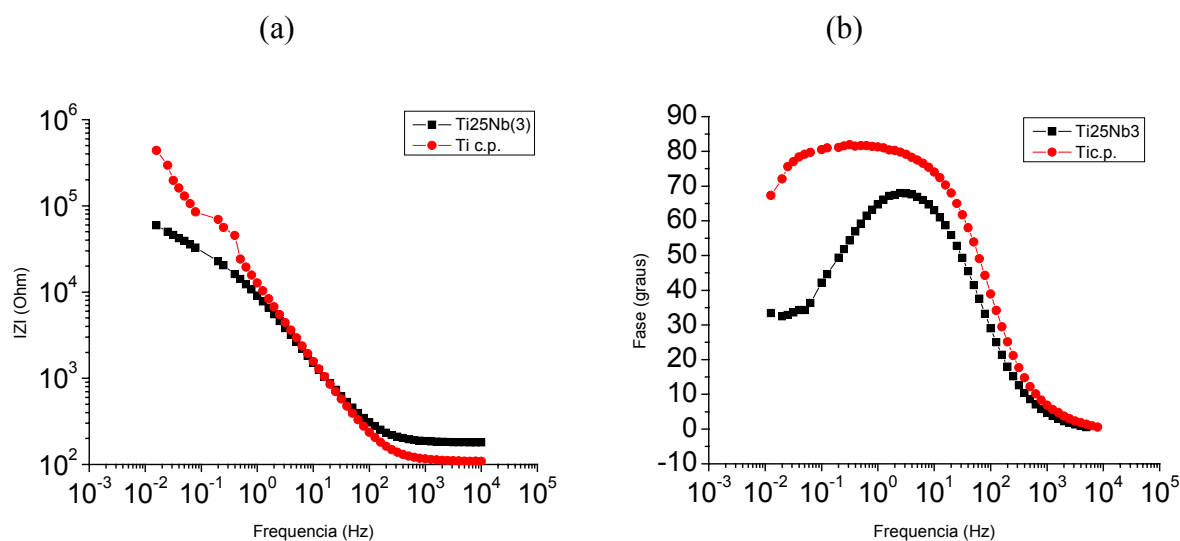


Figura 4.12: Diagramas de Bode (a) e Bode fase (b) para amostras de Ti25Nb resfriadas ($7,8^\circ\text{C/s}$).

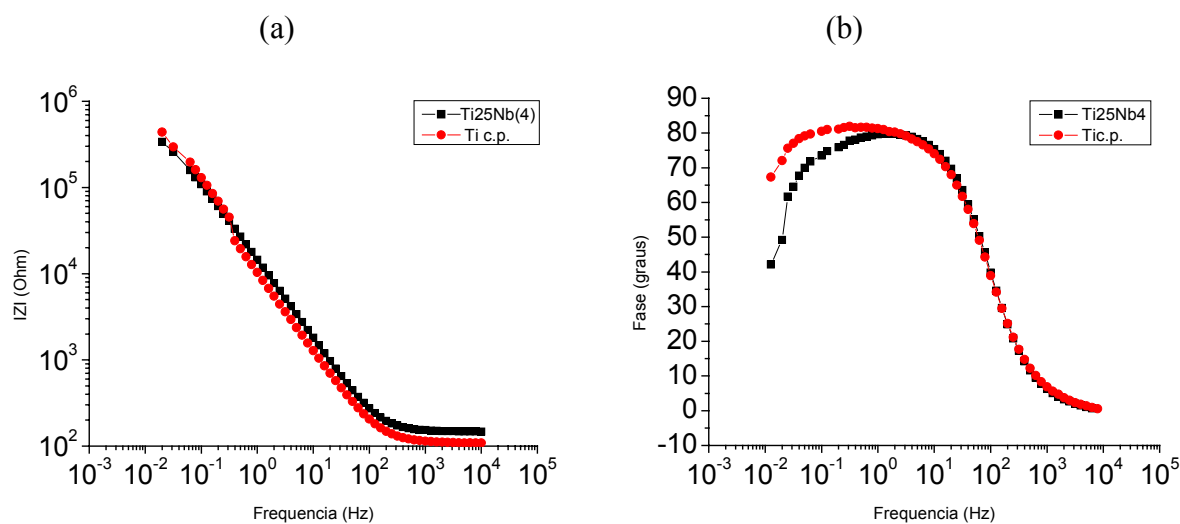


Figura 4.13: Diagramas de Bode (a) e Bode fase (b) para amostras de Ti25Nb resfriadas ($11,0^\circ\text{C/s}$).

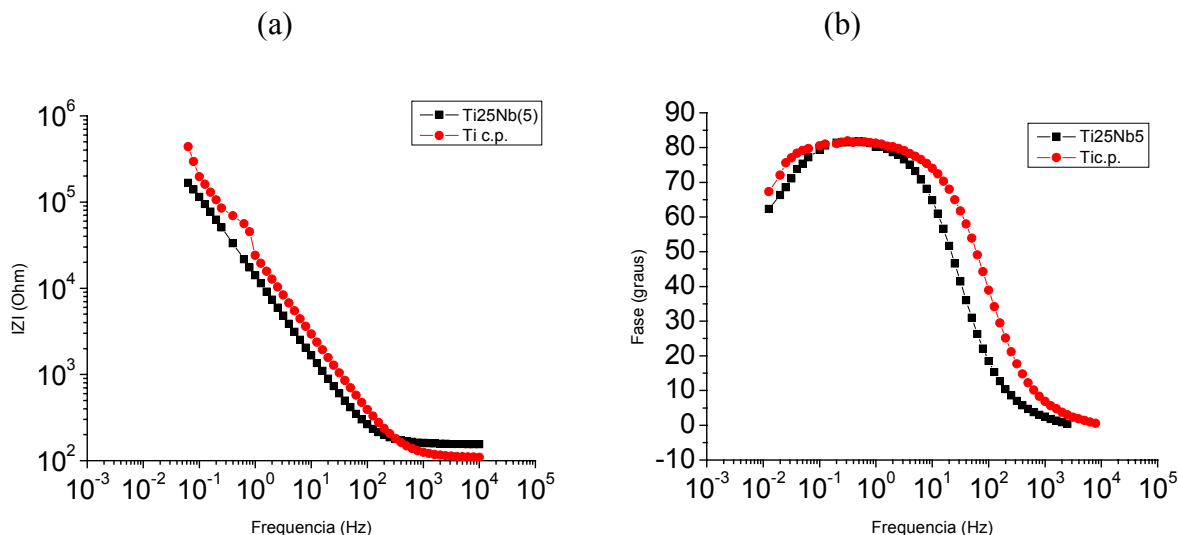


Figura 4.14: Diagramas de Bode (a) e Bode fase (b) para amostras de Ti25Nb resfriadas rapidamente (33,6°C/s).

Os resultados obtidos nos ensaios de EIE, para amostras da liga Ti-25Nb na figura 4.15, demonstram claramente uma variação do ângulo de fase na faixa de frequência de 10^1 a 10^{-1} (Hz), principalmente para as amostra 1 e 3. Assim como nas ligas Ti-20Nb a liga Ti-25Nb com a menor taxa de resfriamento (Ti-25Nb 1) apresenta pelo diagrama de Bode fase, ângulo de fase inferior se comparadas as demais taxas de resfriamento e uma queda acentuada nos valores do ângulo de fase a partir de 1 Hz de frequência. Contudo, as amostras 2, 4 e 5 apresentam um patamar próximo ao ângulo 90° , o que determina um comportamento mais capacitivo, visto que, as amostras 2 e 4 apresentam patamares bem definidos, o que reforça o comportamento capacitivo da amostra, ou seja, melhor resistência à corrosão.

Mais uma vez é possível confirmar a influência das taxas de resfriamento sobre o comportamento eletroquímico de amostras de mesma composição. Assim, pode-se afirmar que as maiores taxas de resfriamento para a liga Ti-25Nb, apresentam melhores resultados referentes a resistência à corrosão.

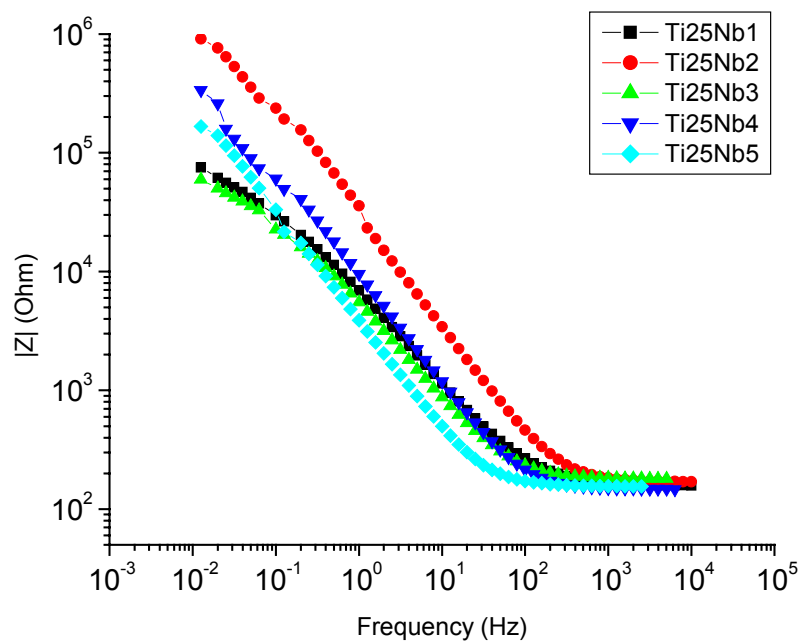


Figura 4.15: Diagramas de Bode $|Z|$ para amostras Ti-25Nb, relacionando 5 (cinco) taxas de resfriamento distintas.

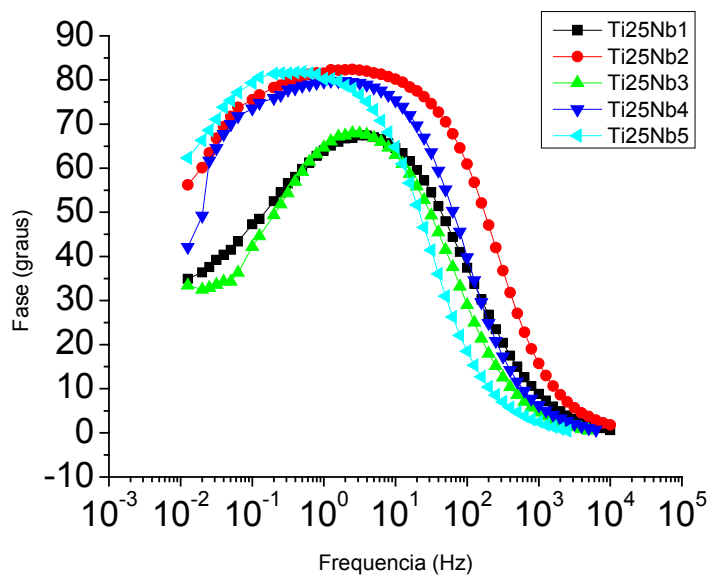


Figura 4.16: Diagramas de Bode fase para amostras Ti-25Nb, relacionando 5 (cinco) taxas de resfriamento distintas.

A figura 4.17 apresenta as curvas de polarização eletroquímica, para amostras de Ti-25Nb, relacionando diferentes taxas de resfriamento.

Pode-se notar um valor de potencial de corrosão mais nobre para as ligas 1 e 3, sendo a liga de menor potencial de corrosão a liga 4. Neste caso, o que se observa é a ausência da fase α na amostras 4 e 5, entretanto, nenhuma correlação aparente pôde ser feita considerando-se microestrutura e resistência à corrosão.

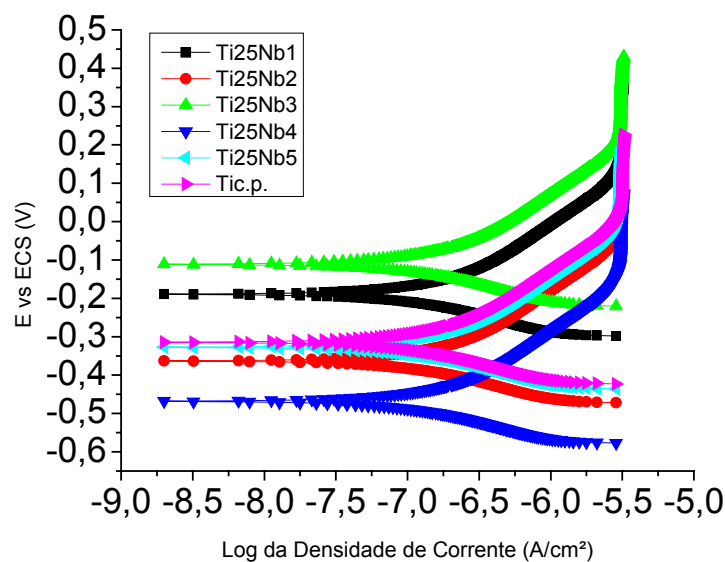


Figura 4.17: Curvas de polarização para amostras Ti-25Nb, para 5 (cinco) taxas de resfriamento diferentes.

Liga Ti-35Nb

As figuras de 4.16 a 4.21 apresentam os resultados dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica com a liga Ti-35Nb com as cinco taxas de resfriamento e Ti c.p. A tabela abaixo relaciona os valores das taxas de resfriamento e as respectivas fases formadas.

Tabela 4.3: Taxas de resfriamento ($^{\circ}\text{C/s}$) imposta a amostra Ti-35Nb, respectivas fases formadas.

Liga Ti-35Nb	Taxa de resfriamento ($^{\circ}\text{C/s}$)	Fases formadas
1	4,8	α e β
2	6,3	α'' , α e β
3	7,9	α'' e β
4	10,2	α'' e β
6	70,4	α'' e β

Pelos resultados obtidos a partir dos ensaios de EIE para as amostras da liga Ti-35Nb, com diferentes taxas de resfriamento é possível avaliar que há um comportamento eletroquímico muito próximo ao comportamento do Ti c.p. Pelo diagrama de Bode fase há um comportamento geral para as amostras; independentemente das taxas de resfriamento, apresentam uma variação na queda dos valores de ângulo de fase a baixas frequências, a partir de 1Hz. Contudo, pelos resultados obtidos pelo diagrama de Bode $|Z|$ não há variação significativa nas inclinações e os valores atingidos foram acima de 10^5 Ohm.

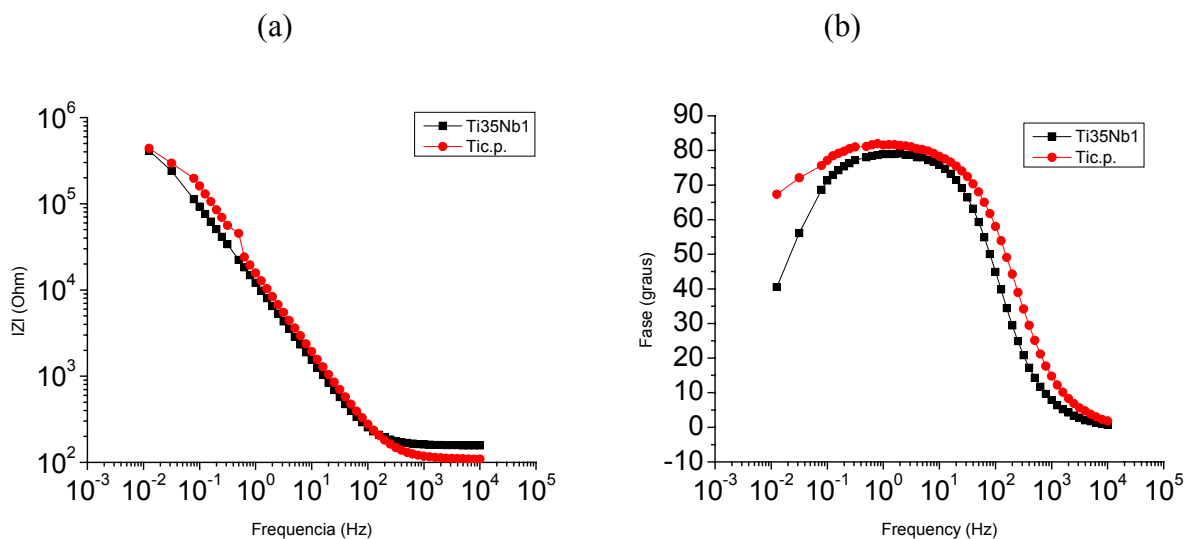


Figura 4.18: Diagramas de Bode (a) e Bode fase (b) para amostras de Ti-35Nb resfriadas lentamente a $4,8^{\circ}\text{C/s}$.

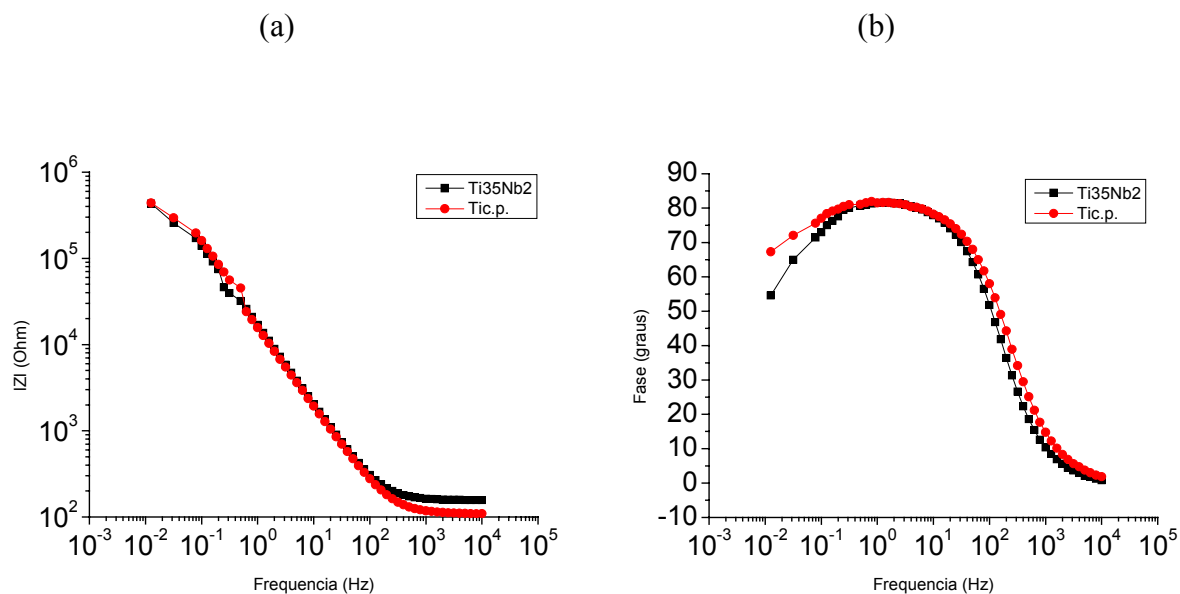


Figura 4.19: Diagramas de Bode (a) e Bode fase (b) para amostras de Ti-35Nb resfriadas a 6,3°C/s.

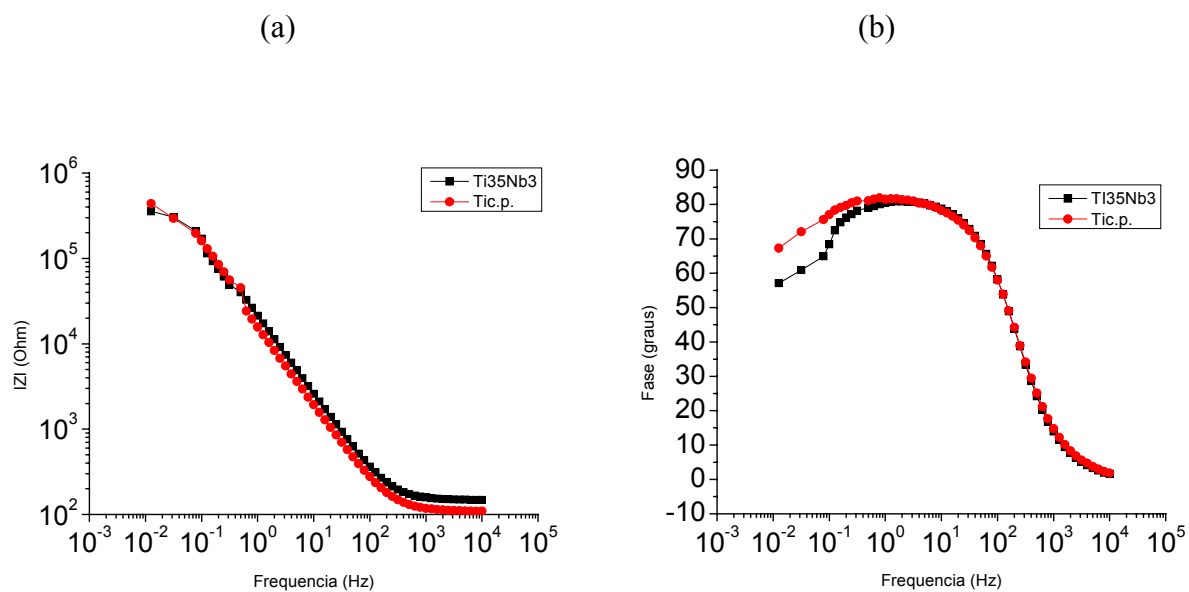


Figura 4.20: Diagramas de Bode (a) e Bode fase (b) para amostras de Ti-35Nb resfriadas a 7,9°C/s.

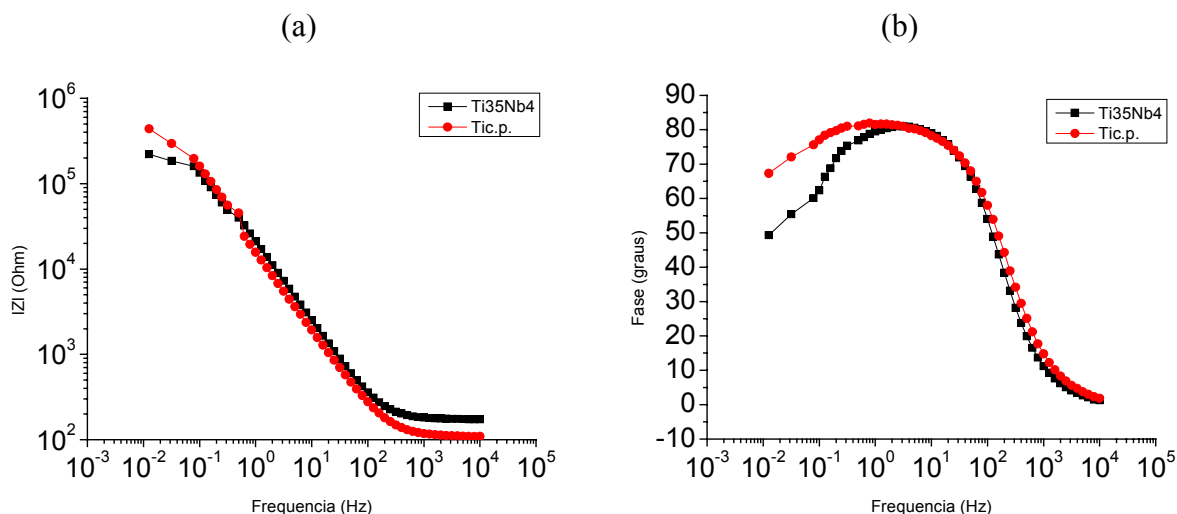


Figura 4.21: Diagramas de Bode (a) e Bode fase (b) para amostras de Ti-35Nb resfriadas a 10,2 °C/s.

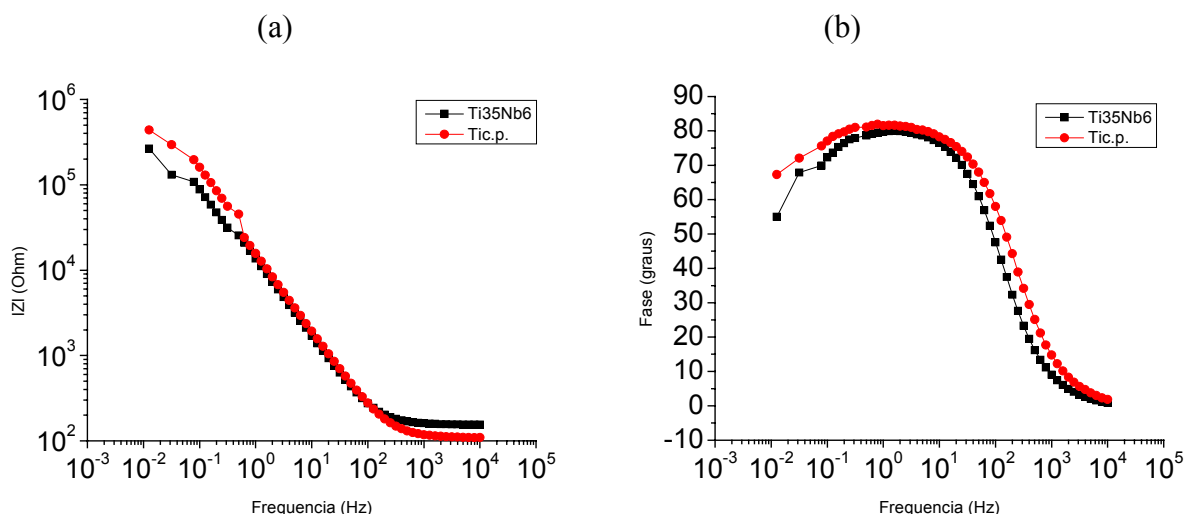


Figura 4.22: Diagramas de Bode (a) e Bode fase (b) para amostras de Ti-35Nb resfriadas rapidamente a 70,4 °C/s.

A liga Ti-35Nb apresenta um comportamento particular quando comparada às ligas anteriormente analisadas. Pelos resultados obtidos pelo EIE, principalmente no diagrama de Bode $|Z|$, os resultados são muito próximos, não há variação significativa nos valores de inclinação, que indicam o potencial resistivo da superfície analisada. O diagrama de Bode fase aponta um comportamento semelhante as ligas desta composição; todas as amostras apresentam ângulo próximo a 90° e queda de valores de fase com início em 1Hz sem variância acentuada entre as

amostras. Fato que pode ser explicado pelo alto teor de nióbio presente na liga, uma vez que as diferentes microestruturas não influenciam o comportamento eletroquímico.

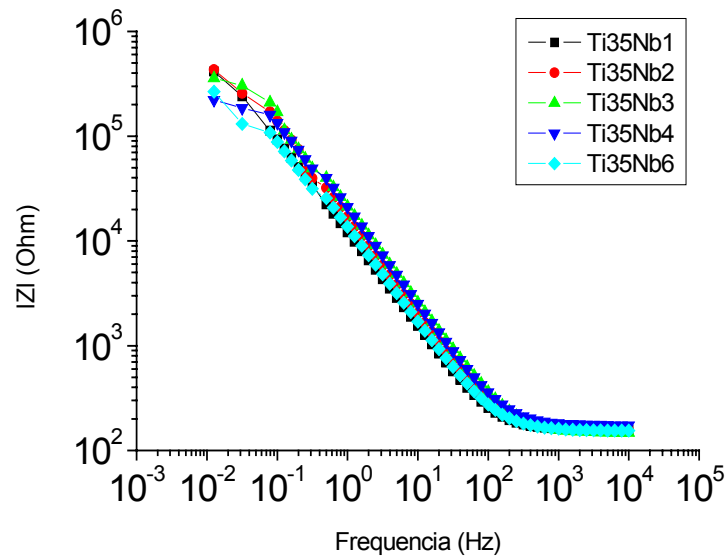


Figura 4.23: Diagramas de Bode $|Z|$ para amostras Ti-35Nb, relacionando 5 (cinco) taxas de resfriamento distintas.

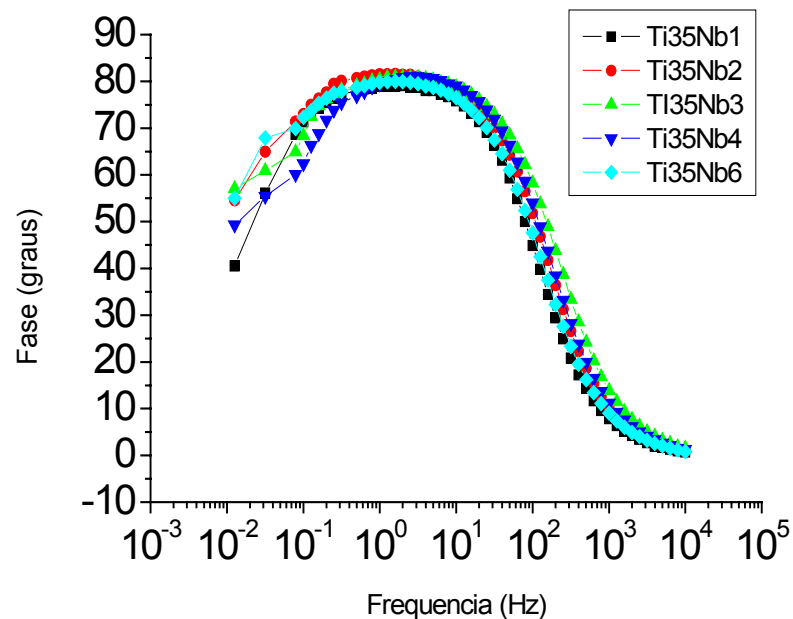


Figura 4.24: Diagramas de Bode fase para amostras Ti-35Nb, relacionando 5 (cinco) taxas de resfriamento distintas.

Assim como as ligas analisadas anteriormente, a liga Ti-35Nb apresenta nos resultados de polarização eletroquímica, valores mais nobres para as amostras com taxa de resfriamento mais lenta e mais rápida.

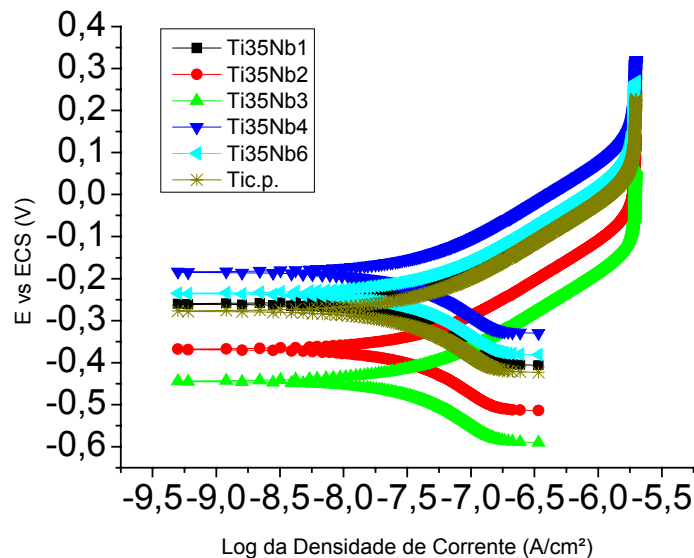


Figura: 4.25: Curvas de polarização para amostras Ti-35Nb, para 5 (cinco) taxas de resfriamento diferentes.

Comparações das composições das ligas

As figuras 4.11 e 4.12 apresentam uma comparação entre as ligas Ti-20Nb e Ti-25Nb para duas taxas de resfriamento, 1 e 5.

O diagrama de Bode e a curva de polarização comparando-se as duas ligas em estudo mostra que as mesmas apresentam comportamento similar quando se separa por taxas de resfriamento. Para as curvas de polarização observa-se um potencial de corrosão mais positivo para as ligas resfriadas mais lentamente, e também se observa que para cada taxa de resfriamento o potencial da liga com 25% de nióbio é mais positivo em relação à liga contendo 20% de nióbio. As velocidades de corrosão, entretanto, mostram-se bastante próximas.

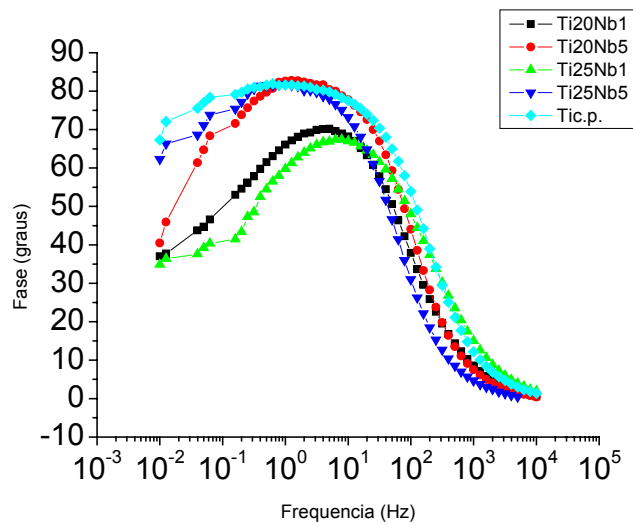


Figura 4.26: Diagramas de Bode comparativos para as ligas Ti-20Nb e Ti-25Nb para as taxas de resfriamento 1 e 5.

Os diagramas de Bode mostram um comportamento diferenciado, que indica um comportamento mais capacitivo, que pode ser interpretado como uma melhor resistência à corrosão para as ligas resfriadas com maior velocidade. De qualquer modo, é possível observar que as curvas não se agrupam por composição, mas por taxa de resfriamento, deixando claro e evidente que a taxa de resfriamento está relacionada e interfere nas propriedades eletroquímicas do material.

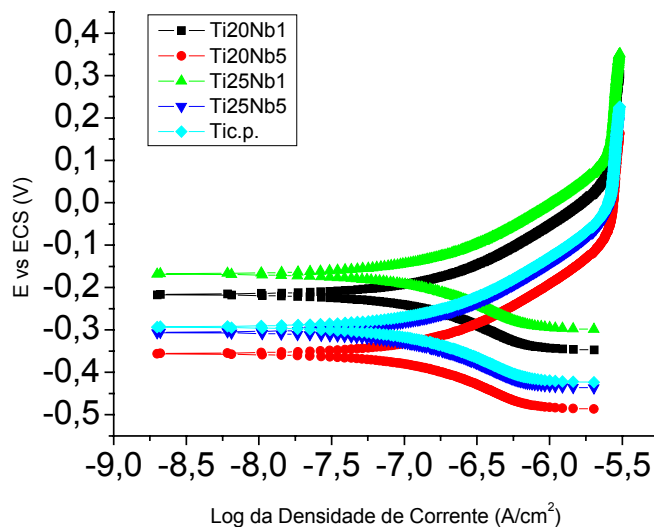


Figura 4.27: Curvas de polarização comparativas para as ligas Ti-20Nb e Ti-25Nb para as taxas de resfriamento 1 e 5.

A partir do diagrama de Bode fase comparando as ligas Ti-20Nb (1 e 6) com as amostra de Ti-35Nb (1 e 6) na figura 4.28, pode-se concluir que a amostra resfriada lentamente da composição com 20% de nióbio apresenta o menor ângulo de fase, reforçando os resultados anteriores onde o mesmo ocorre; esta liga em conjunto com este tratamento apresentam piores propriedades eletroquímicas, ou seja, inferior resistência à corrosão que as diferentes ligas para a mesma taxa de resfriamento. Contudo, a influência da taxa de resfriamento para a liga Ti-20Nb é uma variável que afeta suas características relacionadas à corrosão, uma vez que, a amostra Ti-20Nb (6) apresenta o melhor patamar e os melhores valores de ângulo de fase. Como analisado anteriormente, a liga Ti-35Nb não apresenta diferenças consideráveis, seja no ângulo de fase como em valores de ângulo a baixa frequência, permanecendo exatamente entre os valores obtidos para a amostra Ti-20Nb.

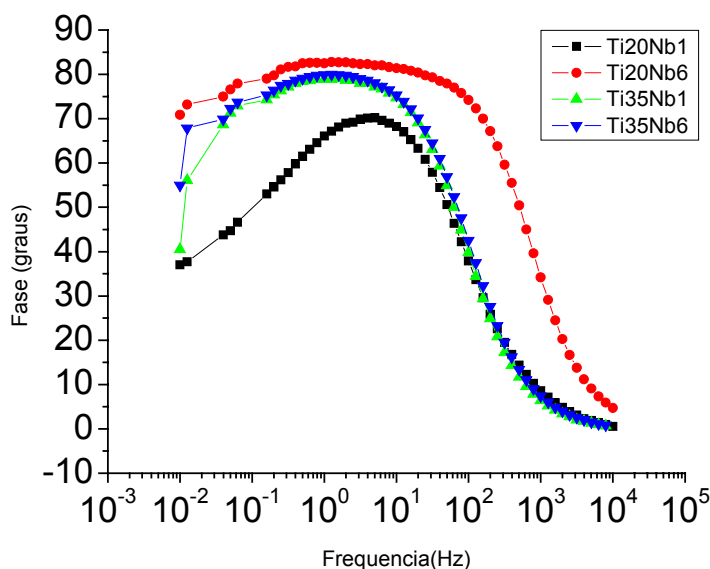
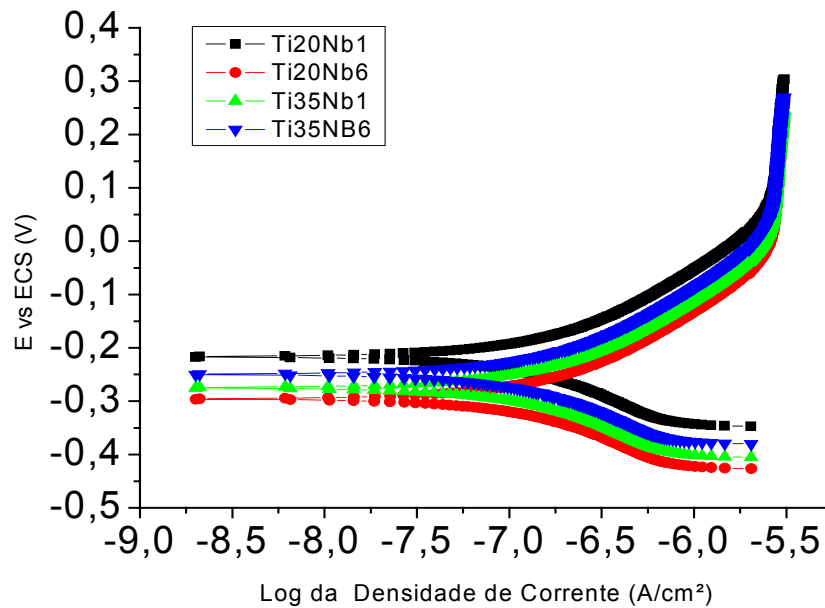


Figura 4.28: Diagramas de Bode comparativos para as ligas Ti-20Nb e Ti-25Nb para as taxas de resfriamento 1 e 5.

Os resultados obtidos pela polarização eletroquímica, na figura 4.29, não apresentam diferenças significativas nos valores de potencial de corrosão, que pode ser analisado pela baixa variação do potencial de corrosão. Porém, assim como os resultados obtidos na EIE na figura

4.28, os valores de potencial do Ti-35Nb 1 e 6 estão entre os valores de potencial do Ti-20Nb 1 e 6.



4.29: Curvas de polarização comparativas para as ligas Ti-20Nb e Ti-35Nb para as taxas de resfriamento 1 e 6.

Ajustes Matemáticos Mediante Circuitos Elétricos Equivalentes:

Elementos de Circuito equivalentes

Ao utilizar-se a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para a caracterização de um dado sistema, é possível encontrar, para as diferentes reações observadas no sistema em estudo, o elemento de circuito elétrico equivalente a cada tipo de reação. Estes elementos são:

- Resistor
- Capacitor
- Indutor

Para o sistema em estudo, temos:

R_s → Resistência da solução eletrolítica

Q_f → Capacitância do filme (CPE)

R_f → Resistência do filme

Como ilustração destes conceitos, um sistema eletroquímico bastante simples pode ser representado pelo circuito mostrado na figura 4.30.

Neste circuito, R_s seria a resistência não compensada entre o eletrodo de trabalho e o de referência. R_f seria a resistência de polarização na interface solução/metal. CPE seria a capacitância da dupla camada nesta interface. O conhecimento de R_f permite o cálculo das taxas de reações eletroquímicas e as medidas de capacitância poderiam promover informação sobre fenômenos de adsorção e desorção, processos de formação de filmes no eletrodo, além de informar sobre a integridade de revestimentos orgânicos. (EG&G PARC Application Note AC-1).

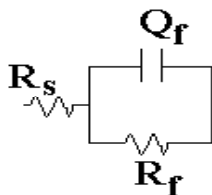
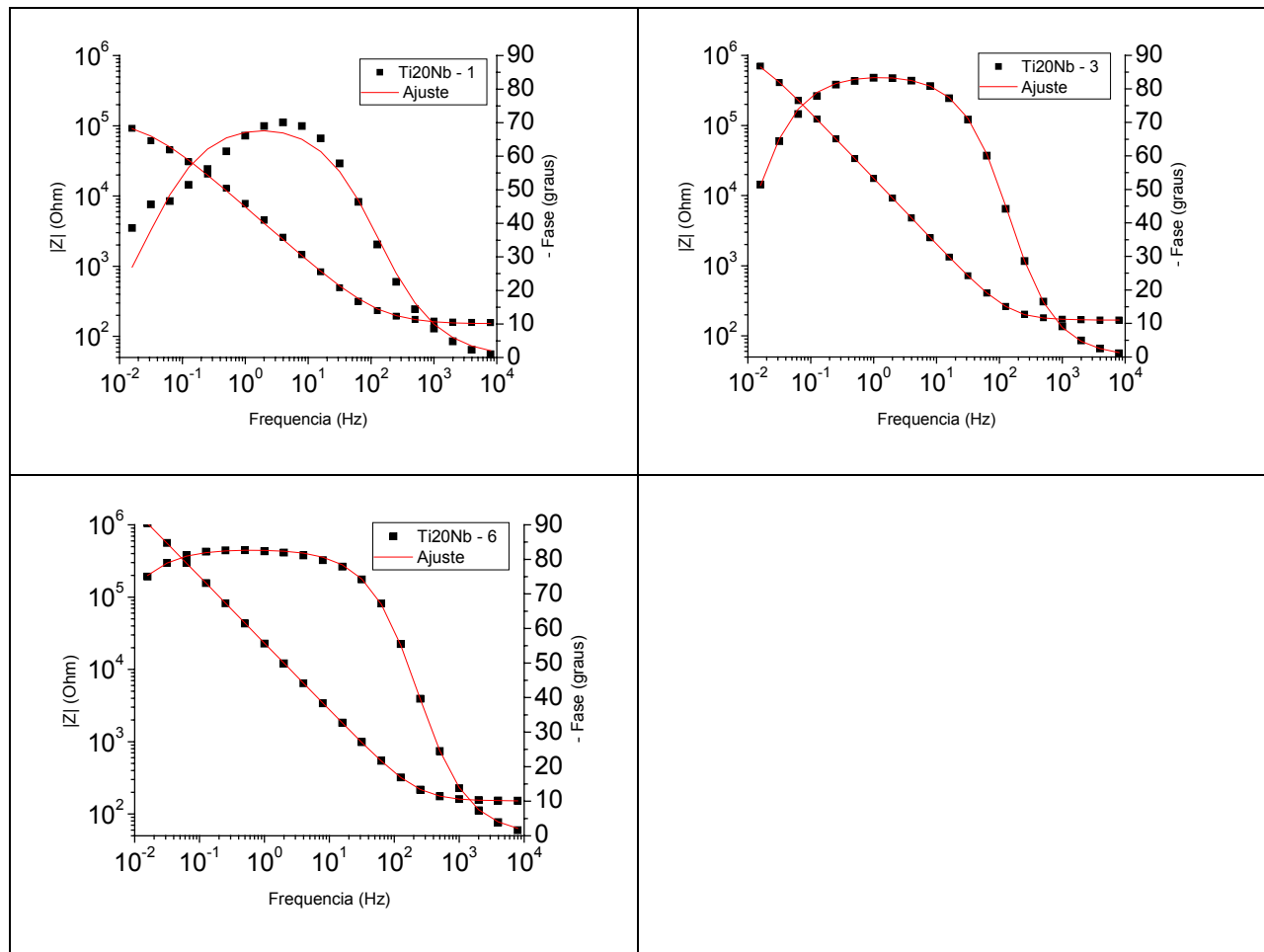


Figura 4.30 – Circuito Elétrico Equivalente de uma interface eletroquímica simples

Os dados obtidos a partir das curvas de espectroscopia de impedância eletroquímica podem ser analisados com o objetivo de se procurar entender o mecanismo de corrosão envolvido, mas para tanto é necessário fazer-se uma análise, seguindo-se um modelo de circuitos equivalentes.

Os ajustes da EIE foram realizados utilizando o circuito elétrico apresentado na figura 4.30. A influência das distintas taxas de resfriamento sobre as propriedades eletroquímicas pode ser melhor analisada a partir do comportamento das amostras Ti-20Nb com taxas de resfriamento de

4,6; 7,9 e 139,6 °C/s, Ti-20Nb-1, Ti-20Nb-2 e Ti-20Nb-3, respectivamente. A figura 4.31 apresenta o diagrama obtido para estas amostras com seus respectivos ajustes pelo circuito elétrico equivalente. Como pode ser observado, as amostras apresentam um comportamento distinto. O melhor ajuste foi obtido através do circuito apresentado na figura 4.30, sendo que este ajuste não se aproxima muito dos resultados experimentais pelo diagrama de Bode Fase, porém, no diagrama de $|Z|$ este ajuste se mostra mais próximo do experimental. No entanto, a amostra Ti-20Nb (3) e (6) apresentam ângulo de fase próximo a 90°, esta última com a presença de um patamar bem definido que é característica de um comportamento capacitivo, como descrito anteriormente.



4.31: Diagramas de Bode para as amostras da liga Ti-20Nb com três taxas de resfriamento, amostra 1 = 4,6°C/s, amostra 3 = 7,9°C/s e amostra 6 = 139,6°C/s; com os respectivos ajustes. Circuito utilizado no ajuste.

Este comportamento capacitivo é confirmado na tabela 4.4, a qual trás os valores dos elementos do circuito de acordo com o circuito elétrico correspondente, figura 4.30. A amostra 6 possui o elemento de fase constante (CPE) com ordem de grandeza de 10^{-6} F. Esta amostra apresenta um comportamento capacitivo mais próximo de um capacitor ideal, quando comparada a amostra 1. Este comportamento anteriormente discutido, pôde ser verificado tanto pelo diagrama de Bode fase, figura 4.7, onde as comparações das diferentes taxas de resfriamento apontaram o mesmo resultado, quanto pelo valor de n encontrado no ajuste para a amostra 6 é de 0,92 e para a amostra 1 é de 0,79.

Tabela 4.4: Valores dos elementos para circuito das amostras de Ti-20Nb, para as diferentes taxas de resfriamento.

Elementos do circuito				
Ti-20Nb	R_s (Ohm x cm^2)	CPE (F/ cm^2)	n	R_f (Ohm x cm^2)
1	150,1	$3,3 \times 10^{-5}$	0,79	$1,2 \times 10^5$
2	197,5	$2,2 \times 10^{-5}$	0,93	$1,3 \times 10^6$
3	167,8	$1,0 \times 10^{-5}$	0,94	$1,23 \times 10^6$
4	176,8	$1,2 \times 10^{-5}$	0,93	$7,1 \times 10^5$
5	185,3	$1,2 \times 10^{-5}$	0,93	$7,2 \times 10^5$
6	151,5	$7,9 \times 10^{-6}$	0,92	$7,6 \times 10^6$

Ao se analisar os resultados presentes na figura 4.32, nota-se um comportamento semelhante do Ti-25Nb em relação ao Ti-20Nb. O melhor ajuste foi obtido através do circuito apresentado na figura 4.30, sendo que este ajuste não se aproxima muito dos resultados experimentais pelo diagrama de Bode Fase, porém, no diagrama de $|Z|$ este ajuste se mostra mais próximo do experimental. Assim como na composição Ti-20Nb a amostra que foi submetida à menores taxas de resfriamento apresenta menor valor de ângulo de fase e queda nos valores de inclinação do $|Z|$ quando comparada a amostra 5, maior taxa de resfriamento.

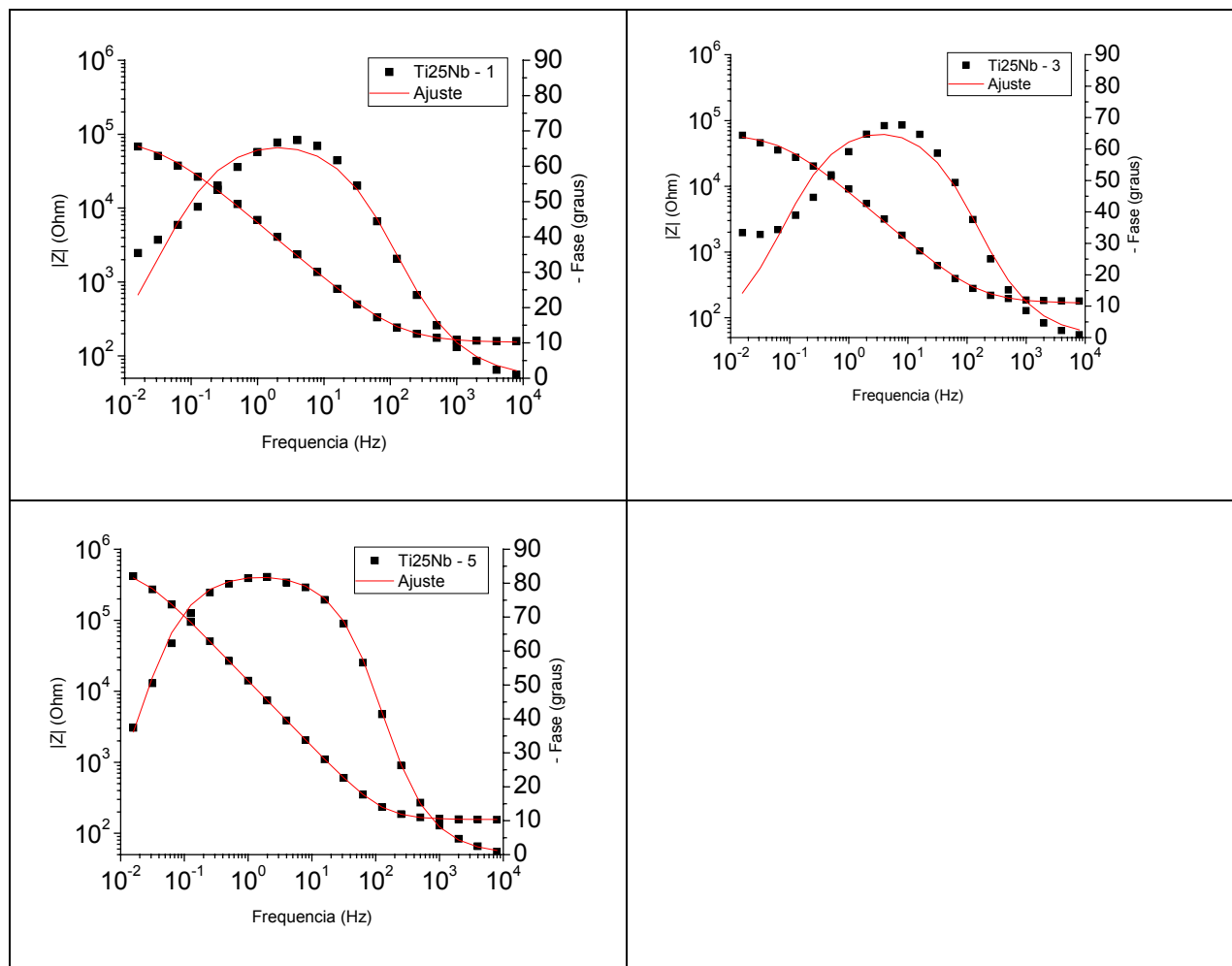


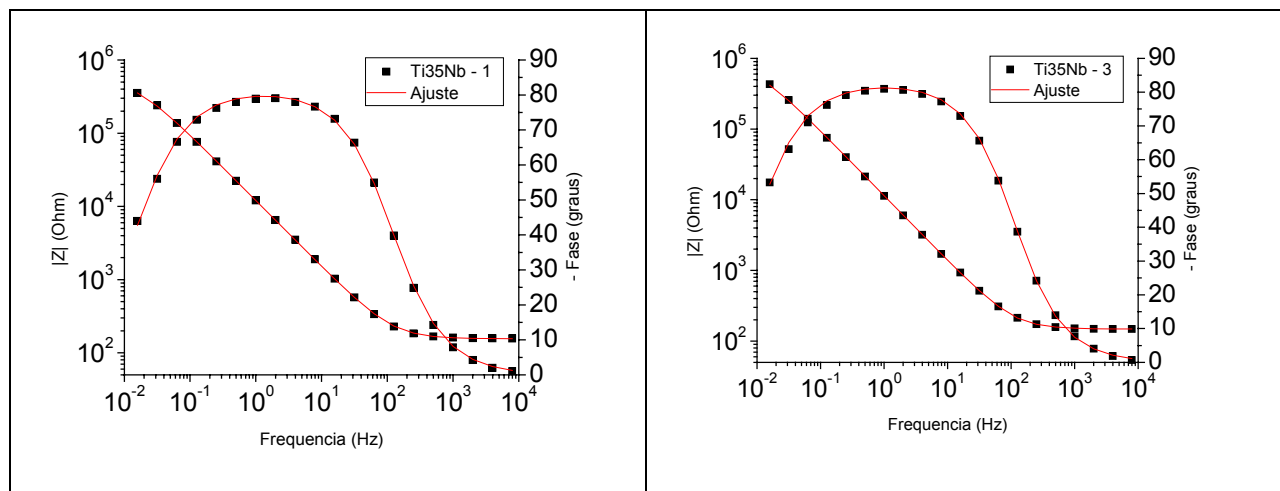
Figura 4.32: Diagramas de Bode para as amostras da liga Ti-25Nb com três taxas de resfriamento, amostra 1 = 4,4°C/s, amostra 3 = 7,8°C/s e amostra 5 = 33°C/s; com os respectivos ajustes. Circuito utilizado no ajuste.

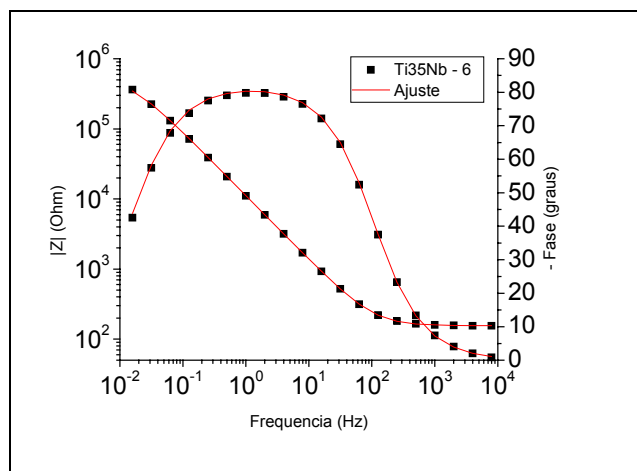
Este comportamento é quantificado na tabela 4.5, onde se nota que os valores obtidos para os elementos de fase constante possuem a mesma ordem de grandeza 10^{-5} F/cm^2 , contudo o valor de n é de 0,93 para a amostra com maior taxa de resfriamento e 0,77 para menor taxa de resfriamento; sendo assim, a amostra submetida a maior taxa de resfriamento apresenta um comportamento capacitivo mais próximo de um capacitor ideal.

Tabela 4.5: Valores dos elementos para circuito das amostras de Ti-25Nb, para as diferentes taxas de resfriamento.

Elementos do circuito				
Ti-25Nb	Rs (Ohm x cm ²)	CPE (F/cm ²)	n	Rf (Ohm x cm ²)
1	151,6	3,74 x 10 ⁻⁵	0,77	8,4 x 10 ⁴
2	170,3	1,2 x 10 ⁻⁵	0,92	1,9 x 10 ⁶
3	167,1	2,8 x 10 ⁻⁵	0,78	6,3 x 10 ⁴
4	146,2	1,3 x 10 ⁻⁵	0,91	4,9 x 10 ⁵
5	156,2	1,3 x 10 ⁻⁵	0,93	5,3 x 10 ⁵

Como analisado qualitativamente nos resultados obtidos pela EIE, a composição Ti-35Nb não sofreu alteração relevante sobre a influência das diferentes taxas de resfriamento. Este fato pode ser observado pelo modelo de circuitos equivalentes, que novamente utilizou o ajuste descrito na figura 4.30. As diferentes amostras apresentam ângulos de fase próximos a 90° e a baixas frequências $|Z|$ acima de 10⁵ Ohm, fato que é comprovado quantitativamente pela tabela 4.6.





4.33: Diagramas de Bode para as amostras da liga Ti-35Nb com três taxas de resfriamento, amostra 1 = 4,8 °C/s, amostra 3 = 7,9 °C/s e amostra 6 = 70,4 °C/s; com os respectivos ajustes. Circuito utilizado no ajuste.

Onde o elemento de fase constante (CPE) permanece na ordem de grandeza de 10^{-5} F/cm², a resistência de polarização na interface solução /eletrodo, (R_f) permanece na ordem de grandeza de 10^5 Ohm x cm² e n apresenta valores iguais ou acima a 0,9 para todas as taxas de resfriamento. Estes valores reforçam os resultados de que a liga Ti-35Nb tem comportamento capacitivo próximo de um capacitor ideal independente da taxa de resfriamento.

Tabela 4.6: Valores dos elementos para circuito das amostras de Ti-35Nb, para as diferentes taxas de resfriamento.

Elementos do circuito				
Ti-35Nb	R_s (Ohm x cm ²)	CPE (F/cm ²)	n	R_f (Ohm x cm ²)
1	155,8	$1,574 \times 10^{-5}$	0,90	$5,6 \times 10^5$
2	157,4	$1,32 \times 10^{-5}$	0,92	$8,6 \times 10^5$
3	148,2	$1,62 \times 10^{-5}$	0,92	$8,2 \times 10^5$
4	173,7	$1,62 \times 10^{-5}$	0,92	$4,5 \times 10^5$
6	155,5	$1,67 \times 10^{-5}$	0,91	$5,5 \times 10^5$

Pelas comparações quantitativas representadas pelos gráficos das figuras 4.34 e 4.35 é possível observar a influência da taxa de resfriamento nas características eletroquímicas das diferentes composições de liga.

Na figura 4.34 a comparação é elaborada para a taxa de resfriamento de 4.5°C/s , observa-se que a liga Ti-35Nb apresenta um maior valor de resistência, o que permite dizer que esta liga para tal taxa de resfriamento possui um melhor desempenho em termos de resistência ao eletrólito. Todavia, para uma maior taxa de resfriamento, como apresentado na figura 4.35, o Ti-35Nb não apresenta variação significativa no valor de R_f , assim como observado qualitativamente.

Já para a liga Ti-20Nb é observado um comportamento dissimilar a liga Ti-35Nb, pois, para a menor taxa de resfriamento, figura 4.34, o valor de R_f é menor que o valor de R_f para uma maior taxa de resfriamento, figura 4.35.

Estes dados quantitativos confirmam as observações feitas anteriormente e confirmam a influência da taxa de resfriamento no comportamento eletroquímico das ligas estudadas. Tendo importante destaque para as maiores taxas de resfriamento, que apresentam fases em comum, como a fase α'' que está presente nas três ligas estudadas e a fase β que está para as maiores taxas de resfriamento nas ligas Ti-25Nb e Ti-35Nb.

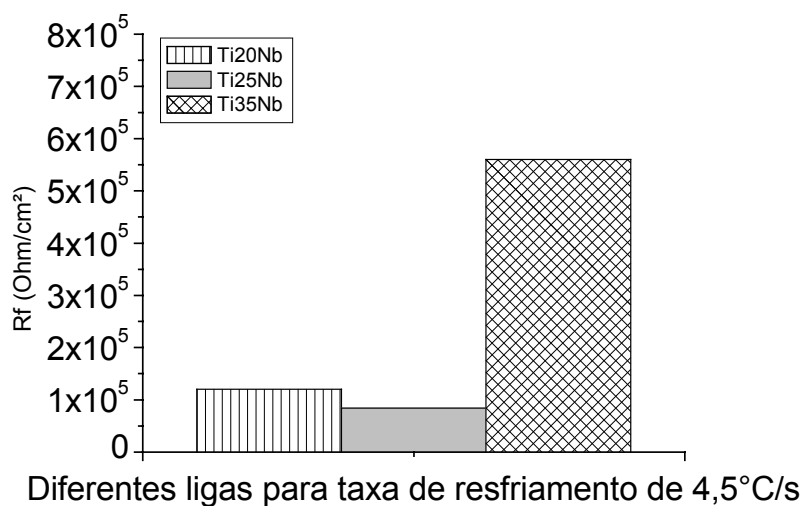


Figura 4.34: Gráfico comparativo dos valores de R_f para as ligas Ti-20Nb, Ti-25Nb e Ti-35Nb para taxa de resfriamento de $4,5^{\circ}\text{C/s}$.

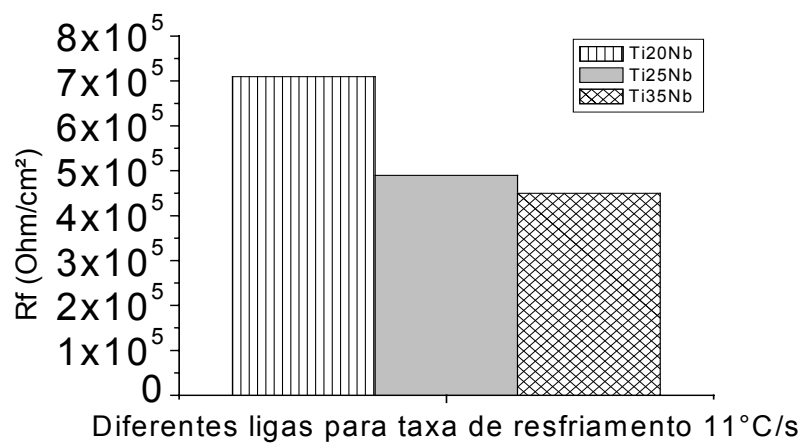


Figura 4.35: Gráfico comparativo para os valores de R_f das ligas Ti-20Nb, Ti-25Nb e Ti-35Nb para taxa de resfriamento de 11°C/s .

Capítulo 5

Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

5.1 – Conclusões

Os resultados obtidos a partir do desenvolvimento do presente trabalho permitem concluir que:

- a) Para a liga Ti-20Nb, a imposição de diferentes taxas de resfriamento, variando entre 4,4 e 139 °C/s, provocam alterações em suas microestruturas, possibilitando diferentes fases e diferentes formação de óxidos. Tais alterações influenciam no comportamento eletroquímico, sendo assim, pode-se concluir que para esta composição os diferentes tratamentos térmicos alteram a resistência à corrosão da superfície da amostra.
- b) O exame das amostras, da liga Ti-25Nb, a partir dos resultados obtidos por EIE e pelo modelamento do circuito elétrico, deixam claro o comportamento semelhante ao da composição Ti-20Nb, ou seja, as distintas taxas de resfriamento alteram significativamente a resistência à corrosão. As diferentes fases formadas são responsáveis pela variação do comportamento eletroquímico.
- c) A análise dos gráficos de EIE para a composição Ti-35Nb, resultaram em informações importantes. Para esta composição de 35% de nióbio, as taxas de

resfriamento não alteram de forma relevante o comportamento eletroquímico da superfície metálica. Pode-se concluir que o alto teor de nióbio e a formação de seus óxidos possuem maior influência à resistência à corrosão que as diferentes microestruturas formadas pelo tratamento térmico.

- d) Pelas comparações elaboradas graficamente, para avaliar a influência do teor de nióbio sobre o comportamento corrosivo, pode-se concluir que as ligas Ti-20Nb e Ti-25Nb, onde há influência das fases formadas sobre a resistência à corrosão, apresentam melhor comportamento eletroquímico para maiores taxas de resfriamento, e o teor de nióbio não tem influência permanente sobre o comportamento eletroquímico. No entanto, quando comparados os resultados do teor de nióbio, nota-se a influência desta variável na resistência à corrosão, sendo que a composição que apresenta 35% de nióbio possui comportamento eletroquímico estável, quando se trata de taxas de resfriamento, e apresenta um comportamento intermediário entre as composições com menores teores de nióbio levando em consideração as taxas de resfriamento destas ligas.

Numa conclusão final pode-se afirmar que, para porcentagens de 20 e 25% de nióbio em ligas de titânio o tratamento térmico é uma variável importante que altera a resistência à corrosão da liga. Contudo, quando a porcentagem é de 35% de nióbio em titânio, o tratamento térmico não tem influência no comportamento eletroquímico.

5.2 – Sugestões para trabalhos futuros

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

- a) Aprofundamento da avaliação da influência de cada fase formada pelos diferentes tratamentos térmicos, e análise detalhada do tipo de óxido presente em cada fase.
- b) Avaliação do teor de nióbio e das taxas de resfriamento em outras composições, como 5, 10 e 15% de nióbio.
- c) Avaliação do teor de outros elementos de liga, como tântalo e zircônio; e composições mais complexas, com mais elementos de liga.
- d) Avaliação da liga Ti-Nb, relacionando o tempo de imersão e o comportamento eletroquímico.

Referências Bibliográficas

Ahmed, T., Rack, H.J. Phases transformations during cooling in $\alpha+\beta$ titanium alloys. *Materials Science & Engineering A*, v.243, pp.206-211, 1998.

Aleixo, G.T., et.al, Microstructural characterization of Ti-Nb alloy for orthopedic implantes, *18th Internnational Congress of Mechanical Engineering*, November 6-11, 2005, Ouro Preto, MG

Anken, S., Greene, C.A. Recent developments in microstructure/property relationships of beta titanium alloy. *Materials Science & Engineering A*, v.263, pp127-131, 1999.

Aziz-Kerrzo, M., Conroy, K.G., Fenelon, A. M., et al. Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials, *Biomaterials*, v.22, pp.1531-1539, 2000.

Barnejee, R., Nag, S., Fraser, H.L., A novel combinatorial approach to the development of beta titanium alloys for orthopaedic implants, *Materials Science and Engineering C*, V.25, p. 282-289, 2005.

Betner, D. R., et. Al., Introduction to Titanium and Its Alloys. 9th Edition. Ohio: Metals Hand Book, American Society for Metals, v.3, p.353 – 360, 1985.

Bezerra, R.M., Souza, P.C.R.D., Ramires, I., et al. Microestrutura e resistência à corrosão do Ti c.p. soldado a laser utilizando em próteses sobre implantes. *Eclética Química*, São Paulo, v.24, p113-124, 1999.

Bronzino, J. *The Biomedical Engineering Handbook*, Londres: CRC Press, 1995, pp.530-704.

Collings, E. W., *The Physical Metallurgy of Titanium Alloys*; Series Editor; America Society for Metals, 1984.

Covington, L. C., Schweitzer, P. A., *Corrosion Protection Hand Book*, Marcel Dekker, Inc., New York, cap. 10, 1988.

Choubey, A., Balasubramaniam, R., Basu, B., Effect of replacement of V by Nb and Fe on the electrochemical and corrosion behavior of Ti-6Al-4V in simulated physiological environment, *Journal of Alloys and Compounds*, v..381, p. 288-294, 2004.

Dunn, D., Raghavan, S. Formation and Characterization of Anodized Layers on cp Ti and Ti-6Al-4V Biomaterials. *Surface and Coatings Technology*, v.50, pp.223-232, 1992.

Geetha, M., et.al., Influence of microestrutura and alloying elements on corrosion behavior of Ti-13Nb-13Zr alloy, *Corrosion Science*, V.46, p.877-892, 2003.

Gonzalez, J.E.G., Mirza-Rosca, J.C., Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications, *Journal of Eletroanalytical Chemistry*, V.471, p.109-115, 1999.

Gordin, D.M., et.al., Synthesis, struture and eletrochemical behavior of a beta Ti-12Mo-5Ta alloy as new biomaterial, *Materials Letters*, V.59, p.2936-2941, 2005.

Hampel, H., Piehler, H. R. Evolution of the Application of titanium and Its Alloys. *Material and Biological Issues*, pp. 1272, 1996.

Ho, W. F., et al., Structure and Properties of Cast Binary Ti-Mo Alloys, *Biomaterials*, vol. 20, pp. 2115 – 2122, 1999.

Hon, Y. H., Wang, J. Y., Pan, Y. N. Composition/phase structure and properties of titanium-niobium alloys. *Materials Transactions*, v.44, pp.2384-2390, 2003.

Khromova, L.P., et.al., Martencitic transformations, thermal expansion and mechanical properties of titanium-niobium alloys, *Journal de Physique IV*, v. 112, pp.1051-1054, 2.003.

Macdonald, J. R. Impedance Spectroscopy 1.ed., Nova York, John Wiley e Sons, 1987.

Marsh, J., Gorse, D. A Photoeletrochemical and ac Impedance study of Anodic Titanium Oxide film. *Eletrochemical ACTA*, v.43, pp.659-670, 1998.

Metikos-Hukovic, M., Kwokal, A. Piljac, J. The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution, *Biomaterials*, v.24, pp.3765-3775, 2003.

Moffat, D.L., Larbariester, D.C. The competition between martensite and omega in quenched Ti-Nb alloys. *Metallurgical Transactions A*, v.19, pp.1677-1686, 1998.

Niinomi, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Science and Engineering A*, v.243, pp.231-236, 1998.

Oliveira, N.T.C., Ferreira, E. A., Duarte, L.T. et al. Corrosion resistance of anodic the Ti-50Zr and Ti-13Nb-13Zr alloys. *Electrochimica Acta*, v.51, pp.2068-2075, 2006.

Osório, W.R., Freire, C.M., Garcia, A., The role of macrostrutural morphology and grain size on the corrosion resistance of Zn and castings, *Material Science and Engineering A*, v. 402, pp. 22-32, 2005.

Osório, W.R., Freire, C.M., Garcia, A., The effect of dendritic microstructure on the corrosion resistance of Zn-Al alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 397, p. 179-191, 2005.

Pan, J., Thierry, D., Leygraf, C. Electrochemical Impedance Study of the Passive Oxide Film on Titanium for Implant Application. *Electrochemical Acta*, v.41, pp.1143-1153, 1996.

Piazza, S., Lo Biundo, G., Romano, M. C., Sunseri, C., Di Quarto, F. In Situ Characterization of Passive Films on Al-Ti Alloy by Photocurrent and Impedance Spectroscopy. *Corrosion Science*, v.40, n.7, pp.1087-1108, 1998.

Rosa, S. *Estudo da resistência à corrosão da liga Ti-6Al-7Nb para aplicação em Implantes Ortopédicos*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1997, Dissertação (Mestrado).

Sibert, M.E. Electrochemical Oxidation of Titanium Surfaces. *Journal of the Electrochemical society*, v.110, n. 1, pp.65-72, 1963.

- Sitting, C., Textor, M., Spencer, N.D., Wieland, M. Vallotton, P.-H. Surface Characterization of Implants Materials c.p. Ti, Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V with Different Pretreatments. *Journal Material Science: Materials in Medicine*, v10, pp.35-46, 1999.
- Van Noort Review - Titanium: The implant materail of today. *Journal of Material Science*, v.22, p.3081, 1987.
- Weiss, I., Semiantin, S. L., Thermomechanical processing of beta titanium alloys – an overview. *Materials Science and Engineering*, v. A243, p. 46-65, 1998.
- Wightmam, J. P., Skiles, J. A. Analysis and Bonding of Chromic Acid Anodized Ti-6Al-4V Adherends with High Temperatures Structural Adhesives. *Sampe Journal*, pp.21-24, 1988.
- Willians, D.F. Review: Tissue – Biomaterial Interactions, *Journal of Materials Science*, v. 22 p. 3421, 1987.
- Zaffe, D., Bertoldi, C., Consolo, U. accumulation of aluminium in lamellar bone after implantation of titanium plates, Ti-6Al-4V screws, hydroxyapatite granules. *Biomaterials*, v. 25, pp.3837-3844, 2004.
- Zhao, Y.Q. et al. Microstructures of burn resistant highly stabilized β -titanium alloy, *Materials Science and Engineering A*, v.282, pp.153-157, 2000.
- Zhuo Cai, et al. Electrochemical characterization of cast titanium alloys, *Biomaterials*, v.24, pp.213-218, 2003.
- Zwilling, V., Darque-Ceretti, E., Boutry-Forveille, A., David, D., Perrin, M. Y., Aucouturier, M. Structure and Physicochemistry of Anodic Oxide Films on Titanium and TA6V Alloy. *Surface and Interface Analysis*, v.27, pp.629-637, 1999.

Anexo I

Processo de preparação das ligas

A preparação das matérias primas se iniciou pelo corte das placas de titânio e nióbio em pedaços menores, possíveis de serem utilizados no processo de fundição.

Para preparação das ligas Ti-Nb, foram utilizados materiais cuja composição química é apresentada na tabela 1.

Tabela 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

As placas passam por um processo de decapagem química, com a finalidade de eliminar as impurezas e a camada de óxido presente na superfície do metal, que poderiam afetar a qualidade do material fundido. Tal processo consiste na imersão do metal puro em solução de decapagem por alguns segundos, até a superfície do metal ficar livre de impurezas. Para o titânio a solução de decapagem utilizada é composta de água destilada, ácido fluorídrico e ácido nítrico na proporção 1:1:1. Para o nióbio a solução de decapagem utilizada foi água destilada, ácido sulfúrico, ácido nítrico e ácido fluorídrico na proporção 1:1:1. Assim procedeu-se a pesagem, em balança analítica, de cada um dos elementos, visando atingir, o mais próximo possível as composições desejadas. As ligas preparadas foram Ti-20Nb, Ti-25Nb e Ti-35Nb, e o peso total de cada amostra foi de 50g, assim temos:

As ligas foram fundidas em um forno de fusão a arco voltaico com eletrodo não consumível de tungstênio (fig. 1), construído para preparação de ligas de alto ponto de fusão. O forno é constituído por uma câmara cilíndrica de aço inoxidável, com parede dupla para permitir a refrigeração do mesmo. O conjunto possui sistemas de vácuo e de injeção de argônio, que permitem obter atmosfera inerte. A câmara possui duas janelas, que são vedadas afim de que o vácuo se mantenha, que auxiliam a visualização da fusão e permitindo a colocação do material na cavidade do cadinho. O plasma produzido pela abertura do arco é deslocado sobre o material a ser fundido através de um sistema de fole, que além de ser flexível tem uma rosca de passo elevado, o que permite a completa e homogênea fusão do material.

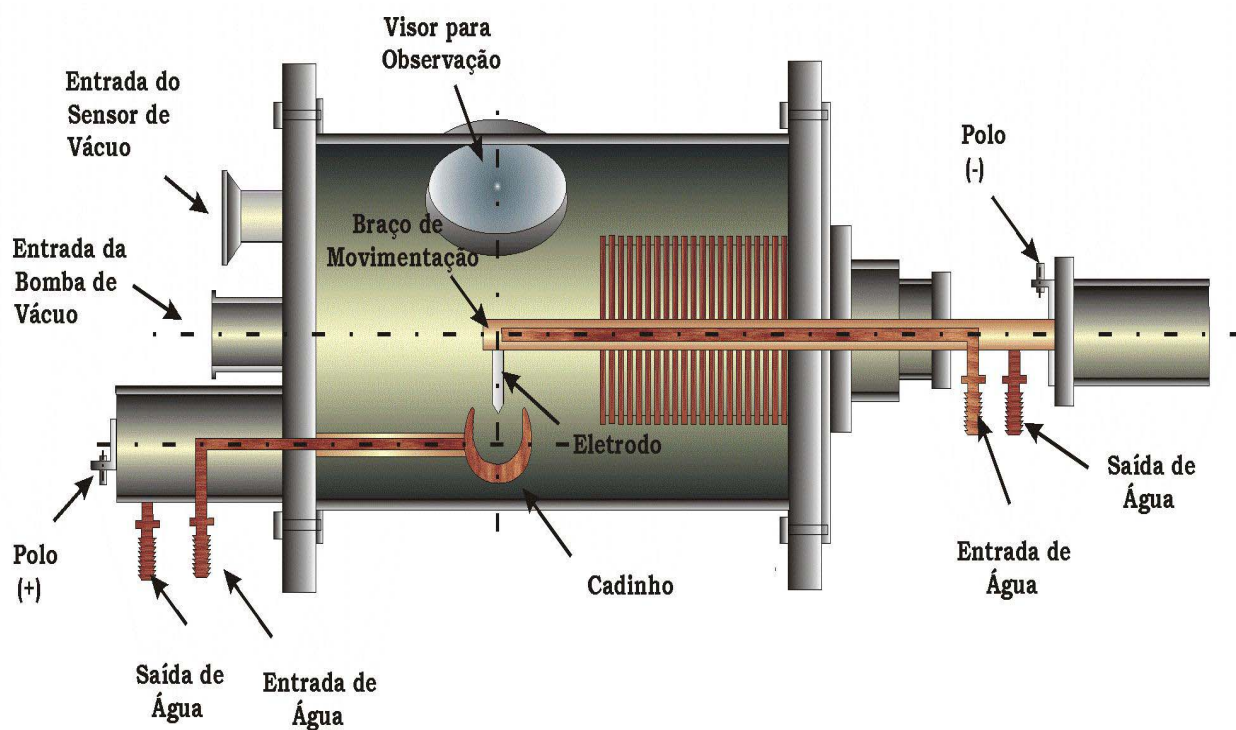


Figura 1: Diagrama esquemático do forno de fusão a arco.

Após a obtenção das amostras em quantidade suficiente, foram submetidas a tratamento térmico de homogeneização, que consiste em elevar a temperatura do forno até 1000°C em atmosfera inerte a vácuo e, mantida por 8 horas, com a finalidade de provocar maior uniformidade na microestrutura das ligas.

Após a homogeneização as ligas foram deformadas a quente através de forjamento rotativo, com o objetivo de modificar a estrutura do estado bruto de fusão, tornando-a refinada, e fornecer amostras que permitissem a obtenção de corpos de prova. Esses corpos de prova foram submetidos a estudos de tempera com resfriamento variável. O procedimento do forjamento pode ser resumido em aquecimento até a temperatura de trabalho de um forno resistivo, entre 780 a 860°C, seguido pela redução das dimensões iniciais e posterior resfriamento ao ar. O tempo para estabilização da amostra na temperatura de trabalho foi de 20 minutos sendo que, a amostra era reaquescida por aproximadamente 5 minutos. Ao término do processo obteve-se cilindros com 12,0 mm de diâmetro e 130,0 mm de comprimento.

Para estudar a microestrutura das ligas de titânio é comum utilizar diferentes taxas de resfriamento; neste caso as amostras foram usinadas para obtenção de peças com diâmetro de 10,5 mm e comprimento de 100,0 mm; perfuradas lateralmente em seis pontos diferentes. As taxas de resfriamento foram determinadas com a inserção de termopares em tais orifícios, que foram convenientemente conectados a um sistema de aquisição de dados computadorizado. Para o levantamento das curvas de resfriamento, o lingote foi aquecido através de indução eletromagnética até alcançar temperaturas dentro do campo β e mantido nessa condição por 30 minutos.

Em seguida, o aquecimento por indução foi desligado e imediatamente acionado um sistema de refrigeração, que consiste em um recipiente de cobre por onde circula água livremente. A circulação de água foi mantida até que todos os outros termopares atingissem temperaturas próximas a ambiente.

Após o processo de têmpera as amostras foram cortadas seguindo as posições dos seis termopares por uma cortadora Isomet 2000 de alta velocidade, com disco diamantado e refrigerado a água. Cada uma das amostras foi submetida à análise química de espectrometria de fluorescência de raios-X da marca Rigaku, modelo RIX 3100, a qual é um método experimental 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.

As amostras foram submetidas a um exame metalográfico o que envolveu a preparação adequada das amostras de acordo com a norma ASTM E3-95; que consistem em embutimento em baquelite das amostras, lixamento em grana 220, 320, 400, 600 e 1200, respectivamente. A limpeza das amostras faz-se necessário antes do polimento, para que não haja contaminação do pano de polimento. Desta forma, a superfície da amostra foi lavada com um algodão embebido em detergente, sendo enxaguada em seguida. As amostras foram submetidas a banho de acetona em equipamento de ultrassom Branson 220 durante alguns segundos, para eliminação de possíveis resíduos deixados pelo lixamento. O polimento mecânico foi feito com o uso de pasta de diamante de 6,0 μm , em pano de nylon Struers DP-DUR lubrificado com álcool etílico absoluto e na seqüência, polimento final com pasta de diamante de 1,0 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 a solução de ataque químico de Kroll: 65 mL de água destilada, 5 mL HF (48%) e 30 mL de HNO_3 .

Concluído o ataque, as análises microscópicas foram elaboradas através do microscópio ótico de luz refletida modelo Olympus BX60M, a análise microestrutural mais detalhada foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol, modelo JXA 840-A.

As figuras abaixo apresentam as micrografias das ligas Ti-20Nb; Ti-25Nb e Ti-35Nb, relacionando as diferentes taxas de resfriamento e as microestruturas formadas.

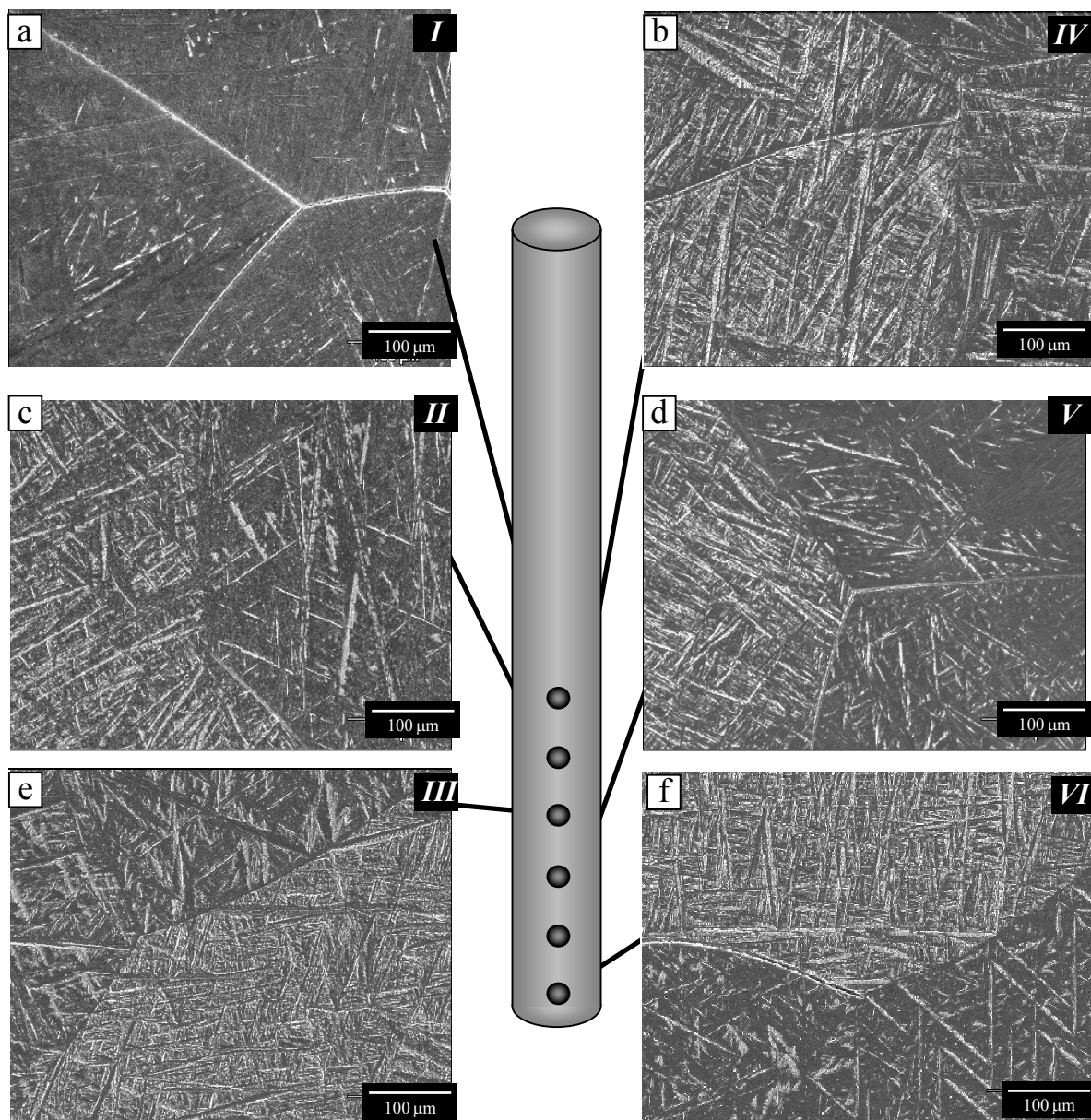


Figura 2: Micrografias de MEV da liga Ti-20Nb mostrando as fases α , α' acicular distribuídas nos grãos β variando em tamanho e volume de acordo com a taxa de resfriamento imposta.

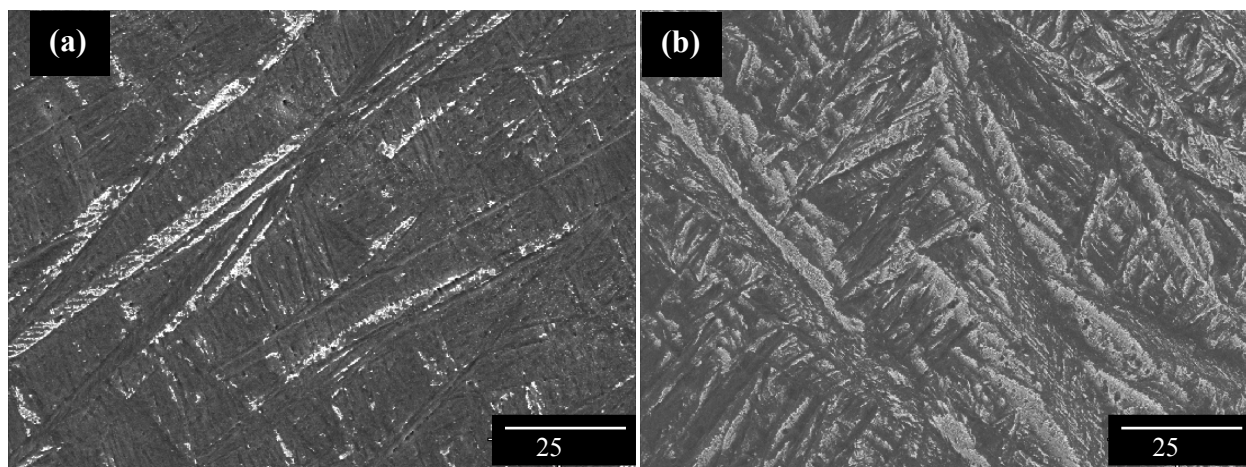


Figura 3: Micrografias da amostra Ti-20Nb com aumentos de 1.000 vezes na (a) região I e (b) região VI.

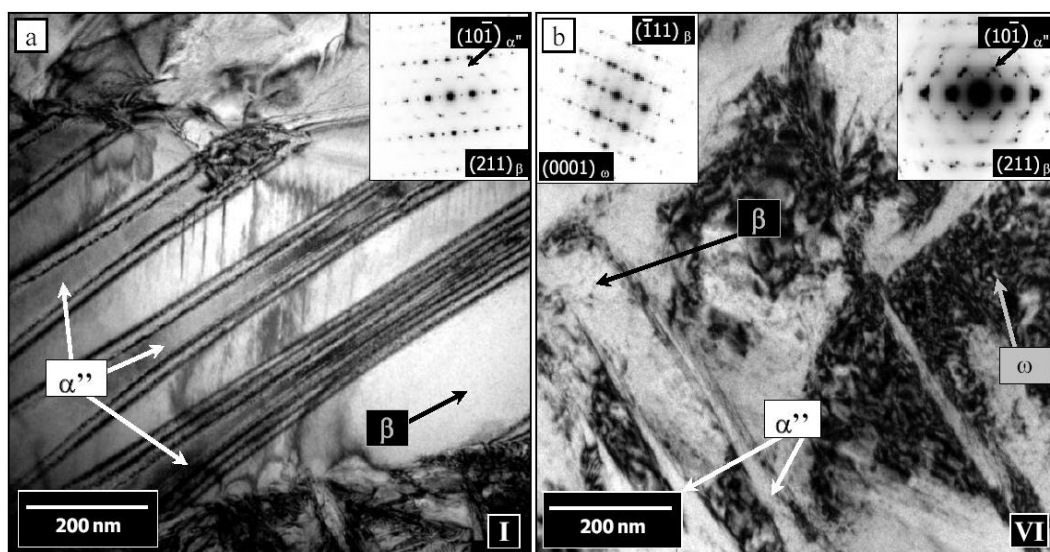


Figura 3: Microestrutura obtida via TEM da (a) região I, onde se observa a fase martensítica α'' e a fase β , ambas também identificadas pelos seus padrões de difração e da (b) região VI, onde se constata a presença da fase ω .

Micrografias de maiores aumentos evidenciam melhor a microestrutura formada para esta liga com 20% de Nb.

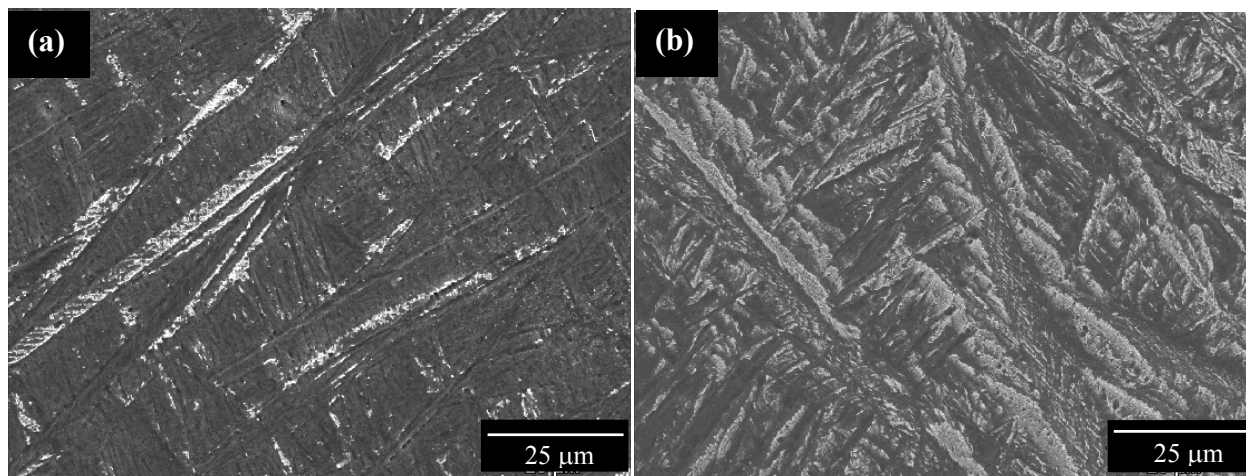


Figura 4: Micrografias da amostra Ti-20Nb com aumentos de 1.000 vezes na (a) região I e (b) região VI.

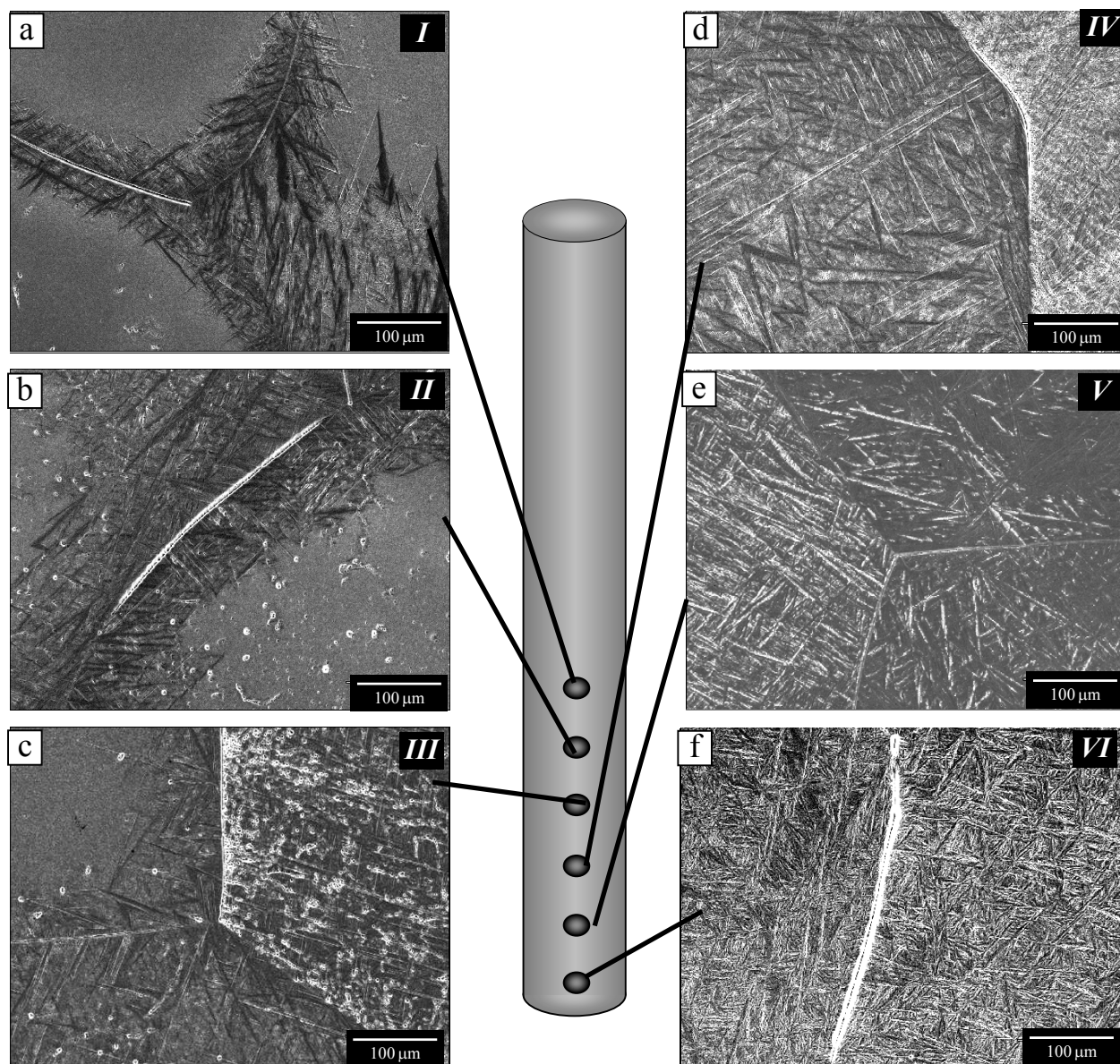


Figura 5: Micrografias de MEV da liga Ti-25Nb mostrando as fases α , α' acicular distribuídas nos grãos β variando em tamanho e volume de acordo com a taxa de resfriamento imposta.

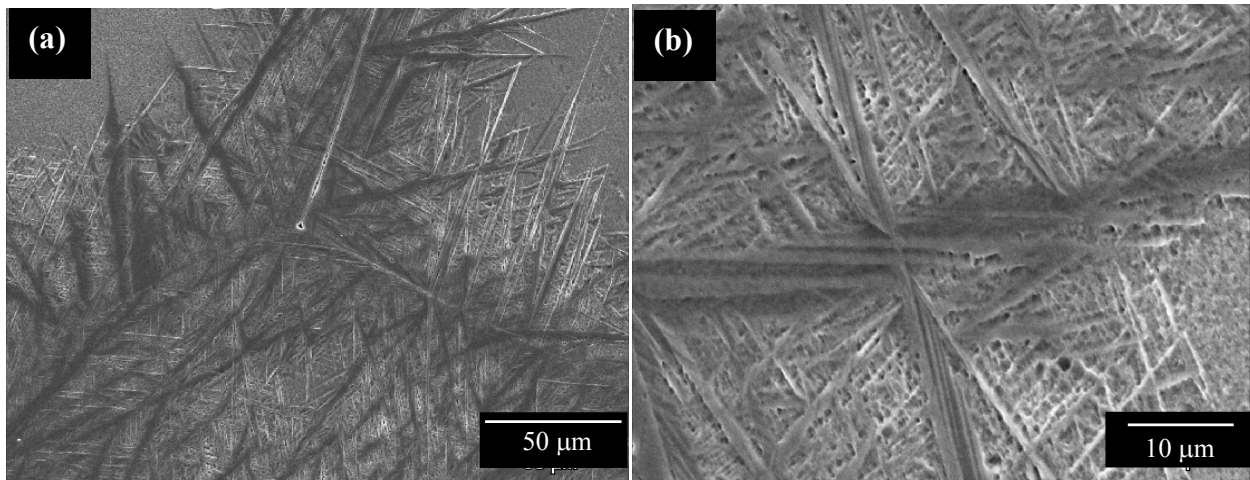


Figura 6: Micrografias da amostra Ti-25Nb na região I com aumentos de 500 e 2.000 vezes.

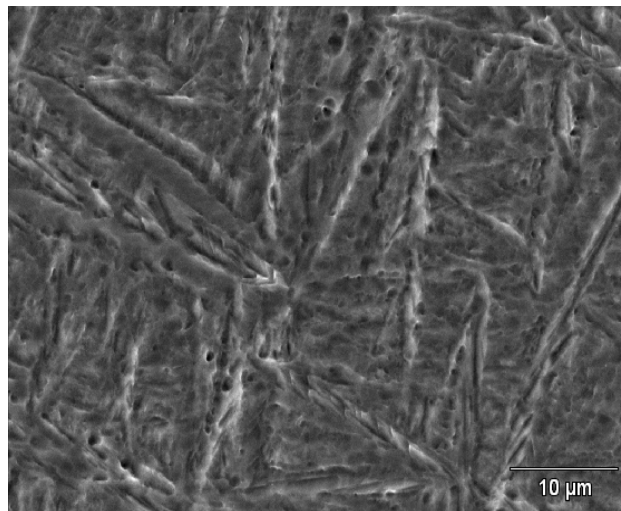


Figura 7: Micrografia da amostra Ti-25Nb nas regiões V com aumento de 2.000 vezes.

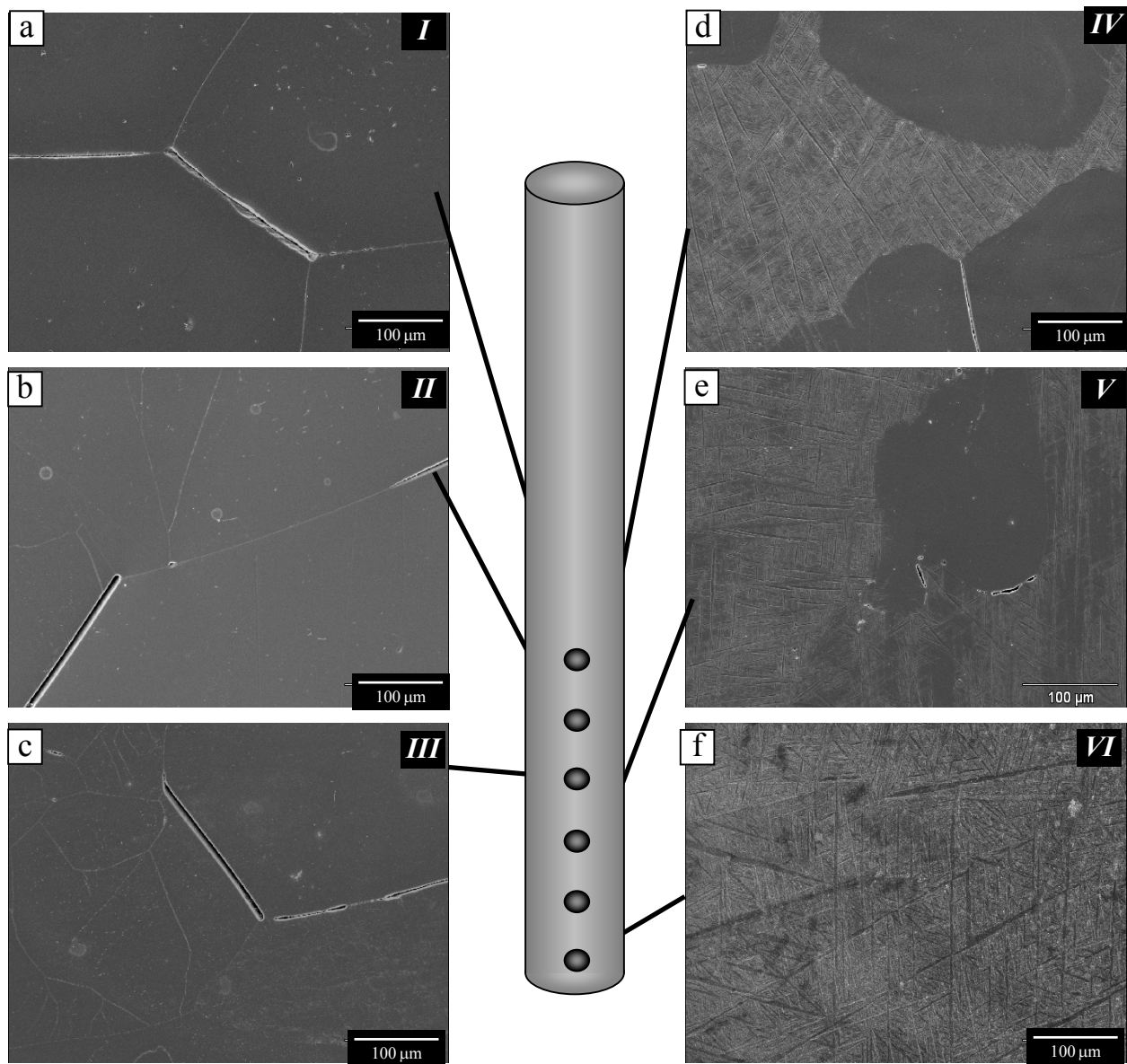


Figura 8: Micrografias de MEV da liga Ti-35Nb mostrando as diferentes fases formadas.