

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

**Efeito da Adição de Zr no Comportamento
Elástico de Ligas Ti-Nb Aplicadas em
Implantes Ortopédicos**

Autora: Danielle Quemel Martins
Orientador: Prof.Dr.Rubens Caram Jr.

02/2007

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

Efeito da Adição de Zr no Comportamento Elástico de Ligas Ti-Nb Aplicadas em Implantes Ortopédicos

Autora: Danielle Quemel Martins
Orientador: Prof. Dr. Rubens Caram Jr.

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

Dissertação de mestrado acadêmico apresentado 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

M366e Martins, Danielle Quemel
Efeito da adição de Zr no comportamento elástico de ligas Ti-Nb aplicadas em implantes ortopédicos / Danielle Quemel Martins. --Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientador: Rubens Caram Junior
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Biomaterias. 2. Ligas de titânio. 3. Diagramas de fase. 4. Dureza. 5. Elasticidade. I. Caram Junior, Rubens. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Effect of Zr addition in the elastic behavior of Ti-Nb alloys applied in orthopedic implants

Palavras-chave em Inglês: Biomaterials, Titanium alloys, Transformations of phase, Hardness, Elastic modulus

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Eugênio José Zoqui e Mirian de Lourdes Noronha Motta
Melo

Data da defesa: 26/02/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

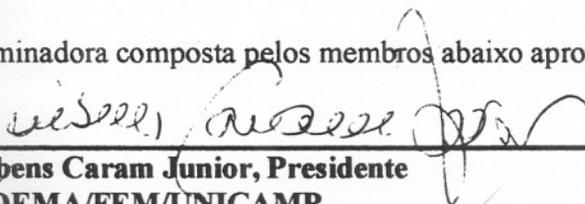
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

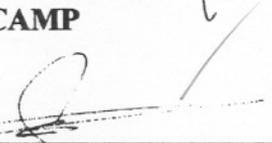
Efeito da Adição de Zr no Comportamento Elástico de Ligas Ti-Nb Aplicadas em Implantes Ortopédicos

Autor: Danielle Quemel Martins
Orientador: Rubens Caram Junior

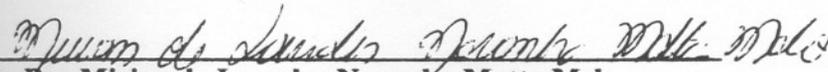
Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



Prof. Dr. Rubens Caram Junior, Presidente
Instituição: DEMA/FEM/UNICAMP



Prof. Dr. Eugênio José Zoqui
Instituição: DEMA/FEM/UNICAMP



Prof. Dra. Mirian de Lourdes Noronha Motta Melo
Instituição: USF/Itatiba

Campinas, 26 de Fevereiro de 2007

Dedicatória:

Dedico este trabalho aos meus pais, Ivan e Rocilda Martins, por todo amor, compreensão, confiança, companheirismo e zelo a mim dedicados em todo e qualquer momento, sempre por perto me amparando.

Agradecimentos

Presto minhas homenagens e agradecimentos, a todos que ajudaram para o término deste trabalho. Sendo eles:

A Deus por todos os momentos

À minha mãe, por apoio, dedicação e amparo;

Ao meu pai, pela amizade, amor e suporte financeiro;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Rubens Caram Junior, pela orientação, confiança e incentivo na execução deste trabalho;

As colegas de grupo Giorgia Aleixo e Edenize, pelo convívio, amizade e auxílio no desenvolvimento deste trabalho;

Ao Peterson Ferrandini, pela amizade e colaboração;

Às minhas amigas de grupo, Sandra Andréia e Flávia Farias, pelo convívio, incentivo e ajuda em momentos de dúvidas e elaboração deste trabalho;

Ao Rodrigo Contieri e Alessandra Cremasco, pela amizade e ajuda experimental;

À Rita Helena Jacon e Claudinete Vieira Leal pelo auxílio na obtenção e análise de amostras e corpos de prova;

Ao José Luiz Lisboa e Emílio Cardoso pela construção de corpos de prova;

Ao Adelino Aguiar Coelho, pela amizade e apoio técnico na construção e manutenção de equipamentos;

Ao José Daniel P. Cedro da secretaria do DEMA;

À Ana Carolina Capellini e Karina Pacheco, pelo apoio, confiança e amizade por cada momento do desenvolvimento deste trabalho e em minha vida;

Aos amigos de perto, ou mesmo de longe, que se fizeram presentes e necessários no cotidiano e na vida: Fernanda Araújo, Núbia Frias, Natália Frias, Dauana Ferreira, Larissa Ferreira, Lila Moraes, Daniel Simões, Arnaldo Sereni, Silvana Shiguihara, Juliana Feijó, Daniel Bahia, Susanne Vieira, Ana Carolina, Conrado Ramos e Fabíola Pacheco.

Ao Prof. Carlos K. Suzuki e ao seu grupo: Edmilton, Cláudio e Cláudia pelas análises de raios-X e apoio técnico.

A todos os professores de, colegas e amigos que direta ou indiretamente ajudaram na elaboração deste trabalho

Aos meus avós, tios e primos, pelo incentivo e apoio constantes;

À CAPES e FAPESP, pelo suporte financeiro.

“Todos os nossos sonhos podem torna-se realidade se tivermos a coragem de persegui-los”

Walt Disney

Resumo

Martins, Danielle Quemel, *Efeito da Adição de Zr no Comportamento Elástico de Ligas Ti-Nb Aplicadas em Implantes Ortopédicos*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2007. 79p. Dissertação (Mestrado).

O titânio é largamente utilizado na fabricação de implantes ortopédicos devido as suas excelentes características como biocompatibilidade, alta resistência à corrosão e baixa densidade. Em alguns casos, o comportamento mecânico do titânio comercialmente puro não é ideal, principalmente quando solicitações mecânicas elevadas estão presentes. Nesse caso, é comum a utilização de ligas de titânio. Em termos de biomaterial estrutural, um sistema bastante interessante é o Ti-Nb, pois além de exibir alta resistência mecânica, ligas desse sistema podem apresentar baixo módulo de elasticidade, o que é necessário em implantes ortopédicos. Entretanto, dependendo da composição e processamento utilizados, tais ligas podem apresentar precipitação da fase metaestável ω , o que é indesejável e leva à fragilização das amostras. Uma forma de evitar tal precipitação é a adição controlada de Zr a ligas desse sistema. O objetivo do presente trabalho foi avaliar a influência do teor de Zr na estabilidade de fases em ligas Ti-Nb resfriadas rapidamente, obtidas por fundição em molde de cobre. Foram estudadas ligas contendo 15, 25 e 30% em peso de Nb, com teores de 2,5 a 15% em peso de Zr. As amostras obtidas foram caracterizadas através de microscopia óptica e eletrônica de varredura, difração de raios-X, ensaios de dureza Vickers e ensaios acústicos para a determinação do módulo de elasticidade. Para ligas contendo 25 e 30% em peso de Nb, os resultados obtidos indicam que o Zr pode estabilizar a fase β , suprimindo a

formação de fase ω e de martensita ortorrômbica, À medida que a adição de Zr altera o equilíbrio de fases, também afeta a densidade, o módulo de elasticidade e a dureza das amostras estudadas.

Palavras-chave: biomateriais, ligas de titânio, transformações de fase, dureza, módulo de elasticidade.

Abstract

Martins, Danielle Quemel, *Effect of Zr addition in the elastic behavior of Ti-Nb alloys Applied in Orthopedic Implants*. Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2007. 79 p. Dissertação (Mestrado)

Titanium is remarkably used in the fabrication of orthopedic prosthesis due to several properties such as biocompatibility, high corrosion resistance and low density. In some cases, commercially pure titanium is not suitable, for instance, when high strength is required, and in these situations titanium alloys are successfully used. When structural biomaterials are concerned the Ti-Nb system is rather interesting, since it may present high strength alloys that may also present low modulus, which is definitely important for orthopedic implants. However, depending on composition and processing, the Ti-Nb alloys undergo precipitation of the metastable ω phase that not only enhances the brittle behavior but also enhances the modulus. ω precipitation may be suppressed by Zr additions. The purpose of this work is to evaluate the effect of different Zr additions on the stability of quenched Ti-Nb alloys cast in a copper mold. The alloys studied contained 15, 25 and 30% in weight of Nb and 2.5 to 15% in weight of Zr. The characterization of the samples involved optical microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, Vickers hardness and determination of the elastic modulus utilizing an acoustic method. The results obtained with the alloys containing 25 and 30% in weight of Nb show that Zr stabilizes the β phase and suppresses the formation of both ω and the orthorhombic martensite (α''). It was

observed that addition of Zr modifies the balance of phases and hence, affects the density, the modulus of elasticity and the hardness of the studied samples.

Key Words: Biomaterials, Titanium alloys, transformations of phase, hardness, elastic modulus.

Índice	Página
Lista de Figuras	xiv
Lista de Tabelas	xvii
Lista de Equações	xviii
Nomenclatura	xix
Capítulo 1 Introdução	
1.1 Considerações sobre biomateriais	1
1.2 Objetivos	4
Capítulo 2 Revisão Bibliográfica	
2.1 Breve histórico	6
2.2 O metal titânio	7
2.3 Ligas de titânio	8
2.4 Transformação de fases em ligas de titânio	16
2.5 Comportamento mecânico de ligas de titânio	19
2.6 Teoria do orbital molecular aplicado ao desenvolvimento de ligas de Ti tipo β	22

Capítulo 3	Materiais e Métodos	
3.1	Considerações iniciais	27
3.2	Definição das composições avaliadas	28
3.3	Preparação das matérias-primas	30
3.4	Obtenção das ligas	31
3.5	Fundição por centrifugação	32
3.6	Análise química por espectrometria de fluorescência de raios-X	34
3.7	Análise microestrutural	35
3.8	Análise por difração de raios-X	36
3.9	Medidas de módulo de elasticidade	36
3.10	Medição de microdureza Vickers	38
Capítulo 4	Resultados e Discussão	
4.1	Introdução	40
4.2	Seleção, preparação e processamento das amostras	40
4.3	Ti-15Nb-XZr	43
4.4	Ti-25Nb-XZr	52
4.5	Ti-30Nb-XZr	60
Capítulo 5	Conclusões	70
Capítulo 6	Sugestões para Trabalhos Futuros	73
Referências Bibliográficas		74

Lista de Figuras

Página

Figura 1.1	Dispositivos para implante ortopédico fabricados a partir de titânio e suas ligas	2
Figura 2.1	Representação esquemática dos tipos de diagrama de fases entre o titânio e seus elementos de liga	9
Figura 2.2	Diagrama de fases do sistema Ti-Al	9
Figura 2.3	Diagrama de fases do sistema Ti-Nb	10
Figura 2.4	Diagrama de fases do sistema Ti-Mo	11
Figura 2.5	Diagrama de fases do sistema Ti-Zr	11
Figura 2.6	Diagrama parcial do titânio e elementos de liga β -estabilizadores	12
Figura 2.7	Fratura de fêmur junto a uma haste de prótese total de quadril	14
Figura 2.8	Microestruturas das ligas (a) tipo β Ti-35Nb (% em peso) e (b) tipo $\alpha+\beta$ Ti-6Al-7Nb (% em peso) obtidas através por resfriamento em ar	15
Figura 2.9	Microestruturas da liga Ti-25Nb (% em peso) resfriada em água: (a) estrutura martensítica (análise via MO) e (b) fase ω dispersa em matriz da fase β (análise via MET)	17
Figura 2.10	Liga Ti-6Al-4V, resfriada sob diferentes condições com suas respectivas variações microestruturais	18
Figura 2.11	Diagrama TTT exibindo a transformação da fase β em liga de titânio com elemento β -estabilizador	

	com elemento β -estabilizador	19
Figura 2.12	Diagrama de estabilidade de ligas de titânio a partir Bo e Md	24
Figura 2.13	Estabilidade de ligas de titânio frente ao aumento do teor de elemento de liga	25
Figura 2.14	Diagrama de estabilidade de ligas de titânio a partir Bo e Md expandido	26
Figura 3.1	Diagrama de estabilidade de ligas de titânio a partir Bo e Md expandido	28
Figura 3.2	Forno de fusão a arco, (a) visão frontal e (b) visão interna	32
Figura 3.3	Diagrama esquemático do forno de fusão a arco	32
Figura 3.4	Vistas do equipamento de fundição por centrifugação	33
Figura 3.5	Molde de cobre para obtenção de amostras na forma de paralelepípedo	33
Figura 3.6	Equipamento de análise química por espectrometria de fluorescência de raios-X	34
Figura 3.7	Microscópio eletrônico de varredura (MEV)	36
Figura 3.8	Diagrama esquemático do arranjo para determinação de constantes elásticas de ligas de titânio através de emissão e recepção de ultra-som	37
Figura 3.9	Equipamento empregado nas medidas de dureza	39
Figura 4.1	Micrografias da amostra Ti-15Nb: (a) Microscopia Óptica e (b) Microscopia Eletrônica de Varredura	43
Figura 4.2	Micrografias (MO) da liga Ti-15Nb-XZr: (a) 2,5Zr, (b) 5Zr, (c) 7,5Zr, (d) 10Zr, (e) 12,5Zr e (f) 15Zr	45
Figura 4.3	Micrografias (MEV) da liga Ti-15Nb-XZr: (a) 2,5Zr, (b) 5Zr, (c) 7,5Zr, (d) 10Zr, (e) 12,5Zr e (f) 15Zr	46
Figura 4.4	Difratogramas de raios-X da liga Ti-15Nb-XZr	48
Figura 4.5	Difratogramas de raios-X da liga Ti-15Nb-XZr	49
Figura 4.6	Evolução da densidade de amostras de ligas no sistema Ti-15Nb-XZr, contendo diferentes valores de Zr	50
Figura 4.7	Micrografias da amostra Ti-25Nb: (a) Microscopia Óptica e (b) Microscopia Eletrônica de Varredura	53
Figura 4.8	Micrografias (MO) da liga Ti-25Nb-XZr: (a) 2,5Zr, (b) 5Zr, (c) 7,5Zr,	

	(d) 10Zr, (e) 12,5Zr e (f) 15Zr	54
Figura 4.9	Micrografias (MEV) da liga Ti-25Nb-XZr: (a) 2,5Zr, (b) 5Zr, (c) 7,5Zr, (d) 10Zr, (e) 12,5Zr e (f) 15Zr	55
Figura 4.10	Difratogramas de raios-X da liga Ti-25Nb-XZr	56
Figura 4.11	Difratogramas de raios-X da liga Ti-25Nb-XZr	57
Figura 4.12	Evolução da densidade de amostras de ligas no sistema Ti-25Nb-XZr, contendo diferentes valores de Zr	58
Figura 4.13	Micrografias da amostra Ti-30Nb: (a) Microscopia Óptica e (b) Microscopia Eletrônica de Varredura	61
Figura 4.14	Micrografias (MO) da liga Ti-30Nb-XZr: (a) 2,5Zr, (b) 5Zr, (c) 7,5Zr, (d) 10Zr, (e) 12,5Zr e (f) 15Zr	62
Figura 4.15	Micrografias (MEV) da liga Ti-30Nb-XZr: (a) 2,5Zr, (b) 5Zr, (c) 7,5Zr, (d) 10Zr, (e) 12,5Zr e (f) 15Zr	63
Figura 4.16	Difratogramas de raios-X da liga Ti-30Nb-XZr	65
Figura 4.17	Difratogramas de raios-X da liga Ti-30Nb-XZr	66
Figura 4.18	Evolução da densidade de amostras de ligas no sistema Ti-30Nb-XZr, contendo diferentes valores de Zr	67

Lista de Tabelas

Página

Tabela 2.1	Classificação do titânio comercialmente puro (Ti CP) de acordo com sua composição química	7
Tabela 2.2	Propriedades mecânicas de materiais à base de titânio	21
Tabela 2.3	Teor mínimo necessário de elemento β estabilizador (% em peso) para promover a estabilização da fase β à temperatura ambiente e de forma metaestável	22
Tabela 2.4	Valores de B_o e M_d de elementos de liga do Ti	23
Tabela 3.1	Composição química das ligas produzidas e valores calculados de $\overline{B_o}$ e $\overline{M_d}$	29
Tabela 3.2	Grau de pureza e procedência dos metais usados na produção das ligas	30
Tabela 3.3	Soluções de decapagem	31
Tabela 4.1	Composições nominais e medidas das ligas estudadas	41
Tabela 4.2	Microdureza Vickers, módulo de elasticidade e respectivas fases identificadas pela técnica de DRX nas ligas Ti-15Nb-XZr	51
Tabela 4.3	Microdureza Vickers, módulo de elasticidade e respectivas fases identificadas pela técnica de DRX nas ligas Ti-25Nb-XZr	59
Tabela 4.4	Microdureza Vickers, módulo de elasticidade e respectivas fases identificadas pela técnica de DRX nas ligas Ti-30Nb-XZr	68

Lista de Equações

Página

Equação 3.1	Velocidade longitudinal de ondas sonoras	38
Equação 3.2	Velocidade transversal de ondas sonoras	38
Equação 3.3	Razão de Poisson	38
Equação 3.4	Módulo de elasticidade	38
Equação 3.5	Equação para determinação da dureza Vickers	39

Nomenclatura

Letras Latinas

Unidades

Ti-Cp	Titânio comercialmente puro	
a	Parâmetro de rede	[nm]
bmin	Distância mínima entre os planos de escorregamento	
Bo	Intensidade da força de ligação covalente entre o Ti e seus elementos de liga	
c	Parâmetro de rede	[nm]
CCC	Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado	
CFC	Estrutura cristalina cúbica de face centrada	
D	Média dos comprimentos das diagonais	[μm]
E	Módulo de elasticidade	[GPa]
F	Carga	[gf]
G	Módulo de elasticidade transversal	[GPa]
HC	Estrutura cristalina hexagonal compacta	
HF	Ácido fluorídrico	
HNO ₃	Ácido nítrico	
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico	
HV	Dureza ou microdureza Vickers	

Md	Nível de energia do orbital d associado à eletronegatividade e aos raios atômicos dos elementos envolvidos
Mi	Linha do início da transformação martensítica
Mf	Linha do fim da transformação martensítica

Letras Gregas

Unidades

α	Fase do tipo hexagonal compacta	
β	Fase do tipo cúbica de corpo centrado	
ω	Fase metaestável do tipo hexagonal compacta ou trigonal	
α'	Fase martensítica do tipo hexagonal compacta	
α''	Fase martensítica do tipo ortorrômbica	
θ	Ângulo de incidência dos raios-X	[graus]
λ	Comprimento de onda de difração de raios-X	[Å]

Abreviações

DRX	Difração de raios-X
EDS	Energy - Dispersive X-Ray Spectrometer
JCPDS	Joint Committee for Powder Diffraction Standards
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia óptica
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
USF	Universidade São Francisco

Capítulo 1

Introdução

1.1 Considerações Sobre Biomateriais

Tentativas de utilização de dispositivos metálicos com intuito de reparar ou substituir partes do corpo humano ocorreram por séculos, porém, as mesmas sempre foram limitadas por infecções cirúrgicas decorrentes da falta de procedimentos adequados de higiene e assepsia. Um século atrás, com o aprimoramento de técnicas de assepsia cirúrgica e conseqüentemente, com o controle das infecções, foi possível avaliar de maneira mais efetiva o desempenho de tais materiais como implantes no corpo humano. Foi possível observar que o material escolhido para ser implantado deveria apresentar compatibilidade mecânica com a natureza do tecido a ser substituído, exibir alta resistência à corrosão e ser biocompatível.

No tocante aos materiais metálicos, um fato relevante no desenvolvimento dos biomateriais relaciona-se ao desenvolvimento dos aços inoxidáveis no início do século XX. Tal fato associado às necessidades decorrentes da 1ª Grande Guerra estimulou o estudo sobre a aplicação de corpos estranhos no organismo humano, na forma de implantes de placas, haste e parafusos, objetivando restaurar ossos fraturados. Atualmente, em relação a materiais metálicos aplicados em ortopedia, existem três tipos principais: os aços inoxidáveis austeníticos, as ligas Cr-Co e o titânio comercialmente puro (Ti CP) e suas ligas. Dentre tais materiais, o titânio CP e suas ligas

apresentam-se como materiais altamente apropriados para aplicações médicas, pois exibem um conjunto de características compatíveis com os requisitos necessários a um implante. Em comparação com outros materiais metálicos, o titânio e suas ligas possuem alta resistência à corrosão e principalmente, alta biocompatibilidade [Katti, 2004], [Disegi, 2000], [He, 2006]. A figura 1.1 exibe alguns exemplos de dispositivos para implantes ortopédicos confeccionados em titânio CP ou com ligas de titânio.



Figura 1.1. Dispositivos para implante ortopédico fabricados a partir de titânio e suas ligas.

O titânio pode ser considerado como um material de engenharia relativamente novo, pois foi descoberto em um passado recente, contanto, bem mais tarde que a maioria dos metais. Devido a dificuldades envolvidas em seu refino, sua aplicação comercial como material estrutural iniciou-se tardiamente nos 40 e seu uso como material de implante apenas na década de 60 [Bannon, 1983]. O Ti CP, apesar de exibir resistência à corrosão superior e ser mais biocompatível que os aços inoxidáveis e as ligas Cr-Co, exibe comportamento mecânico e tribológico que limita sua plena aplicação como biomaterial em diversas situações. Esse fato é particularmente verdade quando elevada resistência mecânica é necessária, como no caso de implantes ortopédicos substituindo tecidos duros e sob condições de elevado desgaste. Em termos de aplicações médicas, com o objetivo de superar tais restrições, o Ti CP é substituído pela liga

do tipo $\alpha+\beta$ Ti-6Al-4V, considerada a liga de titânio mais consumida em termos mundial e que foi inicialmente desenvolvida para ser aplicada na indústria aeroespacial [Boyer, 1996], [Ferrero, 2005]. Apesar dessa liga ser considerada um excelente material na fabricação de dispositivos para serem cirurgicamente implantados, estudos realizados nos últimos anos sugerem que o vanádio pode reagir com tecidos do corpo humano [Wang, 1996]. Por outro lado, existem relatos que o alumínio presente nessa mesma liga pode estar associado a desordens neurológicas e ao mal de Alzheimer [Wang, 1996]. Essa possível toxicidade do vanádio resultou no desenvolvimento de duas novas ligas de titânio do tipo $\alpha+\beta$. Nesse caso, o elemento vanádio foi substituído pelo nióbio e pelo ferro, resultando nas ligas do tipo $\alpha+\beta$ Ti-6Al-7Nb e Ti-5Al-2,5Fe, que exibem comportamentos metalúrgico e mecânico semelhantes aos da liga Ti-6Al-4V, no entanto, essas ligas ainda continham alumínio em sua composição [Niinomi, 2002], [Long, 1998], [Semlitsch, 1985].

Recentemente, uma série de estudos indicou que o comportamento elástico das ligas do tipo $\alpha+\beta$ não é totalmente apropriado para aplicações ortopédicas [Vail, 1998], [Niinomi, 2005], [Kikuchi, 2006], [Kim, 2006]. Materiais com elevado módulo de elasticidade como o dessas ligas resultam em dificuldade na transferência de esforços do dispositivo implantado para a vizinhança óssea do implante, o que pode resultar na degradação dessa última. Da mesma forma, estudos baseados em análises numéricas de esforços e deformações em próteses totais de quadril usando a técnica de elementos finitos indicam que o uso de biomateriais com comportamento elástico similar ao dos ossos corticais otimiza a distribuição de tensões junto ao osso implantado [Gross, 2001]. Enquanto o módulo de elasticidade de um osso cortical é de 18 GPa, o módulo da liga Ti-6Al-4V é de 110 GPa [Katti, 2004]. Nesse caso, o alto módulo de elasticidade do material do implante pode levar à reabsorção óssea e a um possível insucesso do procedimento de implante. Tal incompatibilidade de comportamento elástico é definida como blindagem de esforços (stress shielding effect) [Gross, 2001].

Enquanto o Ti CP apresenta comportamento mecânico pouco satisfatório para ser utilizado em implantes ortopédicos, as ligas de titânio do tipo $\alpha+\beta$ exibem restrições em relação à toxicidade de seus constituintes e também, em relação ao seu comportamento mecânico (alto módulo de elasticidade). Tal situação levou à investigação de uma nova classe de ligas de titânio para serem

aplicadas em ortopedia, as ligas do tipo β . Resultados obtidos recentemente indicam que essa classe de ligas deverá tornar-se o material metálico padrão de próteses ortopédicas [Niinomi, 2003], [Li, 2004]. Dependendo das composições empregadas, bem como dos tratamentos termomecânicos utilizados, as ligas de titânio tipo β podem exibir alta resistência mecânica associada à baixo módulo de elasticidade e elevada resistência à corrosão. Além disso, quando as ligas de titânio são preparadas a partir dos elementos Nb, Ta e Zr, caracterizam-se por apresentar alta biocompatibilidade [Hao, 2002], [Hao, 2003], [Gunawarman, 2005], [Sakaguchi, 2005], [Kuroda, 1998].

Em trabalho recente, Aleixo [Aleixo, 2006] observou que o módulo de elasticidade de ligas de titânio contendo Nb e resfriadas rapidamente apresenta decréscimo com o aumento do teor de elemento de liga até 15 % em peso de Nb, atingindo valor próximo a 66 GPa. Os resultados obtidos pelo mesmo autor indicam que o aumento do teor de Nb de 15 para 25 e depois para 30% em peso resultou no aumento de tal módulo para 77 e 88 GPa, respectivamente. A razão desse aumento está diretamente associada à precipitação da fase ω . Tal módulo poderia ser menor caso fosse evitada a precipitação dessa fase metaestável.

1.2. Objetivos

O objetivo principal do presente trabalho é o desenvolvimento de ligas de titânio de alta biocompatibilidade e com módulo de elasticidade compatível com aplicações envolvendo implantes ortopédicos e obtidas por resfriamento rápido via fundição por centrifugação em moldes de cobre. Considerando que o Nb é um elemento β -estabilizador bastante eficiente na obtenção de tais ligas, que a adição desse elemento de liga pode resultar na precipitação da fase metaestável ω e que a adição de Zr poderia limitar tal precipitação, dimensionou-se que tal objetivo será perseguido através da implementação das seguintes tarefas:

- a. Seleção, preparação através de fusão a arco e conformação via fundição em molde de cobre de um conjunto de ligas de titânio contendo Nb e Zr;
- b. Avaliação microestrutural das amostras produzidas através de microscopia, visando estabelecer o efeito da adição de Zr na precipitação de fases;

- c. Avaliação microestrutural das amostras produzidas através da técnica de difração de raios-X, visando estabelecer o efeito da adição de Zr na precipitação de fases;
- d. Avaliação do comportamento elástico das amostras produzidas através da técnica de acústicas visando correlacionar tal parâmetro com a adição do Zr e conseqüentemente, com precipitação da fase ω ;
- e. Avaliação da dureza Vickers das amostras produzidas visando correlacionar tal parâmetro com a adição do Zr e conseqüentemente, com precipitação da fase ω .

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1. Breve Histórico

A presença do titânio na crosta terrestre passou despercebida durante séculos, como ocorreu também com outros elementos. Em 1791, ao examinar uma “terra negra” existente em Menachan, na Cornualha, o clérigo inglês William Gregor descobriu um novo elemento, denominando-o de "menachin". Quatro anos mais tarde, em 1795, Martin Heinrich Klaproth encontrou o mesmo mineral, denominando-o de "titânio" do latim *titans*, os filhos da Terra, oriundo da mitologia Grega, onde os mesmos foram presos na crosta terrestre de modo similar ao minério, conhecido pela sua difícil extração.

O titânio só foi obtido na forma metálica e ainda não pura em 1825 por Jöns Jacob Berzelius e em 1887, pelos suecos Sven Otto Pettersson e Lars Fredrik Nilson, quase que 100 anos após sua descoberta. Em 1910, Matthew A. Hunter obteve-o quase puro, com teor de 99% em peso, pela redução de cloreto de titânio através do sódio. Por volta de 1930, Wilhelm Justin Kroll obteve quantidades expressivas desse elemento associando o $TiCl_4$ com cálcio. Por seu feito, Kroll tornou-se conhecido como o pai do titânio [Williams, 2003].

2.2. O Metal Titânio

O titânio é um metal de transição, ocorre em diversos minerais, incluindo o rutilo e a ilmenita e é o quarto elemento metálico mais abundante na crosta terrestre. O titânio quando combinado com outros elementos na forma de uma liga metálica pode exibir resistência mecânica tão elevada como a do aço e mesmo assim sua densidade ($4,51\text{g cm}^{-3}$) é próxima à metade da densidade desse material. O titânio é largamente utilizado em diversos setores, incluindo o aeroespacial, de geração de energia, automotivo, químico e petro-químico, odontológico e médico [Sibum, 2003], [Wang, 1996], [Rack, 2006]. Tal ampla variedade de aplicações resulta das principais propriedades desse elemento: alta resistência mecânica combinada com baixa densidade e resistência à corrosão elevada [Niinomi, 2002]. A utilização comercial do titânio iniciou-se somente após a concepção do processo Kroll, na década de 1930.

Uma das características mais marcantes do titânio refere-se a sua alotropia, ou seja, ele pode existir em mais de uma forma cristalográfica. À temperatura ambiente, sua estrutura estável é a hexagonal compacta (HC), também denominada de fase α . À temperatura de $882,5^{\circ}\text{C}$, a estrutura cristalina HC desse elemento transforma-se na cúbica de corpo centrada (CCC), denominada de fase β [Williams, 2003].

Tabela 2.1 – Classificação do titânio comercialmente puro (Ti CP) de acordo com sua composição química [Donachie, 1988].

Elemento	Grau 1 ELI	Grau 1	Grau 2	Grau 3	Grau 4 ^a e 4B
Nitrogênio	0,012	0,03	0,03	0,05	0,05
Carbono	0,03	0,10	0,10	0,10	0,10
Hidrogênio	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125
Ferro	0,10	0,20	0,30	0,30	0,50
Oxigênio	0,10	0,18	0,25	0,35	0,40
Titânio	Balanço	Balanço	balanço	balanço	balanço

A presença de elementos estranhos na estrutura cristalina do titânio, principalmente elementos intersticiais como o hidrogênio e oxigênio, alteram significativamente seu comportamento mecânico, bem como suas transformações de fase no estado sólido. O titânio comercialmente puro é classificado em grupos de acordo com sua composição química, conforme indica a tabela 2.1.

2.3 Ligas de Titânio

Conforme mencionado, o titânio exibe no estado sólido mais de uma estrutura cristalina, dependendo da temperatura de observação. Com o objetivo de otimizar seu comportamento mecânico, é usual utilizar a adição de elementos de liga ao titânio, o que leva à concepção das ligas de titânio. Como o titânio é um metal de transição, com uma camada d incompleta, ele pode formar solução sólida com diversos elementos e dessa forma, a temperatura de coexistência das fases α e β pode ser modificada a partir da adição de elementos intersticiais e substitucionais. Dessa maneira, uma enorme diversidade de microestruturas e propriedades pode ser obtida das ligas de titânio, o que é resultado principalmente da transformação alotrópica que esse elemento exibe.

Os elementos de liga empregados na obtenção das ligas de titânio podem ser classificados em três grupos: α -estabilizadores, β -estabilizadores e neutros. Enquanto a adição de elementos definidos como α -estabilizadores resultam no aumento da temperatura de transformação alotrópica, outros elementos, descritos como β -estabilizadores promovem o decréscimo de tal temperatura [Leyens, 2003]. Quando uma transformação eutetóide ocorre, tal elemento β -estabilizador é definido como β -estabilizador eutetóide, ou ainda, β -estabilizador isomorfo. Se nenhuma mudança significativa na temperatura de transformação alotrópica é observada, o elemento de liga é descrito como um elemento neutro. A figura 2.1 exibe uma representação esquemática dos tipos de diagrama de fase formados com os diversos tipos de elemento de liga do titânio.

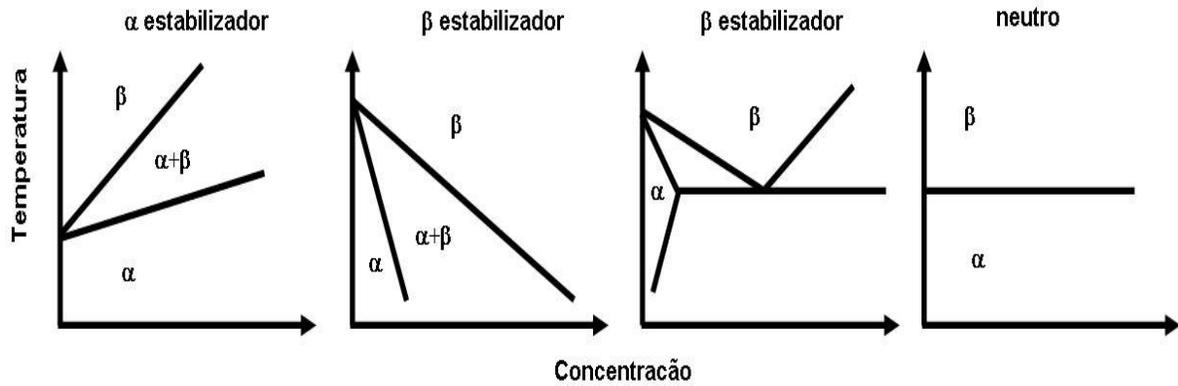


Figura 2.1 Representação esquemática dos tipos de diagrama de fases entre o titânio e seus elementos de liga [Williams, 2003], [Leyens, 2003].

Entre os elementos α -estabilizadores estão os metais dos grupos IIIA e IVA (Al e Ga) e os elementos intersticiais C, N e O. A figura 2.2 mostra o diagrama de fases do sistema Ti-Al.

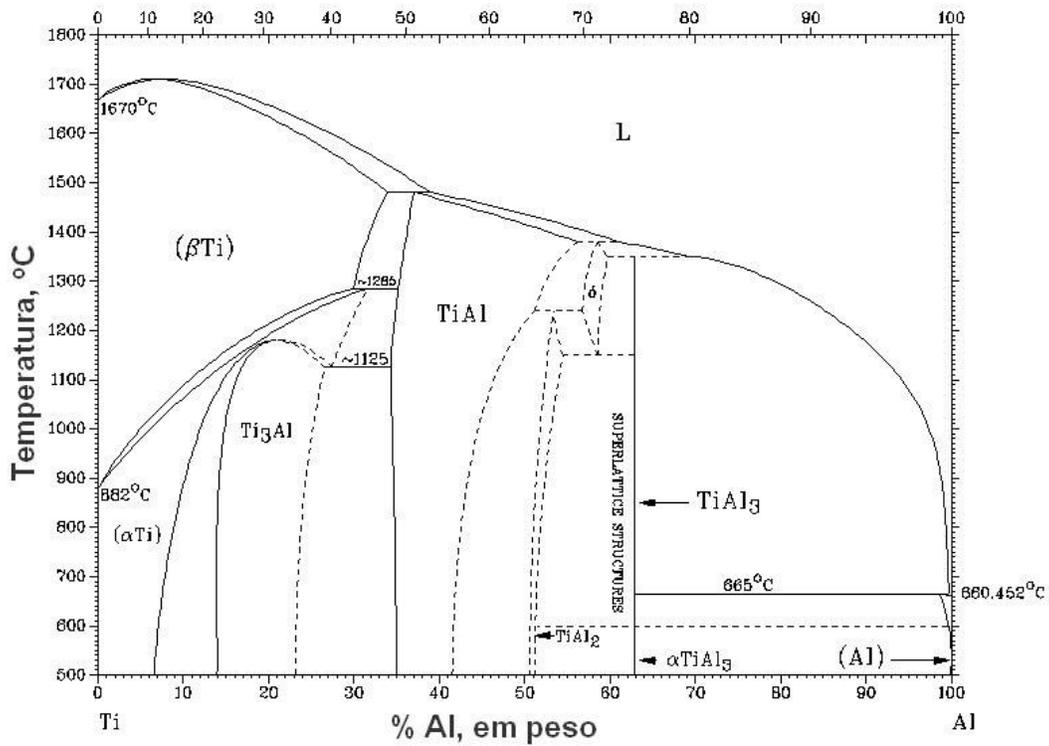


Figura 2.2. Diagrama de fases do sistema Ti-Al [Leyens, 2003].

Por outro lado, entre os elementos β -estabilizadores estão os metais de transição (V, Ta, Nb, Mo, Mg, Cu, Cr e Fe) e os metais nobres. A figura 2.3. mostra o diagrama de fases do sistema Ti-Nb, do tipo β isomorfo, enquanto na figura 2.4 é mostrado o diagrama de fases do sistema Ti-Mo, do tipo β eutetóide. Um elemento considerado por alguns autores do tipo β -estabilizador de baixa intensidade e dessa forma também definido como neutro é o Zr, que tem seu diagrama de fases com o Ti mostrado na figura 2.5. A adição de elementos α e β -estabilizadores ao titânio produz um campo no diagrama de fases correspondente onde coexistem as fases α e β . As ligas de titânio exibem uma gama bastante ampla de propriedades, as quais estão relacionadas à composição química e os tratamentos térmicos e mecânicos empregados [Ari-Gur, 1998], [Lütjering, 1999], [Prasad, 1998]. De acordo com a natureza de suas microestruturas, as ligas de titânio podem ser classificadas em ligas α , β e $\alpha+\beta$ [Freese, 2001]. Além disso, as ligas β podem eventualmente ser classificadas como ligas quase β e ligas β metaestáveis. Tal divisão é exposta na figura 2.6.

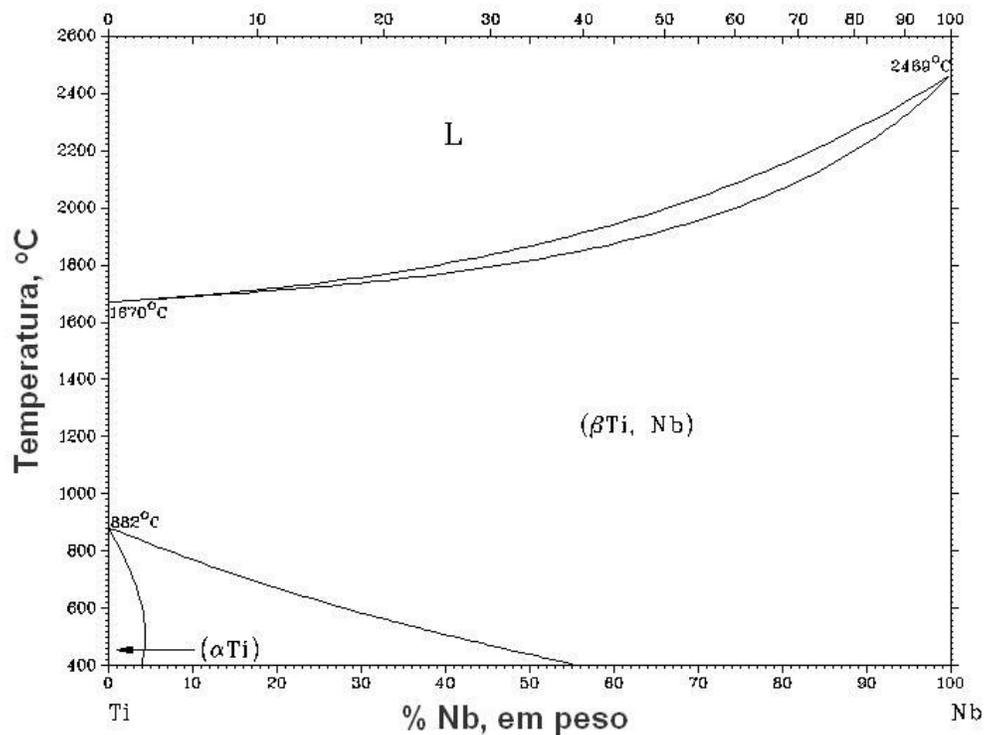


Figura 2.3. Diagrama de fases do sistema Ti-Nb [ASM International, 1996].

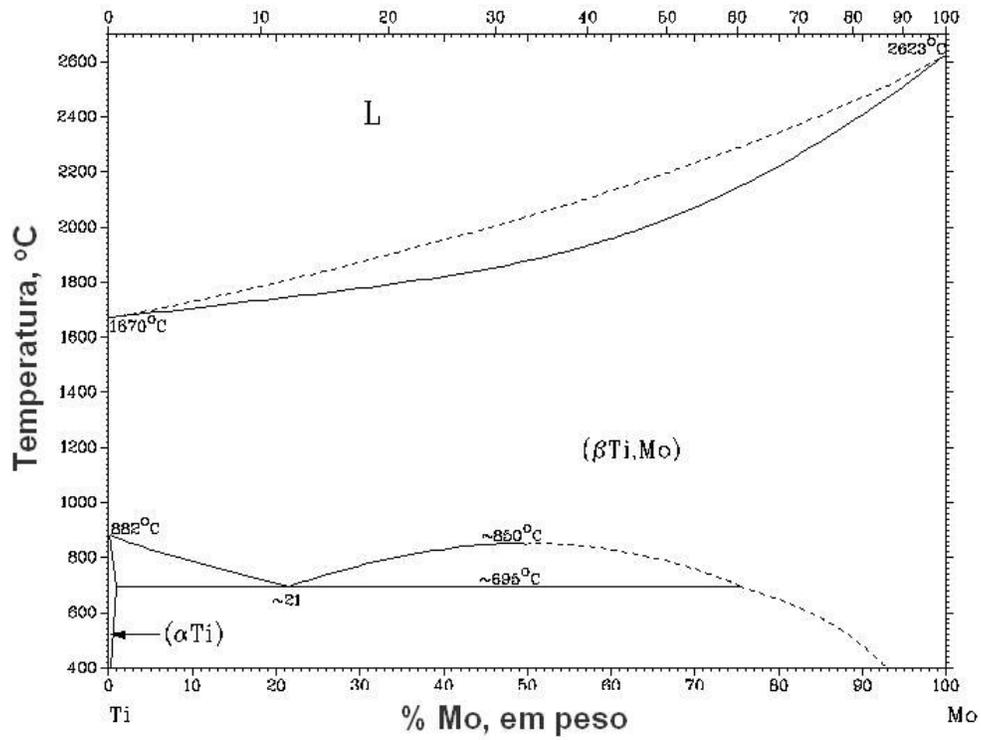


Figura 2.4. Diagrama de fases do sistema Ti-Mo [ASM International, 1996]

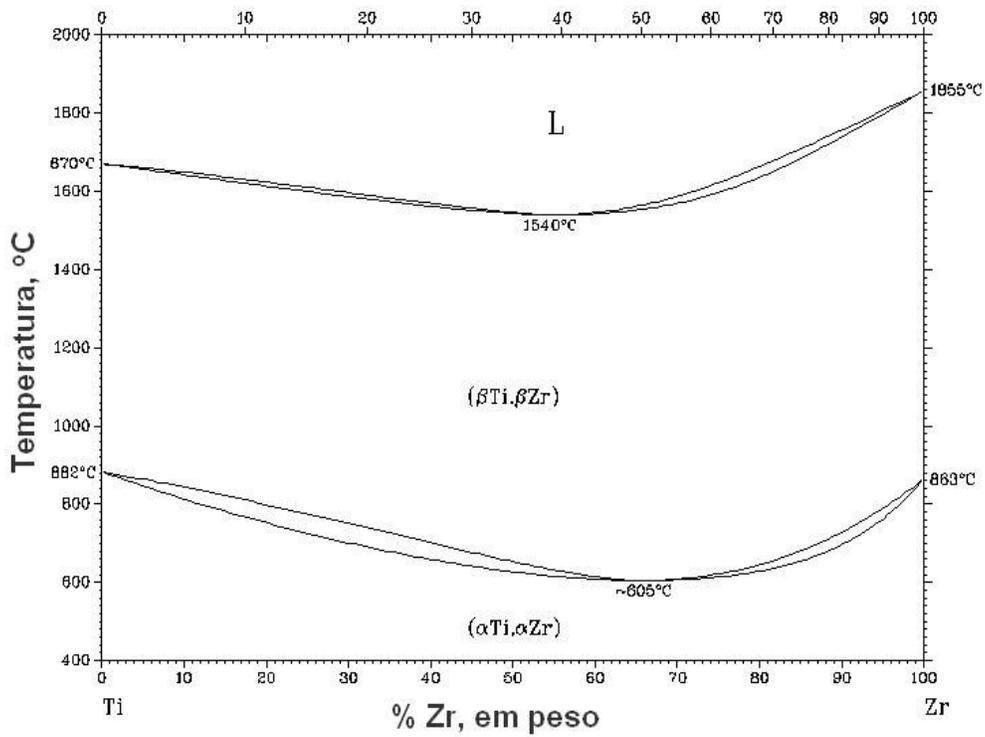


Figura 2.5. Diagrama de fases do sistema Ti-Zr [ASM International, 1996]

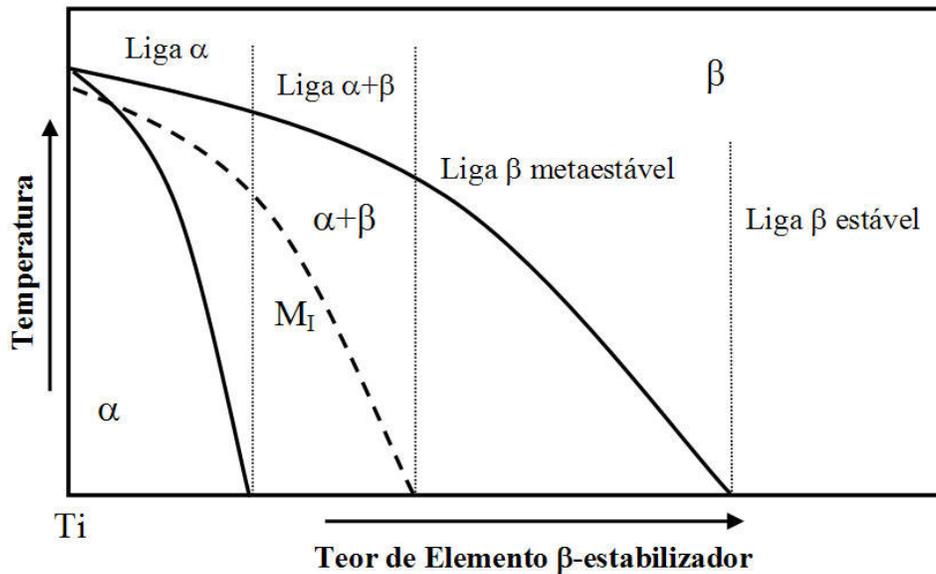


Figura 2.6. Diagrama parcial do titânio e elementos de liga β -estabilizadores [Williams, 2003], [Long, 1998].

Ligas α

As ligas de titânio do tipo α são formadas pelo titânio comercialmente puro (Ti CP) e ligas contendo elementos α -estabilizadores, as quais exibem apenas a fase α à temperatura ambiente. Tais ligas exibem elevada resistência à fluência e são apropriadas para uso em temperaturas relativamente elevadas. Como tais ligas não exibem fases metaestáveis obtidas através do resfriamento rápido, o emprego de tratamentos térmicos não produz variações significativas em termos microestruturais e de propriedades mecânicas. Além disso, como a fase α (HC) não é sensível a transições dúctil-frágil, esse grupo de ligas de titânio é indicado para utilização em baixas temperaturas. Em termos de comportamento mecânico, as ligas tipo α caracterizam-se por exibir bom nível de resistência mecânica, alto módulo de elasticidade, boa tenacidade à fratura e baixa forjabilidade, o que se deve à estrutura HC.

Ligas β

As ligas tipo β são obtidas quando uma quantidade elevada de elementos β -estabilizadores é adicionada ao titânio, o que permite o decréscimo da temperatura de transformação alotrópica (transformação α/β) desse elemento [Froes, 1985]. Caso o volume de elemento β -estabilizador adicionado ao titânio é suficientemente alto para deslocar a temperatura de início da transformação martensítica para temperaturas abaixo da temperatura ambiente, a nucleação e o crescimento da fase α se tornarão bastante reduzidos e dessa maneira, a fase β metaestável será retida à temperatura ambiente após resfriamento rápido, como indica a figura 2.6. Este tipo de liga de titânio é bastante sensível a tratamentos térmicos. Tais tratamentos revelam ser uma ferramenta poderosa no controle e otimização do comportamento mecânico das ligas de titânio [Karasevskaya, 2003]. Em alguns casos, dependendo da composição e parâmetros de tratamento térmico, a precipitação da fase metaestável ω é possível. Entretanto, a precipitação dessa fase não é desejável, pois a mesma leva a fragilização da liga e deve ser evitada [Lin, 2002]. As ligas de titânio tipo β são bastante frágeis às temperaturas criogênicas e assim, não são indicadas para operação em baixas temperaturas. Por outro lado, como não exibem alta resistência à fluência, não são indicadas para emprego em temperaturas elevadas.

As ligas de titânio do tipo β estão sendo exaustivamente avaliadas com o objetivo de aplicá-las na fabricação de dispositivos para implante ortopédico, pois a estabilização da estrutura CCC à temperatura ambiente produz um material com baixo módulo de elasticidade associado à resistência mecânica elevada. Em adição, tais ligas podem ser concebidas a partir da utilização de elementos de liga altamente biocompatíveis como é o caso do Nb, do Ta e do Zr [Li, 2004]. O baixo módulo de elasticidade pode resultar na otimização da interação entre o implante e o osso adjacente, evitando fenômenos de reabsorção óssea [Eisenbarth, 2004] e eventualmente, fratura do tecido ósseo próximo à prótese, como mostra a figura 2.7. Nesse caso, tem-se uma fratura óssea junto a uma haste de prótese total de quadril.



Figura 2.7. Fratura de fêmur junto a uma haste de prótese total de quadril.

Ligas $\alpha+\beta$

Finalmente, ligas do tipo $\alpha+\beta$ incluem ligas com teor suficiente de elementos α e β -estabilizadores que permitem expandir o campo $\alpha+\beta$ até a temperatura ambiente [Williams, 2003, 2003], [Leyens, 2003]. Nesse tipo de liga, a combinação das fases α e β leva à obtenção de um ótimo balanço de propriedades, o que é obtido através do controle das frações volumétricas das mesmas e também de suas distribuições a partir de tratamentos térmicos e termo-mecânicos. Tal procedimento resulta em uma variedade significativa de microestruturas, principalmente quando

se compara com as microestruturas das ligas do tipo α . A liga Ti-6Al-4V é um exemplo de liga do tipo $\alpha+\beta$. Tal liga foi concebida para ser aplicada no setor aeroespacial e devido a sua elevada disponibilidade, ótima trabalhabilidade e comportamento mecânico superior em baixas temperaturas, tal liga se tornou a composição mais comum entre as ligas de titânio. Além disso, em função dessas características, essa liga é intensamente aplicada como biomaterial, principalmente em implantes ortopédicos. A figura 2.8 exibe microestruturas de ligas do tipo β e do tipo $\alpha+\beta$.

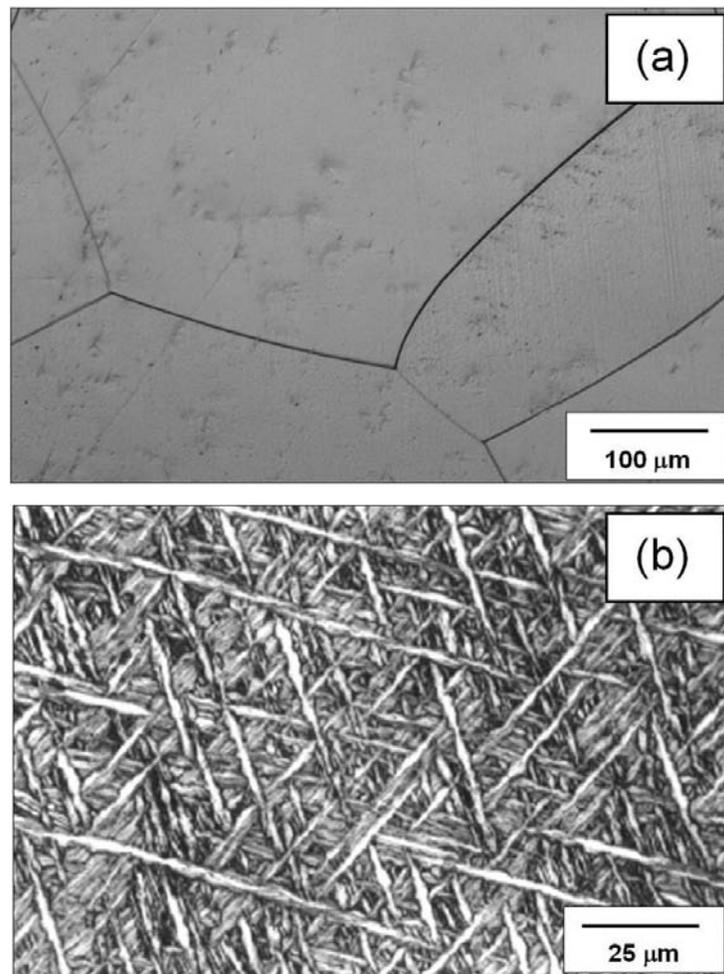


Figura 2.8. Microestruturas das ligas (a) tipo β Ti-35Nb (% em peso) e (b) tipo $\alpha+\beta$ Ti-6Al-7Nb (% em peso) obtidas através por resfriamento em ar [Chaves, 2001].

2.4 Transformação de Fases em Ligas de Titânio

As ligas de titânio tipo β metaestável e tipo $\alpha+\beta$ exibem comportamento metalúrgico bastante similar aos dos aços. Ao se promover o resfriamento a partir de altas temperaturas, a fase β pode dar origem a fases de equilíbrio ou eventualmente, a fases metaestáveis [Moffat, 1988], [Flower, 1974]. Como ocorre em aços, a imposição de tratamentos térmicos permite gerar uma variedade enorme de microestruturas e conseqüentemente, comportamentos mecânicos também variados [Moffat, 1988]. No caso de ligas de titânio contendo quantidades limitadas de elementos β -estabilizadores, duas fases sólidas estáveis existem, as fases α e β . Por outro lado, em termos de fases metaestáveis, existem as fases martensíticas e a fase ω .

Ao se resfriar uma liga contendo quantidades limitadas de elementos β -estabilizadores, caso o equilíbrio termodinâmico não seja alcançado, fases metaestáveis podem ser formadas sob resfriamento rápido. De acordo com diversos estudos [Tang, 2000], [Dobromyslov, 2001], [Niinomi, 1998], ligas de titânio contendo elementos β -estabilizadores como o Mo, Nb, Ta e V podem formar dois tipos de estruturas martensíticas. Se o teor de elementos β -estabilizadores é considerado baixo, resfriamento rápido a partir do campo β leva à formação de martensita hexagonal, denominada de α' . Quando tal teor é maior, a célula unitária da martensita α' sofre distorções, perde sua simetria e é substituída pela martensita ortorrômbica, denominada de α'' [Dobromyslov, 2001]. Além disso, quando tais ligas de titânio são resfriadas rapidamente, além das estruturas martensíticas, a fase β pode dar origem à fase ω [Tang, 2000]. A figura 2.9 apresenta a microestrutura da liga Ti-25Nb (% em peso) após resfriamento rápido em água, exibindo martensita do tipo α'' e fase ω . A precipitação da fase ω ocorre apenas dentro de uma faixa limitada de composição. No caso dessa fase surgir como resultado de resfriamento rápido, ela é definida como fase ω térmica. Por outro lado, a fase ω pode também ser formada após resfriamento rápido seguido de tratamento isotérmico em médias temperaturas.

Conforme foi mencionado, a taxa de resfriamento revela ser um dos parâmetros mais importantes na formação da microestrutura em ligas de titânio. A figura 2.10 exemplifica tal importância através da exibição de variações microestruturais obtidas com a liga Ti-6Al-4V, do

tipo $\alpha+\beta$, resfriada em forno (resfriamento lento) e em água (resfriamento rápido) a partir de diferentes temperaturas.

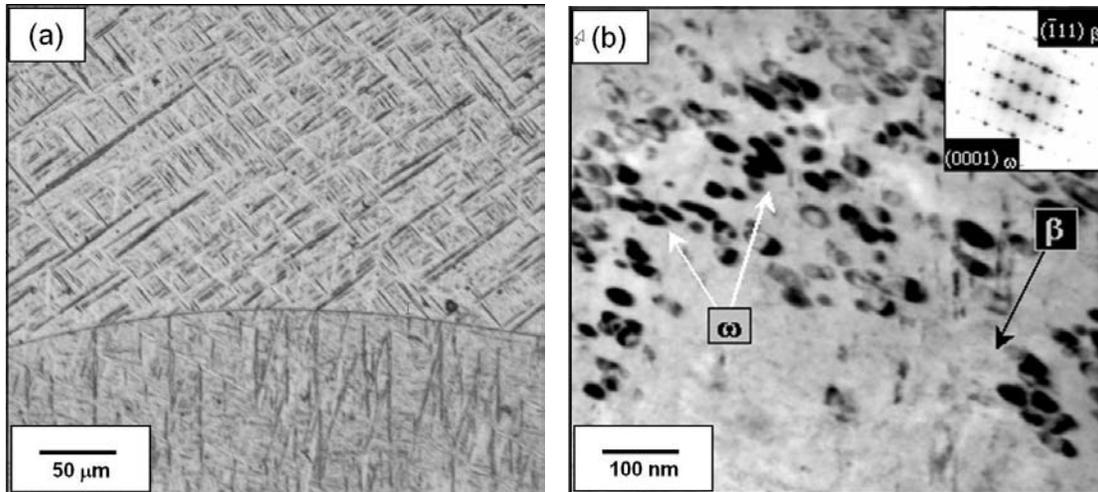


Figura 2.9. Microestruturas da liga Ti-25Nb (% em peso) resfriada em água: (a) estrutura martensítica (análise via MO) e (b) fase ω dispersa em matriz da fase β (análise via MET).

O resfriamento lento permite que a microestrutura seja formada por fases estáveis, o que nesse caso corresponde a uma microestrutura formada pelas fases α e β . Caso a fase β seja resfriada rapidamente, estruturas metaestáveis podem ser formadas. Quando tal liga é resfriada a partir da temperatura de 1050°C, inicialmente, apenas a fase β existe. O resfriamento lento leva à formação de estrutura resultante da combinação das fases α e β (figura 2.10.a), enquanto que o resfriamento rápido produz estrutura martensítica (figura 2.10.b). Quando a temperatura de início é diminuída para 800°C, a liga encontra-se inicialmente dentro do campo $\alpha+\beta$ e dessa forma, o resfriamento lento produz microestrutura formada essencialmente pela fase α na forma de grãos lamelares e pela fase β em pequena quantidade, localizada nos contornos de grão da fase α (figura 2.10.c). O resfriamento rápido leva a fase β a transformar-se em martensita (figura 2.10.d). Finalmente, quando a temperatura inicial é reduzida para 650°C, a liga agora encontra-se abaixo da linha de início da formação da martensita e dessa forma, o resfriamento rápido não levará à formação de martensita. Assim, seja no resfriamento rápido ou lento, a amostra exibirá estrutura formada pelas fases α e β , como indicam as figuras 2.10.e e 2.10.f.

A formação da fase ω não é um assunto totalmente esgotado e tem sido objeto de inúmeros estudos nas últimas duas décadas. A fase ω é uma fase metaestável e com características martensíticas. Ela é verificada em ligas de titânio combinadas com elementos propensos a estabilizar a fase β e sua ocorrência está associada a duas situações distintas, ligadas à variação de temperatura imposta à amostra [Tang, 2000]. Sua precipitação ocorre a partir do resfriamento do campo β ou durante o envelhecimento da liga previamente resfriada [Zhou, 2004].

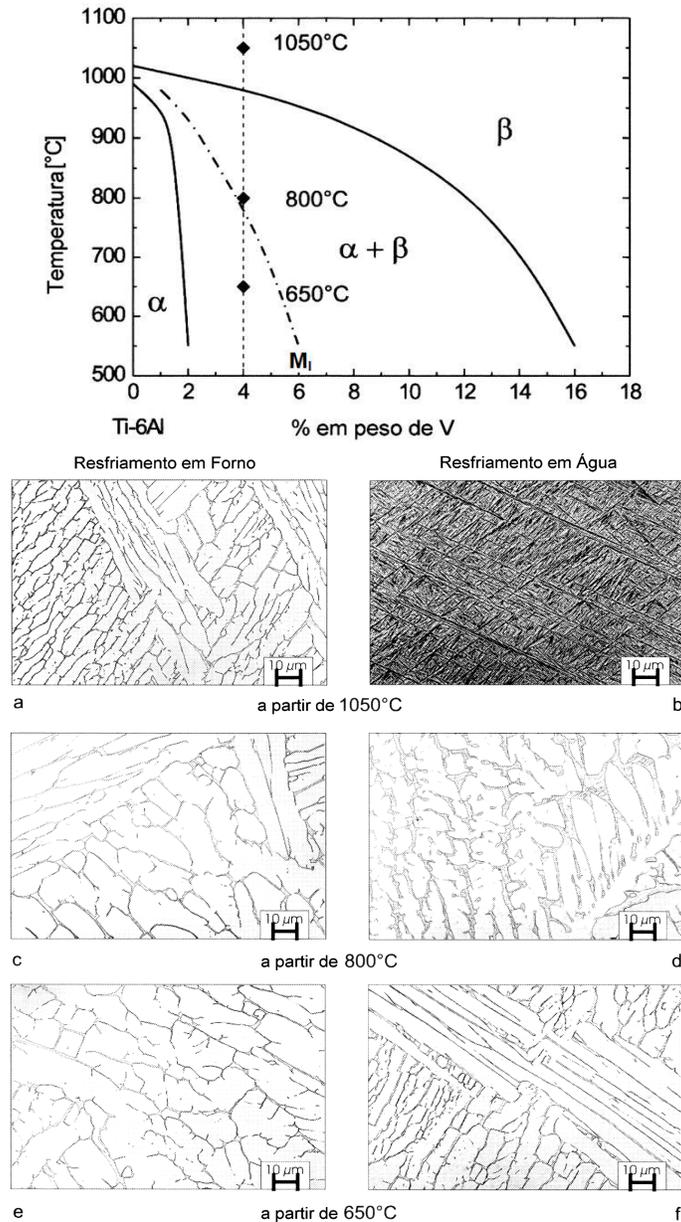


Figura 2.10. Liga Ti-6Al-4V, resfriada sob diferentes condições com suas respectivas variações microestruturais [Leyens, 2003].

Quando essa fase origina-se do resfriamento brusco, ela é definida como fase ω atérmica, uma vez que envolve mecanismos de cisalhamento e colapso de planos da fase β [Ahmed, 2000]. A precipitação da fase ω atérmica ocorre dentro de uma faixa limitada de teores de elementos β -estabilizadores. Por outro lado, quando a fase β é resfriada rapidamente até temperaturas acima da transformação martensítica e mantida nessas temperaturas (entre 350 e 450°C) por um período de tempo suficiente, a fase ω poderá precipitar-se de forma isotérmica [Cook, 1974]. A Figura 2.11 exibe um diagrama do tipo TTT (tempo e temperatura) contendo as transformações de fase a partir da fase β .

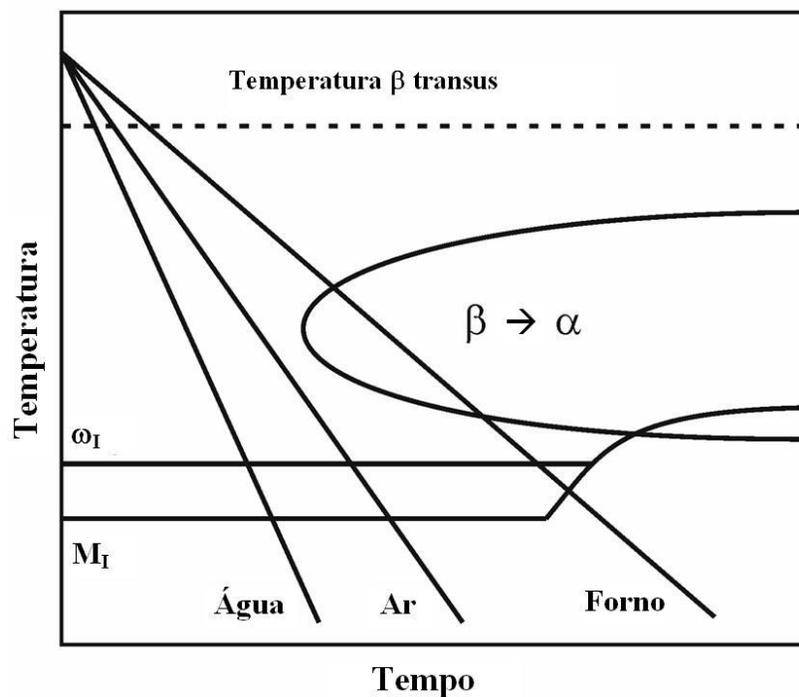


Figura 2.11. Diagrama TTT exibindo a transformação da fase β em liga de titânio com elemento β -estabilizador [Tang, 2000].

2.5. Comportamento Mecânico de Ligas de Titânio

Em relação ao comportamento mecânico, as ligas de titânio aplicadas como biomaterial na substituição ou reparo de tecidos duros devem exibir baixo módulo de elasticidade combinado com alta resistência mecânica, boa resistência à fadiga e boa trabalhabilidade. Tais características

estão intimamente associadas à composição e principalmente, aos tratamentos termo-mecânicos aplicados. Algumas propriedades mecânicas de ligas de titânio selecionadas são apresentadas na tabela 2.2 [Niinomi, 1998]. Em geral, a resistência mecânica do titânio pode ser consideravelmente elevada a partir da adição de elementos de liga que permitem endurecimento através de solução sólida, ou eventualmente, pela precipitação de uma segunda fase. Além disso, é comum o emprego de tratamentos térmicos de envelhecimento de ligas resfriadas rapidamente a partir do campo β , o que pode resultar na formação de precipitados finamente dispersos, os quais elevam consideravelmente a resistência mecânica. Conforme já citado, o titânio exibe uma alta razão entre resistência mecânica e peso, a qual é superior à maioria dos aços. Enquanto o titânio comercialmente puro exibe limite de escoamento entre 170 (grau 1) e 485 MPa (grau 4), algumas ligas de titânio podem apresentar valores superiores a 1000 MPa [Leyens, 2003].

O módulo de elasticidade ou módulo de Young corresponde ao grau de rigidez de um material e está diretamente associado à forma com que as forças interatômicas variam com a distância entre átomos na estrutura cristalina. Uma comparação entre ambas às estruturas cristalinas do titânio indica que a estrutura HC apresenta maior módulo de elasticidade que a estrutura CCC. Dessa maneira, a adição de elementos β -estabilizadores permite a estabilização da fase β e conseqüentemente, a obtenção de ligas com baixo módulo de elasticidade. Enquanto o titânio puro exibe módulo de elasticidade próximo a 105 GPa, a liga do tipo $\alpha+\beta$ Ti-6Al-4V apresenta valores entre 101 e 110 GPa e as ligas de titânio tipo β podem exibir valores inferiores a 55 GPa [Niinomi, 1998]. Quando comparadas aos materiais usualmente empregados como biomateriais ortopédicos, tais como o aço inoxidável 316L (190 GPa) ou ligas Cr-Co (210-253 GPa), as ligas de titânio tipo β , mostram comportamento elástico mais compatível com aquele dos ossos humanos [Brunski, 2004].

A maioria dos elementos metálicos cristaliza-se com estruturas altamente densas, ou seja, estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), cúbica de face centrada (CFC) e hexagonal compacta (HC). Uma análise dos mecanismos de deformação plástica por deslizamento de planos revela que a facilidade de deformação plástica é maior nas estruturas CFC, é intermediária na estrutura CCC e menor nas estruturas HC. Portanto, no caso do titânio, esse tipo de análise permite explicar a elevada

ductilidade da fase β quando a mesma é comparada à fase α . Em uma estrutura hexagonal compacta pode-se afirmar que o número de sistemas de deslizamento é igual a três.

Tabela 2.2. Propriedades mecânicas de materiais à base de titânio [Niinomi, 1998].

Propriedade → Liga ↓	Material	σ_r (MPa)	σ_e (MPa)	ϵ (%)	E (GPa)
Ligas α	Ti grau 1	240	170	24	102,7
	Ti grau 2	345	275	20	102,7
	Ti grau 3	450	380	18	103,4
	Ti grau 4	550	485	15	104,1
Ligas $\alpha+\beta$	Ti-6Al-4V	895-930	825-869	6-10	110-114
	Ti-6Al-4V ELI	860-965	795-875	10-15	101-110
	Ti-6Al-7Nb	900-1050	880-950	8.1-15	114
	Ti-5Al-2,5Fe	1020	895	15	112
Ligas β	Ti-13Nb-13Zr	973-1037	836-908	10-16	79-84
	Ti-12Mo-6Zr-2Fe	1060-1100	1000-1060	18-22	74-85
	Ti-15Mo	874	544	21	78
	Ti-15Mo-5Zr-3Al	852-1100	838-1060	18-25	80
	Ti-15Mo-2.8Nb-0,2Si	979-999	945-987	16-18	83
	Ti-35.3Nb-5.1Ta-7,1Zr	596,7	547,1	19	55
	Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr	911	864	13,2	80

Em contrapartida, no caso das estruturas CCC, esse número é 12. Por outro lado, a facilidade de deformação plástica de um metal pode ser avaliada pela distância mínima necessária para um plano se deslizar, b_{\min} [Williams, 2003]. Tal distância refere-se ao espaçamento interatômico dividido pelo respectivo parâmetro de rede a . Enquanto a estrutura HC exhibe $b_{\min}=1a_{HC}$, a estrutura CCC exhibe $b_{\min}=0,87a_{CCC}$. Tais valores permitem concluir que a energia necessária ao movimento de planos, ou seja, à deformação plástica é menor na estrutura CCC (fase β) que na HC (fase α). Isso mostra que as ligas de titânio tipo β exibem melhor conformabilidade que as ligas α .

2.6. Teoria do Orbital Molecular Aplicado ao Desenvolvimento de Ligas de Ti Tipo β

Uma análise dos inúmeros estudos associados ao desenvolvimento de ligas de Ti tipo β para uso como implantes ortopédicos indica que em geral, o teor de elementos β -estabilizadores é escolhido a partir de resultados experimentais. Nesses casos, o teor de elementos de liga utilizado deve ser suficiente para estabelecer ligas de titânio com propriedades mecânicas indicadas para a aplicação na substituição e reparo de tecidos duros. Em geral, o que se deseja é a obtenção de materiais com alta resistência mecânica associada a baixo módulo de elasticidade e assim, a meta a ser perseguida é estabilização da fase β , seja apenas através da composição ou através da composição e da imposição de tratamentos térmicos. Nesses casos, é comum relacionar o teor de elementos β -estabilizadores com o teor equivalente de Mo. Essa equivalência é razoavelmente estabelecida e indica o teor mínimo de elemento β -estabilizador para estabilizar de forma metaestável a fase β . Dentro desse contexto, a tabela 2.3 exhibe para diversos elementos β -estabilizadores, o teor mínimo necessário à estabilização metaestável da fase β .

Tabela 2.3. Teor mínimo necessário de elemento β estabilizador (% em peso) para promover a estabilização da fase β à temperatura ambiente e de forma metaestável [Williams, 2003].

V	Nb	Ta	Cr	Mo	W	Mn	Fe	Co	Ni
15,0	36,0	50,0	8,0	10,0	25,0	6,0	4,0	6,0	8,0

Uma alternativa a tais procedimentos empíricos é a aplicação do método de cálculo do orbital molecular descrito por Morinaga e co-autores [Morinaga, 1992] e por Abdel-Hady e co-autores [Abdel-Hady, 2006]. Esse método, também denominado de “conceito elétrons d”, consiste no cálculo de dois parâmetros relativos ao Ti e seus elementos de liga. O primeiro parâmetro é descrito como a ordem de ligação e designado por Bo e representa a intensidade da força de ligação covalente entre o titânio e seus elementos de liga. O outro parâmetro, designado por Md, é descrito como nível de energia do orbital d e está associado à eletronegatividade e aos raios atômicos dos elementos envolvidos. A tabela 2.4 apresenta tais valores para o titânio e diversos dos seus elementos de liga. No caso de uma liga metálica, os valores médios de Bo e Md, designados como \overline{Bo} e \overline{Md} , são calculados considerando a composição (% em átomos) de cada elemento. Através de tais parâmetros, constrói-se um mapa de estabilidade à temperatura ambiente da liga de titânio analisada, como mostra a figura 2.12. De acordo com Morinaga e co-autores [Morinaga, 1992], tal mapa permite delinear a existência dos campos α , $\alpha+\beta$ e β . A estabilidade da fase β é maior quando \overline{Bo} é alto e quando \overline{Md} exibe valor reduzido. Além disso, é possível ainda prever em função dos parâmetros \overline{Bo} e \overline{Md} a região onde estruturas martensíticas serão formadas sob resfriamento rápido a partir de altas temperaturas. Por outro lado, a análise dos mecanismos de deformação plástica de ligas de titânio revela que tanto a formação de maclas como o deslizamento de planos pode ocorrer.

Tabela 2.4. Valores de Bo e Md de elementos de liga do Ti.

3d	Bo	Md	4d	Bo	Md	5d	Bo	Md	Outros	Bo	Md
Ti	2,790	2,447	Zr	3,086	2,934	Hf	3,110	2,975	Al	2,426	2,200
V	2,805	1,872	Nb	3,099	2,424	Ta	3,144	2,531	Si	2,561	2,200
Cr	2,779	1,478	Mo	3,063	1,961	W	3,125	2,072	Sn	2,282	2,100
Mn	2,723	1,194	Tc	3,026	1,294	Re	3,061	1,490			
Fe	2,651	0,969	Ru	2,704	0,859	Os	2,980	1,018			
Co	2,529	0,807	Rh	2,736	0,561	Ir	3,168	0,677			
Ni	2,412	0,724	Pd	2,208	0,347	Pt	2,252	0,146			
Cu	2,114	0,567	Ag	2,094	0,196	Au	1,953	0,258			

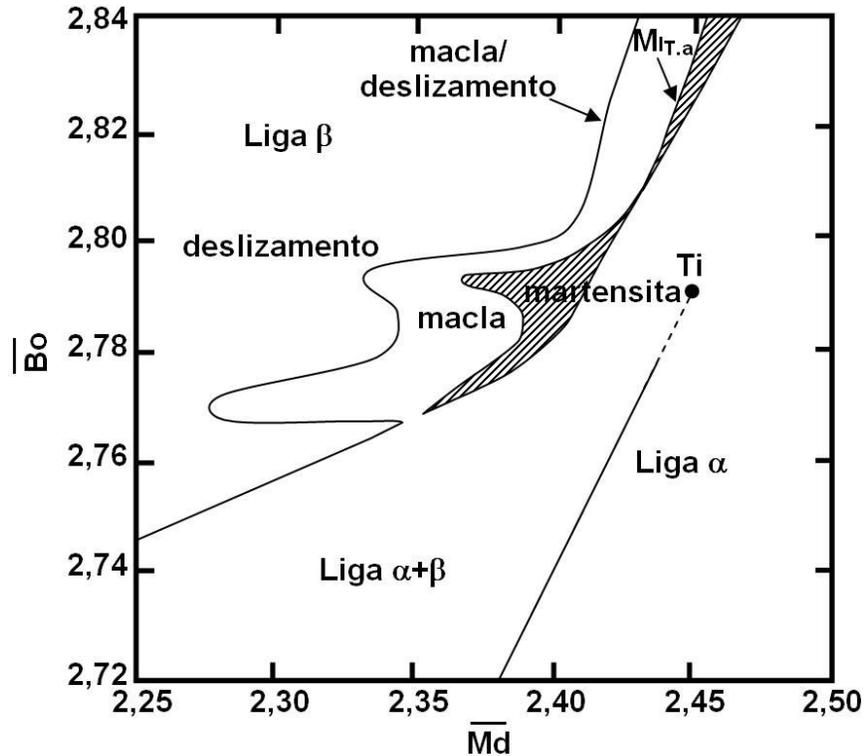


Figura 2.12. Diagrama de estabilidade de ligas de titânio a partir \overline{Bo} e \overline{Md} [Morinaga, 1992].

A ocorrência de um modo em detrimento do outro está associada à estabilidade da fase β . Assim, conclui-se que o aumento da estabilidade da fase β leva a deformação plástica ser predominantemente por deslizamento de planos atômicos. Dessa maneira, dentro da região onde a fase β é estável é possível separar campos onde os respectivos modos de deformação são mais prováveis, como também mostra o mapa da figura 2.12. Da mesma forma, Morinaga e co-autores [Morinaga, 1992] sugerem que a formação da fase metaestável ω como resultado de resfriamento rápido também pode ser indicada em um mapa \overline{Bo} e \overline{Md} , e tal região estaria localizada junto à fronteira macla/deslizamento.

A figura 2.13 mostra como os parâmetros \overline{Bo} e \overline{Md} variam com a adição ao Ti de diversos elementos. Enquanto alguns elementos aumentam \overline{Bo} , outros levam à redução de \overline{Md} . Por exemplo, o Nb produz um aumento do parâmetro \overline{Bo} sem que ocorra variação significativa de \overline{Md} . Por outro lado, o Zr acarreta no aumento de ambos os parâmetros. Uma das conclusões mais

interessante de Morinaga e co-autores é que as ligas de titânio tipo β com propriedades mecânicas mais otimizadas no tocante à aplicação como biomaterial ortopédico localizam-se junto à fronteira macla/deslizamento e próximo à região de formação de martensita. Uma questão não abordada por Morinaga e co-autores refere-se à composição de transição do tipo de martensita a ser formada, hexagonal ou ortorrômbica. Se tal transição está fundamentada no teor de elemento β -estabilizador, provavelmente tal mapa poderia fornecer indicações sobre tal transição.

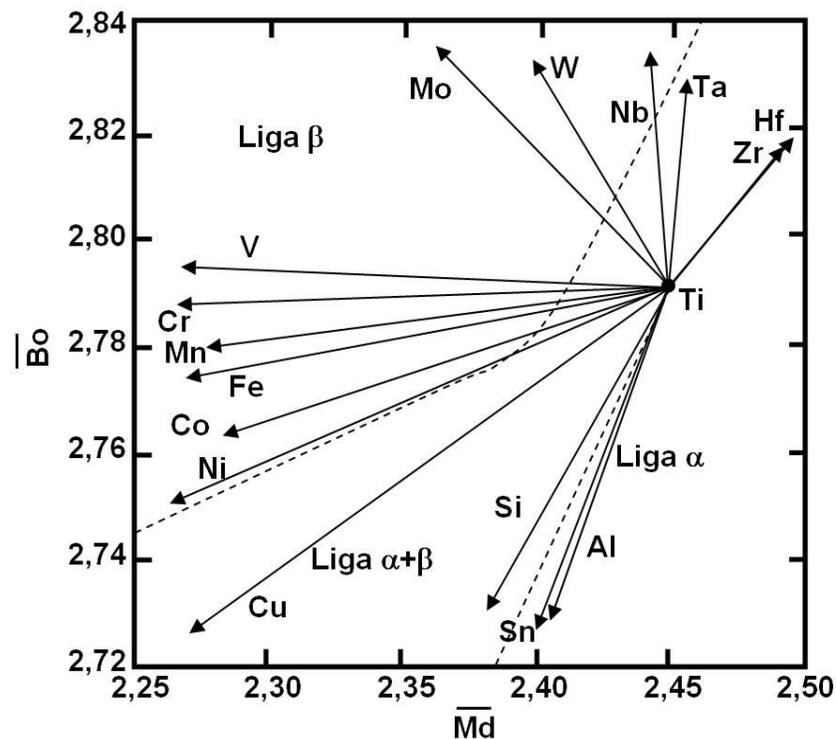


Figura 2.13. Estabilidade de ligas de titânio frente ao aumento do teor de elemento de liga [Morinaga, 1992].

Uma das aplicações mais interessantes do “conceito de elétron d” no desenvolvimento de ligas de titânio para ortopedia foi executada por Kuroda e co-autores [Kuroda, 1998] e resultou no desenvolvimento da liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr. Tal liga exibe comportamento bastante interessante como mostra a tabela 2.2.

Recentemente, Abde-Hady e co-autores [Abdel-Hady, 2006] apresentaram uma versão ampliada do mapa $\overline{B_o}$ e $\overline{M_d}$ proposto anteriormente por Morinaga e co-autores. Nessa nova versão, os valores de $\overline{B_o}$ e $\overline{M_d}$ foram ampliados, como mostra a figura 2.14, permitindo antever o efeito de quantidades maiores de elementos de liga em ligas de Ti. Uma das constatações desse trabalho está associada a valores do módulo de elasticidade. Conclui-se que tal módulo é sempre menor junto à fronteira $\beta/\beta+\omega$ e se reduz à medida que ambos os valores de $\overline{B_o}$ e $\overline{M_d}$ aumentam.

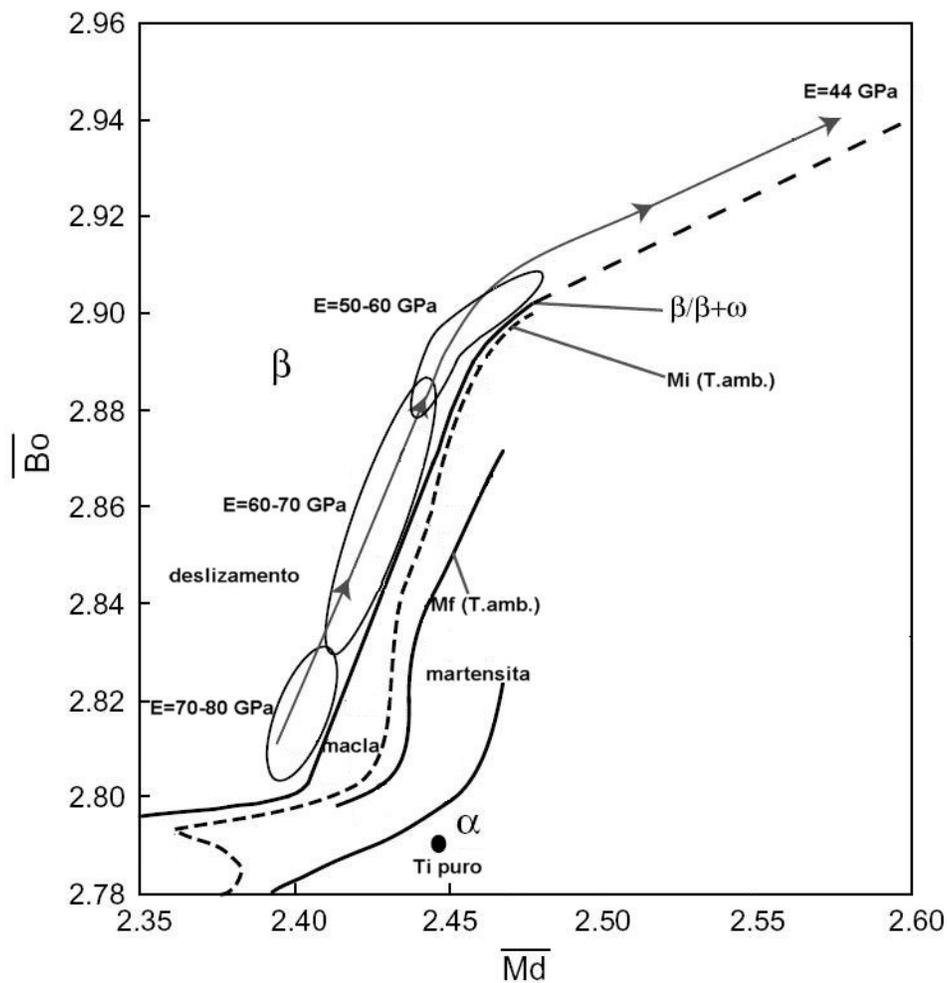


Figura 2.14. Diagrama de estabilidade de ligas de titânio a partir B_o e M_d expandido [Abdel-Hady, 2006].

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 Considerações Iniciais

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados na preparação e caracterização de amostras objetivando o desenvolvimento de novas ligas de Ti tipo β para aplicação em ortopedia e avaliar o efeito do Zr na estabilidade de fases e no módulo de elasticidade. Para tanto, o desenvolvimento experimental contou com as seguintes etapas:

- a. Definição das composições avaliadas;
- b. Preparação das matérias-primas;
- c. Obtenção da liga através da fusão em forno a arco voltáico;
- d. Fundição da liga por centrifugação;
- e. Análise química por espectrometria de fluorescência de raios-X;
- f. Análise microestrutural;
- g. Análise por difração de raios-X;
- h. Medidas de módulo de elasticidade por ensaio de ultra-som;
- i. Medidas de microdureza.

Tabela 3.1. Composição química das ligas produzidas e valores calculados de \overline{Bo} e \overline{Md} .

Liga	% Ti peso	% Nb peso	% Zr peso	% Ti átomo	% Nb átomo	% Zr átomo	\overline{Bo}	\overline{Md}
Ti	100	0	0	100,00	0,00	0,00	2,79	2,447
Ti-15Nb	85	15	0	91,66	8,34	0,00	2,816	2,445
Ti-15Nb-2,5Zr	82,5	15	2,5	90,12	8,45	1,43	2,82	2,452
Ti-15Nb-5Zr	80	15	5	88,54	8,56	2,91	2,825	2,459
Ti-15Nb-7,5Zr	77,5	15	7,5	86,91	8,67	4,42	2,83	2,467
Ti-15Nb-10Zr	75	15	10	85,24	8,79	5,97	2,835	2,474
Ti-15Nb-12,5Zr	72,5	15	12,5	83,53	8,91	7,56	2,84	2,482
Ti-15Nb-15Zr	70	15	15	81,77	9,03	9,20	2,845	2,49
Ti-25Nb	75	25	0	85,34	14,66	0,00	2,835	2,444
Ti-25Nb-2,5Zr	72,5	25	2,5	83,62	14,87	1,51	2,84	2,451
Ti-25Nb-5Zr	70	25	5	81,86	15,07	3,07	2,846	2,458
Ti-25Nb-7,5Zr	67,5	25	7,5	80,05	15,28	4,67	2,851	2,466
Ti-25Nb-10Zr	65	25	10	78,18	15,50	6,32	2,857	2,474
Ti-25Nb-12,5Zr	62,5	25	12,5	76,26	15,73	8,01	2,862	2,482
Ti-25Nb-15Zr	60	25	15	74,29	15,96	9,75	2,868	2,491
Ti-30Nb	70	30	0	81,90	18,10	0,00	2,835	2,444
Ti-30Nb-2,5Zr	67,5	30	2,5	80,09	18,35	1,56	2,84	2,451
Ti-30Nb-5Zr	65	30	5	78,23	18,61	3,16	2,846	2,458
Ti-30Nb-7,5Zr	62,5	30	7,5	76,31	18,88	4,81	2,851	2,466
Ti-30Nb-10Zr	60	30	10	74,33	19,16	6,51	2,857	2,474
Ti-30Nb-12,5Zr	57,5	30	12,5	72,30	19,45	8,25	2,862	2,482
Ti-30Nb-15Zr	55	30	15	70,20	19,74	10,05	2,868	2,491

De acordo com resultados apresentados por Aleixo [Aleixo, 2006], ligas de Ti contendo 15% em peso exibem módulo de elasticidade próximo a 66 GPa. Por outro lado, o mesmo trabalho indica que o aumento do teor de Nb de 15 para 25 e depois para 30% em peso resultou no aumento de tal módulo para 77 e 88 GPa, respectivamente. A razão desse aumento está

diretamente associada à precipitação da fase ω . Tal módulo poderia ser menor caso fosse evitada a precipitação dessa fase metaestável. Nesse sentido, adicionou-se às ligas de Ti com 15, 25 e 30% em peso de Nb, teores de 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5 e 15,0% de Zr em peso. Procurou-se posicionar as composições dentro do mapa $\overline{B\alpha}$ - $\overline{M\delta}$, em uma região que fosse possível diferenciar a obtenção de apenas martensita e de martensita com fase ω .

3.3. Preparação das Matérias-Primas

As amostras foram obtidas pelo corte inicial com quilhotina manual dos metais, em tamanho suficientemente pequeno, afim de que coubessem no interior do cadinho do forno de fusão a arco, os seguintes elementos: Ti, Nb e Zr. A procedência dos mesmos e seu respectivo grau de pureza é apresentada na tabela 3.2.

Tabela 3.2. Grau de pureza e procedência dos metais usados na produção das ligas.

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

Feito o corte, os metais foram submetidos ao processo de decapagem, tendo como finalidade a limpeza e eliminação de impurezas presente na superfície do metal, o que modificaria a qualidade do produto fundido. Tal método é realizado pela “lavagem” por imersão do metal em uma solução própria de ácidos por alguns segundos. As soluções adequadas a cada metal estão descritas na tabela 3.3.

O Zr não passou pelo processo de decapagem, pois o mesmo encontrava-se na forma de esponja. Após a decapagem, os metais foram enxaguados em água corrente, depois em acetona e finalmente, secados com o auxílio de secador manual de ar quente. Depois de realizado estes procedimentos, os metais apresentavam-se em condições para a fusão.

Tabela 3.3. Soluções de decapagem.

Elemento	Solução de decapagem
Titânio	Água destilada, ácido fluorídrico (HF) e ácido nítrico (HNO ₃) Proporção = 1:1:1
Nióbio	Água destilada, ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄), ácido nítrico (HNO ₃) e ácido fluorídrico (HF). Proporção = 1:2:2:2

3.4. Obtenção das Ligas

Após a limpeza dos elementos, realizou-se a pesagem dos mesmos em balança analítica, com o intuito de obter as composições pretendidas. As massas de cada elemento foram calculadas com a finalidade de obter lingotes de 30 g.

As amostras foram produzidas via fusão a arco com a finalidade das mesmas serem conformadas através do processo de fundição por centrifugação, resultando em corpos de prova cúbicos e solidificados rapidamente em molde de cobre. O forno de fusão a arco é constituído de uma câmara cilíndrica de parede dupla, com o intuito de se consentir a refrigeração a água do mesmo, que é feito de aço inoxidável, como mostra a figura 3.2.

O conjunto possui ainda um sistema de vácuo e injeção de argônio, o qual é acionado após o fechamento da câmara. A bomba de vácuo é acionada por 10 min e injetado argônio de alta pureza química (White Martins, 5.0) até atingir pressão de 1.000 mbar, repetindo-se o procedimento por três vezes a fim de se garantir atmosfera inerte. O arco elétrico é obtido entre o eletrodo de tungstênio e a amostra através de uma fonte de radiofrequência, o que provoca a ionização do gás presente na câmara. Com a abertura do arco, fundem-se os metais pelo aquecimento produzido pelo plasma obtido em tal processo. Esse procedimento de fusão é repetido por 5 vezes, com intuito de se obter boa homogeneidade de seus elementos constituintes. A figura 3.3 apresenta um diagrama esquemático do forno.

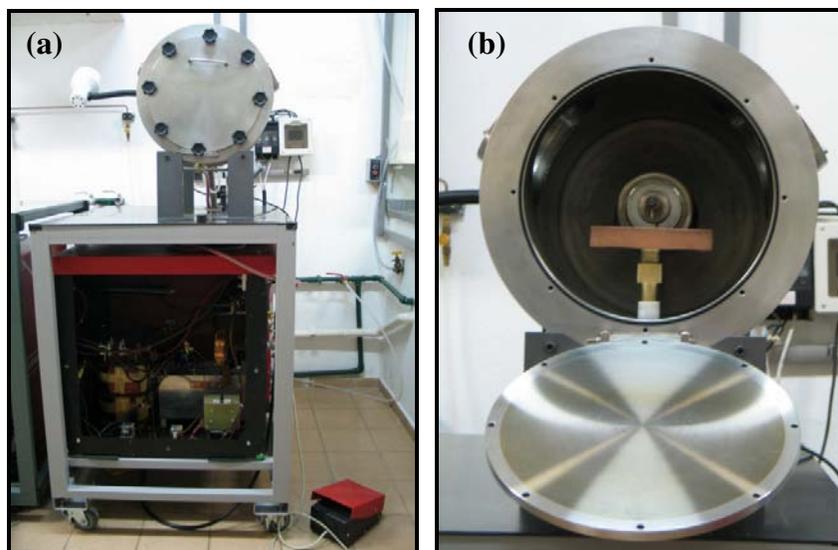


Figura 3.2. Forno de fusão a arco, (a) visão frontal e (b) visão interna.

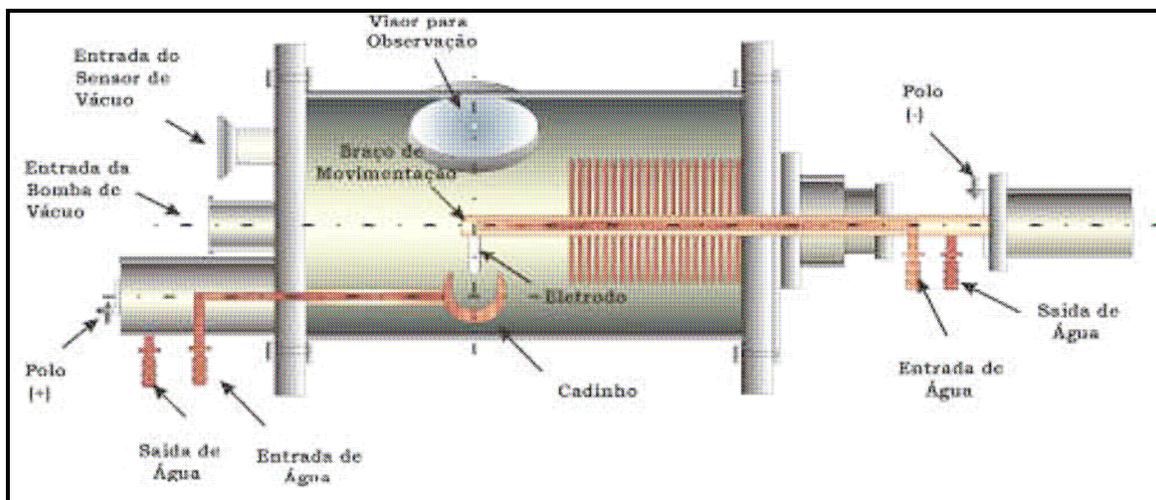


Figura 3.3. Diagrama esquemático do forno de fusão a arco.

3.5. Fundição por Centrifugação

Ao término do procedimento de fusão a arco, as amostras preparadas foram submetidas à fundição por centrifugação. O equipamento de fundição por centrifugação é visto na figuras 3.4. Tal equipamento consiste de uma câmara em aço inoxidável que é acoplada a um sistema de vácuo combinado com gás inerte. Como no caso da fusão a arco, é utilizado argônio de alta

pureza química (5.0 analíticos, White Martins). Nesse processo, as amostras são fundidas por arco-voltaico e injetadas mediante força centrífuga em moldes de cobre na forma de paralelepípedo, conforme mostra a figura 3.5. Essa geometria foi escolhida com a intenção de se obter o módulo de elasticidade através de emissão acústica.



Figura 3.4. Vistas do equipamento de fundição por centrifugação.



Figura 3.5. Molde de cobre para obtenção de amostras na forma de paralelepípedo.

Com a amostra inserida no recipiente de fusão, inicia-se o controle da atmosfera com a imposição de vácuo, reduzindo-se a pressão interna a 5.10^{-2} Pa, o que é seguido da injeção de argônio. O procedimento é repetido por três vezes com o objetivo de se obter atmosfera inerte no interior do equipamento. Após tal procedimento, a abertura do arco é executada através de fonte radiofrequência, de forma automática, sem contato do eletrodo de tungstênio com o cadinho. A formação de plasma leva a amostra à fusão, que é injetada no molde de cobre por centrifugação.

3.6. Análise Química por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

Após os procedimentos de preparação e fundição das amostras foi realizada a análise química por espectrometria de fluorescência de raios-X das amostras, objetivando certificar as composições obtidas. O equipamento utilizado para tal fim é da marca Rigaku, modelo RIX 3100, visto na figura 3.6.

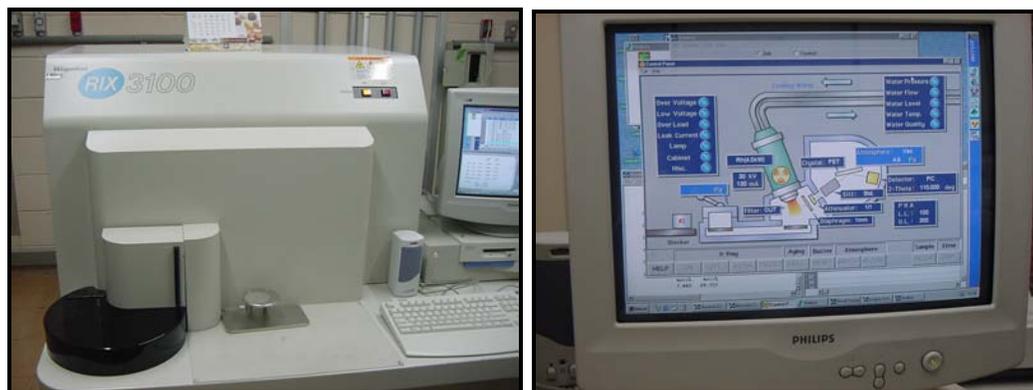


Figura 3.6. Equipamento de análise química por espectrometria de fluorescência de raios-X.

Este é um método instrumental não-destrutivo para análises quantitativas e qualitativas, onde sua metodologia é fundamentada na medida dos comprimentos de onda e intensidade das linhas espectrais decorrentes da excitação secundária de elétrons dos elementos da amostra.

3.7. Análise Microestrutural

Com a análise química por espectrometria de fluorescência efetuada e devidamente seccionada, as amostras foram submetidas à preparação metalográfica adequada de acordo com a norma ASTM E3-01. Após o embutimento em resina, as amostras foram lixadas em grana 80, 100, 220, 360, 600, 800 e 1200, nesta ordem. Antes do polimento, as amostras foram devidamente lavadas com o auxílio de ultra-som por três minutos (Bransonic 220). Após a limpeza, o polimento foi executado com o uso da pasta de diamante de 6 μm em pano de nylon Strüers DP-DUR, lubrificado com álcool etílico, seguido por pasta de diamante de 3 μm em pano de nylon Strüers DP-DUR, finalizando com a aplicação de solução de KOH em pano de nylon Strüers DP-DUR, garantindo desta maneira uma superfície com o mínimo de riscos. Para revelação da microestrutura, foi utilizado o reagente Kroll, na proporção de 77 ml de água destilada, 8 ml HF e 15 ml de HNO_3 . Com o ataque químico realizado, as amostras foram submetidas à análise microscópica. Primeiramente, foi usado o microscópio óptico de luz refletida, modelo Olympus BX60M, no qual se obteve aumento de até 1.000x da microestrutura analisada.

Com o intuito de elaborar análise microscópica mais detalhada, recorreu-se ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol, modelo JXA 840A, com aumento máximo de até 100.000x. Tal equipamento conta com sistema de EDS, que proporciona análise de composição química das amostras. O procedimento para a utilização das amostras na análise por microscopia eletrônica de varredura ocorreu de forma semelhante ao conduzido para a análise em microscopia óptica. Porém, no caso da análise via MEV, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro, objetivando aumentar a condução elétrica.



Figura 3.7. Microscópio eletrônico de varredura (MEV).

3.8. Análise por Difração de Raios-X

As medidas de raios-X foram executadas em um difratômetro da marca Rigaku, modelo DMAX2200, com tubo de cobre ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), tensão aplicada de 40 kV, corrente de 20 mA, em uma faixa de observação entre $30^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, filtros de Ni e varredura de $2\theta/\text{min}$. Os difratogramas obtidos foram comparados às informações presentes nos arquivos cristalográficos do JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards).

3.9. Medidas de Módulo de Elasticidade

O módulo de elasticidade foi determinado através da propagação de ondas ultra-sônicas no meio em análise. A velocidade do som no meio em análise está diretamente relacionada às constantes elásticas desse meio. A identificação precisa da velocidade de propagação do som no

meio é uma ferramenta altamente poderosa na determinação de tais constantes elásticas. A determinação de tais constantes envolve o emprego de dois tipos de onda sonora, quais sejam: ondas transversais, onde a vibração das partículas ocorre na direção normal à direção de propagação e ondas longitudinais, onde a vibração coincide com a direção de propagação.

Através da detecção do início da transmissão e do momento de seu eco, o que é elaborado usando-se de um osciloscópio, é possível determinar, para um determinado percurso, o tempo de propagação. A onda sonora é transmitida através da amostra, refletida quando encontra uma descontinuidade e detectada pelo mesmo transdutor ultra-sônico responsável pela sua emissão. Tal aparato é ilustrado na figura 3.8.

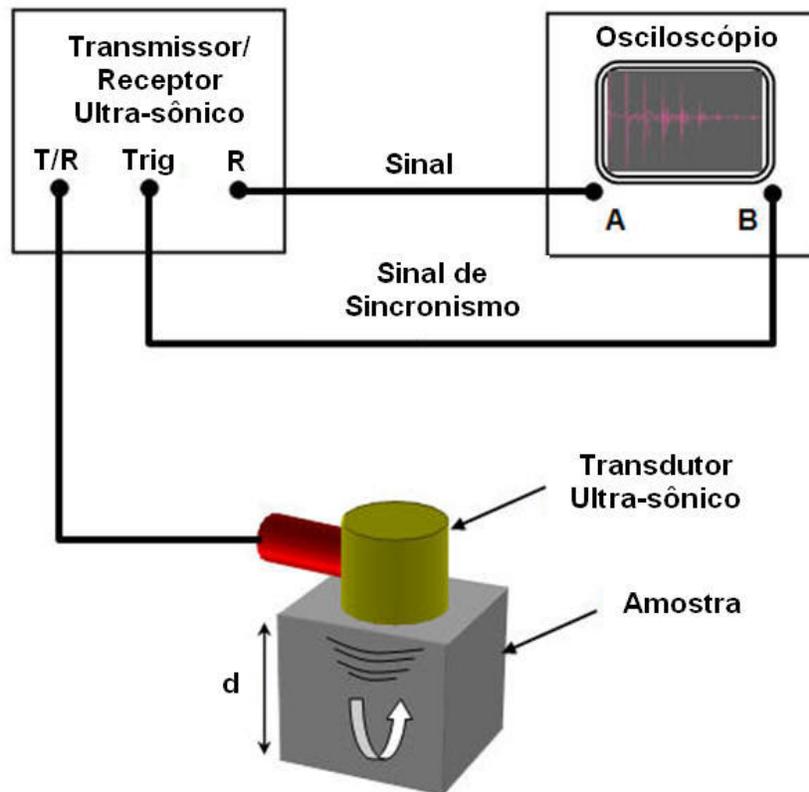


Figura 3.8. Diagrama esquemático do arranjo para determinação de constantes elásticas de ligas de titânio através de emissão e recepção de ultra-som.

O período de tempo compreendido entre a transmissão e recepção de seu eco leva à determinação da velocidade no meio, tanto para ondas longitudinais como para ondas transversais. Tais velocidades relacionam-se com as constantes elásticas através das equações 3.1 e 3.2. Nessas equações, a densidade do meio também é um parâmetro necessário e a mesma é determinada por meio do método de Arquimedes, através do princípio do empuxo no qual retira-se a medida da massa seca e em seguida da massa molhada, com o auxílio do equipamento acoplado a uma balança digital, como mostra a Figura 3.9.

$$V_L = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}} \quad (3.1)$$

$$V_T = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\nu)}} = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (3.2)$$

onde E é o módulo de Young ou módulo de elasticidade longitudinal e G é o módulo de elasticidade transversal. Através da equação 3.3 é possível ainda determinar a razão de Poisson, ν .

$$\nu = \frac{1 - 2\left(\frac{V_T}{V_L}\right)^2}{2 - 2\left(\frac{V_T}{V_L}\right)^2} \quad (3.3)$$

$$E = 2\rho V_T^2(1+\nu) \quad (3.4)$$

3.10. Medição de microdureza Vickers

A dureza das amostras foi medida através da técnica Vickers em um equipamento da marca Buehler modelo 2100, o qual possui um microscópio óptico acoplado ao indentador (penetrador),

como mostra a figura 3.9. O indentador é composto de uma pirâmide de diamante com base quadrada e ângulo de 136° entre as faces opostas.

A superfície da amostra a ser analisada foi polida, com a intenção de otimizar as medições. Em cada amostra foram realizadas cinco impressões. A força empregada nessa impressão resulta em um losango na superfície das amostras e a dureza Vickers é obtida a partir da medida das dimensões dessa impressão. O equipamento utilizado permite calcular automaticamente a média das diagonais obtidas, apresentando o valor da dureza obtida. Os valores de dureza Vickers foram obtidos pela aplicação de uma carga de 1000 kgf durante um período de tempo de 15 segundos. O valor foi determinado pela equação 3.5:

$$HV = \frac{1,8544F}{D^2} \quad (3.5)$$

onde D (em μm) é a média dos comprimentos das diagonais da impressão realizada pelo penetrador e F (em g) é a carga aplicada.



Figura 3.9. Equipamento empregado nas medidas de dureza.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1. Introdução

Os resultados apresentados e discutidos neste capítulo dizem respeito, respectivamente, ao procedimento de seleção, preparação, processamento e caracterização das amostras.

4.2. Seleção, preparação e processamento das amostras

Baseando-se no diagrama de estabilidade expandido de ligas de titânio proposto por Abdel-Hady e co-autores [Abdel-Hady, 2006], figura 2.14, foram selecionadas diversas composições, as quais estão apresentadas na tabela 4.1. De acordo com os estudos de Abdel-Hady e co-autores, a maioria das composições selecionadas apresentaria, sob resfriamento rápido, microestrutura essencialmente martensítica, com pouca possibilidade de formação de fase ω . Esse fato está principalmente associado à presença do Zr, já que tal elemento resulta no aumento tanto do parâmetro \overline{B}_0 como do \overline{M}_d . Isso faz com que a maioria das composições escolhidas esteja localizada à direita da linha Mf da figura 2.14. Das composições selecionadas, apenas as de número 16 e 17 estariam dentro da região onde a formação da fase metaestável ω seria provável, enquanto que as de número 9 e 18 estariam posicionadas sobre a linha Mf. A partir da análise de tal diagrama

de estabilidade seria possível concluir que o Zr tem pouca eficiência como um elemento β -estabilizador e dessa forma, não aumentaria a tendência em se obter à fase β metaestável.

Tabela 4.1. Composições nominais e medidas das ligas estudadas.

Liga	Composição Nominal (% peso)			Composição medida (% peso)		
	Balço Ti	Nb	Zr	Balço Ti	Nb	Zr
Ti	100	0	0	100	0,0	0,0
Ti-15Nb	85	15	0	85,2	14,8	0,0
Ti-15Nb-2,5Zr	82,5	15	2,5	82,7	15,2	2,1
Ti-15Nb-5Zr	80	15	5	79,3	15,5	5,2
Ti-15Nb-7,5Zr	77,5	15	7,5	76,9	15,2	7,9
Ti-15Nb-10Zr	75	15	10	73,8	15,5	10,7
Ti-15Nb-12,5Zr	72,5	15	12,5	71,6	15,3	13,1
Ti-15Nb-15Zr	70	15	15	69,2	15,3	15,5
Ti-25Nb	75	25	0	74,7	25,3	0,0
Ti-25Nb-2,5Zr	72,5	25	2,5	72,2	25,3	2,5
Ti-25Nb-5Zr	70	25	5	69,2	25,5	5,3
Ti-25Nb-7,5Zr	67,5	25	7,5	66,9	25,5	7,6
Ti-25Nb-10Zr	65	25	10	64,5	25,3	10,2
Ti-25Nb-12,5Zr	62,5	25	12,5	61,9	25,3	12,8
Ti-25Nb-15Zr	60	25	15	59,5	25,2	15,3
Ti-30Nb	70	30	0	69,9	30,1	0,0
Ti-30Nb-2,5Zr	67,5	30	2,5	67,1	30,2	2,7
Ti-30Nb-5Zr	65	30	5	64,5	30,3	5,2
Ti-30Nb-7,5Zr	62,5	30	7,5	62,3	29,9	7,8
Ti-30Nb-10Zr	60	30	10	59,6	30,3	10,1
Ti-30Nb-12,5Zr	57,5	30	12,5	57	30,5	12,5
Ti-30Nb-15Zr	55	30	15	54,3	30,5	15,2

Conforme já citado, as amostras foram obtidas através de fusão em forno a arco voltáico com eletrodo de tungstênio não consumível, em atmosfera de argônio e cadinho refrigerado a água. Tal procedimento de fusão foi repetido por cinco vezes, no intuito de impor alta homogeneidade química às amostras. A tabela 4.1 exibe as composições nominais e as composições medidas através de fluorescência de raios-X. Nota-se que a maioria das amostras preparadas exibiu composição final muito próxima da planejada.

As amostras, após a preparação, foram em seguida submetidas à conformação através de fusão via arco e injeção em molde de cobre por centrifugação. Após a etapa de conformação e usinagem foram obtidos corpos de prova com a geometria mostra da na figura 3.5. Considerando que tal injeção é executada em período de tempo muito pequeno e que o molde de cobre possibilita, pelo menos no início do processo, taxas de resfriamento elevadas, é possível concluir que o resfriamento imposto às amostras foi bastante alto, o que permitiria obter solidificação rápida, bem como microestrutura constituída por fases metaestáveis. Vale também salientar que em tal processo o resfriamento ocorre sem presença e interferência de oxigênio ou outros elementos intersticiais.

Conforme já mencionado, o presente estudo teve como um dos objetivos delinear o efeito do Zr na estabilidade de fases em ligas Ti-Nb resfriadas rapidamente, incluindo a formação de estruturas martensíticas, resultantes da fundição em molde de cobre e por centrifugação. Além disso, é objeto do presente estudo estabelecer correlação entre a microestrutura final e o comportamento elástico das amostras. Como está apresentado na tabela 4.1, foram fixados alguns teores de Nb e adicionado o Zr.

De acordo com a literatura [Moffat, 1988], [Dobromyslov, 2001], ligas de titânio contendo elementos β -estabilizadores e resfriadas rapidamente podem apresentar, dependendo da composição as estruturas martensíticas α' , α'' e também a fase ω . Eventualmente, para teores elevados de elementos β -estabilizadores, pode-se também obter a fase β de forma metaestável.

4.3. Ti-15Nb-XZr

A figura 4.1 apresenta as microestruturas da liga Ti-15Nb após fundição por centrifugação, evidenciando resquícios de solidificação dendrítica (Figura 4.1.a), que é resultado da elevada taxa de solidificação empregada. A amostra exibe uma intensa precipitação da fase α' na forma de placas muito finas e apenas perceptíveis sob aumentos maiores, como mostra a figura 4.1.b.

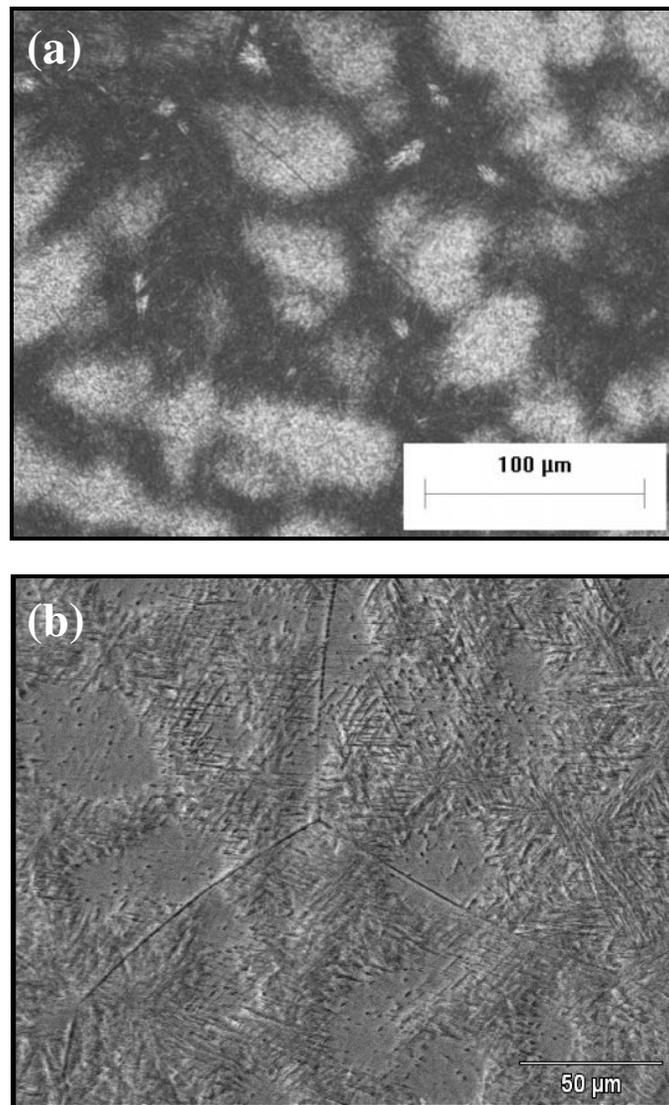


Figura 4.1. Micrografias da amostra Ti-15Nb: (a) Microscopia Óptica e (b) Microscopia Eletrônica de Varredura.

De acordo com Moffat e Larbalestier [Moffat,1988], o teor de Nb (% em peso) no qual ocorre a transição de fases martensíticas α'/α'' é de 12 % de nióbio, enquanto que, Dobromyslov e Elkin [Elkin, 2006] afirmam que a mesma é de 19%, com isso, a presença desta fase α'' era aguardada. Aparentemente, a formação de martensita é mais intensa em algumas regiões da estrutura dendrítica, particularmente entre os ramos dendríticos.

Tal fenômeno está intimamente associado à segregação de soluto que ocorre durante a solidificação. Ao se investigar tal processo constata-se que em tal região interdendrítica o teor de Nb deveria ser menor, pois no sistema Ti-Nb, o coeficiente de distribuição de soluto durante a solidificação é maior que a unidade. Assim, o metal líquido, ao sofrer solidificação e formar o sólido, não rejeita o Nb (soluto). Portanto, verifica-se que a diminuição do teor de Nb facilita a formação da estrutura dendrítica.

Com o intuito de verificar a influência do Zr na microestrutura das ligas Ti-Nb, uma vez que o mesmo é tido como elemento supressor da formação da fase ω [Long, 1998], foram produzidas novas amostras com diferentes teores. A figura 4.2 mostra os resultados microestruturais obtidos. Novamente, constatou-se a formação de estrutura dendrítica e com estrutura martensítica muito fina, o que resultou na necessidade de aplicação de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados obtidos são apresentados na figura 4.3. Novamente, a formação martensítica ainda é mais evidente na região interdendrítica, porém, com menor intensidade.

A análise do diagrama de fases Ti-Zr revela que o coeficiente de distribuição de soluto durante a solidificação não é maior que a unidade, mas muito próximo a 1. Esse fato leva a imaginar que a segregação do Zr no processo é muito pequena e a formação de martensita em maior escala na região interdendrítica está unicamente associada à segregação do Nb.

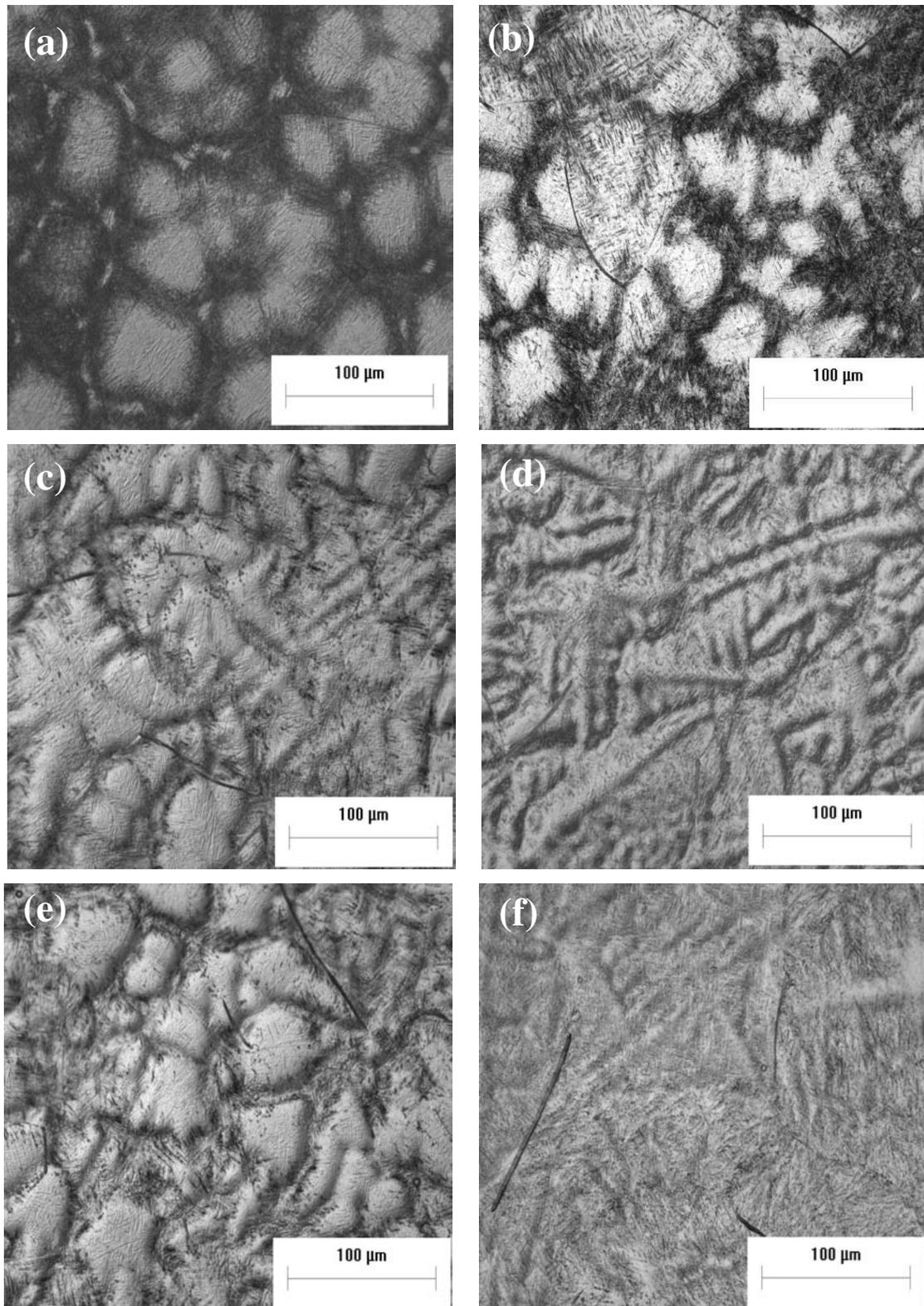


Figura 4.2. Micrografias (MO) da liga Ti-15Nb-XZr: (a) 2,5Zr, (b) 5Zr, (c) 7,5Zr, (d) 10Zr, (e) 12,5Zr e (f) 15Zr.

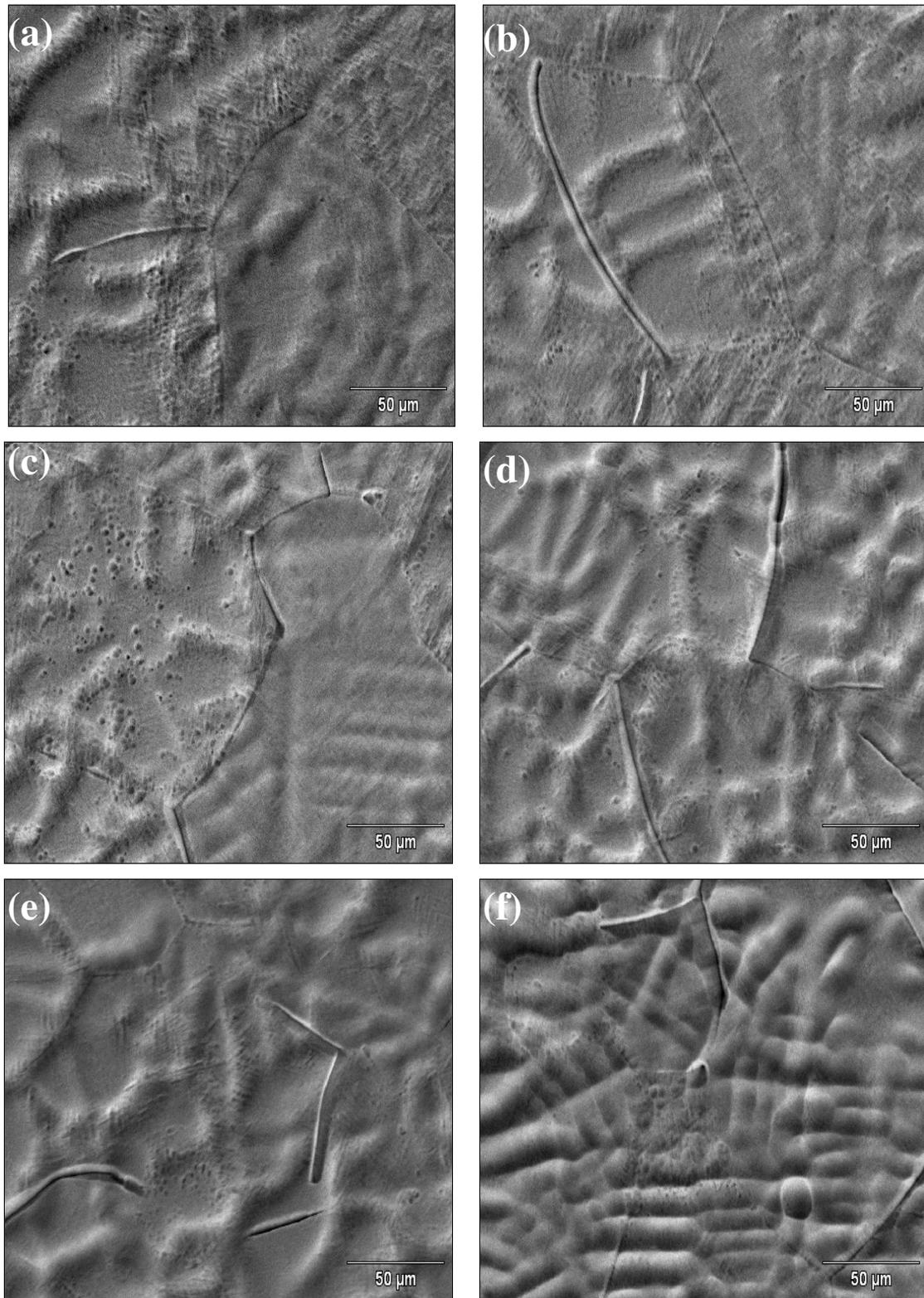


Figura 4.3. Micrografias (MEV) da liga Ti-15Nb-XZr: (a) 2,5Zr, (b) 5Zr, (c) 7,5Zr, (d) 10Zr, (e) 12,5Zr e (f) 15Zr.

O exame dos difratogramas de raios-X confirma que novamente o tipo de martensita obtido é a ortorrômbica, α'' , como mostram as figuras 4.4 e 4.5, independente do teor de Zr adicionado.

De acordo com tais difratogramas, o acréscimo de Zr às ligas não modificou a precipitação de fases em relação à microestrutura obtida para a liga Ti-15Nb. Vale salientar que a fase estável α pode ter se formado e nesse caso sua identificação seria difícil em função da superposição de picos de difração. Porém, considerando o resfriamento rápido imposto, tal formação seria pouco provável. A densidade das ligas estudadas também é influenciada pela sua composição.

Como já mencionado anteriormente, a densidade do Ti CP é de $4,51 \text{ g/cm}^3$. Considerando que o Nb e o Zr exibem massas atômicas maiores, a tendência seria de aumento da densidade com o aumento do teor desses elementos. Ocorre que a densidade também é função do volume das células unitárias das estruturas cristalinas presentes na microestrutura.

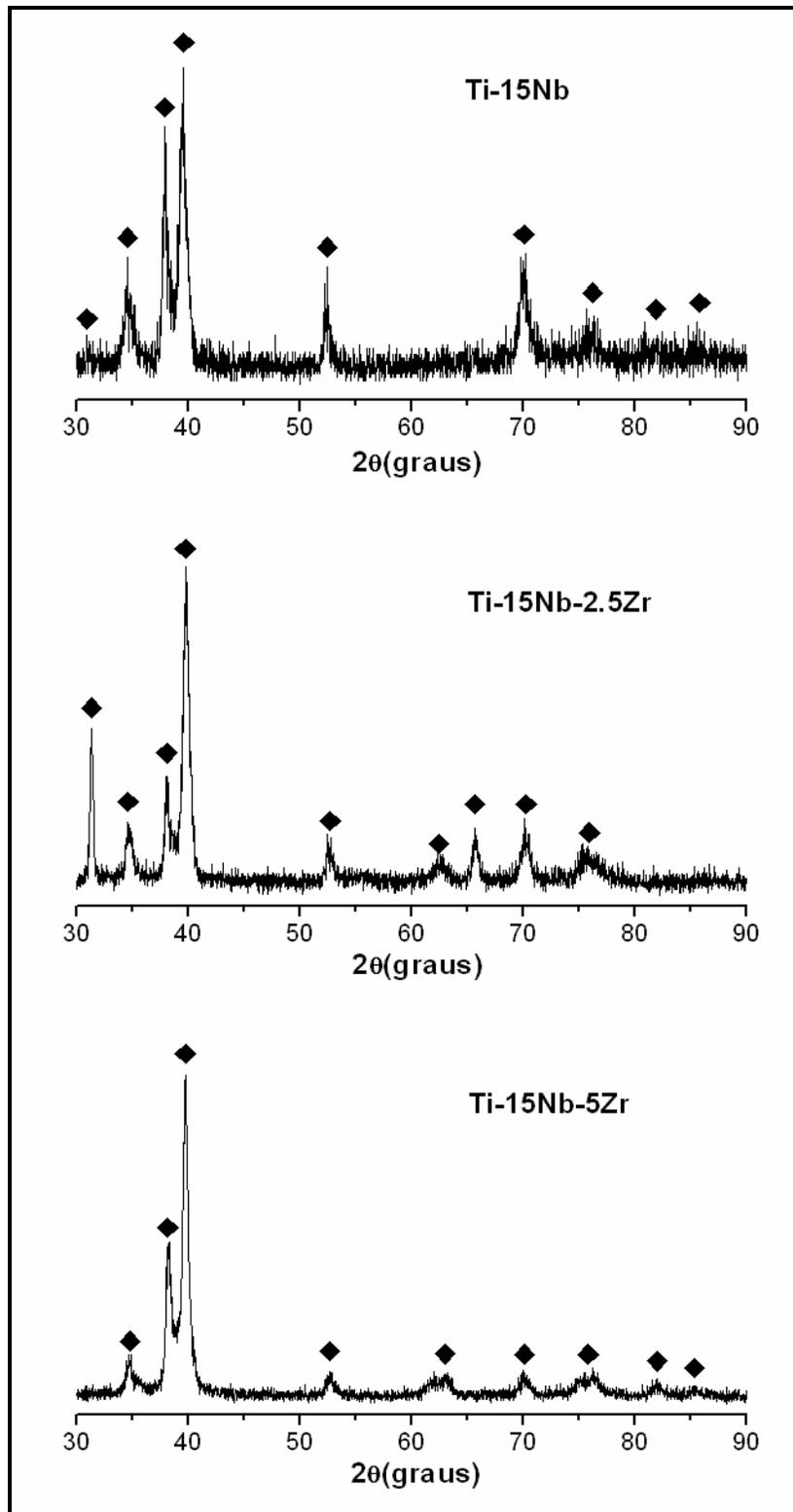


Figura 4.4. Difratoigramas de raios-X da liga Ti-15Nb-XZr. Fase identificada: ◆ α' .

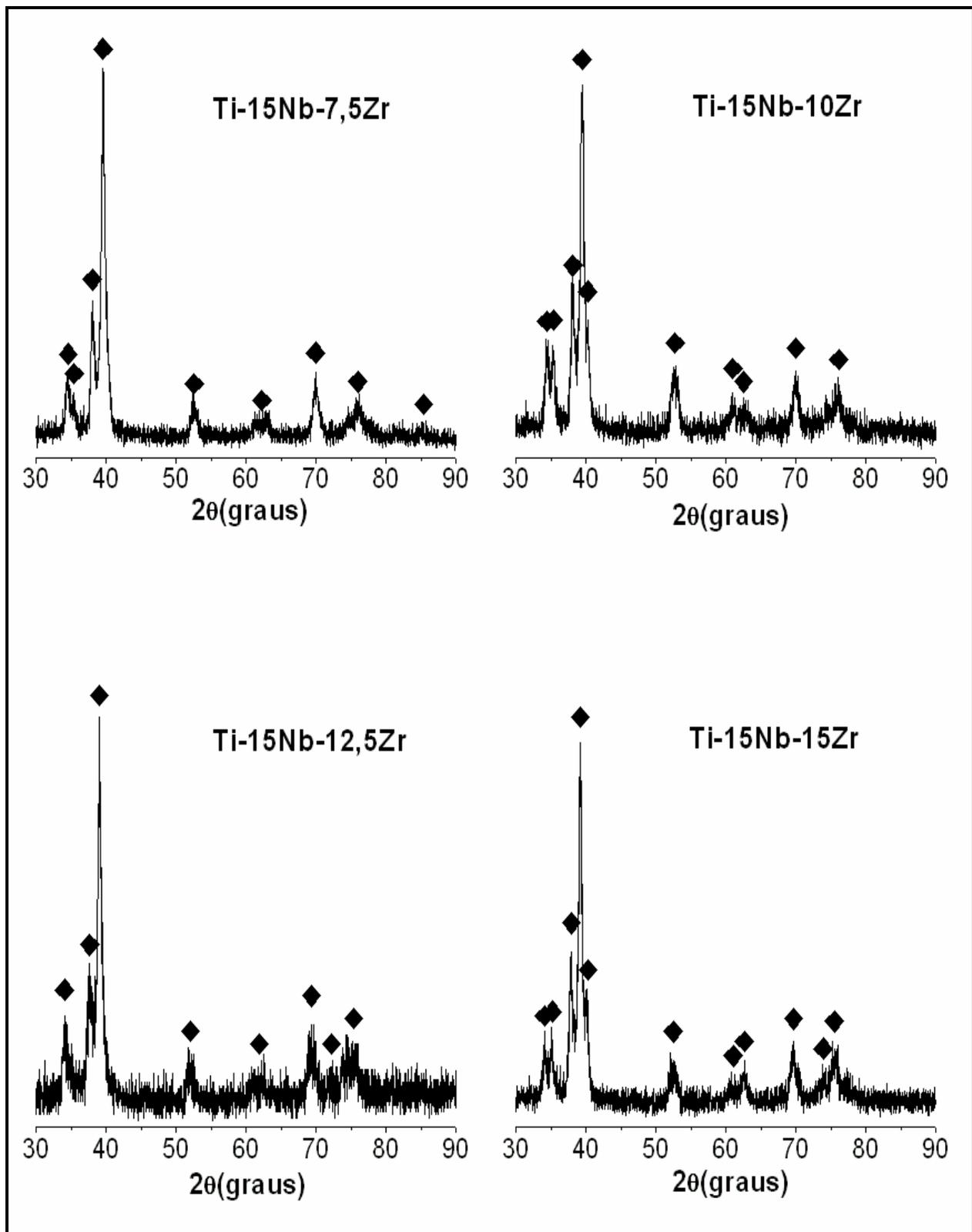


Figura 4.5. Difratogramas de raios-X da liga Ti-15Nb-XZr. Fase identificada: ◆ α' .

Conforme o exame microscópico e via difração de raios-X revelou, no caso das ligas Ti-15Nb-XZr, a microestrutura é formada apenas pela fase α'' e dessa forma, a variação da densidade seria função apenas do teor de elementos de liga. A figura 4.6 mostra a variação da densidade com o teor de Zr. Os resultados indicam que o aumento do teor de Zr leva ao aumento gradativo da densidade.

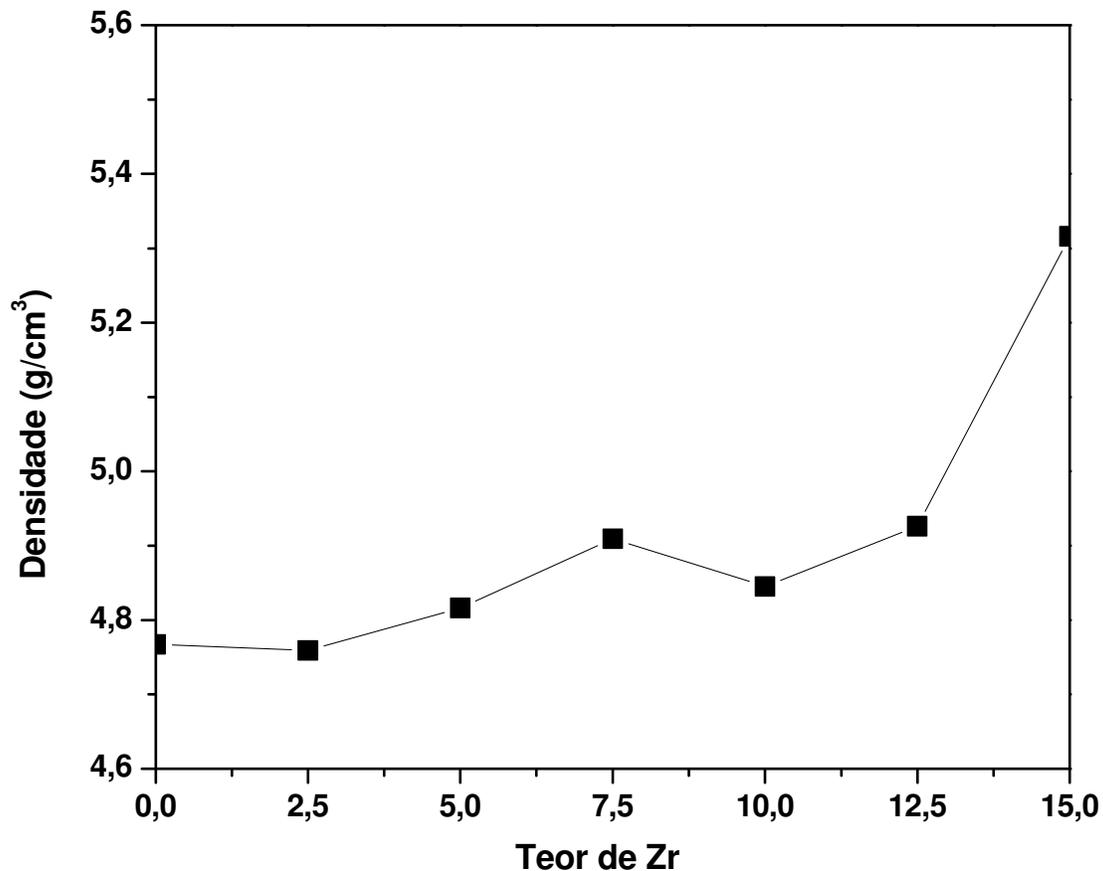


Figura 4.6. Evolução da densidade de amostras de ligas no sistema Ti-15Nb-XZr, contendo diferentes valores de Zr.

Com a intenção de avaliar de forma preliminar o comportamento mecânico das amostras conformadas via fundição por centrifugação, foram realizadas medidas de dureza Vickers, bem como medidas de módulo de elasticidade através de ensaios acústicos. A medida de dureza foi realizada com carga de 1000 kgf por 15 segundos. Vários aspectos devem ser levados em conta em relação à determinação da dureza, tais como a presença indesejada de elementos intersticiais,

a qual nem sempre é possível de ser controlada, além da morfologia e dimensões e combinação de fases. Microestruturas mais refinadas exibem tendência a durezas relativamente maiores, assim como a combinação de duas ou mais fases pode levar a valores de dureza mais elevados.

A tabela 4.2 apresenta os valores de dureza obtidos das ligas Ti-15Nb-XZr, assim como as fases formadas. Nota-se que ocorreu significativa variação de valores obtidos, verificando-se um menor valor de dureza para a liga com maior teor de Zr.

O módulo de elasticidade foi determinado através da técnica de emissão acústica, que tem como fundamento à relação entre o módulo de elasticidade e a velocidade do som no meio em estudo. O módulo de elasticidade está relacionado diretamente com as forças de atração e repulsão entre os átomos, com isso, à medida que a distância de equilíbrio entre tais átomos aumenta, seu módulo diminui.

A tabela 4.2 mostra ainda os valores obtidos para o módulo das ligas Ti-15Nb-XZr. O valor do módulo de elasticidade, segundo a literatura, para o titânio puro é de 115 GPa, enquanto ligas de titânio tipo β podem atingir valores de módulo de elasticidade inferiores a 50 GPa.

Tabela 4.2. Microdureza Vickers, módulo de elasticidade e respectivas fases identificadas pela técnica de DRX nas ligas Ti-15Nb-XZr.

Composição (% em peso)	Dureza (HV)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Fase Formada
Ti-15Nb	284,1 ± 8,8	79,3 ± 1,1	α''
Ti-15Nb-2,5Zr	247,3 ± 6,4	66,5 ± 1,4	α''
Ti-15Nb-5Zr	262,1 ± 6,5	69,3 ± 0,2	α''
Ti-15Nb-7,5Zr	280,4 ± 9,8	74,2 ± 2,3	α''
Ti-15Nb-10Zr	256,6 ± 13,8	73,8 ± 4,2	α''
Ti-15Nb-12,5Zr	250,7 ± 11,3	76,7 ± 1,4	α''
Ti-15Nb-15Zr	205,0 ± 19,0	73,6 ± 1,0	α''

Conforme já discutido, a liga com teor de 15% em peso de Nb e sob rápido resfriamento resultou na formação da estrutura martensítica.

Ao se adicionar o Zr, que é considerado um elemento β -estabilizador bastante limitado, o valor do módulo de elasticidade variou pouco e manteve-se em torno do valor do módulo de elasticidade obtido com a liga Ti-15Nb.

4.4. Ti-25Nb-XZr

O aumento do teor de Nb de 15 para 25% em peso combinado com a alta taxa de resfriamento propiciada pela injeção em molde de cobre resultou novamente na formação da fase martensítica α'' . Entretanto, a elevação na quantidade de Nb resultou na precipitação da fase ω e também da manutenção da fase β . O exame das microestruturas através de microscopia óptica e também via eletrônica de varredura não permitiu identificar tais fases, o que foi realizado através de ensaios de difração de raios-X. A fase ω é conhecida por apresentar alto módulo de elasticidade e alta dureza e mesmo ocorrendo em frações volumétricas limitadas, pode modificar significativamente o módulo de elasticidade e também a dureza da liga.

A figura 4.7 apresenta microestruturas da liga Ti-25Nb de natureza dendrítica e constituídas pela fase martensítica α'' combinada com as fases β e ω . No presente caso, o aumento do teor de Nb limitou o volume da estrutura martensítica, o que é confirmado pela análise microestrutural. Observa-se também que as agulhas da fase martensítica exibem dimensões inferiores às obtidas anteriormente com a liga Ti-15Nb.

A adição de Zr da mesma forma executada anteriormente resultou em modificações consideráveis da microestrutura. As figuras 4.8 e 4.9 exibem detalhes microestruturais resultantes da adição de Zr. As micrografias indicam novamente evidências de solidificação dendrítica. O aumento gradativo do teor de Zr resultou na limitação da fração volumétrica da fase martensítica. À medida que o teor de Zr aumentou, observou-se também a diminuição da precipitação da fase ω . Tal redução pode ser constatada pela análise dos difratogramas de raios-X mostrados nas figuras 4.10 e 4.11.

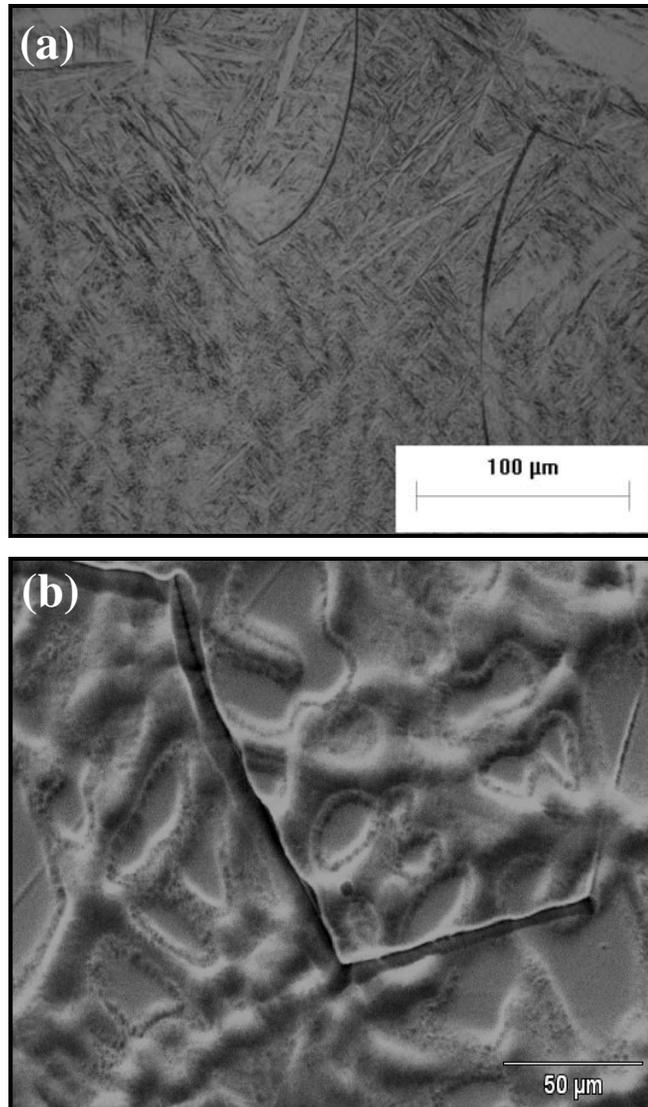


Figura 4.7. Micrografias da amostra Ti-25Nb: (a) Microscopia Óptica e (b) Microscopia Eletrônica de Varredura.

A fase metaestável ω não pode ser observada a partir de MO e MEV, mas foi detectada através da técnica de difração de raios-X. O Zr é tido como um elemento β -estabilizador de baixa intensidade, mas seu efeito na supressão da fase ω foi bastante claro. Além disso, a adição desse elemento em ligas de titânio pode causar endurecimento por solução sólida. [Long, 1998]. Além disso, para teores elevados de Zr, observou-se a estabilização da fase β .

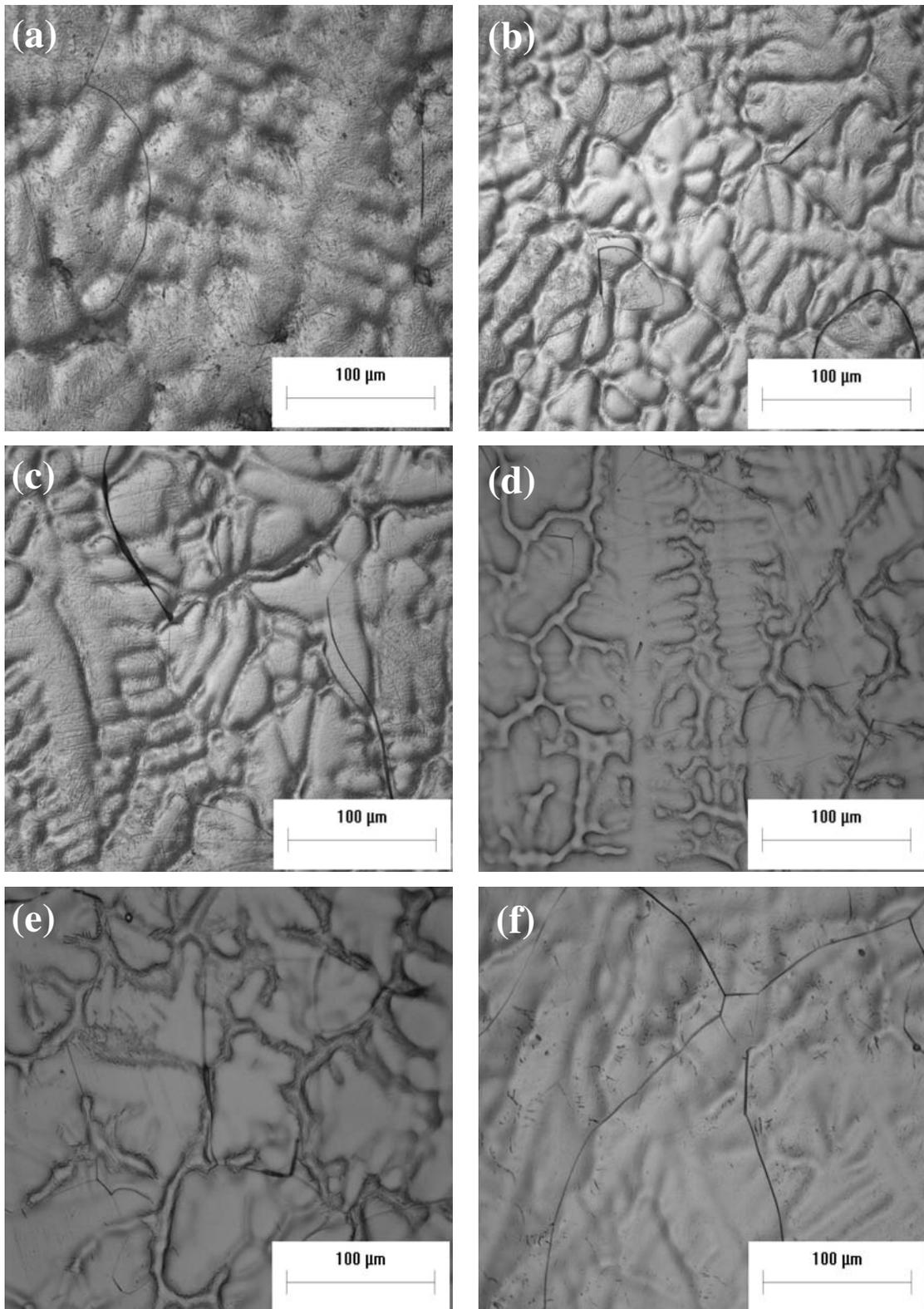


Figura 4.8. Micrografias (MO) da liga Ti-25Nb-XZr: (a) 2,5Zr, (b) 5Zr, (c) 7,5Zr, (d) 10Zr, (e) 12,5Zr e (f) 15Zr.

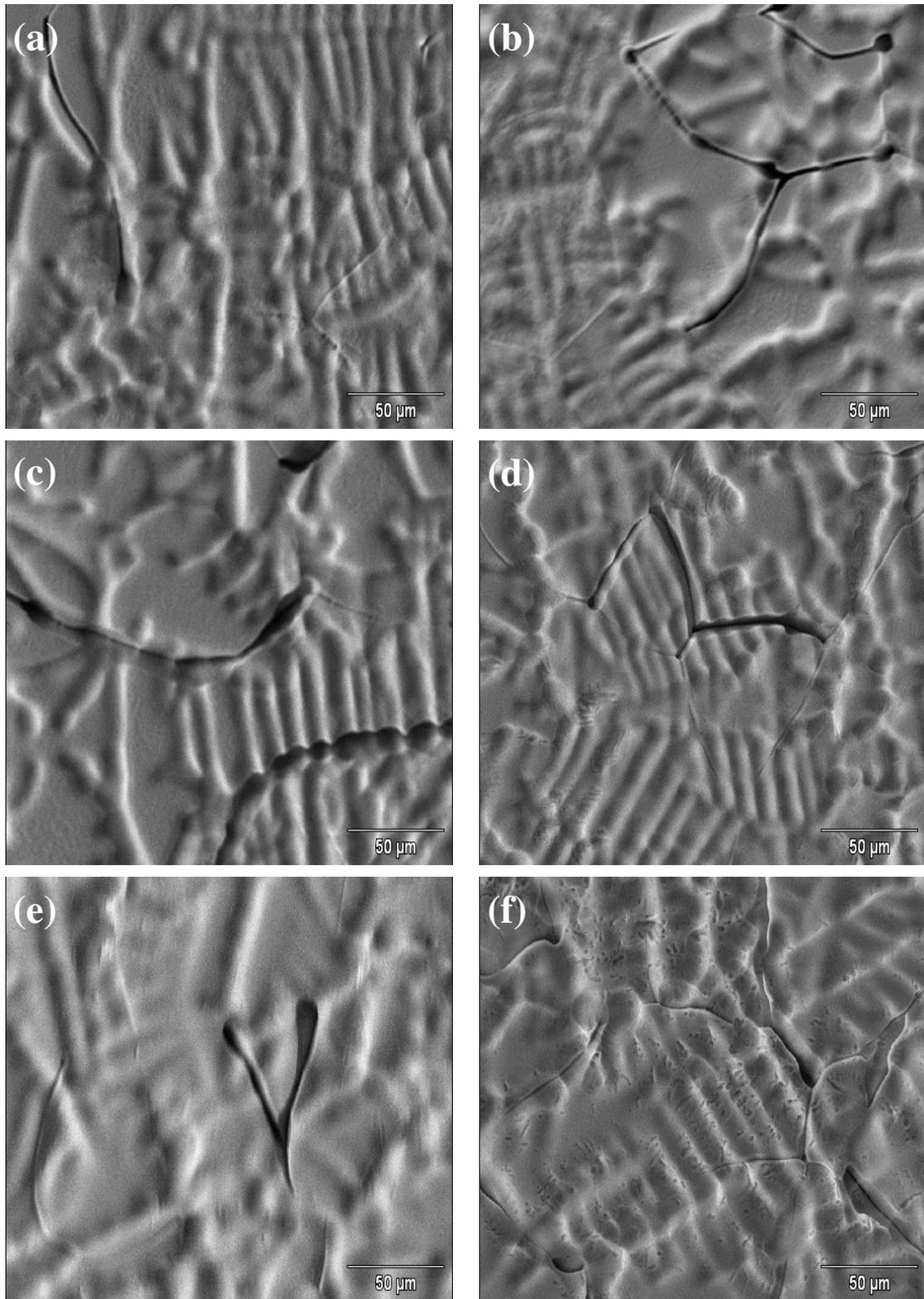


Figura 4.9. Micrografias (MEV) da liga Ti-25Nb-XZr: (a) 2,5Zr, (b) 5Zr, (c) 7,5Zr, (d) 10Zr, (e) 12,5Zr e (f) 15Zr.

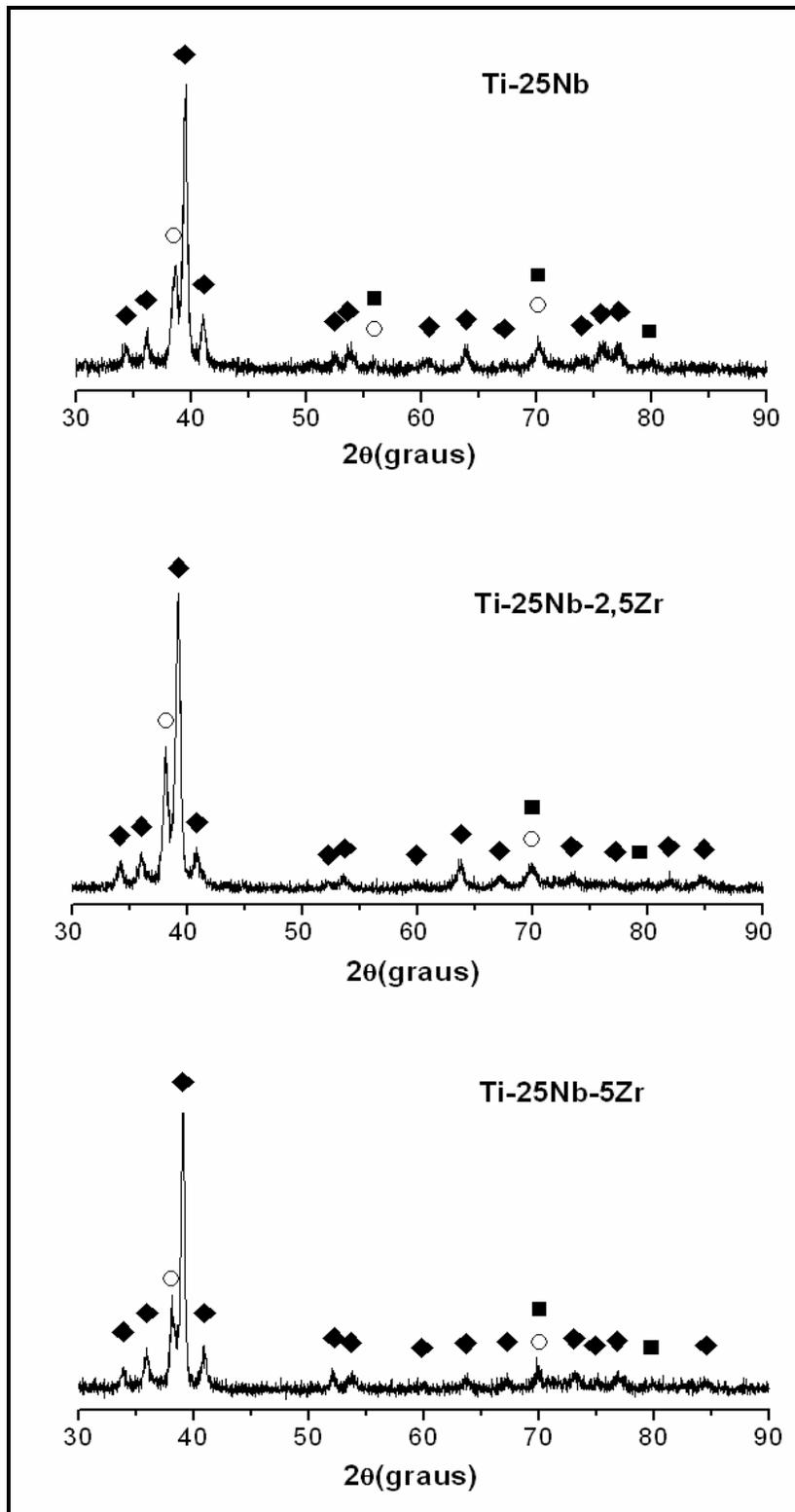


Figura 4.10. Difractogramas de raios-X da liga Ti-25Nb-XZr. Fases identificadas: \blacklozenge α' , \blacksquare ω e \circ β .

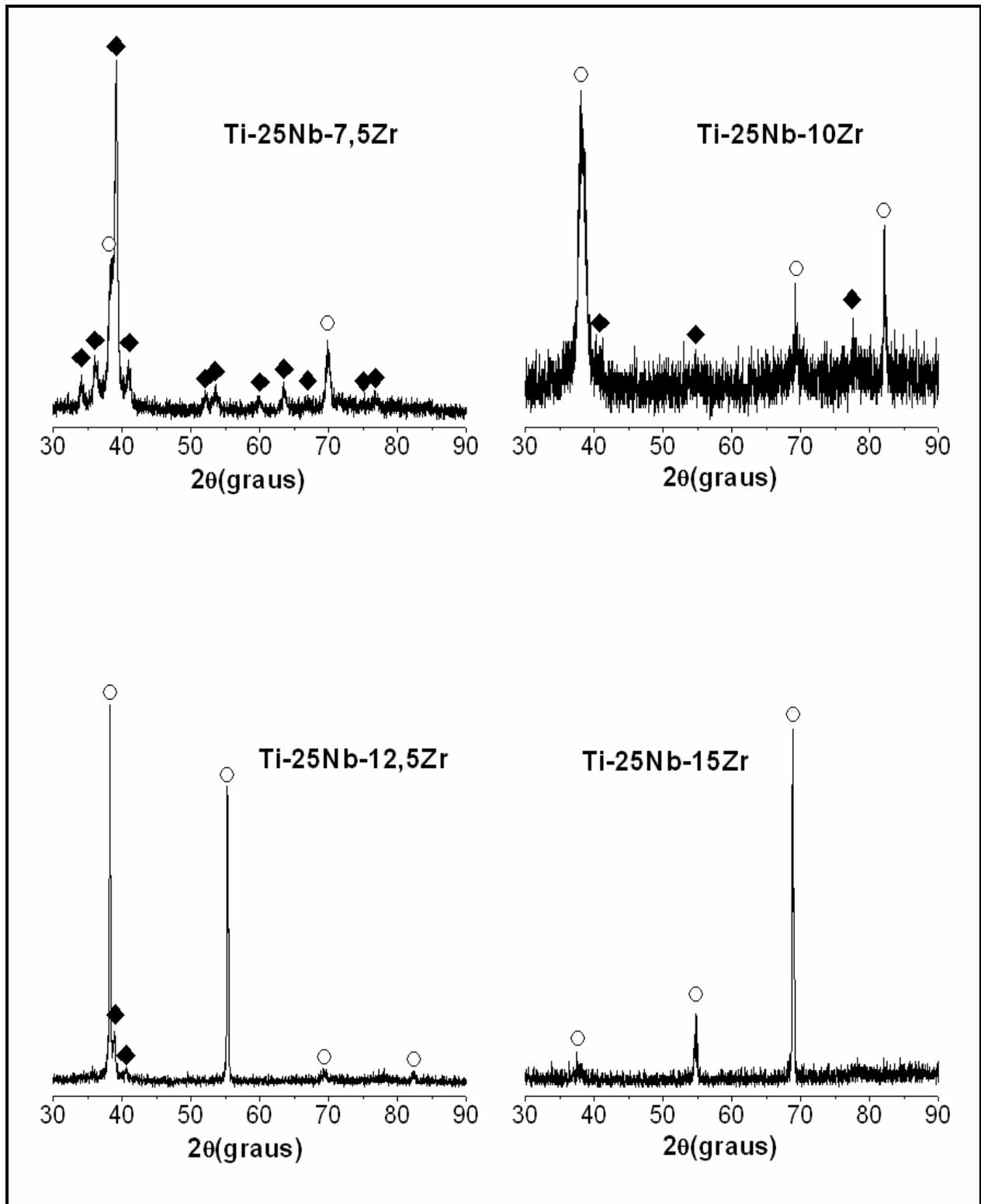


Figura 4.11. Difratoqramas de raios-X da liga Ti-25Nb-*X*Zr. Fases identificadas: \blacklozenge α'' , \blacksquare ω e \circ β .

A figura 4.12 apresenta a evolução da densidade com o teor de Zr. A densidade das ligas Ti-25Nb-XZr apresenta variação bastante diferente do caso anterior. Da análise dos difratogramas de raios-X constata-se que à medida que o teor de Zr eleva-se, a microestrutura que é formada inicialmente pelas fases α' , β e ω , altera-se para uma situação onde existem apenas as fases α' e β e com o aumento subsequente do teor de Zr, passa a apresentar apenas a fase β .

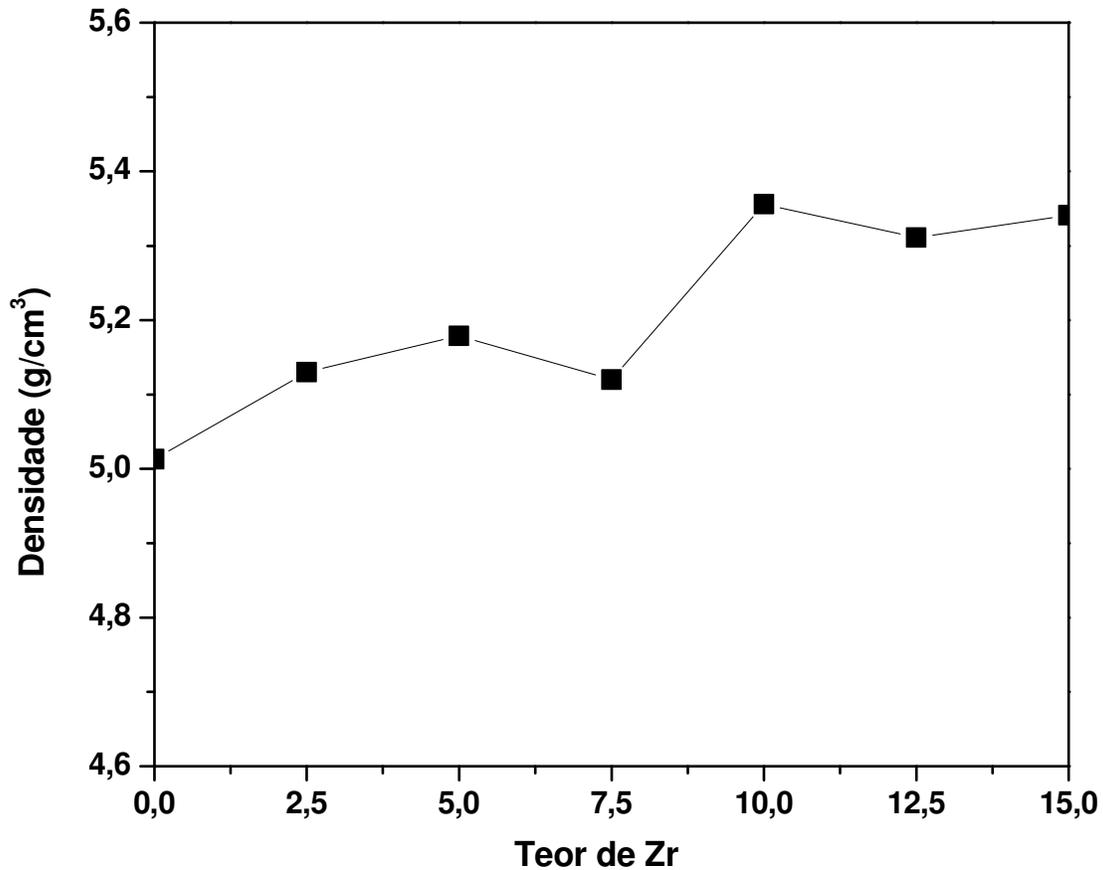


Figura 4.12. Evolução da densidade de amostras de ligas no sistema Ti-25Nb-XZr, contendo diferentes valores de Zr.

Como visto anteriormente, o aumento do teor de Zr tende a aumentar a densidade da liga. Entretanto, a densidade dependerá também da estrutura cristalina das fases constituintes. No presente caso, a densidade aumenta até o teor 5% de Zr, se reduz com o aumento subsequente e torna a aumentar. O decréscimo da densidade provavelmente está associado à presença da fase ω ,

que se caracteriza por exibir estrutura cristalina compacta e, portanto, de alta densidade. À medida que a adição de Zr limita a precipitação dessa fase, a densidade se reduz. O aumento no teor de Zr torna elevar a densidade. Ao final, a supressão da fase martensítica torna a reduzir novamente a densidade, pois a única fase restante é a β , sabidamente de estrutura cristalina pouco densa.

O mesmo procedimento anterior foi novamente aplicado às ligas Ti-25Nb-XZr e assim, foram obtidas medidas de dureza e módulo de elasticidade. A tabela 4.3 mostra tais medidas. A dureza dessas ligas exibe comportamento inesperado e sem uma tendência definida. A liga Ti-25Nb exibe valor de dureza próximo a 230 HV, com a adição de Zr esse valor aumenta consideravelmente e em seguida, diminui com acréscimos subseqüentes de Zr. Aparentemente, as ligas com baixos teores de Zr apresentavam precipitação de fase ω , o que explicaria a dureza elevada. Com a supressão da precipitação dessa fase, a dureza se reduz.

Tabela 4.3. Microdureza Vickers, módulo de elasticidade e respectivas fases identificadas pela técnica de DRX nas ligas Ti-25Nb-XZr.

Composição (% em peso)	Dureza (HV)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Fases Formadas
Ti-25Nb	228,5 ± 11,5	102,4 ± 2,1	α'' , β , ω
Ti-25Nb-2,5Zr	361,0 ± 11,0	90,5 ± 0,4	α'' , β , ω
Ti-25Nb-5Zr	238,0 ± 6,5	86,7 ± 1,0	α'' , β , ω
Ti-25Nb-7,5Zr	216,7 ± 11,4	71,8 ± 0,7	α'' , β
Ti-25Nb-10Zr	219,2 ± 7,1	80,2 ± 2,8	α'' , β
Ti-25Nb-12,5Zr	229,5 ± 12,6	63,0 ± 0,8	α'' , β
Ti-25Nb-15Zr	221,2 ± 3,0	62,5 ± 1,2	β

Por outro lado, o módulo de elasticidade exibe variação bem mais coerente. A liga sem Zr exibe valor elevado, próximo a 100 GPa, que se reduz continuamente com o acréscimo de Zr. Isso ocorre devido à supressão da precipitação da fase ω , que exibe alto módulo de elasticidade e

também, para teores de Zr mais elevados, pela supressão completa da fase martensítica. Ao final, tem-se apenas a fase β , o que resulta em módulo de elasticidade bastante pequeno e próximo a 60 GPa.

4.5. Ti-30Nb-XZr

Sabe-se que ligas de titânio contendo elementos β -estabilizadores e sob resfriamento rápido, podem produzir estrutura martensítica. Para que isso ocorra, além do resfriamento rápido é necessário que a temperatura final da amostra seja inferior à temperatura de início da transformação martensítica. A análise das microestruturas obtidas indica que a liga com composição Ti-30Nb resfriada rapidamente formou parcialmente martensita α'' , como indica a figura 4.13.

Em tal ilustração, observa-se estrutura tipicamente dendrítica onde a fase martensítica ocupa os espaços interdendríticos, enquanto que os ramos dendríticos são formados pela fase β e possivelmente, fase ω . É importante lembrar mais uma vez que o sistema Ti-Nb exibe coeficiente de distribuição de soluto maior que a unidade, o que leva a região interdendrítica apresentar-se mais pobre em Nb que os ramos dendríticos. À medida que o teor de elemento β -estabilizador aumenta a temperatura de início da transformação martensítica diminui o que no limite resultará na estabilização da fase β à temperatura ambiente. Isso é exatamente o que ocorreu.

Os ramos dendríticos mais ricos em Nb são formados pela fase β , enquanto que a região interdendrítica é formada por martensita. Esse aumento do teor de β -estabilizador, como dito anteriormente, permitiu que a amostra sob resfriamento rápido não interceptasse a linha de transformação martensítica.

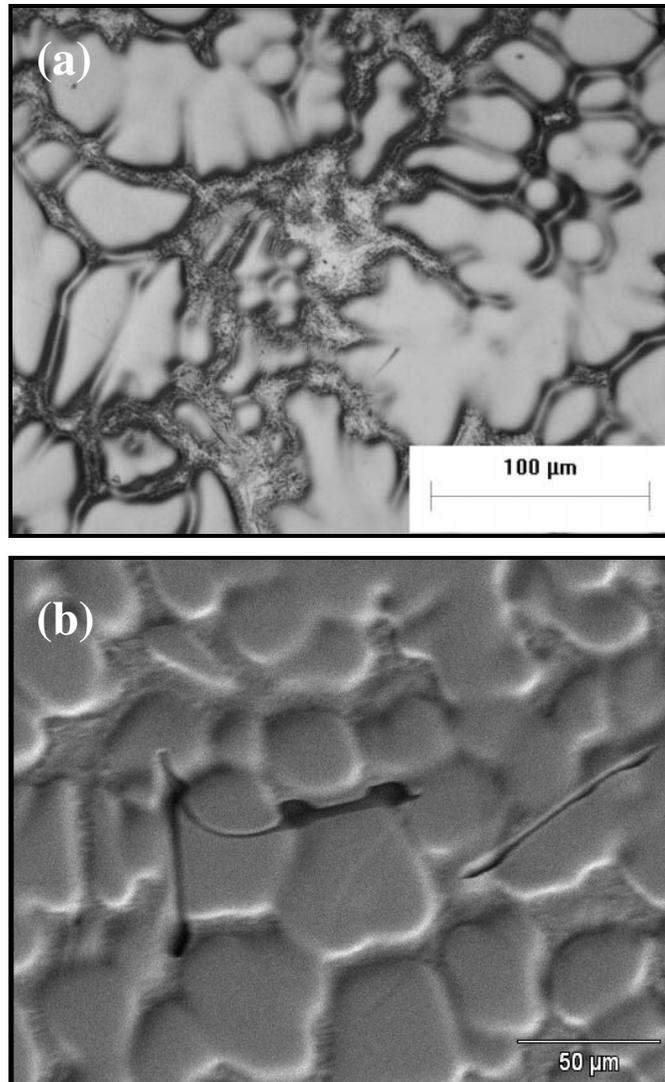


Figura 4.13. Micrografias da amostra Ti-30Nb: (a) Microscopia Óptica e (b) Microscopia Eletrônica de Varredura.

O exame microestrutural, como esperado, não permitiu verificar a existência ou não da fase metaestável ω . A existência ou não dessa fase metaestável pode ser constatada a partir de ensaios de difração de raios-X, que serão comentados a seguir.

Ao se adicionar o Zr à liga Ti-30Nb, o teor total de elementos β -estabilizadores acarretou em redução adicional da temperatura de início da transformação martensítica e isso levou ao quase desaparecimento da fase martensítica, como mostram as figuras 4.14 e 4.15.

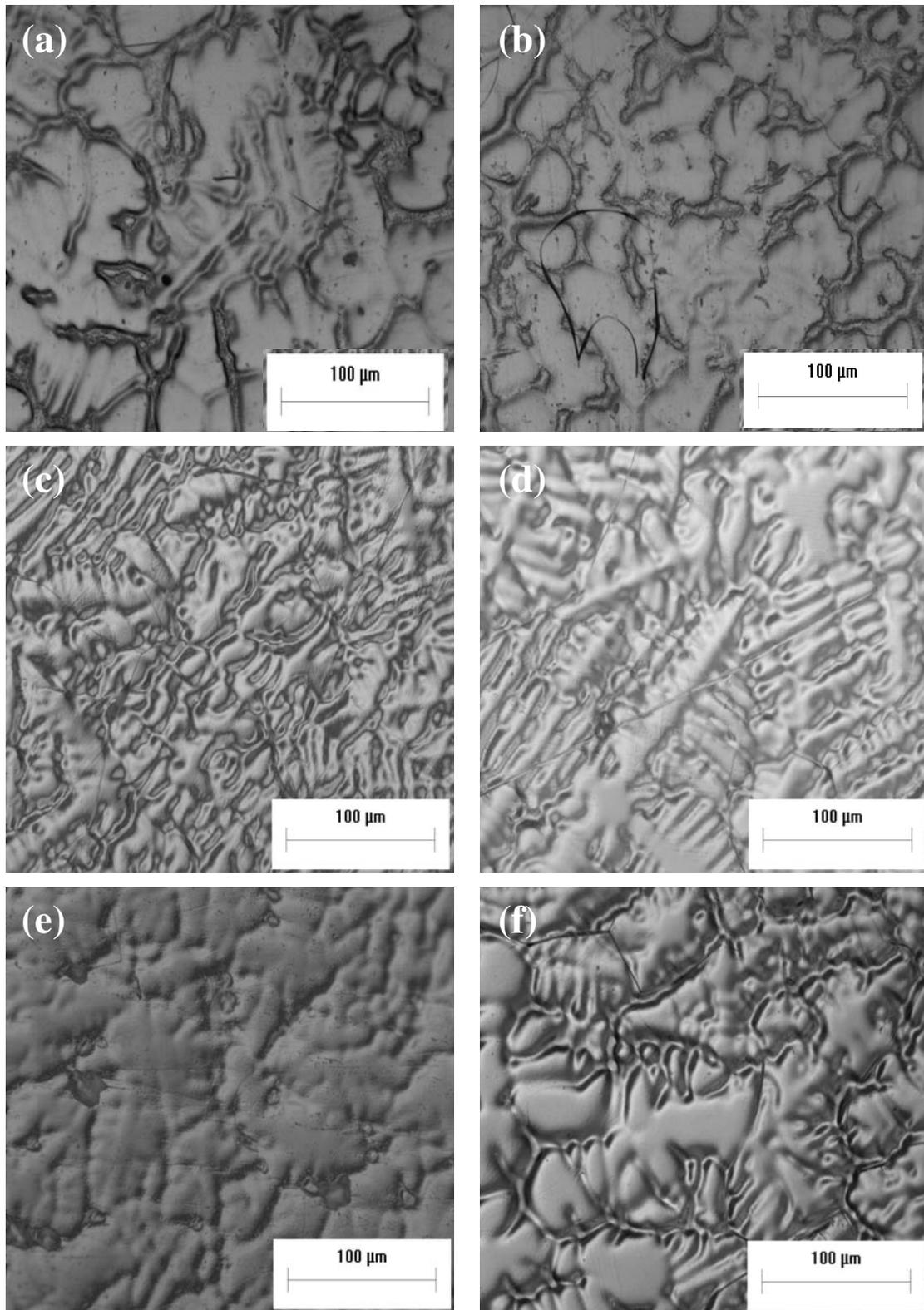


Figura 4.14 - Micrografias (MO) da liga Ti-30Nb-XZr: (a) 2,5Zr, (b) 5Zr, (c) 7,5Zr, (d) 10Zr, (e) 12,5Zr e (f) 15Zr.

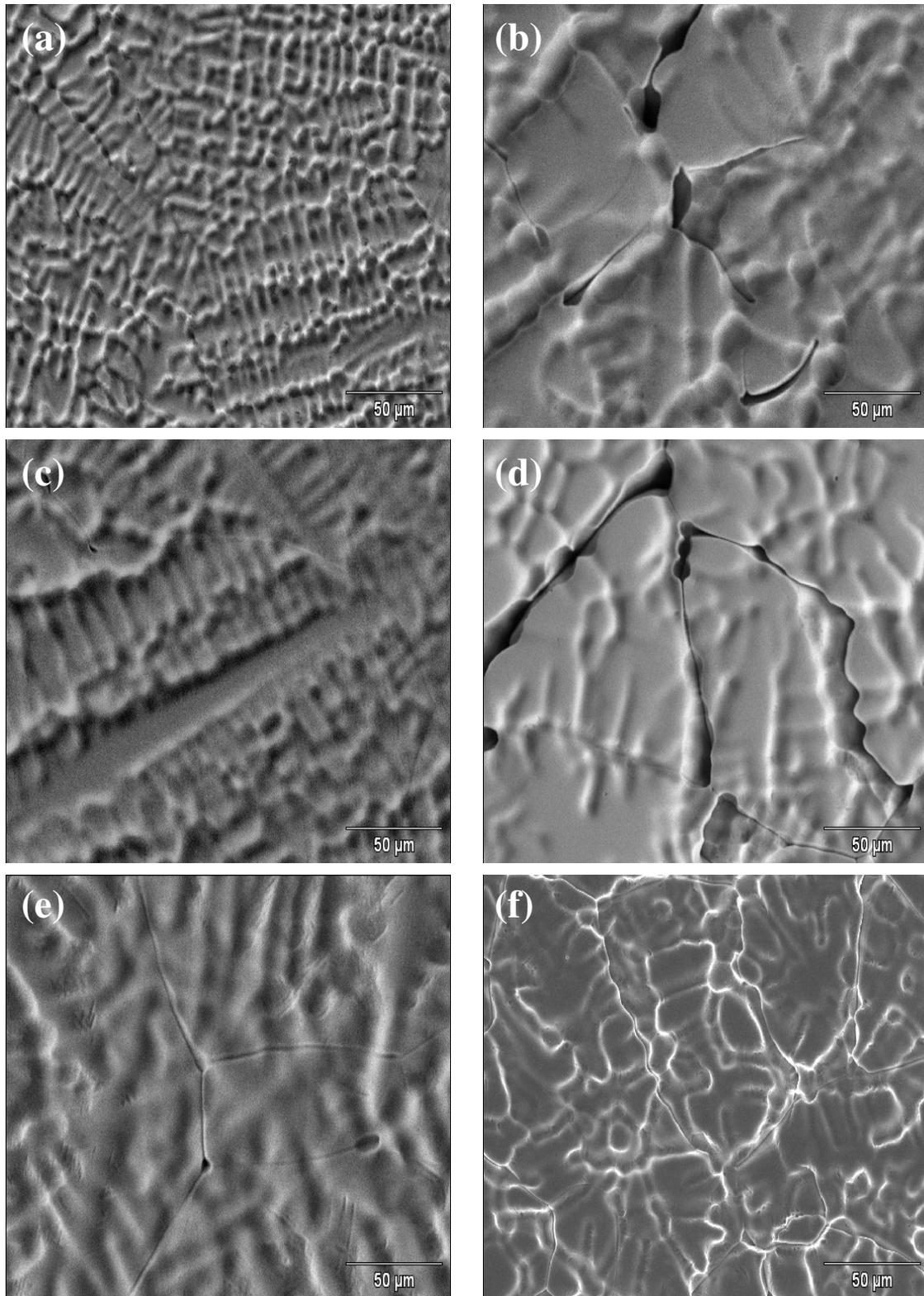


Figura 4.15 - Micrografias (MEV) da liga Ti-30Nb-XZr: (a) 2,5Zr, (b) 5Zr, (c) 7,5Zr, (d) 10Zr, (e) 12,5Zr e (f) 15Zr.

Conforme já comentado, a análise do diagrama de fases do sistema Ti-Zr permite observar que o coeficiente de distribuição do Zr é muito próximo à unidade. Isso resulta em distribuição homogênea desse elemento, tanto nos ramos dendríticos como nos espaços interdendríticos. Com o acréscimo do teor de elementos β -estabilizadores na região interdendrítica, a fase martensítica ali presente sofre considerável redução. Tal fato é observado não apenas na figura 4.14, como também na figura 4.15.

A adição de zircônio, mesmo que em baixos teores, proporcionou a estabilização da fase β em virtude da alta taxa de resfriamento sofrida pelas amostras. Isso se deve à diminuição das temperaturas de início (M_i) e fim (M_f) de formação da martensita.

A partir dos ensaios de difração de raios-X mostrados nas figuras 4.16 e 4.17, observa-se que de forma semelhante ao ocorrido com as ligas Ti-25Nb-XZr, o acréscimo de Zr provocou a supressão da formação de fase ω e também da fase martensítica.

A liga Ti-30Nb, sem Zr, sob resfriamento rápido exibiu além das fases α'' e β , também fase ω . Com o acréscimo de Zr, a precipitação da fase ω deixou de ocorrer e finalmente, para os teores mais elevados de Zr, a martensita também deixou de ser formada.

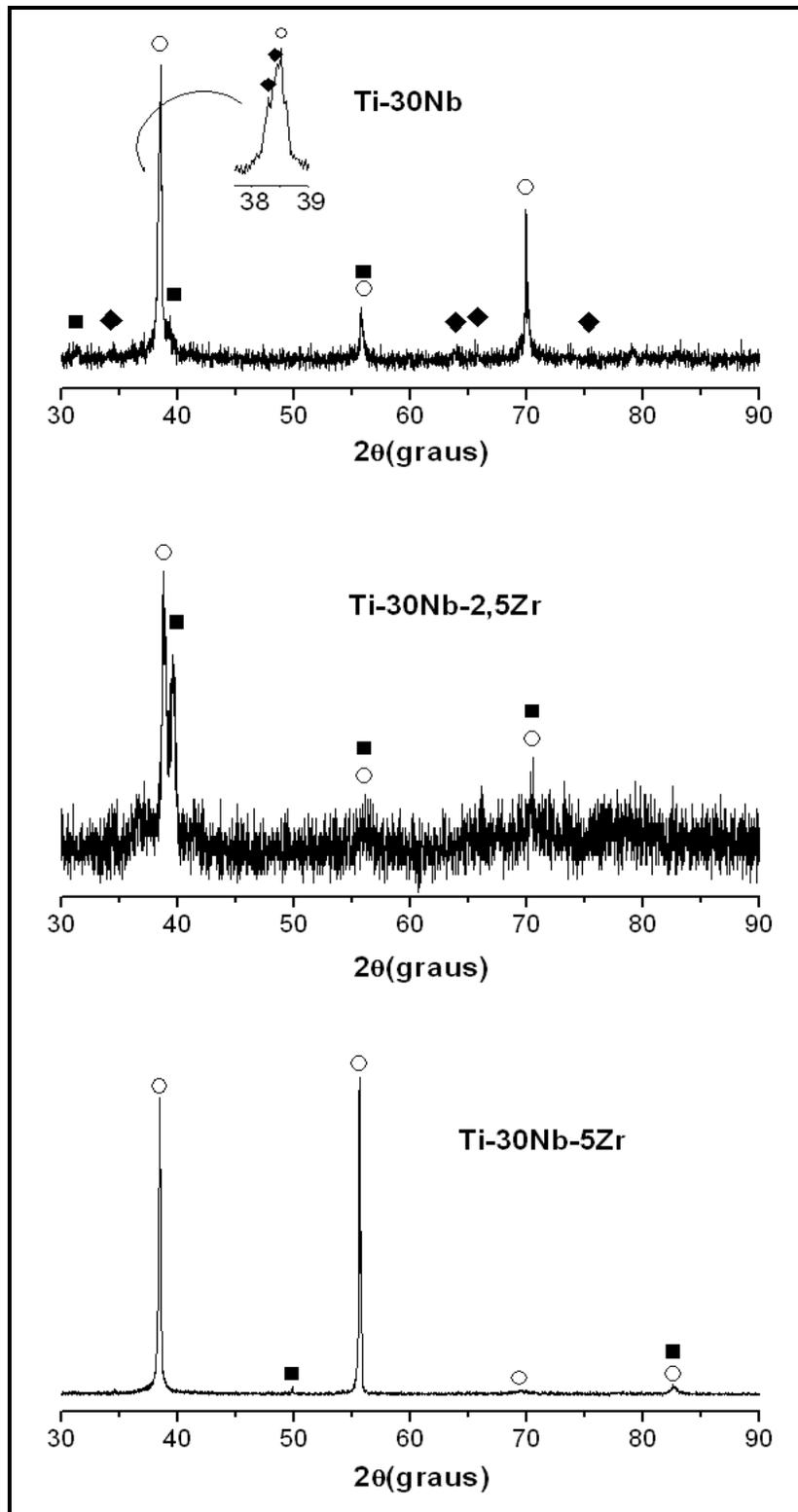


Figura 4.16. Difratoigramas de raios-X da liga Ti-30Nb-XZr. Fases identificadas: \blacklozenge α' , \blacksquare ω e \circ β .

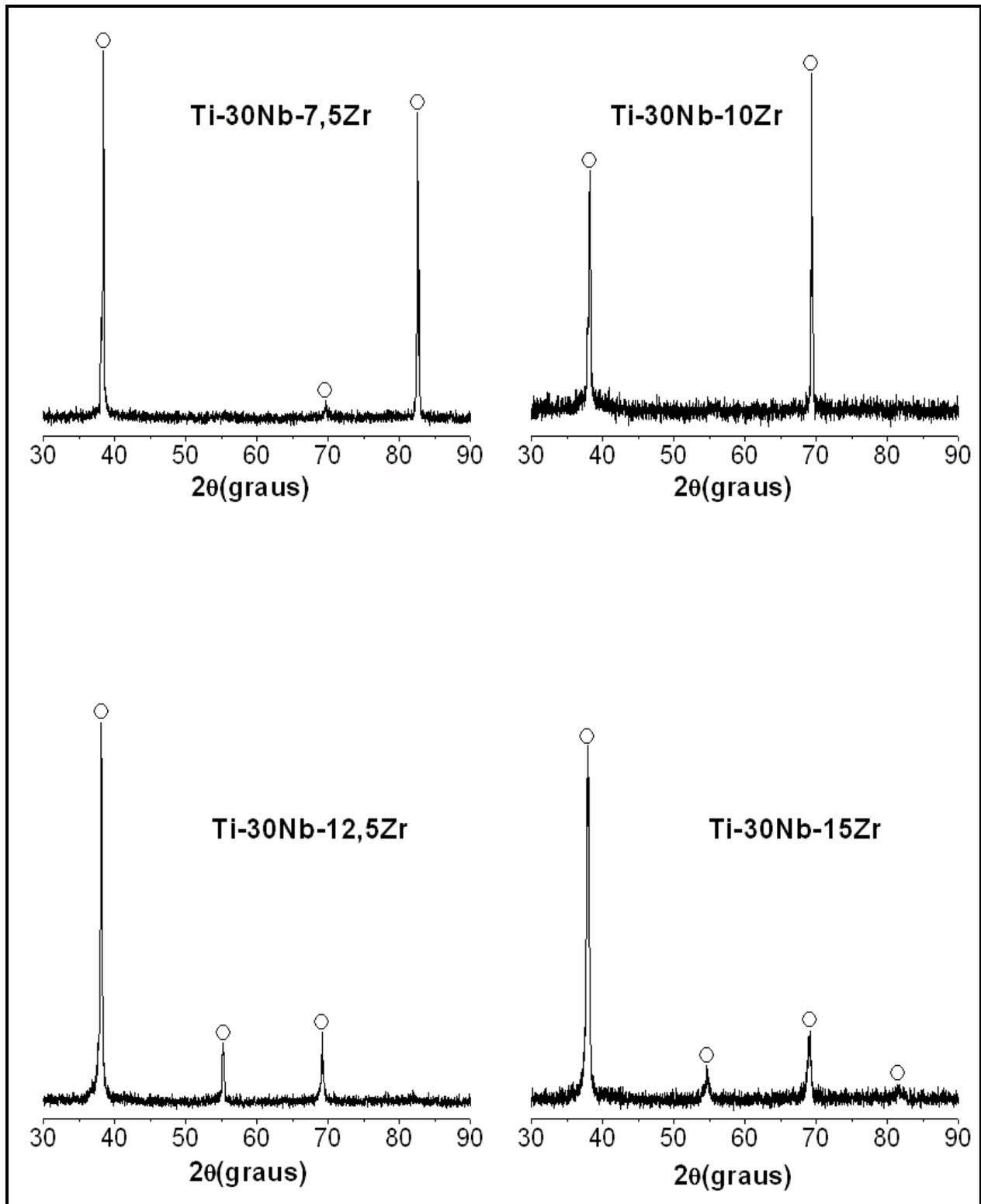


Figura 4.17. Difratoigramas de raios-X da liga Ti-30Nb-XZr. Fase identificada: ○ β .

Essa seqüência de formação de fases com o teor de Zr pode ser ainda confirmada a partir das medidas de densidade da liga, mostradas na figura 4.18. A densidade da liga, como citado anteriormente é função da massa atômica dos elementos constituintes da microestrutura e também do volume ocupado por tais átomos. Isso leva a crer que a densidade está diretamente associada à estabilização de fases.

No caso das ligas Ti-30Nb-XZr, tal valor é inicialmente próximo a $5,2 \text{ g/cm}^3$, cresce com o acréscimo de soluto até que a fase ω deixa de ser formada. Nessa composição, a inexistência da fase ω provoca a queda da densidade. Porém, é preciso lembrar que o acréscimo de Zr por si só causa o aumento da densidade, pois esse elemento é mais pesado que o Ti.

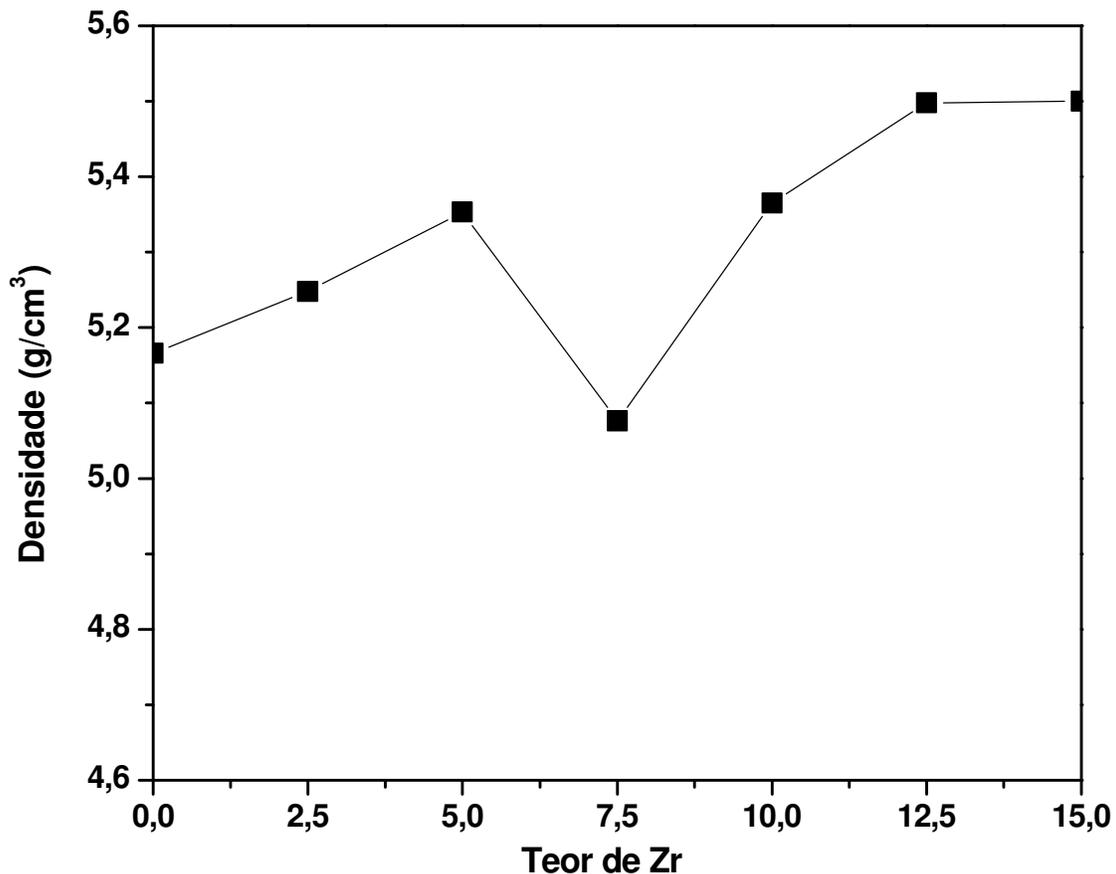


Figura 4.18. Evolução da densidade de amostras de ligas no sistema Ti-30Nb-XZr, contendo diferentes valores de Zr.

O ponto de mínimo da densidade é quando o teor de Zr é de 7,5% em peso e que também corresponde à total estabilização da fase β , sem que a fase ω ou a fase martensítica existam na microestrutura. O aumento subsequente do teor de Zr causa o aumento da densidade.

A evolução da estabilidade de fases, bem como da dureza e do módulo de elasticidade com o aumento do teor de Zr é mais bem observada a partir da tabela 4.4. Neste caso, observou-se que a dureza se reduz com o acréscimo de Zr. Isso se deve principalmente à gradativa substituição das fases ω e martensítica pela fase β , que em geral exibe menor dureza. Com relação ao módulo de elasticidade, os resultados obtidos também aparentam ser coerentes. Como mostra a mesma tabela, o gradativo acréscimo de Zr reduz de maneira constante o módulo de elasticidade, atingindo o mínimo de aproximadamente 63 GPa. Essa diminuição se deve à supressão das fases ω e α'' .

Tabela 4.4. Microdureza Vickers, módulo de elasticidade e respectivas fases identificadas pela técnica de DRX nas ligas Ti-30Nb-XZr.

Composição (% em peso)	Dureza (HV)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Fases Formadas
Ti-30Nb	237,7 ± 7,6	102,4 ± 2,1	α'' , β , ω
Ti-30Nb-2,5Zr	263,0 ± 5,2	90,7 ± 0	β , ω
Ti-30Nb-5Zr	237,5 ± 6,8	89,6 ± 1,1	β , ω
Ti-30Nb-7,5Zr	237,8 ± 5,2	70,7 ± 0,7	β
Ti-30Nb-10Zr	248,3 ± 3,7	79,8 ± 2,8	β
Ti-30Nb-12,5Zr	178,0 ± 4,5	63,2 ± 0,8	β
Ti-30Nb-15Zr	166,0 ± 9,8	62,9 ± 1,2	β

Em relação ao diagrama de estabilidade $\overline{\text{Bo}} - \overline{\text{Md}}$ proposto por Abdel-Hady e co-autores [Abdel-Hady, 2006], notou-se que as ligas Ti-15Nb-XZr e Ti-25Nb-XZr exibem boa concordância entre os resultados previstos e os obtidos experimentalmente. Com relação às ligas Ti-30Nb-XZr, essa concordância é apenas parcial, pois teores elevados de Zr levaram à formação

de microestrutura constituída, somente pela fase β , o que não está claramente previsto no diagrama de Abdel-Hady e co-autores.

Capítulo 5

Conclusões

O presente trabalho objetivou analisar o efeito do Zr na estabilidade de fases em ligas de Ti-Nb resfriadas rapidamente, assim como estabelecer correlações entre a microestrutura final e o módulo de elasticidade. Diante dos resultados obtidos pode-se concluir que:

a. A adição de Zr à liga contendo 15% de Nb em peso não modificou a microestrutura final. Os teores de Zr adicionados não promoveram nenhuma modificação perceptível da microestrutura formada apenas pela fase martensítica ortorrômbica α'' . Tais amostras exibiram resquícios de solidificação dendrítica, o que é resultado da fundição por centrifugação em molde de cobre. Nesse caso, a formação da martensita foi mais evidente em regiões interdendríticas, pois o Nb no sistema Ti-Nb exibe coeficiente de distribuição de soluto maior que a unidade e dessa forma, os ramos dendríticos tornaram-se mais ricos nesse elemento;

b. A adição de Zr às ligas contendo 25 e 30% em peso de Nb alterou significativamente a microestrutura final. Em relação à liga Ti-25Nb, a adição de Zr permitiu a supressão gradativa das fases martensítica e ω , resultando na estabilização apenas da fase β quando o teor de Zr atingiu 15% em peso. No caso das ligas Ti-30Nb-XZr, a supressão das fases martensítica e ω ocorreu de forma mais imediata. A adição de 7,5% em peso de Zr permitiu que apenas a fase β fosse estabilizada;

c. A densidade apresentou-se como reflexo da estabilização de fases. Para as ligas Ti-15Nb-XZr, o aumento dessa propriedade física está diretamente associado ao aumento do teor de Zr, pois apenas a fase martensítica foi formada e o Zr é mais pesado que o Ti. Para as ligas Ti-25Nb-XZr, o aumento do teor de Zr leva ao aumento inicial da densidade. Com a supressão da fase ω , a densidade se reduz e em seguida, torna a aumentar, como resultado da adição de Zr. Fenômeno semelhante ocorreu com relação às ligas Ti-30Nb-XZr, pois a supressão da fase ω é claramente notada na evolução da densidade;

d. Em geral, a dureza Vickers se reduziu com o aumento do teor de Zr, o que se deve principalmente à supressão da formação da fase ω . Como as medidas são elaboradas pontualmente, inconsistências ocorreram. No geral, pode-se concluir que a fase β exibe dureza inferior à dureza da fase α'' , que é menor que a dureza da fase ω ;

e. O módulo de elasticidade tem relação direta com a estabilização de fases. Para as ligas Ti-15Nb-XZr, esse parâmetro permaneceu dentro de uma faixa de valores relativamente pequena, o que se deve principalmente à estabilização de apenas um tipo de estrutura cristalina (ortorrômbica). Para as ligas Ti-25Nb-XZr, o aumento do teor de Zr e a conseqüente modificação microestrutural se refletiu de forma clara no módulo de elasticidade. Tal parâmetro mostra queda razoavelmente contínua, atingindo valores próximos a 60 GPa. A presença e subsequente supressão da fase ω influenciaram de forma determinante o módulo de elasticidade. No caso das ligas Ti-30Nb-XZr, também se observou relação com a estabilização de fases. Baixos teores de Zr ainda permitiram a estabilização das fases α'' e ω e nesse caso, o módulo de elasticidade foi elevado. À medida que as fases α'' e ω foram eliminadas da microestrutura final, o módulo de elasticidade também se reduziu;

f. O diagrama de estabilidade proposto por Abdel-Hady e co-autores permite prever apenas em parte as fases formadas em ligas Ti-Nb-Zr, pois valores elevados de Nb e Zr, apesar de se deslocarem no sentido do aumento de $\overline{B\alpha}$ e também de $\overline{M\delta}$, o que implica no distanciamento do campo β , microestrutura formada pela fase β foi obtida.

Capítulo 6

Sugestões para Trabalhos Futuros

Os resultados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho permitem delinear alguns estudos que poderão incrementar o desenvolvimento de ligas de titânio aplicadas como biomaterial ortopédico, quais sejam:

- a. Avaliar o efeito de elementos intersticiais na estabilização de fases de ligas Ti-Nb-Zr;
- b. Avaliar o comportamento mecânico a partir de ensaios de tração de ligas Ti-Nb-Zr e investigar o efeito do Zr nas propriedades mecânicas;
- c. Avaliar a resistência à fadiga de ligas Ti-Nb-Zr, investigando o efeito do Zr nessa propriedade;
- d. Avaliar o comportamento eletroquímico de ligas Ti-Nb-Zr e investigar o efeito do Zr na resistência à corrosão.

Referências Bibliográficas

Abdel-Hady, M., Hinoshita, K., Morinaga, M. General approach to phase stability and elastic properties of b-type Ti-alloys, *Scripta Materialia*, v.55, pp.477-480, 2006.

Ahmed, T., Rack, H. J, Tang, X. Phase transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys, *Journal of Materials Science*, v.35, pp.1805-1811, 2000.

Aleixo, Giorgia Taiacol. *Estabilidade e Metaestabilidade de Fases em Ligas Ti-Nb*. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2006, 106p. Dissertação (Mestrado).

American Society for Testing and Materials - ASTM. Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens. ASTM-E3-01. West Conshohocken, PA., v.03.01, 2001.

Ari-Gur, P., Semiatin, S.L. Evolution of microstructure, macrotexture and microtexture during hot rolling of Ti-6Al-4V, *Materials Science and Engineering A*, v.257, pp.118-127, 1998.

ASM International's Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, Plus Updates on CD-ROM, 1996.

- Bannon, B.P., Mild, E.E. Titanium Alloys for Biomaterial Application: An Overview, *American Society for Testing and Materials*, ASTM STP 796, pp.7-15, 1983.
- Boyer, R.R. An overview on the use of titanium in the aerospace industry, *Materials Science and Engineering A*, v.213, pp.103-114, 1996.
- Brunski, J.B., Ratner, B.D., Hoffman, A.S., Schoen, F.J., Lemons, J.E. *Biomaterials Science – An Introduction to Materials in Medicine*, Elsevier Academic Press, San Diego, pp.137-153, 2004.
- Chaves, Ricardo Risso. *Obtenção e Caracterização de Ligas Ti-Al-Nb para Uso em Implantes Ortopédicos*. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2001, 143p. Tese (Doutorado).
- Cook, H.E.. A Theory of the Omega Transformation. *Acta Metallurgica*, v.22, pp.239-247, 1974.
- Disegi, J.A. Titanium alloys for fracture fixation implants, *Injury*, v.31, pp.S-D14-17, 2000.
- Dobromyslov, A.V., Elkin, V.A. Martensitic transformatin and metastable β -phase in binary titanium alloys with d-metals of 4-6 periods, *Scripta Materialia*, v.44, pp.905-910, 2001.
- Donachie, M.J., *Titanium: a Technical guide*. ASM, Metals Park, OH, 1988, 31p.
- Eisenbarth, E., Velten, D., Muller, M., Thull, R., Breme, J. Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys, *Biomaterials*, v.25, p.5705-5713, 2004.
- Elkin, V.A., Dobromyslov, A.V. The orthorhombic α' -phase in binary titanium-base alloys with d-metals of V-VIII groups, *Materials Science and Engineering A*, v.438-440, pp.324-326, 2006

- Ferrero, J.G. Candidate materials for high-strength fastener applications in both the aerospace and automotive industries, *Journal of Materials Engineering and Performance*, v.14, pp.691, 2005.
- Flower, H.M., Henry, S.D., West, D.R.F. The $\beta \rightleftharpoons \alpha$ transformation in dilute Ti-Mo alloys, *Journal of Materials Science*, v.9, pp.57-64, 1974.
- Freese, H.L., Volas, M.G., Wood, J.R., Brunette, D.M., Tengvall, P., Textor, M., Thomsen, P. *Titanium in Medicine*, pp.25-51, Springer, 2001.
- Froes, F.H., Bomberger, H.B. The beta titanium alloys, *Journal of Metals*, v.37, pp.28-37, 1985.
- Gentil, V. – Corrosão, 3ª Edição, Ed. Guanabara, Rio de Janeiro, 1996
- Gross, S., Abel, E.W. A finite element analysis of hollow stemmed hip prostheses as a means of reducing stress shielding of the femur, *Journal of Biomechanics*, v.34, pp.995-1003, 2001.
- Gunawarman, B., Niinomi, M., Akahori, T., Souma, T., Ikeda, M., Toda, H. Mechanical properties and microstructures of low cost β titanium alloys for healthcare applications, *Materials Science and Engineering C*, v.25, pp.304-311, 2005.
- Hao, Y.L., Niinomi, M., Kuroda, D., Fukunaga, K., Zhou, Y.L., Yang, R., Suzuki, A. Young's modulus and mechanical properties of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr in relation to α' martensite, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.33, pp.3137-3144, 2002.
- Hao, Y.L., Niinomi, M., Kuroda, D., Fukunaga, K., Zhou, Y.L., Yang, R. Aging response of the Young's modulus and mechanical properties of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.34, pp.1007-1012, 2003.
- He, G., Hagiwara, M. Ti alloy design strategy for biomedical applications, *Materials Science and Engineering C*, v.26, pp.14-19, 2006.

- Karasevskaya, O.P., Ivasishin, O.M., Semiatin, S.L., Matviychuk, Yu.V. Deformation behavior of beta-titanium alloys, *Materials Science and Engineering A*, v.354, pp.121-132, 2003.
- Katti, K.S. Biomaterials in total joint replacement, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v.39, pp. 133-142, 2004.
- Kikuchi, M., Takahashi, M., Okuno, O. Elastic moduli of cast Ti-Au, Ti-Ag, and Ti-Cu alloys, *Dental Materials*, v.22, pp.641-646, 2006.
- Kim, H.-S., Kim, W.-Y., Lim, S.-H. Microstructure and elastic modulus of Ti-Nb-Si ternary alloys for biomedical applications, *Scripta Materialia*, v.54, pp.887-891, 2006.
- Kuroda, D., Niinomi, M., Morinaga, M., Kato, Y., Yashiro, T. Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials, *Materials Science and Engineering A*, v.243, pp.244-249, 1998.
- Leyens, C., Peters, M. Titanium and Titanium Alloys - Fundamentals and Applications. DLR - German Aerospace Center - Institute of Materials Research, Wiley - VCH, Koln, Germany, p.496, 2003
- Li, S.J., Niinomi, M., Akahori, T., Kasuga, T., Yang, R., Hao, Y.L. Fatigue characteristics of bioactive glass-ceramic-coated Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr for biomedical application. *Biomaterials*, v.25, pp.3369-3378, 2004.
- Lin, D.J., Chern, J.H., Ju, C.P. Effect of omega phase on deformation behavior of Ti-7.5Mo-xFe alloys, *Materials Chemistry and Physics*, v.76, pp.191-197, 2002.
- Long, M., Rak, H.J. Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective, *Biomaterials*, v.19, pp.1621-1639, 1998.

- Lütjering, G. Property optimization through microstructural control in titanium and aluminum alloys, *Materials Science and Engineering A*, v.263, pp.117-126, 1999.
- Moffat, D.L., Larbalestier, D.C. The competition between martensite and omega in quenched Ti-Nb alloys, *Metallurgical Transactions A*, v.19, pp.1677-1686, 1988.
- Morinaga, M., Kato, M., Kamimura, T., Fukumoto, M., Harada, I., Kubo, K. Theoretical design of β -type titanium alloys, *Titanium 92*, pp.217-224, 1992.
- Niinomi, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys, *Materials Science and Engineering A*, v.243, pp.231-236, 1998.
- Niinomi, M. Recent metallic materials for biomedical applications, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.33, pp.477, 2002.
- Niinomi, M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods, *Science and Technology of Advanced Materials*, v.4, p.445-454, 2003.
- Niinomi, M., Akahori, T., Takeuchi, T., Katsura, S., Fukui, H., Toda, H. Mechanical properties and cyto-toxicity of new beta type titanium alloy with low melting points for dental applications, *Materials Science and Engineering C*, v.25, pp.417-425, 2005.
- Prasad, Y.V.R.K., Seshacharyulu, T. Processing maps for hot working of titanium alloys, *Materials Science and Engineering A*, v.243, pp.82-88, 1998.
- Rack, H.J., Qazi, J.I. Titanium alloys for biomedical applications, *Materials Science and Engineering C*, v.26, pp.1269-1277, 2006.
- Sakaguchi, N., Niinomi, M., Akahori, T., Takeda, J., Toda, H. Relationship between tensile deformation behavior and microstructure in Ti-Nb-Ta-Zr system alloys, *Materials Science and Engineering C*, v.25, pp.363-369, 2005.

Semlitsch, M., Staub, F., Weber, H. Titanium-aluminum-niobium alloy, development for biocompatible, high-strength surgical implants, *Biomedizinische Technik*, v.30, pp.334-339, 1985.

Sibum, H. Titanium and titanium alloys – from raw material to semi-finished products, *Advanced Engineering Materials*, v.5, pp.393-398, 2003.

Slunder, C. J. and Boyd, W. K. – Zinc: Its corrosion resistance, *Battelle Memorial Institute*, 1st edition, International Lead Zinc Research Organization, Inc., Ohio, p.194, 1971.

Tang, X., Ahmed, T., Rack, H.J. Phase transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys, *Journal of Materials Science*, v.35, pp.1805-1811, 2000.

Vail, T.P., Glisson, R.R., Koukoubis, T.D., Guilak, F. The effect of hip stem material modulus on surface strain in human femora, *Journal of Biomechanics*, v.31, pp.619-628, 1998.

Wang, K. The use of titanium for medical applications in the USA, *Materials Science and Engineering A*, v.213, pp.134-137, 1996.

Williams, J.C., Lütjering, G. *Titanium*, Springer-Verlag, Berlin, pp.354, 2003.

Zhou, T., Aindow, M., Alpay, S.P., Blackburn, M.J., Wu, M.H. Pseudo-elastic deformation behavior in a Ti/Mo based alloy, *Scripta Materialia*, v.50, pp.343-348, 2004.