ÉDER SÓCRATES NAJAR LOPES

Transformações de fases e relação entre microestrutura e propriedades mecânicas de ligas Ti-Nb-Fe para aplicações biomédicas: Concepção de implantes ortopédicos com rigidez gradual

68/2013

CAMPINAS

2013

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

ÉDER SÓCRATES NAJAR LOPES

Transformações de fases e relação entre microestrutura e propriedades mecânicas de ligas Ti-Nb-Fe para aplicações biomédicas: Concepção de implantes ortopédicos com rigidez gradual

Orientador: Prof. Dr. Rubens Caram Junior

Texto apresentado à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica para exame de qualificação como pré-requisito para a defesa do título de Doutor em Engenharia Mecânica na área de Materiais e Processos de Fabricação.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO ÉDER SOCRATES NAJAR LOPES E ORIENTADA PELO PROF. DR RUBENS CARAM JUNIOR.

ASSINATURA DO ORIENTADOR

CAMPINAS

2013

Lopes, Éder Sócrates Najar, 1982-
L881t Transformações de fases e relação entre microestrutura e propriedades mecânicas de ligas Ti-Nb-Fe para aplicações biomédicas: concepção de implantes ortopédicos com rigidez gradual / Éder Sócrates Najar Lopes. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

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

1. Ligas de titânio. 2. Testes de dureza. 3. Ligas de titânio - Tratamento térmico. 4. Ligas de titânio - Propriedades mecânicas. 5. Implantes ortopédicos. I. Caram Junior, Rubens,1958-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Phase transformation and relationship between microstructure and mechanical properties of Ti-Nb-Fe for biomedical applications: design of orthopedic implants with graded stiffness
Palavras-chave em inglês:
Titanium alloys
Hardness tests
Titanium alloys - Heat treatment
Titanium alloys - Mechanical properties
Orthopedic implants
Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação
Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica
Banca examinadora:
Rubens Caram Junior [Orientador]
Rezende Gomes dos Santos
João Batista Fogagnolo
André Paulo Tschiptschin
Carlos Triveño Rios
Data de defesa: 19-08-2013
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

TESE DE DOUTORADO

Transformações de fases e relação entre microestrutura e propriedades mecânicas de ligas Ti-Nb-Fe para aplicações biomédicas: Concepção de implantes ortopédicos com rigidez gradual

Autor: Éder Sócrates Najar Lopes

Orientador: Prof. Dr. Rubens Caram Junior

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:

Prof. Dr. Rubens Caram Junior, Presidente
Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Rezende Gomes dos Santos
Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. João Batista Fogagnolo
Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Carlos Triveño Rios
Universidade Federal do ABC

Campinas, 19 de agosto de 2013.

Dedico este trabalho à:

Magda Candoeta Najar Lopes – minha mãe

Luiz Carlos Lopes (✯05/07/1955 †04/03/1988) – meu pai

Agustín Najar (✯11/07/1926 †04/06/2004) – meu avô

Agradecimentos

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

Ao Prof. Rubens Caram, meu orientador, amigo e grande incentivador, pela oportunidade de trabalho, pela paciência, visão empreendedora e amizade.

A meus familiares que amorosamente e sutilmente sempre me encorajaram a dar mais um passo.

Aos companheiros de grupo e trabalho: Alexandra Hayama, Flávia Cardoso (*in memoriam*), Giorgia Aleixo, Márcia Taipina, Nathália Carolina Veríssimo, Victor Carvalho Opini, Camilo Augusto Fernandes Salvador, Denis Renato Andrade, Paulo Eduardo Leite de Moraes, Arthur Resende, Mariana Roveri Dal Bo e Victor Neves.

A minha amiga Alessandra Cremasco, que me deu todo o suporte e atenção para o desenvolvimento do trabalho.

A meu amigo Rodrigo Contieri pelo convívio e auxílio nas discussões técnicas.

Ao Adelino Coelho, Roberto Borges e Ademir Camillo pela amizade e suporte técnico.

Aos meus amigos Ailton e Moacir Nascimento, Robson Correia e Diego Borges.

Aos técnicos e funcionários do DEMA: José Luis Lisboa, Claudinete Leal, Rita Jacon, João Polis e Emilcio Cardoso pela paciência e auxilio.

Ao Eng. Bruno de Faria Mutão da empresa Hexagon Ortopedia pela usinagem das placas e parafusos de osteossíntese.

Ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) pela utilização do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), especialmente ao Jefferson Bettini, Sidnei Ramis e Paulo César Silva pela generosidade em permitir e dar suporte na utilização do microscópio eletrônico de transmissão.

A todos os professores da FEM, em especial aos do DEMA pelo conhecimento transmitido e pelo convívio.

A CAPES, FAPESP e CNPq pelo suporte financeiro.

"Dê-me, Senhor, agudeza para entender, capacidade para reter, método e faculdade para aprender, sutileza para interpretar, graça e abundância para falar. Dê-me, Senhor, acerto ao começar, direção ao progredir e perfeição ao concluir."

Santo Tomás de Aquino

Resumo

Ligas de Ti do tipo β metaestável exibem comportamento singular no tocante à possibilidade de manipulação de seu comportamento mecânico. Nessas ligas, a rigidez pode ser alterada por meio do controle das fases presentes, o que permite que esses materiais sejam incluídos no seleto grupo dos materiais com gradientes funcionais (functionally graded materials - FGM). Neste trabalho, objetivou-se projetar, produzir, processar, caracterizar e aplicar ligas Ti-Nb com adições do elemento β estabilizador de baixo custo Fe. As ligas foram produzidas por fusão a arco voltaico e submetidas a diversas condições de tratamento térmico, incluindo solubilização acima da temperatura β-*transus*, resfriamento rápido até a temperatura ambiente e tratamentos térmicos de envelhecimento entre 260 °C e 400 °C. A caracterização envolveu calorimetria diferencial de varredura, difração de raios-X e dureza Vickers em alta temperatura, análises metalográficas e de módulo de elasticidade por técnicas acústicas, ensaios de tração e mapeamento de rigidez por meio de nanoindentação. Os resultados obtidos mostram a retenção completa da fase β para a liga Ti-30Nb-3Fe solubilizada e resfriada rapidamente e permitem também, compreender a decomposição da fase martensita α" e a nucleação das fases ω e α. A adição do elemento Fe tornou a cinética de transformação de fases bem mais lenta, propiciando, sob algumas condições, a supressão da fase ω, que é conhecida por aumentar a dureza em detrimento da ductilidade. Tais resultados foram utilizados no estabelecimento de condições ideais de processamento que permitem obter componentes ortopédicos com rigidez gradual. Finalmente, o conhecimento adquiro foi usado na fabricação de placas e parafusos de osteossíntese a partir da liga Ti-30Nb-3Fe com gradientes de funcionalidade.

Palavras-Chave: Ligas de titânio, testes de dureza, ligas de titânio - tratamento térmico, ligas de titânio - propriedades mecânicas e implantes ortopédicos.

Abstract

Metastable β Ti alloys exhibit singular behavior regarding the possibility of manipulating their mechanical behavior. In these alloys, the stiffness can be changed by controlling phases, which allows these materials to be included in the select group of functionally graded materials (FGM). This study aimed to design, produce, process, characterize and apply Ti-Nb alloys with addition of Fe, an inexpensive β stabilizing element. These alloys were produced by arc melting and subjected to different heat treatment conditions, including solution above the β- *transus* temperature, quenching to room temperature and aging heat treatments between 260 °C and 400 °C. Characterization involved differential scanning calorimetry, X-ray diffraction and Vickers hardness at high temperature, metallographic analyzes, elastic modulus by acoustic techniques, tensile test and stiffness mapping via nanoindentation. The results obtained show complete retention of the β phase in the Ti-30Nb-3Fe alloy after solution in the β field and rapid cooling to room temperature and also allow understanding martensite α" decomposition and nucleation of the α and ω phases. It was found that Fe additions make the phase transformation kinetics much slower, providing, for some conditions, suppression of the ω phase precipitation, which is known to increase the hardness at the expense of ductility. These results were used to establish optimal processing conditions, resulting in orthopedic component with graded stiffness. Finally, the knowledge acquired was used in the manufacturing of osteosynthesis plates and screws with functionality graded from the Ti-30Nb-3Fe.

Key-Words: Titanium alloys, hardness testing, titanium alloys - heat treatment, titanium alloys – mechanical properties, and orthopedic implants.

Lista de Ilustrações

Figura 1.1 (a) Pirâmide de envelhecimento da população brasileira segundo o IPEA para os anos de 2000 e 2030. (b) Número de motocicletas licenciadas no DENATRAN e número de motociclistas traumatizados por acidente de trânsito segundo o DATASUS nos anos de 2002 e 2012 no Brasil. 2
Figura 1.2 (a) Prótese de quadril, (b) prótese de joelho, (c) haste intramedular e (d) implante odontológico. Dispositivos que podem ser fabricados a partir de ligas de Ti-β biomédicas. 3
Figura 2.1 Categorias de diagramas de fase de titânio formado com a adição de diferentes elementos (LEYENS, 2003). 11
Figura 2.2 Efeito de elementos de liga na estabilidade das fases α e β em ligas de titânio. As regiões sombreadas em cada diagrama ilustram os limites de solubilidade e a estabilidade das fases. Elementos (a) α-estabilizadores; (b) β-estabilizadores isomorfos com total solubilidade, (c) β-estabilizadores com solubilidade parcial e (d) sistemas eutetóides com formação de compostos intermetálicos (BANERJEE, 2013). 12
Figura 2.3 Diagrama de fases mostrando fases estáveis e metaestáveis em ligas de titânio isomorfas. As fases estáveis são indicadas por linhas continuas enquanto que as metaestáveis, por linhas tracejadas (NAG, 2008). 17
Figura 2.4 Transformações de fases no estado sólido observadas em ligas de titânio isomorfas (Adaptado de BANERJEE, 2007; NAG, 2012) 18
Figura 2.5 Micrografias obtidas microscopia óptica (a) da liga de Ti near-α IMI 834 mostrando a microestrutura bimodal e que consiste de grãos equiaxiais da fase α e colônias com placas das fases α e β (WANG, 2008), (b) da liga α + β Ti-6Al-4V comercial com estrutura de Widmanstatten e (c) da liga metaestável Ti–10V–2Fe–3Al com nucleação intragranular da fase α (FROES, 2001). 20
Figura 2.6 Relações de orientação entre as fases α, β e α" (BIELER, 2005). 21
Figura 2.7 (a-b) Imagem de microscopia óptica e de eletrônica de transmissão da liga Ti-10Nb mostrando a fase α', respectivamente e (c) imagem de microscopia óptica da liga Ti-25Nb mostrando a fase α". Amostras solubilizadas e resfriadas rapidamente a partir do campo β. (MANTANI, 2006; MANTANI, 2012). 22

Figura 2.8 Representação esquemática da transformação β → ω mostrando o colapso de planos $\{222\}_\beta$ da estrutura CCC na direção $<111>_\beta$. A formação da fase ω difusa ocorre pela movimentação randômica dos planos conforme ilustram ω(5) e ω(7) (RAMSTEINER, 2008)... 24
Figura 2.9 Representação esquemática da difração de elétrons de área selecionada (SAD-MET) para os eixos de zona $[131]_\beta$ e $[101]_\beta$ (SUKEDAI, 2004). 24
Figura 2.10 Resultados de 3DAP mostrando gradiente de composição química em liga Ti-18Mo solubilizada, resfriada rapidamente e envelhecida 475 °C/30 min (DEVARAJ, 2009)..... 25
Figura 2.11 Imagens de campo escuro de TEM de amostras das ligas (a) Ti-30Nb envelhecida e mostrando a fase ω com morfologia elipsoidal e (b) Ti-10V-6Cu mostrando a fase ω com morfologia cuboidal (LOPES, 2011; NG, 2011)..... 27
Figura 2.12 Modelos de nucleação da fase α: (a) micrografia de MET campo escuro; (b) modelo esquemático de nucleação da fase α a partir da interface ω/β (AZIMZADEH, 1998) e (c) micrografia de TEM de alta resolução mostrando a interface entre as fases ω e α e (d) modelo esquemático de nucleação da fase α a partir do interior da partícula da fase ω (PRIMA, 2006).. 28
Figura 2.13 Liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta envelhecida a 400 °C por 4 h (a) Micrografia de MET em alta resolução nos eixo de zona $[1\ 1\ 1]_\beta$, (b) transformada de Fourier, (c) simulação computacional das estruturas cristalinas CCC - β e TCC – β' e (d) difratograma de raios-X utilizando radiação sincrotron mostrando separação de fases (AFONSO, 2010). 29
Figura 2.14 (a) Imagens representativas de MEV de parafuso de titânio com superfícies modificadas. NP – Polida, NT – Nanotubos, NS – Nanoscaffold, NL – Nanofolhas e NN – Nanoagulhas. (b) Imagens de representação histológica mostrando a porcentagem de contato ósseo apos 12 semanas de implantação em ratos (RANI, 2012). 35
Figura 2.15 Emprego de ligas de Ti do tipo β em implantes. (a) Imagens de raios-X de hastes intramedulares implantadas em coelhos, 24 semanas após a cirurgia (NIINOMI, 2003), (b) haste de prótese total de quadril com gradiente de rigidez (LOPES, 2009) e (c) ilustração do conceito de rigidez ajustável para implantes utilizados em artrodese de coluna (NAKAI, 2011)..... 42
Figura 2.16 Implantes ortopédicos com rigidez gradual: (a) Parafuso bloqueado DLS produzido pela empresa Synthes® (PLECKO, 2012), (b) modelo CAD de placa de osteossíntese cônica (FICE, 2012), (c) placas osteossíntese fabricadas na forma de *wafer* a partir de SMA (PFEIFER, 2013), (d) cubos de Ti-6Al-4V com porosidade variável obtidos por SLM (SALLICA-LEVA,

2013) e (e) ilustração esquemática de haste intramedular com inserto de dinamização axial (DAILEY, 2012; DAILY, 2013). 45
Figura 3.1 Fluxograma mostrando as etapas do trabalho e a correlação entre as mesmas..... 47
Figura 3.2 Forno de fusão a arco utilizado para produção da ligas. 50
Figura 3.3 Espectrômetro de fluorescência de raios-X e (b) analisador de O e N. 53
Figura 3.4 (a) Desenho das amostras utilizadas nas etapas de caracterização 1, 2, 3 e 4 obtidos por usinagem (b) desenho do corpo de prova de tração utilizados na etapa 4 e obtidos por corte de jato d'agua e (c) desenho da placa e do (d) parafuso de osteossíntese obtidos por usinagem CNC e utilizados como proposta de implantes com rigidez gradual na etapa 5. Dimensões em milímetros 54
Figura 3.5 Rota de processamento termomecânico e envelhecimento das ligas. 56
Figura 3.6 Diagrama esquemático do sistema de aquecimento e aquisição de dados para solubilização localizada. 57
Figura 3.7 Difratômetro Panalytical, modelo X'pert PRO com detector PIXcel ultra rápido. Suporte para a análise convencional e câmara de alta temperatura Anton Paar. 58
Figura 3.8 Diagrama esquemático com ciclos de aquecimento e resfriamento utilizados na caracterização por DSC 59
Figura 3.9 Microscópio eletrônico de transmissão (MET) Jeol JEM 2100 com canhão de 200 kV de LaB_6 com MEVT e EDS integrados. 62
Figura 4.1 Micrografias (MO) das ligas Ti-30Nb (a), Ti-30Nb-1Fe (b), Ti-30Nb-3Fe (c) e Ti-30Nb-5Fe solubilizadas a 1000 ºC por 1 h, seguido de resfriamento ao forno. Observa-se que o elemento Fe atua como estabilizador da fase β. 67
Figura 4.2 Evolução dos padrões de difração de raios-X das amostras solubilizadas a 1000 ºC por 1 h, seguido de resfriamento ao forno em função do teor de Fe..... 68
Figura 4.3 Micrografias (MO) das ligas Ti-30Nb (a), Ti-30Nb-1Fe (b), Ti-30Nb-3Fe (c) e Ti-30Nb-5Fe solubilizadas a 1000 ºC por 1 h, seguido de resfriamento rápido em água. Observa-se que o elemento Fe atua como estabilizador da fase β. 69
Figura 4.4 Evolução dos padrões de difração de raios-X das amostras solubilizadas a 1000 ºC por 1 h, seguido de resfriamento rápido em água em função do teor de Fe. 70

Figura 4.5 Termogramas resultantes dos ensaios de DSC para as amostras Ti-30Nb-xFe (0 a 5% de Fe) solubilizadas e resfriadas rapidamente em água (a e c) e lentamente ao forno (b e d). Termogramas obtidos durante o aquecimento (a e b) e resfriamento (c e d) para o 1° e 2° ciclos.73
Figura 4.6 Difratogramas de raios-X em alta temperatura da liga Ti-30Nb solubilizada e resfriada rapidamente em água. Taxa de aquecimento de 10 °C/min. 75
Figura 4.7 Difratogramas de raios-X em alta temperatura da liga Ti-30Nb-1Fe solubilizada e resfriada rapidamente em água. 76
Figura 4.8 Difratogramas de raios-X em alta temperatura da liga Ti-30Nb-3Fe solubilizada e resfriada rapidamente em água. 76
Figura 4.9 Difratogramas de raios-X em alta temperatura da amostra Ti-30Nb-5Fe solubilizada e resfriada rapidamente em água. 77
Figura 4.10 Difratogramas de raios-X em alta temperatura da liga Ti-30Nb solubilizada e resfriada rapidamente em água. Amostra submetida a envelhecimento simples a 400 °C. 78
Figura 4.11 Difratogramas de raios-X em alta temperatura da liga Ti-30Nb-1Fe solubilizada e resfriada rapidamente em água. Amostra submetida a envelhecimento simples a 400 °C. 79
Figura 4.12 Difratogramas de raios-X em alta temperatura da liga Ti-30Nb-3Fe solubilizada e resfriada rapidamente em água. Amostra submetida a envelhecimento simples a 400 °C. 79
Figura 4.13 Difratogramas de raios-X em alta temperatura da liga Ti-30Nb-5Fe solubilizada e resfriada rapidamente em água. Amostra submetida a envelhecimento simples a 400 °C. 80
Figura 4.14 Difratogramas de raios-X em alta temperatura da liga Ti-30Nb solubilizada e resfriada rapidamente em água. Amostra submetida a envelhecimento duplo com estágio primário a 260 °C por 4 h e secundário a 400 °C. 82
Figura 4.15 Difratogramas de raios-X em alta temperatura da liga Ti-30Nb-1Fe solubilizada e resfriada rapidamente em água. Amostra submetida a envelhecimento duplo com estágio primário a 260 °C por 4 h e secundário a 400 °C. 83
Figura 4.16 Difratogramas de raios-X em alta temperatura da liga Ti-30Nb-3Fe solubilizada e resfriada rapidamente em água. Amostra submetida a envelhecimento duplo com estágio primário a 260 °C por 4 h e secundário a 400 °C. 84
Figura 4.17 Difratogramas de raios-X em alta temperatura da liga Ti-30Nb-5Fe solubilizada e resfriada rapidamente em água. Amostra submetida a envelhecimento duplo com estágio primário a 260 °C por 4 h e secundário a 400 °C. 85

Figura 4.18 Dureza Vickers em alta temperatura das amostras solubilizadas e resfriadas rapidamente em água. Indentações realizadas a 400 °C. 87
Figura 4.19 Dureza Vickers em alta temperatura das amostras solubilizadas e resfriadas rapidamente em água e pré-envelhecidas a 260 °C por 4 h. Indentações realizadas a 400 °C..... 88
Figura 4.20 Difratogramas de raios-X de amostras da liga Ti-30Nb solubilizadas, resfriadas rapidamente e submetida a envelhecimento simples a 400 °C seguido de resfriamento em água. 89
Figura 4.21 Difratogramas de raios-X de amostras da liga Ti-30Nb-1Fe solubilizadas, resfriadas rapidamente e submetida a envelhecimento simples a 400 °C seguido de resfriamento em água. 90
Figura 4.22 Difratogramas de raios-X de amostras da liga Ti-30Nb-3Fe solubilizadas, resfriadas rapidamente e submetida a envelhecimento simples a 400 °C seguido de resfriamento em água. 90
Figura 4.23 Difratogramas de raios-X de amostras da liga Ti-30Nb-5Fe solubilizadas, resfriadas rapidamente e submetida a envelhecimento simples a 400 °C seguido de resfriamento em água. 91
Figura 4.24 Micrografias (MO) de amostras da liga Ti-30Nb solubilizadas, resfriadas rapidamente em água e submetidas a envelhecimento simples a 400 °C por (a) 1h, (b) 8h, (c) 32 e (d) 128 h seguido de resfriamento em água. 92
Figura 4.25 Micrografias (MO) de amostras da liga Ti-30Nb-1Fe solubilizadas, resfriadas rapidamente em água e submetidas a envelhecimento simples a 400 °C por (a) 1h, (b) 8h, (c) 32 e (d) 128 h seguido de resfriamento em água. 93
Figura 4.26 Micrografias (MO) de amostras da liga Ti-30Nb-3Fe solubilizadas, resfriadas rapidamente em água e submetidas a envelhecimento simples a 400 °C por (a) 1 h, (b) 8 h, (c) 32 e (d) 128 h seguido de resfriamento em água. Imagem de MEV das amostras envelhecidas a (e) 32 h e (f) 128 h. Imagens de elétrons retroespalhados. 95
Figura 4.27 Micrografias (MO) de amostras da liga Ti-30Nb-5Fe solubilizadas, resfriadas rapidamente em água e submetidas a envelhecimento simples a 400 °C por (a) 1h, (b) 8h, (c) 32 e (d) 128 h seguido de resfriamento em água. (e) Imagem de campo claro (MET) da amostra envelhecida por 64 h e padrão de difração de elétrons (SAD) no eixo de zona [011]β sem a difração de picos das fases ω e α. 96
Figura 4.28 Difratogramas de raios-X das amostras solubilizadas, resfriadas rapidamente, submetidas à pré-envelhecimento a 260 °C por 4h seguido de resfriamento em água. 98

Figura 4.29 Difratogramas de raios-X de amostras da liga Ti-30Nb solubilizadas, resfriadas rapidamente, submetidas à pré-envelhecimento a 260 °C seguido de resfriamento em água e posterior envelhecimento a 400 °C seguido de resfriamento em água. 99
Figura 4.30 Difratogramas de raios-X de amostra da liga Ti-30Nb solubilizada, resfriada rapidamente, submetidas à pré-envelhecimento à (a) 260 °C por 4h seguido de resfriamento em água e (b) posterior aquecimento à 400 °C. Resultados obtidos durante os aquecimentos. 99
Figura 4.31 Difratogramas de raios-X de amostras da liga Ti-30Nb solubilizadas, resfriadas rapidamente, submetidas à pré-envelhecimento a 260 °C por 4 h seguido de resfriamento em água e posterior envelhecimento a 400 °C por 5 min seguido de resfriamento em água (RR) e ao ar (RA). 100
Figura 4.32 (a) Imagem de campo escuro (MET) e (b) padrão de difração de elétrons (SAD) no eixo de zona [113]β com a difração de picos da fase ω. Amostra com envelhecimento duplo a 400 °C por 5 min seguido de resfriamento ao ar. 100
Figura 4.33 Difratogramas de raios-X de amostras da liga Ti-30Nb-1Fe solubilizadas, resfriadas rapidamente, submetidas à pré-envelhecimento a 260 °C por 4 h seguido de resfriamento em água e posterior envelhecimento a 400 °C seguido de resfriamento em água. 101
Figura 4.34 Difratogramas de raios-X de amostras da liga Ti-30Nb-3Fe solubilizadas, resfriadas rapidamente, submetidas à pré-envelhecimento a 260 °C por 4 h seguido de resfriamento em água e posterior envelhecimento a 400 °C seguido de resfriamento em água. 102
Figura 4.35 Difratogramas de raios-X de amostras da liga Ti-30Nb-5Fe solubilizadas, resfriadas rapidamente, submetidas à pré-envelhecimento a 260 °C por 4 h seguido de resfriamento em água e posterior envelhecimento a 400 °C seguido de resfriamento em água. 102
Figura 4.36 Micrografias (MO) de amostras da liga Ti-30Nb solubilizadas, resfriadas rapidamente em água e submetidas a pré-envelhecimento a 260 °C por 4 h seguido de resfriamento em água e posterior envelhecimento a 400 °C por (a) 1h, (b) 8h, (c) 32 e (d) 128 h seguido de resfriamento em água. 103
Figura 4.37 Micrografias (MO) de amostras da liga Ti-30Nb-1Fe solubilizadas, resfriadas rapidamente em água e submetidas a pré-envelhecimento a 260 °C por 4 h seguido de resfriamento em água e posterior envelhecimento a 400 °C por (a) 1h, (b) 8h, (c) 32 e (d) 128 h seguido de resfriamento em água. 104

Figura 4.38 Micrografias (MO) de amostras da liga Ti-30Nb-3Fe solubilizadas, resfriadas rapidamente em água e submetidas a pré-envelhecimento a 260 °C por 4 h seguido de resfriamento em água e posterior envelhecimento a 400 °C por (a) 1h, (b) 8h, (c) 32 e (d) 128 h seguido de resfriamento em água. 105
Figura 4.39 Micrografias (MEV) de amostras da liga Ti-30Nb-3Fe solubilizadas, resfriadas rapidamente em água e submetidas a pré-envelhecimento a 260 °C por 4 h seguido de resfriamento em água e posterior envelhecimento a 400 °C por 32 h seguido de resfriamento em água. Imagens de elétrons retroespalhados. 106
Figura 4.40 Análise por MET: (a) Imagem de campo claro. (b, d, e, f) Imagem de campo escuro. (c) padrão de difração de elétrons (SAD) no eixo de zona [011]β com a difração de picos da fase ω e α. Amostra com envelhecimento duplo a 400 °C por 8h seguido de resfriamento em água. 107
Figura 4.41Análise de mapeamento de raios-X por EDS via MEVT: (a) Imagem de campo claro. Concentração dos elementos (b) Ti, (c) Nb e (d) Fe. Amostra com envelhecimento duplo a 400 °C por 8h seguido de resfriamento em água mostrando sinais de segregação de Nb e Fe da fase α. 108
Figura 4.42 Micrografias (MO) de amostras da liga Ti-30Nb-5Fe solubilizadas, resfriadas rapidamente em água e submetidas a pré-envelhecimento a 260 °C seguido de resfriamento em água e posterior envelhecimento a 400 °C por (a) 1h, (b) 8h, (c) 32 e (d) 128 h seguido de resfriamento em água..... 109
Figura 4.43 Evolução da dureza Vickers e do módulo de elasticidade da liga Ti-30Nb. Amostras submetidas a envelhecimento simples (a) e duplo (b) a 400 °C seguido de resfriamento em água. As amostras submetidas a envelhecimento duplo passaram por pré-envelhecimento a 260 °C por 4 h seguido de resfriamento em água. 111
Figura 4.44 Evolução da dureza Vickers e do módulo de elasticidade da liga Ti-30Nb-1Fe. Amostras submetidas a envelhecimento simples (a) e duplo (b) a 400 °C seguido de resfriamento em água. As amostras submetidas a envelhecimento duplo passaram por pré-envelhecimento a 260 °C por 4 h seguido de resfriamento em água..... 112
Figura 4.45 Evolução da dureza Vickers e do módulo de elasticidade da liga Ti-30Nb-3Fe. Amostras submetidas a envelhecimento simples (a) e duplo (b) a 400 °C seguido de resfriamento em água. As amostras submetidas a envelhecimento duplo passaram por pré-envelhecimento a 260 °C por 4 h seguido de resfriamento em água..... 113

Figura 4.46 Evolução da dureza Vickers e do módulo de elasticidade da liga Ti-30Nb-5Fe. Amostras submetidas a envelhecimento simples (a) e duplo (b) a 400 °C seguido de resfriamento em água. As amostras submetidas a envelhecimento duplo passaram por pré-envelhecimento a 260 °C por 4 h seguido de resfriamento em água. 115
Figura 4.47 Propriedades mecânicas e físicas obtidas através de ensaio de tração. Amostras solubilizadas a 1000 °C por 1 h seguido de resfriamento em água (RR) e submetidas a tratamento térmico de envelhecimento simples e duplo. Tensão limite de escoamento a 0,2% e alongamento até a fatura com l_o de 25 mm. 116
Figura 4.48. Fractografia das amostras submetidas a ensaio de tração. Amostras solubilizadas a 1000 °C por 1 h seguido de resfriamento em água (RR). Imagens obtidas por microscopia eletrônica com elétrons retroespalhados mostrando micromecanismo de fratura predominantemente por *dimples*. (a-c) Ti-30Nb, (d-f) Ti-30Nb-1Fe, (g-i) Ti-30Nb-3Fe e (j-l) Ti-30Nb-5Fe. 117
Figura 4.49 Fractografia das amostras submetidas a ensaio de tração. Amostras solubilizadas a 1000 °C por 1 h seguido de resfriamento em agua (RR). Imagens obtidas por microscopia eletrônica com elétrons retroespalhados mostrando micromecanismo de fratura transgranular *terrace-like* com *dimples* de alguns micrometros. (a-c) Ti-30Nb, (d-f) Ti-30Nb-1Fe, (g-i) Ti-30Nb-3Fe e (j-l) Ti-30Nb-5Fe. 118
Figura 4.50 Imagens mostrando as placas e parafusos de osteossíntese usinadas a partir da liga Ti-30Nb-3Fe. 119
Figura 4.51 Gradiente de módulo de elasticidade obtido por nano-indentação com indentador Berkovich. Amostra da liga Ti-30Nb-3Fe com região submetida a envelhecimento duplo 400 °C por 8 h e outra solubilizada e resfriada rapidamente. 120
Figura 4.52 Proposta de projeto para a fabricação de placas e parafusos de osteossíntese ortopédica a partir da liga de titânio com gradiente de rigidez. 121

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 Propriedades do titânio e de outros metais estruturais (LÜTJERING, 2003). 8
Tabela 2.2 Sistemas de deslizamento à temperatura ambiente e tensão crítica de cisalhamento para monocristais metálicos (DIETER, 1988). 9
Tabela 2.4 Composição na interface $\omega/(\omega + \beta)$ das fases ω_{ate} e ω_{iso} (COLLINGS, 1986). 26
Tabela 2.5 Módulo de elasticidade de materiais comumente utilizados em próteses articuladas (LONG, 1998). 32
Tabela 2.6 Classificação dos biomateriais baseado nas interações com os tecidos adjacentes (GEETHA, 2009). 33
Tabela 2.7 Impacto biológico dos elementos: Vermelho indica seríssimos efeitos colaterais, amarelo indica efeitos colaterais moderados e verde indica mínimo efeito colateral (EISENBARTH, 2004). 38
Tabela 2.8 Propriedades mecânicas e físicas de materiais utilizados e/ou em desenvolvimento para aplicações biomédicas (GEPREEL, 2013). 40
Tabela 3.1 Grau de pureza e procedência dos elementos utilizados na preparação das ligas. 48
Tabela 3.2 Composição química nominal das amostras estudadas. 49
Tabela 3.3 Obtenção dos lingotes por fusão a arco. 51
Tabela 4.1 Composição química experimental das ligas estudadas. 65
Tabela 4.2 Propriedades mecânicas e físicas das amostras solubilizadas e resfriadas lentamente ao forno e rapidamente em água. 69

Lista de Abreviaturas de Siglas

Letras Gregas

α – fase com estrutura hexagonal

α' – fase martensítica com estrutura hexagonal

α" – fase martensítica com estrutura ortorrômbica

β – fase com estrutura cúbica

β' – fase metaestável com estrutura cúbica pobre em soluto

Δl – alongamento até a fratura (mm)

σ_e – tensão limite de escoamento a 0,2% (MPa)

σ_t – limite de resistência à tração (MPa)

ω_{iso} – fase metaestável com estrutura hexagonal

ω_{iso} – fase metaestável com estrutura hexagonal nucleada com difusão atômica

ω_{ate} – fase metaestável com estrutura hexagonal nucleada sem difusão atômica

ʎ – comprimento de onda dos raios-X (Å)

.....

Abreviações

3DAP – sonda atômica 3D (3D atom probe)

ASTM – American Society for Materials and Testing

CAD – Projeto assistido por computador (Computer Aided Design)

CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

CCC – estrutura cristalina cúbica de corpo centrado

CFC – estrutura cristalina cúbica de faces centradas

CIS – Complexo Industrial da Saúde

CNPEM – Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais

D – média do comprimento das diagonais (μm)

DATASUS – Banco de dados do Sistema Único de Saúde

DENATRAN – Departamento Nacional de Trânsito

DLS – Dynamic Locking Screw

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral

DRX – difração de raios-X

DSC – calorimetria diferencial de varredura (differential scanning calorimetry)

E – módulo de elasticidade (GPa)

EDS – espectrômetro de raios-X por energia dispersiva (energy dispersive spectrum)

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

F – carga (kgf)

FGM – functionally graded materials

G – módulo de elasticidade transversal (GPa)

HC – estrutura cristalina hexagonal compacta

HV – dureza Vickers (Hardness Vickers)

IPEA - Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada

ISCD – Inorganic Crystal Structure Database

LABMET – Laboratório de Metalurgia Física e Solidificação

Lo – comprimento inicial do extensômetro (mm)

MET – microscopia eletrônica de transmissão (transmission electron microscopy)

METV - microscopia eletrônica de transmissão no modo varredura (scanning transmission electron microscopy)

MEV – microscopia eletrônica de varredura

Mf – temperatura final da transformação martensítica

MO – microscopia óptica

Ms – temperatura inicial da transformação martensítica

RA – resfriamento ao ar

RF – resfriamento ao forno

RR – resfriamento rápido em água

SAD – Padrão de difração de área selecionada (selection area diffraction pattern)

SLM – Selective Laser Melting

SMA – Shape Memory Alloy

SUS – Sistema Único de Saúde.

TCC – estrutura tetragonal de corpo centrado

Titânio c.p. – titânio comercialmente puro

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

UNS – Unified Numbering System

.....

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 1
1.1. Justificativa 1
1.2. Objetivos do presente trabalho 3
2 REVISÃO DA LITERATURA 5
2.1. Titânio – um breve histórico 5
2.2. Metalurgia física e propriedades elementares do titânio e suas ligas 7
2.3. Classificação das Ligas de Titânio 10
2.4. Fases em ligas de titânio 13
2.5. Transformações de fases em ligas de titânio 17
2.6. Requisitos para o desenvolvimento de biomateriais metálicos 30
2.7. Desenvolvimento de ligas de Ti utilizadas em aplicações biomateriais 36
2.8. Implantes ortopédicos com rigidez gradual 39
3 MATERIAIS E MÉTODOS 46
3.1. Preparação da matéria-prima para fusão 48
3.2. Obtenção dos lingotes por fusão a arco 49
3.3. Tratamento térmico de homogeneização 50
3.4. Conformação plástica a quente 51
3.5. Análise da composição química 51
3.6. Obtenção dos corpos de prova 52
3.7. Envelhecimento 55
3.8. Solubilização localizada – Implantes com rigidez gradual 57
3.9. Técnicas de caracterização 58
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 65
4.1. Obtenção das ligas 65
4.2. Estabilidade das fases – Influência da taxa de resfriamento na estabilidade e nas transformações de fases 66
4.3. Cinética de transformação de fases 71
4.3.1. Decomposição e nucleação de fases sob aquecimento e resfriamento contínuos ... 71

4.3.2. Decomposição, nucleação de fases e evolução das propriedades mecânicas sob tratamento isotérmico 77
4.4. Evolução microestrutural 88
4.5. Evolução das propriedades mecânicas. 110
4.6. Aplicação de ligas Ti-β biomédicas 119
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS 122
5.1. Conclusões 122
5.2. Sugestões para trabalhos futuros 124
Referências 126

1 INTRODUÇÃO

1.1. Justificativa

A pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais e tecnologias a serem empregados na medicina é um tema que tem recebido muita atenção nos últimos anos, seja no Brasil ou no mundo (CREMASCO, 2011; NIINOMI, 2012). Alguns fatores como o aumento da expectativa de vida e consequentemente, as doenças de articulações e periodontais, típicas da velhice, associados aos meios alternativos de transporte, como a frota crescente de motocicletas circulando pelos grandes centros e o número de politraumatizados frutos de acidentes de trânsito fazem com que novas soluções em biomateriais e tecnologia de fabricação de dispositivos para implantes sejam propostas. Em adição, existem os objetivos do Complexo Industrial da Saúde (CIS), que entre as suas metas prioritárias está a de reduzir até o final de 2013, o déficit comercial de U$ 7,13 bilhões para US$ 4,4 bilhões e desenvolver tecnologia para a produção local de 20 produtos estratégicos com maior densidade de conhecimento e tecnologia, nos quais se enquadram implantes ortopédicos e odontológicos utilizados pelo Sistema Único de Saúde (SUS).

A figura 1.1 mostra a pirâmide de envelhecimento da população brasileira, que em meados de 2030 deverá apresentar a maior parte da população na faixa etária entre 35 e 54 anos. Também mostra que o número de motocicletas em circulação e a quantidade de acidentes com traumatizados mais que triplicaram na última década. Tais informações justificam os gastos crescentes do SUS, que só no ano de 2007 foi de mais de R$ 575 milhões com procedimentos cirúrgicos ortopédicos.

Além do apelo comercial e estratégico no desenvolvimento desses biomateriais, há enorme necessidade de inovação nos dispositivos médicos e nas respectivas funcionalidades que permitam redução no tempo de recuperação do paciente e no número de cirurgias reparadoras e é neste cenário que se enquadram as ligas biomédicas de titânio do tipo β.

A possibilidade de fabricação de implantes metálicos estruturais isentos de elementos tóxicos e alergênicos torna o titânio e algumas de suas ligas muito atraentes devido à elevada

resistência mecânica específica, bem como a alta resistência à corrosão e a excelente biocompatibilidade (AZIMZADEH, 1998).

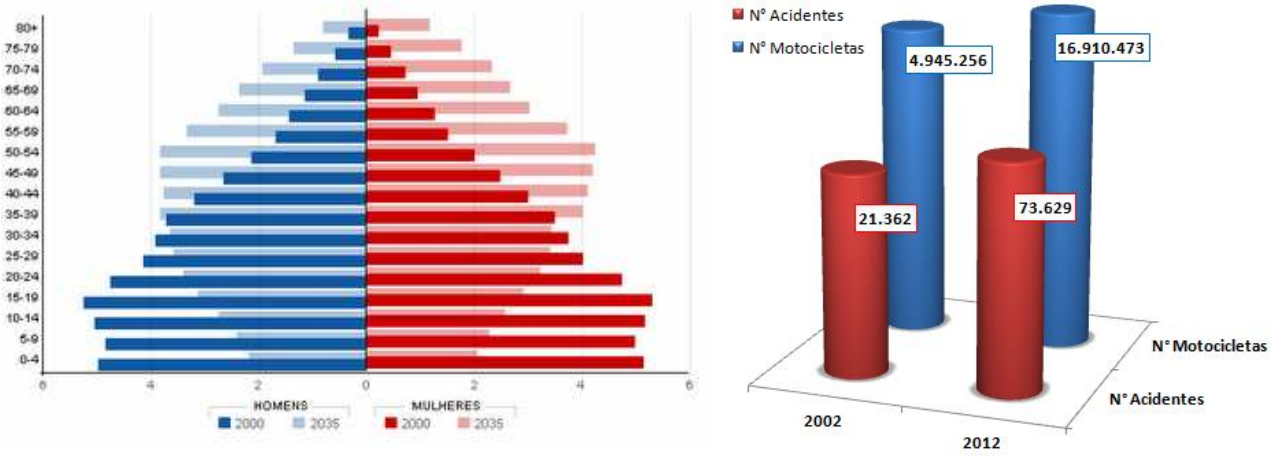


Figura 1.1 (a) Pirâmide de envelhecimento da população brasileira segundo o IPEA[1] para os anos de 2000 e 2030. (b) Número de motocicletas licenciadas no DENATRAN[2] e número de motociclistas traumatizados por acidente de trânsito segundo o DATASUS[3] nos anos de 2002 e 2012 no Brasil.

Dentre as ligas de titânio apropriadas para uso como biomaterial ortopédico e odontológico destacam-se as do tipo β. Estas ligas são basicamente constituídas por Ti acrescido de elementos betagênicos e biocompatíveis como o Mo, o Ta e o Nb. Segundo números do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), o Brasil é auto-suficiente na produção de Nb atingindo 97,02% da produção mundial no ano de 2011, o que torna esse elemento atraente do ponto de vista comercial e estratégico, visto que esses números fortalecem as possibilidades de produção de ligas de titânio biomédicas do tipo β no país.

Além disso, esta classe de material reúne características singulares, tais como boa conformabilidade a frio, alta resistência mecânica, módulo de elasticidade controlável, capacidade de aumento de resistência mecânica por meio de envelhecimento e precipitação de fases, etc. Dentre os exemplos de aplicações apresentados na figura 1.2, os implantes articulares

[1] Adaptado do estudo publicado pelo Instituto de Pesquisa e Estática Aplicada no em de 2010.
[2] Dados disponíveis no site do Departamento Nacional de Trânsito
[3] Dados disponíveis no site do Ministério da Saúde (Departamento de Informática do SUS). O mês de dez/2012 não foi contabilizado por indisponibilidade dos dados.

como as próteses totais de quadril, de ombro e de joelho e os implantes odontológicos caracterizam-se por serem implantes permanentes e assim, apresentam problemas relativos a pronunciada diferença entre a rigidez do implante e do tecido ósseo onde os mesmos são instalados. Uma alta razão nessa configuração, como no caso dos implantes fabricados com os materiais convencionais (aço inoxidável grau médico UNS S31600, ligas Cr-Co-Mo, Ti c.p. e liga Ti-6Al-4V) pode acarretar no fenômeno de reabsorção óssea, que nada mais é que um processo de descalcificação (osteoporose) na interface entre o implante e o osso e que pode levar à soltura ou até mesmo à fratura do implante ou do tecido osso.

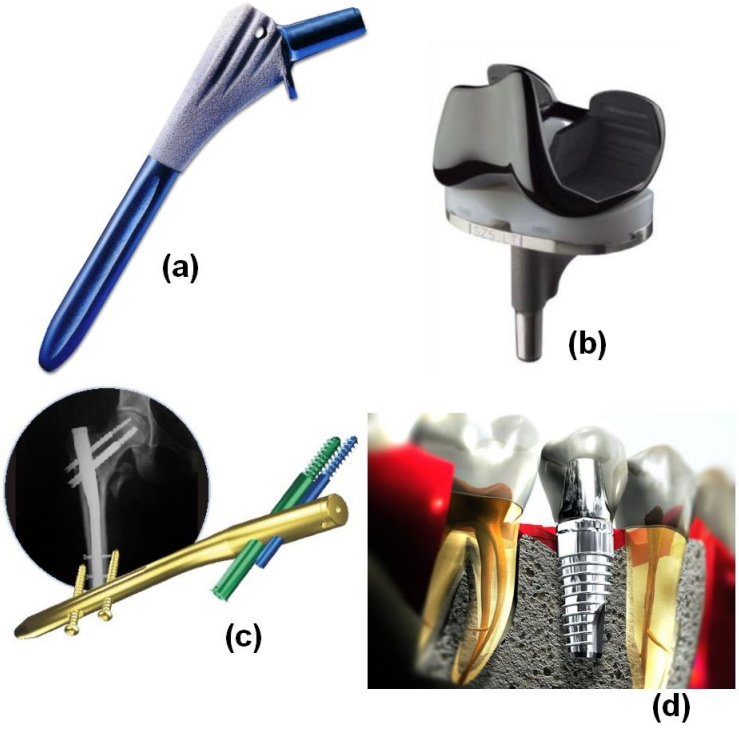


Figura 1.2 (a) Prótese de quadril, (b) prótese de joelho, (c) haste intramedular e (d) implante odontológico. Dispositivos que podem ser fabricados a partir de ligas de Ti-β biomédicas.

1.2. Objetivos do presente trabalho

O objetivo do presente trabalho foi explorar os efeitos da adição de Fe, notoriamente reportado como biocompatível (TRENTANI, 2002; YU, 2004) e forte estabilizador da fase β, na

estabilidade microestrutural, nas transformações de fase e nas propriedades mecânicas das ligas de Ti-Nb-Fe. Como objetivos específicos, esse trabalho se propõe a:

a. Avaliar os efeitos da adição do elemento Fe e da taxa de resfriamento na estabilidade da fase β por meio de análise microestrutural, de dureza Vickers e de módulo de elasticidade;

b. Avaliar a cinética de transformações de fases associadas à nucleação e à decomposição da das fases α", ω e α por meio de difração de raios-X e de dureza Vickers em alta temperatura e de calorimetria diferencial de varredura;

c. Avaliar os efeitos dos tratamentos térmicos de envelhecimento na evolução microestrutural e nas propriedades mecânicas por meio de análises metalográficas, de difração de raios-X e de dureza Vickers;

d. Avaliar os efeitos dos tratamentos térmicos de envelhecimento na resistência à tração e na ductilidade por meio de ensaios de tração e de fractografia;

e. Baseando-se nos resultados obtidos, selecionar a composição com melhor desempenho e propor processo de fabricação para placas e parafusos de osteossíntese com gradiente de rigidez a partir de uma nova geração de biomateriais metálicos dentro do conceito de materiais com gradiente de funcionalidade (*functionally graded materials - FGM*).

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Titânio – um breve histórico

Foi o químico, metalurgista e reverendo William Justin Gregor, em 1791, na Inglaterra, o primeiro a identificar um novo elemento obtido a partir do mineral conhecido como ilmenita ($FeTiO_3$). Tal mineral, foi denominado por menaccanita em referência à cidade de Manaccan, no condado de Cornwall, onde o mesmo fora encontrado nas areias de um riacho. Alguns anos após esta descoberta, em 1795, na Hungria, o químico alemão Martin Heinrich Klaproth identificou o mineral conhecido como rutilo (TiO_2). Foi verificado por este que se tratava de mineral semelhante ao identificado por Gregor anos antes. Klaproth reconheceu esse fato e deu todos os créditos da descoberta a Gregor que batizou-o definitivamente como titânio em referência aos *Titãs* - filhos de Urano e Gaia, conforme a mitologia grega (RUSSELL, 1955).

O metal titânio possui enorme potencial de uso em uma ampla gama de aplicações. Todavia, em função do seu elevado custo, seu uso é limitado basicamente às indústrias aeronáutica e aeroespacial e a outras poucas aplicações.

Ao longo dos anos muitos pesquisadores contribuíram para o desenvolvimento de um processo economicamente viável de produção de titânio metálico. Os primeiros trabalhos sobre a redução de minerais contendo titânio datam de 1825, quando Berzelius utilizou o potássio na redução do K_2TiF_6. Na sequência, St. Claire Deville, em 1855, utilizou vapor de sódio na tentativa de reduzir o $TiCl_4$. Em 1887, Nilson e Petterson conceberam um novo método de redução do $TiCl_4$ baseado no aquecimento do sódio em um reator metálico. Em 1892, Seubert e Schimidt propuseram um método de redução do $TiCl_4$ utilizando Mg em atmosfera de CO_2.

Os resultados obtidos por tais pesquisadores indicavam duas rotas de redução do $TiCl_4$, ou seja, uma que utilizava o Na e a outra, o Mg. Em 1910, nos Estados Unidos, Matthew Albert Hunter utilizou com maior sucesso o método proposto por Nilson e Petterson, obtendo titânio metálico com boa conformabilidade mecânica. Em 1921, Billy teve sucesso em reduzir o $TiCl_4$ com sódio em atmosfera de hidrogênio produzindo o TiH_2, que em seguida foi desidrogenado sob vácuo. Em 1939, Freudenberg foi o primeiro a propor um método de produção em escala de

titânio metálico, reduzindo o $TiCl_4$ com o auxílio de sódio, sob atmosfera de hidrogênio. Finalmente, em 1940, Wilhelm Justin Kroll desenvolveu um método comercialmente viável de produção de titânio metálico utilizando magnésio na redução do $TiCl_4$, sob atmosfera inerte de argônio (KROLL, 1955).

Nas últimas décadas, diversos processos de produção do titânio metálico foram propostos, o processo desenvolvido por Kroll é de longe o mais empregado na produção industrial de titânio metálico (FRAY, 2006). Logo após o inicio da II Guerra Mundial, a patente de Kroll foi registrada nos Estados Unidos, mas houve disputa judicial em torno da mesma. Em razão dessa disputa, Kroll praticamente abandonou suas pesquisas, dedicando seus esforços a ações judiciais que acabariam por debilitar sua saúde e sua motivação.

Coincidência ou não, foi logo após o final da II Guerra Mundial e a quebra da patente de Kroll que o interesse pela produção comercial de titânio se iniciou. Inúmeros projetos para a produção de titânio na forma de esponja foram subsidiados por governos em diversos países, bem comomuitas empresas passaram a produzir o material, como por exemplo, a DuPont (1948), a TIMET (1951) e a RMI (1958) nos EUA, a Metal Division of Imperial Chemical Industries (1951) no Reino Unido e a Osaka Titanium e Toho Titanium (1952) no Japão. As atividades de produção de titânio na antiga União Soviética se iniciaram em 1954 (LUTJERING, 2003; LEYENS, 2003).

Estimulados principalmente pela adição do alumínio, que promove o aumento da resistência mecânica nas ligas de titânio, muitas empresas passaram a produzir ligas para as mais diversas aplicações. A primeira liga projetada e produzida para aplicações em altas temperaturas foi à liga α Ti-5Al-2,5Sn[4]. Em seguida, adições do elemento β estabilizador molibdênio resultaram na liga α + β Ti-7Al-4Mo para aplicações envolvendo altas solicitações mecânicas. Em 1954, produziu-se a liga α + β de maior destaque, Ti-6Al-4V, que até os dias atuais, devido a excelente combinação de propriedades mecânicas, disponibilidade e custo, exibe a maior demanda no mercado de titânio metálico mundial (LÜTJERING, 2003).

Embora a liga Ti-6Al-4V tivesse criado um marco no que tange ao desenvolvimento de ligas de titânio, novas demandas pós-guerra por aeronaves militares e comerciais, somadas à necessidade de materiais para aplicações em altas temperaturas, fizeram com que outras ligas fossem propostas, como por exemplo, a liga Ti-4Al-4Mo-2Sn-0,5Si (desenvolvida no Reino

[4] Composições das ligas nesse trabalho, quando não indicadas, são em % em peso.

Unido em 1956). Essa liga continha silício como elemento de liga para aumentar a resistência à fluência. A primeira liga β de alta resistência mecânica e endurecível por precipitação foi a Ti-13V-11Cr-3Al, desenvolvida nos EUA no inicio dos anos 60 e utilizada na aeronave SR-71 (LEYENS, 2003).

O titânio é um metal um tanto quanto novo e possivelmente, o último a ser adicionado ao seleto grupo de metais utilizados em aplicações estruturais, como o ferro, o alumínio, o magnésio, o cobre e o níquel. Tal fato torna-o um material estratégico para o futuro uma vez o mesmo é o nono elemento e o quarto metal mais abundante na crosta terrestre (DONACHIE, 1988), em menor disponibilidade apenas que o alumínio, o ferro e o magnésio. Embora o titânio metálico seja disponível comercialmente, a produção mundial do mesmo na forma de esponja limita-se a aproximadamente 218.000 toneladas por ano (CUI, 2011). Tal fato deve-se principalmente ao altíssimo custo do processo de redução, que pode levar até 17 dias da extração do minério até a produção da esponja e principalmente, pela alta reatividade com o oxigênio em altas temperaturas, o que aumenta os dispêndios com atmosferas inertes nos trabalhos subsequentes de refusão, conformação e tratamento térmico. Em uma aproximação feita por Lütjering et al., para cada quilograma de esponja de titânio paga-se U$ 10. Para a refusão da esponja adiciona-se mais U$ 4 e para cada processo subsequente dobra-se o preço, ou seja, um produto trabalhado custará U$ 28 e um componente acabado U$ 56 (LÜTJERING, 2003). Embora essa aproximação fosse valida em um passado recente, a volatilidade do preço do titânio, principalmente em função do mercado aeronáutico, resulta em flutuações pouco comuns.

2.2. Metalurgia física e propriedades elementares do titânio e suas ligas

De cor brilhante prateada, o elemento titânio de símbolo “Ti” e número atômico 22 é classificado como metal de transição do grupo 4. Apresenta excelente resistência mecânica especifica (resistência à tração maior que 400 MPa e densidade 4,51 g/cm^3), ponto de fusão em 1670 °C e configuração eletrônica $1s^2\ 2s^2\ 2p6\ 3s^2\ 3p6\ 3d^2\ 4s^2$, a qual permite a formação de solução sólida substitucional com elementos de até 20% de seu raio atômico (0,145 nm). O estado de oxidação mais comum é o (+4), embora outros estados também sejam conhecidos,

como (+3) e (+2). É um elemento altamente reativo e mesmo em temperaturas intermediárias forma solução sólida intersticial com elementos leves como hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio. Esses elementos são utilizados como agentes de aumento de resistência mecânica para os diversos graus do titânio comercialmente puro (Ti c.p.).

Com apreciável resistência mecânica, mesmo quando não combinado a outros elementos, o titânio apresenta transformação alotrópica em 882 °C, sendo que abaixo dessa temperatura, a fase estável tem estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), denominada por fase α. Acima dessa temperatura, apresenta a fase β com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC). A temperatura na qual esta transformação ocorrerá é diretamente influenciada pela adição de elementos de liga. Por definição, elementos que aumentam a faixa de temperatura na qual a fase α permanece estável são considerados α-estabilizadores. Por outro lado, elementos que diminuem a temperatura de transformação alotrópica e consequentemente, aumentam a faixa de temperatura na qual a fase β permanece estável são considerados β-estabilizadores. A temperatura de transformação $\beta \rightarrow \beta + \alpha$ é conhecida como β-*transus*, enquanto que a temperatura de transformação $\alpha \rightarrow \beta + \alpha$ é conhecida como α-*transus* (MARGOLIN, 1969).

Uma comparação do titânio com outros metais estruturais mostra que esse elemento apresenta menores valores de condutividade térmica, resistência elétrica e expansão térmica. Pela densidade, o titânio é classificado como metal leve e ocupa uma posição intermediária entre o alumínio e o ferro, conforme pode ser observado na tabela 2.1.

Tabela 2.1 Propriedades do titânio e de outros metais estruturais (LÜTJERING, 2003).

Propriedades	Ti	Fe	Ni	Al
Temperatura de Fusão (°C)	1670	1538	1455	660
Transformação Alotrópica (°C)	$\beta \rightarrow \alpha$ (882)	$\gamma \rightarrow \alpha$ (912)	-	-
Estrutura Cristalina	CCC → HC	CFC → CCC	CFC	CFC
Módulo de Elasticidade (GPa)	115	215	200	72
Nível de Resistência à Tração (MPa)	1000	1000	1000	500
Densidade (g/cm³)	4,5	7,9	8,9	2,7
Resistência à Corrosão (Comparativa)	Muito Alta	Baixa	Média	Alta
Reatividade com Oxigênio (Comparativa)	Muito Alta	Baixa	Baixa	Alta
Preço do Metal Comparativo	Muito Alta	Baixa	Alta	Média

A adição de elementos α ou β estabilizadores ao titânio permite modificar sua microestrutura em relação às fases presentes à temperatura ambiente, suas morfologias e frações volumétricas. Essa alteração na microestrutura permite controlar as propriedades mecânicas e físicas das ligas de titânio. Um dos fatores que tornam o titânio e suas ligas pouco competitivas é a alta complexidade do processamento. Diante da alta reatividade do titânio com oxigênio em altas temperaturas torna-se mais interessante e menos oneroso preferencialmente processar suas ligas em baixas temperaturas. A alta densidade atômica da estrutura HC da fase α quando comparada com a estrutura CCC da fase β, faz com que o coeficiente de difusão do oxigênio na fase α seja pelo menos uma ordem de grandeza menor do que o mesmo coeficiente da fase β. Esse parâmetro permite que ligas α possam ser utilizadas em altas temperaturas, sem que haja a degradação de propriedades por difusão de átomos intersticiais.

Entretanto, quanto à conformação plástica, o titânio apresenta algumas particularidades. Os sistemas de escorregamento em estruturas HC podem em alguns casos ser análogos aos da estrutura CFC, ou seja, o deslizamento ocorre preferencialmente pelos planos basais compactos (0001) da estrutura HC análogos aos planos da família {111} da estrutura CFC. De fato, tensões necessárias para o escorregamento desses planos em alguns metais com estrutura HC (Zn, Mg e Cd) são da mesma ordem de magnitude daquelas necessárias para o escorregamento de planos compactos de estruturas CFC (Ag e Cu), conforme observa-se na tabela 2.2.

Tabela 2.2 Sistemas de deslizamento à temperatura ambiente e tensão crítica de cisalhamento para monocristais metálicos (DIETER, 1988).

Metal	**Estrutura Cristalina**	**Pureza (%)**	**Plano de Deslizamento**	**Direção de Deslizamento**	**Tensão de Cisalhamento Crítica (MPa)**	c/a
Zn	HC	99,999	(0001)	$[11\bar{2}0]$	0,18	1,856
Mg	HC	99,996	(0001)	$[11\bar{2}0]$	0,77	1,624
Cd	HC	99,996	(0001)	$[11\bar{2}0]$	0,58	1,886
Ti	HC	99,99	(1010)	$[11\bar{2}0]$	13,7	1,588
	HC	99,9	(1010)	$[11\bar{2}0]$	90,1	
Ag	CFC	99,99	(111)	[110]	0,48	-
Cu	CFC	99,999	(111)	[110]	0,65	-

Embora o titânio apresente alguns sistemas de escorregamento formados por famílias $\{0001\}$, $\{10\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ e $<11\bar{2}0>$, a estrutura HC à temperatura ambiente possui tensão crítica de cisalhamento bem maior, conforme apresenta a tabela 2.2. Alguns fatores que contribuem para esse aumento na tensão crítica de cisalhamento é a razão c/a (1,588), bem menor que a ideal (1,632), que favorece o escorregamento de planos prismáticos $\{10\bar{1}0\}$ e direções $<11\bar{2}0>$. De forma geral, metais HC que apresentam distância maior entre os planos basais $\{0001\}$, como o Zn, o Mg e o Cd exibem deslizamento a partir do sistema $\{0001\}$ $<11\bar{2}0>$, já que menor tensão crítica de cisalhamento é necessária. Por outro lado, elementos como o Ti, que apresentam menor distância entre os planos basais, tem o sistema de escorregamento $\{10\bar{1}0\}$ $<11\bar{2}0>$ favorecido (REED-HILL, 1992).

Os planos basais e prismáticos do titânio HC possuem três sistemas de escorregamento cada. Porém, apenas dois são independentes um do outro, resultando em apenas quatro sistemas de escorregamentos independentes. O escorregamento nos planos piramidais $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ não contribui para a deformação, visto que o escorregamento é formado por um componente basal e prismático. Logo, este não pode ser considerado um sistema independente. Porém, de acordo com o critério de von-Mises, pelo menos cinco sistemas de escorregamento independentes são necessários para que haja deformação plástica homogênea de metais. De fato, a deformação de titânio puro e policristalino é extremamente difícil (LEYENS, 2003).

2.3. Classificação das Ligas de Titânio

Muitas das propriedades do titânio e suas ligas são derivadas das alterações da temperatura de transformação alotrópica β-*transus*, que afetam diretamente o campo de estabilidade das fases α (HC) e β (CCC). A possibilidade de manipular este parâmetro está diretamente relacionada ao efeito dos elementos de liga em aumentar ou diminuir a temperatura β-*transus*.

As ligas de titânio podem ser classificadas em três categorias: ligas α, α + β e β, com subdivisões em *near*-α e β metaestável (LEYENS, 2003). Os elementos de liga do titânio também podem ser classificados em categorias de acordo com fase que os mesmos tendem a estabilizar:

α-estabilizadores (Al, O, N e C), β-estabilizadores que podem ser subdivididos em isomorfos (Mo, V, Nb e Ta) e eutetóides (Cr, Fe, Si, Ni, Cu, Mn e W) e elementos neutros (Zr e Sn) (LONG, 1998). Estudos recentes demonstram que a adição de Sn e Zr em pequenas quantidades em ligas β metaestáveis possibilita a supressão de fases metaestáveis formadas no resfriamento rápido a partir do campo β, como a fase martensita α" e a fase ω, estabilizando assim, a fase β (HAO, 2006; WANG, 2007). Em alguns casos, como no tratamento térmico de envelhecimento, os elementos Al e O podem atuar de forma híbrida, favorecendo a supressão da fase ω e a consequente estabilização da fase β (ABDEL-HADY, 2006). A figura 2.1 ilustra alguns diagramas de fases esquemáticos mostrando o efeito de elementos de liga na estabilidade de fases em ligas de titânio.

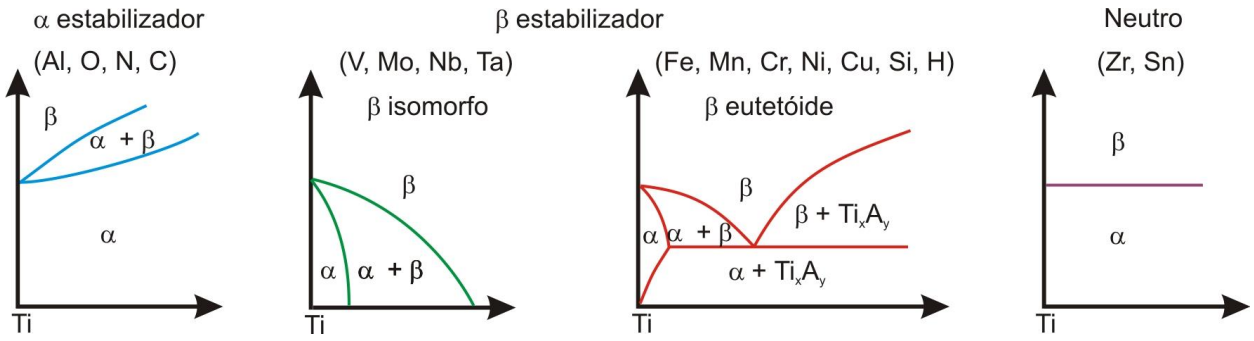


Figura 2.1 Categorias de diagramas de fase de titânio formado com a adição de diferentes elementos (LEYENS, 2003).

As ligas do tipo α são muito utilizadas em aplicações onde não há demanda por resistência mecânica e o foco principal concentra-se na resistência à corrosão do titânio. Alternativamente, as ligas do tipo α + β apresentam excelente combinação entre resistência mecânica específica, tenacidade e desempenho em alta temperatura, fazendo com que este grupo seja intensamente utilizado no setor aeroespacial e em outras aplicações onde temperaturas próximas de 600 °C são necessárias. As ligas de titânio do tipo β com composição dentro de uma ampla faixa associadas a rotas de processamento termomecânico específicas resultam em altíssima resistência mecânica, ótima tenacidade e excelente resistência à fadiga, o que levam as mesmas a serem aplicadas, por exemplo, na estrutura de aeronaves ou na fabricação de componentes ortopédicos (BANERJEE, 2013).

Na figura 2.2 são apresentas algumas sobreposições de diagramas de fases de acordo com a classificação dos elementos. Alguns relatos da literatura sugerem que elementos β estabilizadores como W, Mo e V (KAUFMAN, 1978; MURRAY, 1981) exibem região com solubilidade parcial que possibilita transformação monoeutetóide, conforme mostra a figura 2.2(c). Outros elementos β estabilizadores como Si, Cu, Fe, Cr e Ni formam compostos intermetálicos por transformação eutetóide, figura 2.2(d).

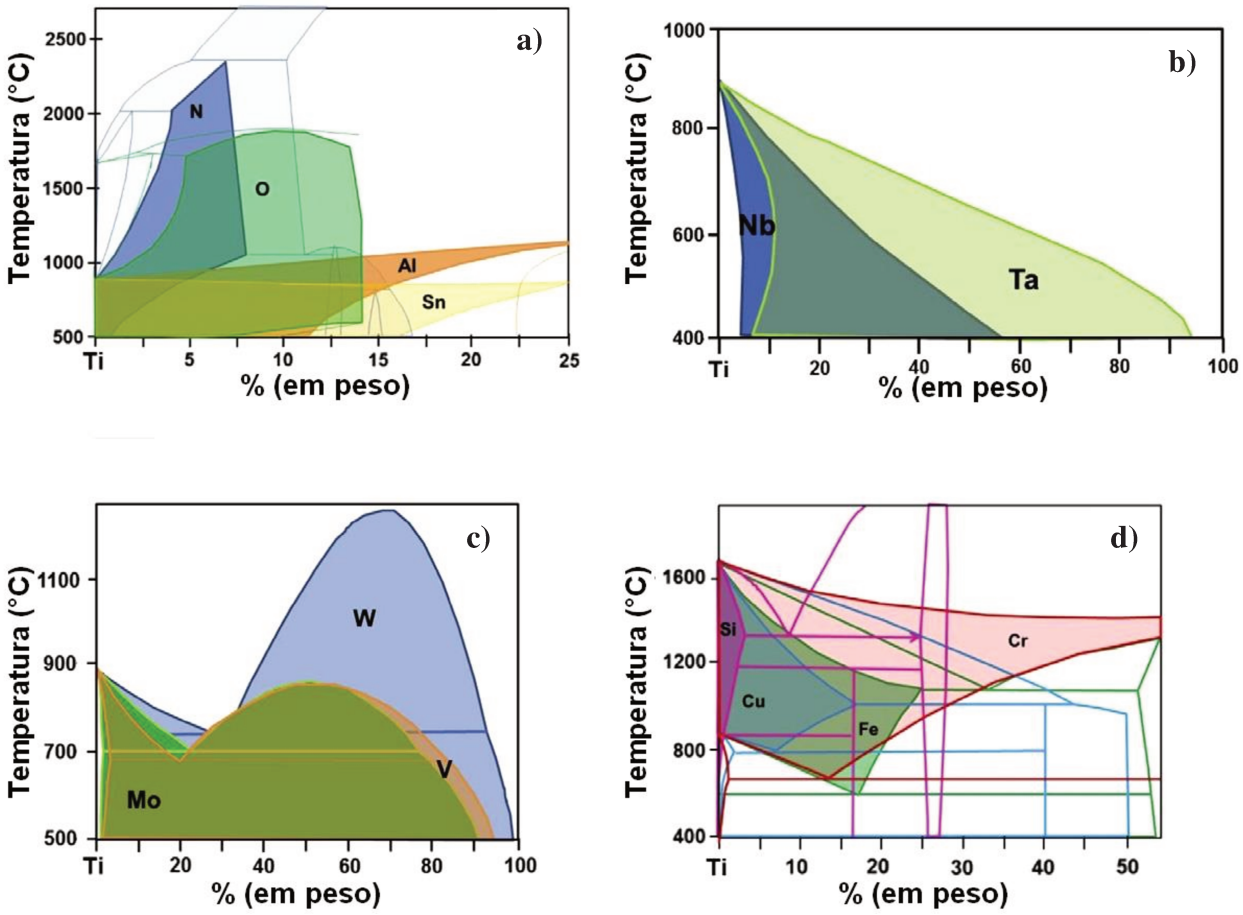


Figura 2.2 Efeito de elementos de liga na estabilidade das fases α e β em ligas de titânio. As regiões sombreadas em cada diagrama ilustram os limites de solubilidade e a estabilidade das fases. Elementos (a) α-estabilizadores; (b) β-estabilizadores isomorfos com total solubilidade, (c) β-estabilizadores com solubilidade parcial e (d) sistemas eutetóides com formação de compostos intermetálicos (BANERJEE, 2013).

Elementos α-estabilizadores O e N formam solução sólida intersticial com o titânio e normalmente, são contaminantes no processo de fabricação. Quando adicionados propositalmente em quantidade muito pequenas (décimos de % em peso) alteram consideravelmente as propriedades mecânicas. Por exemplo, no caso do Ti c.p. grau 2 e 3, quantidade equivalentes 0,02 e 0,1 % de N e O, respectivamente, aumentam em 100 MPa a resistência à tração desse metal (ASTM F67, 2006). Em outras situações, como em ligas do sistema Ti-Nb, adições da ordem de até 0,5 % de O influenciam nas transformações de fases, suprimindo a formação de fases metaestáveis quando resfriadas rapidamente a partir do campo β (TANE, 2011; DE LA CRUZ, 2011). Por sua vez o Al é um α-estabilizador muito utilizado em ligas de Ti em quantidade de até 6%. Acima dessa quantidade em até 55% em peso, essas ligas são usadas na fabricação de componentes para operação em altas temperaturas (KIM, 1994).

Já os elementos β-estabilizadores são adicionados ao titânio objetivando aumentar a fração volumétrica ou reter completamente a fase β. Os elementos β-estabilizadores isomorfos ou aqueles com solubilidade parcial são adicionados ao Ti quando se deseja otimizar as propriedades desse metal em relação às propriedades da fase β CCC. Tal fase conta com um número maior de sistemas de escorregamento e consequentemente, maior facilidade de conformação plástica. Na prática, ligas de Ti utilizadas como materiais de engenharia são baseadas em sistemas com composição das duas fases, ou seja, fases α e β em diferentes combinações de fração volumétrica e de morfologia.

2.4. Fases em ligas de titânio

O Ti e ligas com sistema isomorfo formadas pelos elementos Nb, Mo e Ta podem apresentar diferentes combinações de fases, o que depende de fatores tais como temperatura, pressão, taxas de resfriamento aplicadas a partir de altas temperaturas e teores de elementos de ligas. Ligas constituídas por elementos que formam sistemas eutetóides podem apresentar inúmeros compostos intermetálicos, tais como TiFe, Ti_3Cu, Ti_3Al, $TiCr_2$, etc (HANSEN, 1958). Dessa forma, é possível classificar as fases das ligas de Ti em fases estáveis e metaestáveis. As

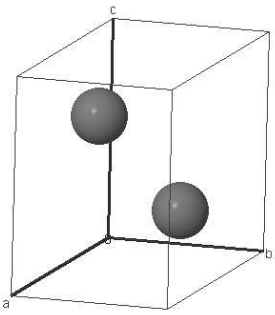
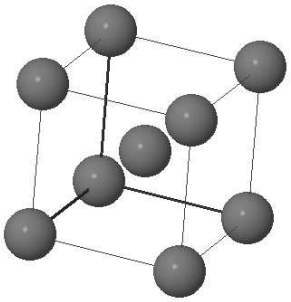
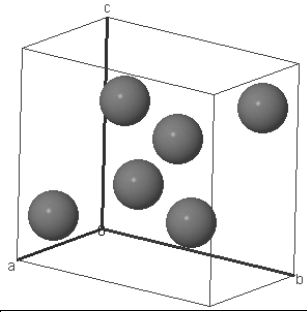
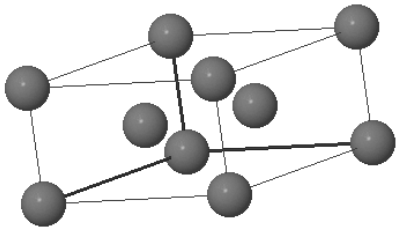
fases comumente encontradas em ligas isomorfas de Ti na condição de equilíbrio termodinâmico são as fases α e β.

Quando puro, o Ti à temperatura e pressão ambientes exibe estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), denominada fase α, conforme apresenta a tabela 2.3. Essa estrutura pertence ao grupo espacial P63/mmc, com dois átomos posicionados em (0,0,0) e (1/3, 2/3, 1/2), com os parâmetros de rede a = 2,9508 Å e c = 4,6855 Å, α = 90°, β = 90° e γ = 120°, com razão c/a = 1,5879 (PAWAR, 1968). Esse metal apresenta comportamento anisotrópico e o módulo de elasticidade pode variar entre 145 GPa na direção <0001> a 100 GPa na direção $<11\bar{2}0>$ (LÜTJERING, 2003). A fase α também pode ser observada em ligas de titânio onde em função da quantidade de soluto e do processamento termomecânico assumirá diferentes morfologias e comportamento mecânico. A fase α' é uma estrutura supersaturada da fase α, apresenta estrutura cristalina muito similar a da fase α e é nucleada por meio de transformação martensítica, ou seja, essa transformação ocorre sem difusão atômica e envolve movimentação cooperativa pelo cisalhamento de planos átomos aproximadamente à velocidade do som. Não há, entretanto, na base de dados do ISCD (Inorganic Crystal Structure Database) relatos sobre a fase α' em termos cristalográficos. Dessa maneira, quando é necessária a indexação de padrões de difrações de raios-X e de elétrons, são empregados os mesmos parâmetros da fase α. Na prática, para se distinguir entre as fases α e α' é necessário a utilização de microscopia ou de técnicas avançadas de análise de composição química que permitem reconstrução tridimensional em escala atômica (3DAP).

Entre 882 °C e 1660 ºC, o Ti puro exibe estrutura cristalina do tipo CCC, a qual é denominada como fase β. Essa estrutura pertence ao grupo espacial $Im\bar{3}m$ com dois átomos localizados nas posições (0,0,0) e (1/2, 1/2, 1/2), como mostra a tabela 2.3, com os parâmetros de rede a = 3,3111 Å, α = 90°, β = 90° e γ = 90° (SPREADBOROUGH, 1959).

Devido à transformação alotrópica já mencionada anteriormente, não é possível reter a fase β à temperatura ambiente no Ti puro. Uma opção bastante comum é o estudo de sistemas binários com elementos β-estabilizadores, que em quantidades e tratamentos térmicos apropriados permitem a retenção à temperatura ambiente da fase β estável ou metaestável. Para essas condições é possível obter ligas com módulo de elasticidade de até 45 GPa (KURODA, 1998).

Tabela 2.3 Estruturas cristalinas e alguns parâmetros importantes das fases encontradas no titânio e suas ligas.

Fases	Célula Unitária*	Grupo Espacial	Sistema Cristalino	Parâmetros da Célula	Ref.
α e α'		P63/mmc (194)	Hexagonal	a = 2,9508 Å b = 2,9508 Å c = 4,6855 Å α = 90° β = 90° γ = 120°	1
β e β'		$Im\bar{3}m$ (229)	Cúbico	a = 3,3111 Å α = 90° β = 90° γ = 90°	2
α"		Cmcm (63)	Ortorrômbico	a = 2,9800 Å b = 5,0761 Å c = 4,6949 Å α = 90° β = 90° γ = 90°	3
ω		P6/mmm (191)	Hexagonal	a = 4,6000 Å b = 4,6000 Å c = 2.8200 Å α = 90° β = 90° γ = 120°	4

1 – PAWAR, 1968

2 – SPREADBOROUGH, 1959

3 – BANUMATHY, 2009

4 – CHEBOTAREVA, 1973

*Imagens obtidas a partir do visualizador 3D de estruturas químicas Jmol 13.0

Em ligas com solubilidade parcial como aquelas apresentadas nos diagramas de fases da figura 2.2(c) e com alto teor de soluto, é possível que ocorra separação de fases do tipo $\beta \rightarrow \beta' + \beta$. Tal fenômeno pode ser observado em sistemas, tais como Ti-W, Ti-V e Ti-Mo. Essa separação pode ocorrer sob condições específicas em altas temperaturas quando os teores de soluto são elevados e não há condições termodinâmicas para a precipitação da fase ω_{iso} ou da fase α.

Da mesma forma que as fases ω, α' e α'', a fase β' tem natureza metaestável. A reação de separação de fases $\beta \rightarrow \beta + \beta'$ pode ocorrer por meio de decomposição espinodal. Vale salientar que alguns elementos α-estabilizadores como Al e O, quando adicionados a ligas do sistema Ti-V e Ti-Mo em quantidades suficientes podem aumentar a estabilidade da estrutura CCC e dessa forma suprimir a formação da fase ω, o que pode favorecer a separação da fase β. Desse modo, tais solutos, os quais não são considerados β estabilizadores convencionais, podem atuar como estabilizadores da estrutura CCC e desestabilizadores da fase ω. Tratamentos térmicos de envelhecimentos no campo $\beta' + \beta$, que está parcialmente inserido no campo $\omega + \beta$, eventualmente resultarão na nucleação da fase β' (BANERJEE, 2007; DEVARAJ, 2011).

A fase martensítica α'', que pode ser considerada como uma estrutura supersaturada e distorcida da fase α' é observada em sistemas do tipo Ti-X, onde X é um metal de transição. O aumento na concentração de soluto e a consequente diminuição da temperatura de transformação martensítica propicia a morfologia acicular. A martensita α'' possui estrutura ortorrômbica, com grupo espacial Cmcm e parâmetros de rede a = 2,9800 Å, b = 5,0761 Å, c = 4,6949 Å, $\alpha = 90°$, $\beta = 90°$ e $\gamma = 90°$ (BANUMATHY, 2009).

A fase metaestável ω pode ser divididas em atérmica ω_{ate} e isotérmica ω_{iso} em função do mecanismo de nucleação. Tem dimensões entre 5 e 300 nm e é classificada como fase de transição formada durante a transformação de fase $\beta \rightarrow \alpha$ em ligas de titânio β metaestáveis nos sistemas Ti-Mo, Ti-V, Ti-Cr e Ti-Nb. Ocorre também em outros sistemas, tais como Cu-Zn, Cu-Al, Ag-Al, Zr-Nb (KUBO, 2006). Apresenta-se como uma estrutura distorcida do cristal CCC da fase β e tem como característica alto módulo de elasticidade, elevada dureza e pode promover severa fragilização (KOUL, 1970). Pode apresentar estrutura hexagonal do grupo espacial P6/mmm ou no caso de transformação incompleta estrutura trigonal denominada "ω difusa" do grupo espacial $P\bar{3}m1$ (HUANG, 2008).

2.5. Transformações de fases em ligas de titânio

Nas ligas de titânio, transformações de fases no estado sólido podem ocorrer seja pela imposição de tratamentos térmicos ou mesmo por meio da aplicação de tensões mecânicas. Um bom entendimento da natureza dessas transformações pode fornecer parâmetros para obtenção de microestruturas otimizadas no tocante ao comportamento mecânico das ligas. Objetivando-se concentrar nos objetivos do presente trabalho, são aqui explanadas somente as transformações de fase comumente encontradas em ligas de titânio com adição de elementos β estabilizadores isomorfos.

O diagrama de fases esquemático da figura 2.3 mostra as fases encontradas em ligas de titânio com adição de elementos β estabilizadores isomorfos em condições de equilíbrio e metaestabilidade termodinâmica. É possível observar, em função do teor de soluto, as faixas de ocorrência das fases β, α, α', α", ω_{ate}, ω_{iso} e β'. A figura 2.4 apresenta uma classificação das transformações de fases que se dividem em termicamente ativadas, onde ocorre difusão atômica e transformações atérmicas onde há o deslocamento de planos atômicos.

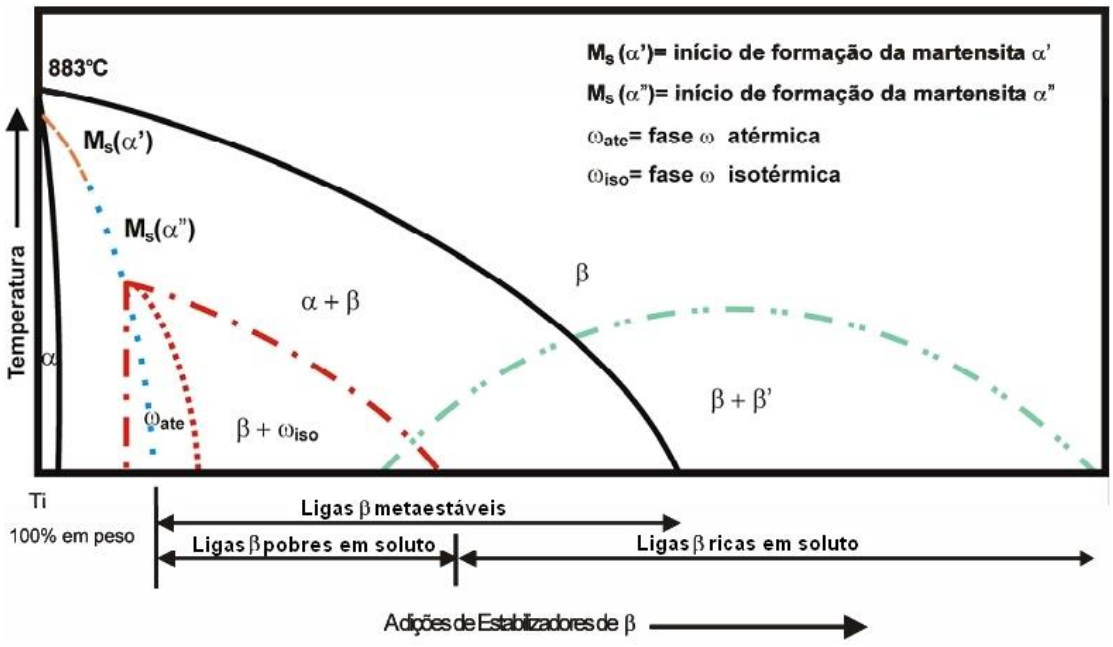


Figura 2.3 Diagrama de fases mostrando fases estáveis e metaestáveis em ligas de titânio com adição de elementos β estabilizadores isomorfos. As fases estáveis são indicadas por linhas contínuas enquanto que as metaestáveis, por linhas tracejadas (NAG, 2008).

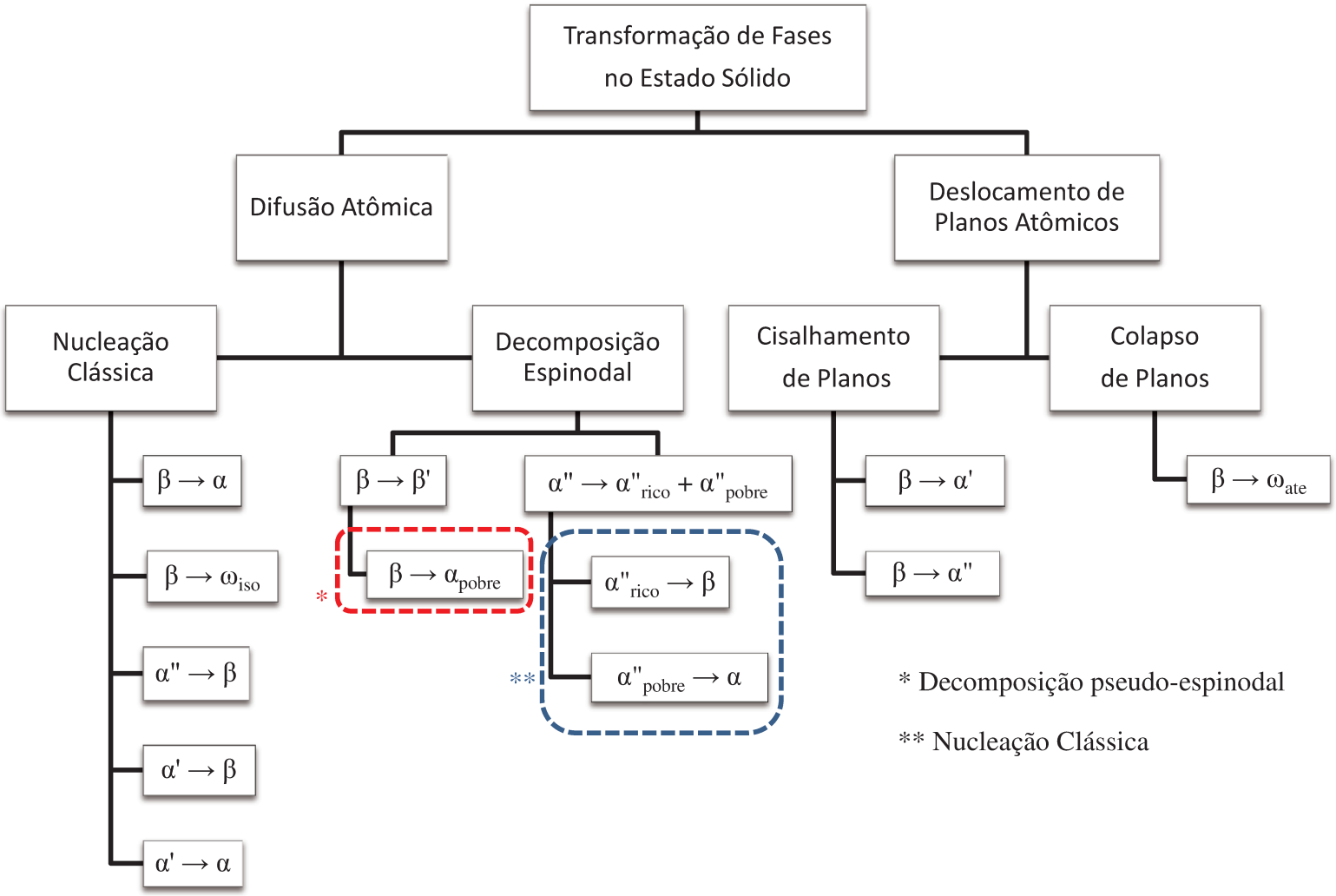


Figura 2.4 Transformações de fases no estado sólido observadas em ligas de titânio isomorfas (Adaptado de BANERJEE, 2007; NAG, 2012)

As transformações termicamente ativadas experimentam transformações pela nucleação clássica, onde os átomos se deslocam livremente pela rede cristalina e são observadas nas transformações $\beta \rightarrow \alpha$, $\beta \rightarrow \omega_{ate,}$ $\alpha' \rightarrow \beta$, $\alpha'' \rightarrow \beta$ e $\alpha' \rightarrow \alpha$. Por outro lado, transformações envolvendo decomposição espinodal ocorrem por mecanismo onde os solutos podem se separar em fases diferentes com diferentes composições químicas e propriedades físicas. Esse mecanismo difere da nucleação clássica por ocorrer uniformemente ao longo de todo o material e não apenas em sítios específicos e de alta energia, como contornos de grãos e precipitados. Nesse tipo de transformação é possível incluir as transformações $\beta \rightarrow \beta'$ e $\alpha'' \rightarrow \alpha''_{rico} + \alpha''_{pobre}$. Outras transformações de fase também podem ocorrer por meio de decomposição espinodal, mas o crescimento das novas fases ocorre por mecanismos convencionais. Como exemplos, podem ser citadas as transformações $\alpha''_{rico} \rightarrow \beta$, $\alpha''_{pobre} \rightarrow \alpha$ e $\beta \rightarrow \alpha_{pobre}$. As transformações que ocorrem pelo deslocamento de planos atômicos podem ser subdivididas naquelas onde os planos se deslocam um conjunto mais amplo de átomos (cisalhamento de planos), como no caso das transformações martensíticas $\beta \rightarrow \alpha'$ e $\beta \rightarrow \alpha''$ e em outras onde o deslocamento paralelo de planos atômicos envolve curtas distâncias (colapso de planos), como no caso da transformação $\beta \rightarrow \omega_{ate}$.

Transformação $\beta \rightarrow \alpha$

A transformação $\beta \rightarrow \alpha$, como pode ser observada no diagrama de fases esquemático da figura 2.3, ocorre em situações específicas como, por exemplo, quando o material é aquecido acima de β-*transus* e resfriado lentamente até que entre no campo de estabilidade da fase α. Normalmente, a precipitação ocorre preferencialmente junto a contornos de grão primários da fase β, permitindo a formação de uma camada da fase α ao longo desses. A continuidade do resfriamento permite que a fase α cresça na forma de placas paralelas (também chamadas de colônias de α) em direção ao interior do grão primário da fase β, respeitando comumente relações de orientação propostas por Burgers entre as fases β (CCC) e α (HC). Essas relações são do tipo $(0001)_\alpha \parallel \{011\}_\beta$; $\langle 11\bar{2}0\rangle_\alpha \parallel \langle 1\bar{1}1\rangle_\beta$; $\{1\bar{1}00\}_\alpha \parallel \{121\}_\beta$. Entretanto outras relações menos comuns como de Pitsch-Schrader $(0001)_\alpha \parallel \{011\}_\beta$; $\langle 11\bar{2}0\rangle_\alpha \parallel \langle 100\rangle_\beta$; $\{1\bar{1}00\}_\alpha \parallel \{0\bar{1}1\}_\beta$, Potter

$(0001)_\alpha$ 2° de $\{011\}_\beta$; $<11\bar{2}0>_\alpha \parallel <1\bar{1}1>_\beta$; $\{1\bar{1}01\}_\alpha \parallel \{0\bar{1}2\}_\beta$ e Rong-Dunlop $(0001)_\alpha \parallel \{021\}_\beta$; $<11\bar{2}0>_\alpha \parallel <100>_\beta$; $\{1\bar{1}00\}_\alpha \parallel \{0\bar{1}2\}_\beta$ eventualmente podem também ser observadas (BURGERS, 1934; POTTER, 1973; RONG, 1984; WILLIAMS, 1954).

De forma geral, as ligas do tipo α + β e β têm desempenho, no tocante a propriedades mecânicas, estritamente ligado à morfologia, à fração volumétrica e à distribuição da fase α. Sendo assim, além da nucleação da fase α que ocorre preferencialmente em contornos de grãos, a nucleação pode ocorrer em regiões adjacentes à fase martensítica α", junto a precipitados da fase ω, junto a precipitados da fase α primária ou em discordâncias. Quanto à definição da morfologia, a fase α é classificada em função da maneira como a mesma é nucleada, ou seja, fase α nucleada a partir do contorno de grão, estruturas de Widmanstätten e lamelas nucleadas exclusivamente no interior do grão primário. Algumas variações na morfologia podem ser observadas na figura 2.5.

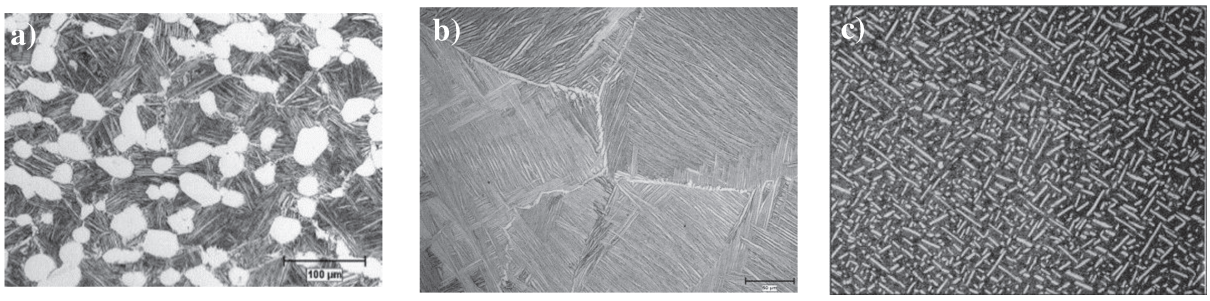


Figura 2.5 Micrografias obtidas microscopia óptica (a) da liga de Ti near-α IMI 834 mostrando a microestrutura bimodal e que consiste de grãos equiaxiais da fase α e colônias com placas das fases α e β (WANG, 2008), (b) da liga α + β Ti-6Al-4V comercial com estrutura de Widmanstätten e (c) da liga metaestável Ti–10V–2Fe–3Al com nucleação da fase α no interior do grão primário da fase β (FROES, 2001).

Transformações β → α' e β → α"

Algumas ligas de titânio quando resfriadas rapidamente a partir do campo β exibem transformação martensítica. A temperatura de início da transformação martensítica (M_s), conforme é vista no diagrama esquemático da figura 2.3, depende de teores de elementos α e β

estabilizadores presentes. Abaixo da temperatura M_s, a estrutura CCC experimenta processo de transformação estrutural que é governado por complexo processo de cisalhamento de planos atômicos e que resulta em transformação martensítica. Como comentando anteriormente, há dois tipos de martensita em ligas de titânio, designadas por fases α' e α". Todavia, diferentemente do que ocorre nos aços, a transformação martensítica no Ti resulta em pequena variação de volume e cisalhamento de planos de menor intensidade, o que normalmente não resulta em aumento da resistência mecânica. Entretanto, da mesma forma que nos aços é possível utilizar as transformações martensíticas para manipular a microestrutura e as propriedades mecânicas. A figura 2.6 mostra as relações de orientação entre as fases α, β e α".

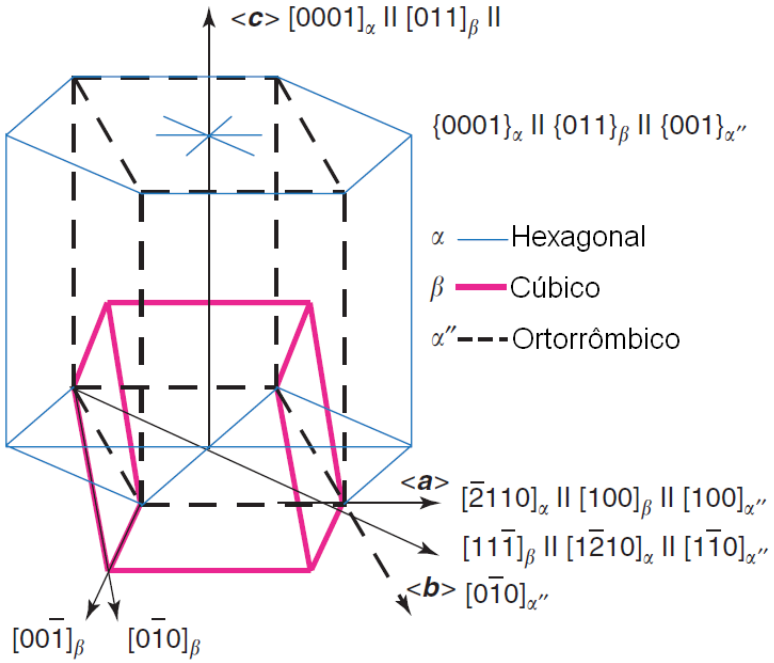


Figura 2.6 Relações de orientação entre as fases α, β e α" (BIELER, 2005).

A martensita α' exibe estrutura hexagonal e ocorre em ligas com baixos teores de elementos β estabilizadores e consequentemente, exibe temperaturas de início de transformação martensítica elevadas. Nesse caso, a morfologia consiste de colônias de placas de α` com tamanho entre 50 – 100 μm com espessura menor que 1 μm nucleadas no interior dos grão da fase β, como pode ser observado na figura 2.7(a-b). Já a martensita ortorrômbica α" é observada em ligas resfriadas rapidamente a partir do campo β com teores mais elevados de elementos β

estabilizadores. Sua estrutura hexagonal distorcida (ortorrômbica) é resultado da maior quantidade de soluto. O aumento na concentração de soluto e a consequente diminuição das temperaturas de transformação martensítica propiciam uma morfologia acicular com a fase α" supersaturada em elementos β estabilizador, como pode ser observado na figura 2.7(c).

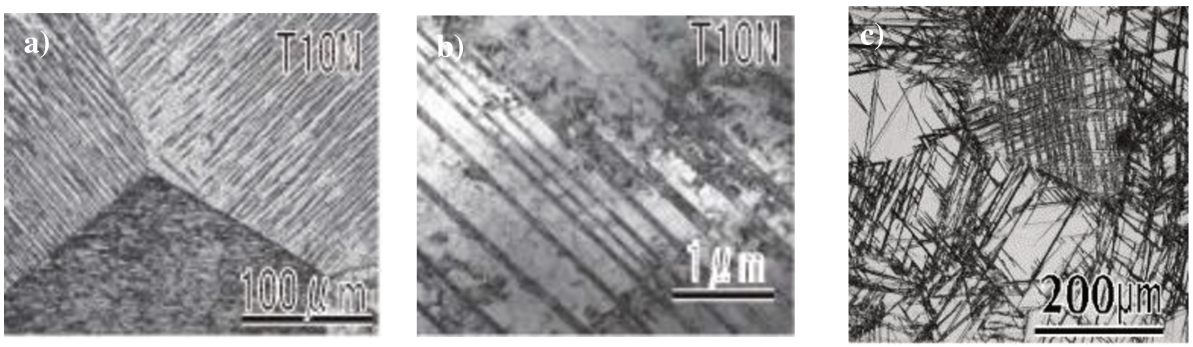


Figura 2.7 (a-b) Imagem de microscopia óptica e de eletrônica de transmissão da liga Ti-10Nb mostrando a fase α', respectivamente e (c) imagem de microscopia óptica da liga Ti-25Nb mostrando a fase α". Amostras solubilizadas e resfriadas rapidamente a partir do campo β. (MANTANI, 2006; MANTANI, 2012).

Quando submetidas a aquecimento contínuo ou tratamentos térmicos isotérmicos, como no caso de tratamentos de envelhecimento, as fases martensíticas se decompõem, produzindo as fases β, α e ou compostos intermetálicos do tipo Ti_yX_x (LOPES, 2011; CARDOSO, 2011). De maneira distinta da martensita nucleada em aços, que ocorre pela saturação da rede por solução sólida intersticial de carbono, nas ligas de titânio, a formação da martensita α' ocorre pela saturação da estrutura cristalina com elementos de liga dissolvidos substitucionalmente. Quando submetida a aquecimento, a martensita acaba por rejeitar átomos substitucionais de soluto, que em função da sua natureza podem se agrupar e formar fases intermetálicas ricas em soluto, como é o caso dos sistemas Ti-Cu e Ti-Al ou simplesmente restabelecer a fase β (KOBAYASHI, 2004; ZHOU, 2004). No entanto, a fase martensítica ortorrômbica α" quando submetida a tratamento térmico de envelhecimento permite, inicialmente, a formação de duas novas fases: fase $\alpha"_{rica}$ (rica em soluto) e fase $\alpha"_{pobre}$ (pobre em soluto). Tal separação antecede o equilíbrio das fases α e β. Estudos detalhados do processo de decomposição no sistema Ti-Mo mostram que a fase martensítica pode se decompor de maneira discreta em microestruturas onde coexistem as fases

α' e α" ou por decomposição espinodal. Ligas com teores intermediários de elementos β-estabilizadores, como no caso entre 6 e 8% de Mo, experimentam decomposição espinodal, resultando em regiões de $\alpha"_{rica}$ (rica em soluto) que resultam posteriormente na fase β, enquanto que regiões de $\alpha"_{pobre}$ (pobre em soluto) originam a fase α. Esse processo contínuo de enriquecimento e empobrecimento conduz os planos cristalográficos a rotações da rede cristalina até que as relações de orientação entre as fases sejam estabelecidas (BANERJEE, 2007).

Transformação $\beta \rightarrow \omega_{ate}$

A transformação de fase $\beta \rightarrow \omega_{ate}$ pode ser classificada como atérmica. A fase ω_{ate} ocorre em ligas com concentrações de soluto específicas, como pode ser observado no diagrama de fases da figura 2.3, quando estas são submetidas a resfriamento a partir de temperaturas acima de β-*transus*. A fase ω_{ate} pode nuclear mesmo em condições termodinâmicas onde a difusão atômica é bastante limitada, como em resfriamentos sob altíssimas taxas a partir do campo β, e isso leva à conclusão que sua formação não envolve processos termicamente ativados. A completa reversibilidade das transformações é ainda outra evidência da natureza atérmica. As partículas da fase ω_{ate} formadas durante resfriamento rápido são extremamente pequenas (~ 5 nm) e uniformemente distribuídas.

A transformação $\beta \rightarrow \omega_{ate}$ ocorre pelo colapso dos planos {222}, na direção <111> da fase β CCC, como ilustra a figura 2.8. Em algumas situações, o colapso dos planos {222} pode não ocorrer de maneira completa, o que resulta na fase ω denominada "difusa" que pode assim ser observada pela técnica de difração de área selecionada (SAD) usando microscopia eletrônica de transmissão (MET) (SINKLER, 1994; RAMSTEINER, 2008).

A relação de orientação entre a fase ω e a matriz β é definida como $(0001)_\omega \| (111)_\beta$ e $[11\bar{2}0]_\omega \| [1\bar{1}0]_\beta$ (COLLINGS, 1986; LÜTJERING, 2003). A partir dessa relação é possível estimar os parâmetros de rede da fase ω, onde a_ω e c_ω podem ser expressos em relação à fase β CCC como $a_\omega = \sqrt{2}\, a_\beta$ e $c_\omega = (\sqrt{2}/3)\, a_\beta$. Sendo assim, para as quatro variantes cristalográficas da direção <111> há quatro variantes da fase ω em relação à fase β. Esses indícios de difração podem ser observados na ilustração de SAD/MET do eixo de zona $[131]_\beta$ da figura 2.9. Outra

situação similar são as difrações derivadas de ω_1 que contribuem para as difrações de $1/3<121>_\beta$ e $2/3<121>_\beta$ e ω_2 que contribuem para as difrações de $2/3<111>_\beta$ e $1/3<141>_\beta$ no eixo de zona $[10\bar{1}]_\beta$.

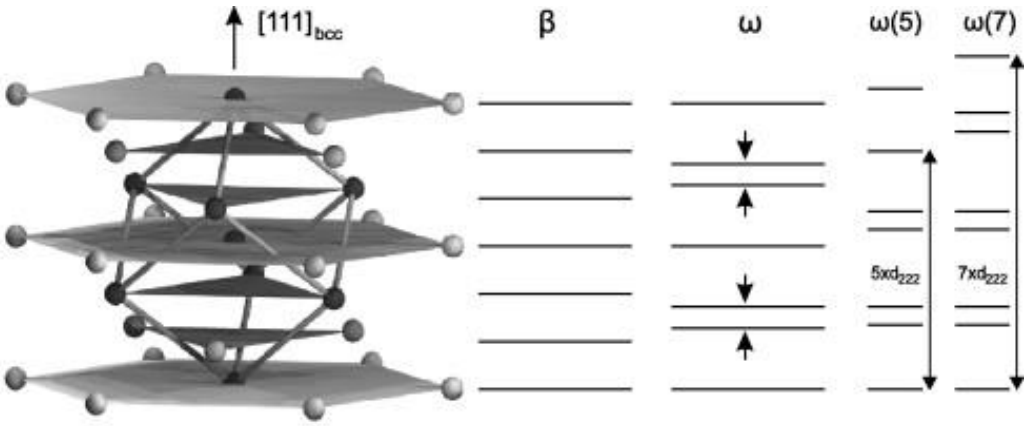


Figura 2.8 Representação esquemática da transformação $\beta \rightarrow \omega$ mostrando o colapso de planos $\{222\}_\beta$ da estrutura CCC na direção $<111>_\beta$. A formação da fase ω difusa ocorre pela movimentação randômica dos planos conforme ilustram ω(5) e ω(7) (RAMSTEINER, 2008).

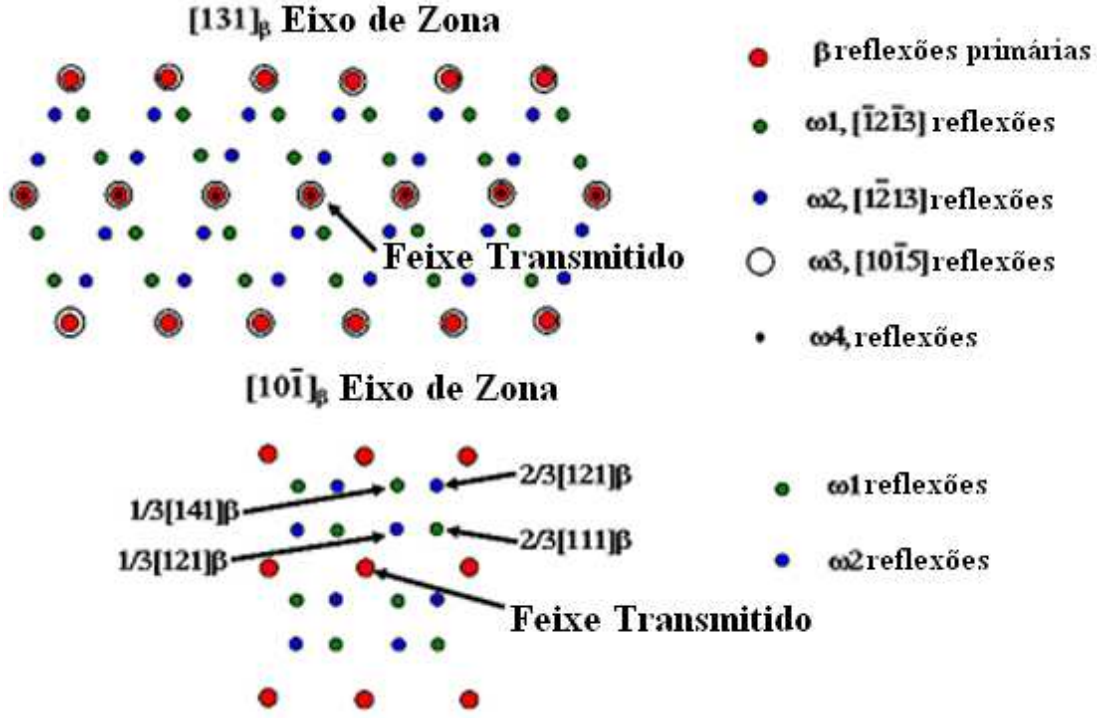


Figura 2.9 Representação esquemática da difração de elétrons de área selecionada (SAD-MET) para os eixos de zona $[131]_\beta$ e $[10\bar{1}]_\beta$ (SUDEKAI, 2004).

Transformações β → ω_{iso} + α

Aquecimentos contínuos e tratamentos térmicos de envelhecimento entre 100 e 500 ºC podem induzir a nucleação da fase ω_{iso} em ligas de Ti β metaestável. Nessa formação, em temperaturas médias, existe tempo suficiente para que ocorra na maioria dos casos a segregação de solutos β estabilizadores. Alguns elementos β estabilizadores apresentam como tendência o aumento de seus teores na fase ω após tratamento térmico de envelhecimento. O que se detecta utilizando-se, por exemplo, microanálise de composição química por METV ou 3DAP é a formação de interface ω/β com gradiente de composição química, conforme pode ser observado na figura 2.10.

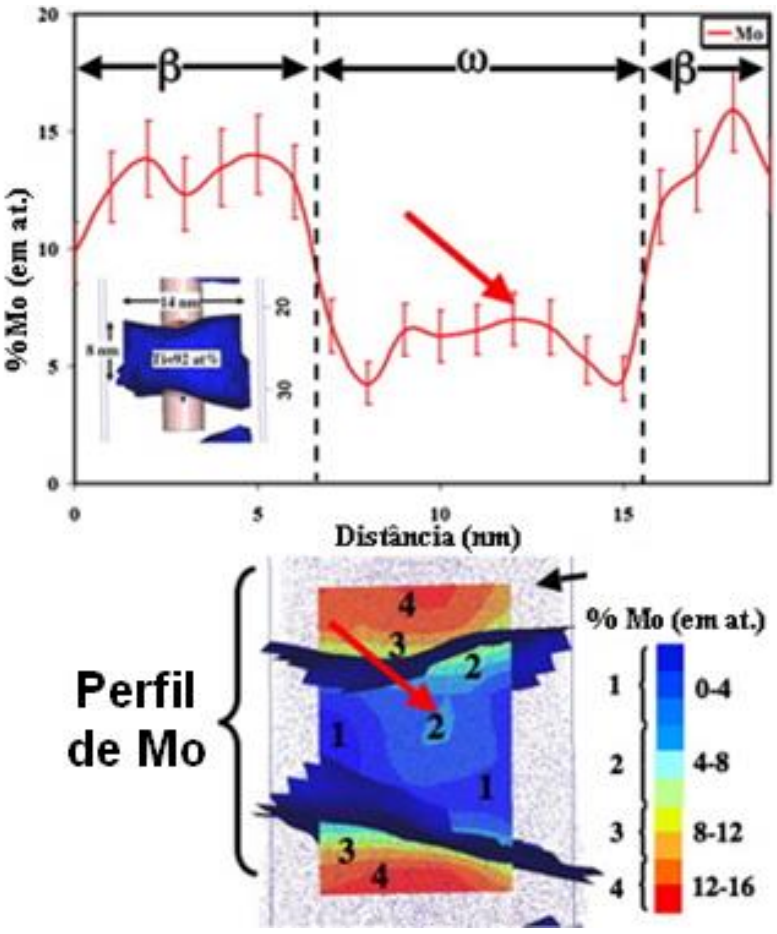


Figura 2.10 Resultados de 3DAP mostrando gradiente de composição química em liga Ti-18Mo solubilizada, resfriada rapidamente e envelhecida 475 °C/30 min (DEVARAJ, 2009).

A tabela 2.4 mostra a segregação de soluto da fase ω_{iso} nos sistemas Ti-Nb, Ti-Cr, Ti-Mo e Ti-Mn. Por outro lado, em alguns sistemas como Ti-V e Ti-Fe ocorre fenômeno inverso, com o aumento do teor de elementos β estabilizadores na fase ω. Tais processos de segregação, agregação de soluto e coalescimento de partículas ocorrem de maneira contínua durante o processo de envelhecimento até que finalmente, nos caso da escassez de soluto β estabilizador, essas partículas atuam como agentes nucleadores da fase α.

A capacidade da partícula da fase ω atuar como agente nucleador da fase α é inquestionável, embora para sistemas com "alta coerência", onde a fase ω tem morfologia elipsoidal e talvez, não possua sítios nucleadores como discordâncias, os mecanismos não estejam claramente estabelecidos. Sistemas com "baixa coerência" por outro lado apresentam a fase ω com morfologia cuboidal, como pode ser observado na figura 2.11 (LOPES, 2011; NG, 2011).

Tabela 2.4 Composição na interface $\omega/(\omega + \beta)$ das fases ω_{ate} e ω_{iso} (COLLINGS, 1986).

Elemento	**Grupo**	**Composição da fase ω_{ate} após tempera***	**Composição da fase ω_{iso} após envelhecimento 400 ºC/4h***	**Relação entre parâmetros de rede *c/a***	
				Temperada	**Envelhecida**
V	V	13	13,8 ± 0,3	4,13	4,14
Nb	V	18	~9 ± 2	4,18	4,09
Cr	VI	7	6,5 ± 0,2	4,14	4,13
Mo	VI	4,5	4,3 ± 0,4	4,09	4,09
W	VI	7,5		4,15	
Mn	VII	5,5	5,1 ± 0,2	4,16	4,15
Re	VII	4,5		4,14	
Fe	VIII	3	4,3 ± 0,2	4,12	4,17

* Composição % em átomos

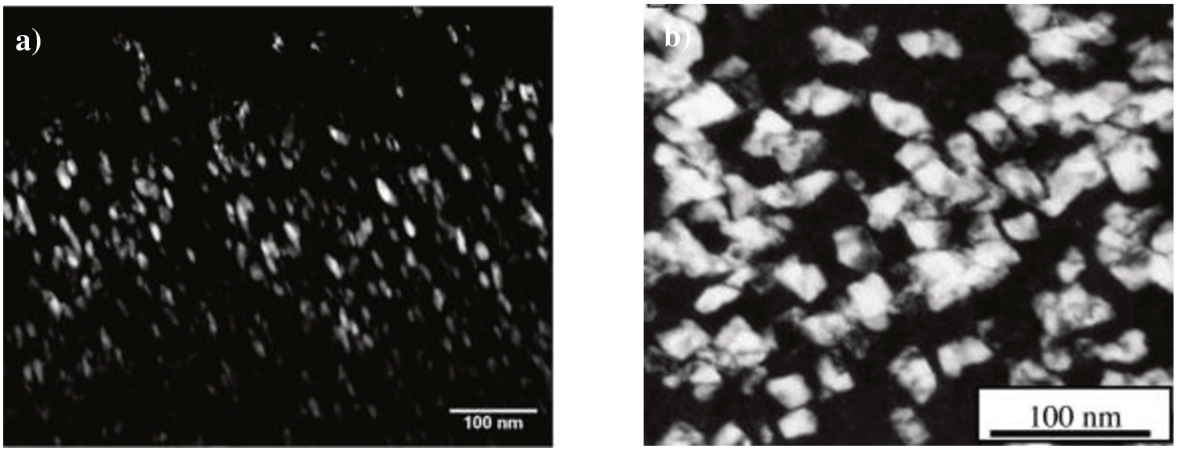
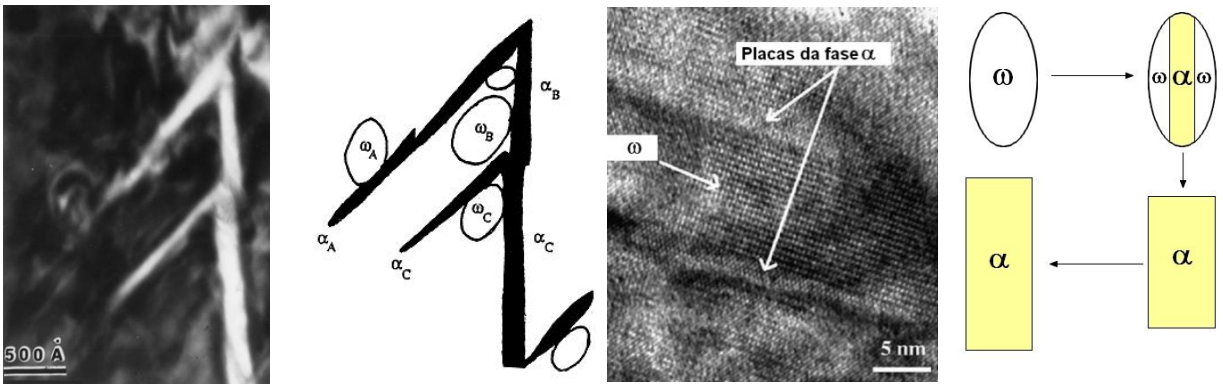


Figura 2.11 Imagens de campo escuro de TEM de amostras das ligas (a) Ti-30Nb envelhecida e mostrando a fase ω com morfologia elipsoidal e (b) Ti-10V-6Cu mostrando a fase ω com morfologia cuboidal (LOPES, 2011; NG, 2011)

Alguns resultados da literatura sobre transformações de fase da liga Ti-6,8Mo-4,5Fe-1,5Al durante tratamentos térmicos de envelhecimento sugerem que as partículas da fase α são nucleadas a partir da interface ω/β (AZIMZADEH, 1998). Outros resultados, entretanto, propõem um modelo em que a nucleação da fase α envolve transições sucessivas com difusão atômica e movimentação ordenada de planos e que resultam em relações de orientação de Burgers do tipo: transformação $\beta \rightarrow \omega_{iso}$ com $(111)_\beta \parallel (0001)_\omega$ e $[1\bar{1}0]_\beta \parallel [11\bar{2}0]_\omega$ e transformação $\omega_{iso} \rightarrow \alpha$ com $(2\bar{1}\bar{1}0)_\omega \parallel (002)_\alpha$ e $[001]_\omega \parallel [100]$ (PRIMA, 2006).

A segunda teoria propõe que os sítios de nucleação localizam-se no interior da partícula da fase ω, pois a relação de orientação entre ambas as fases (fases α e ω) permite a existência de uma interface planar perfeita. Assim, partículas da fase α nucleadas no interior da partícula da fase ω e consomem a mesma pelo mecanismo de difusão atômica e crescem na forma lamelar na interface entre as fases. Como a mobilidade atômica na interface na direção transversal é reduzida devido a alta coerência cristalográfica, as lamelas crescem na direção longitudinal. A figura 2.12 ilustra ambas as teorias para a nucleação da fase α.

Resultados obtidos utilizando sonda atômica 3D (3DAP) evidenciaram enriquecimento da interface ω/β com o elemento α estabilizador Al, o que torna possível a nucleação a partir desse ponto, embora o autor não descarte a proposta de Prima et al. (NAG, 2009).



(a) (b) (c) (d)

Figura 2.12 Modelos de nucleação da fase α: (a) micrografia de MET campo escuro; (b) modelo esquemático de nucleação da fase α a partir da interface ω/β (AZIMZADEH, 1998) e (c) micrografia de TEM de alta resolução mostrando a interface entre as fases ω e α e (d) modelo esquemático de nucleação da fase α a partir do interior da partícula da fase ω (PRIMA, 2006).

Transformação β → β' e β → α (pseudo-espinodal)

Em sistemas com solubilidade parcial como os apresentados na figura 2.2(c) é possível que ocorra a separação de fases β → β'. A fase metaestável β' normalmente ocorre em ligas de Ti com alta concentração de elementos β estabilizadores. Nesse caso, o teor de soluto nas duas fases CCC (β'_{pobre} e β_{rica}) é a principal diferença entre a estrutura dos precipitados e a da matriz. O fenômeno de separação de fases pode ser observado em diversos sistemas, tais como Ti-Cr, Ti-V e Ti-Mo. A separação ocorre quando a temperatura ou o teor do soluto são suficientemente elevados de modo a dificultar a transformação β → ω_{iso}.

Embora a literatura afirme que as fases β e β' possuam a mesma estrutura cristalina, no caso CCC, um estudo recente com a liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta envelhecida a 400 ºC por 4 h mostra que esta experimenta separação de fases β → β'. A fase β' exibe estrutura cristalina distorcida de CCC com caráter tetragonal, como pode ser observado na transformada de Fourier e na simulação computacional da micrografia de alta resolução de microscopia eletrônica de transmissão e na separação dos picos de difração de raios-X mostrados na figura 2.13.

De forma geral, o processo de separação de fases pode ocorrer de maneira discreta onde as partículas da segunda fase são nucleadas e crescem ou ainda por outro mecanismo, onde variações do teor de soluto geram heterogeneidades, que podem ser ampliadas. Esse último processo é denominado de decomposição espinodal. A separação das fases β e β' antecede a precipitação da fase metaestável ω_{iso} e da fase estável α (BANERJEE, 2007).

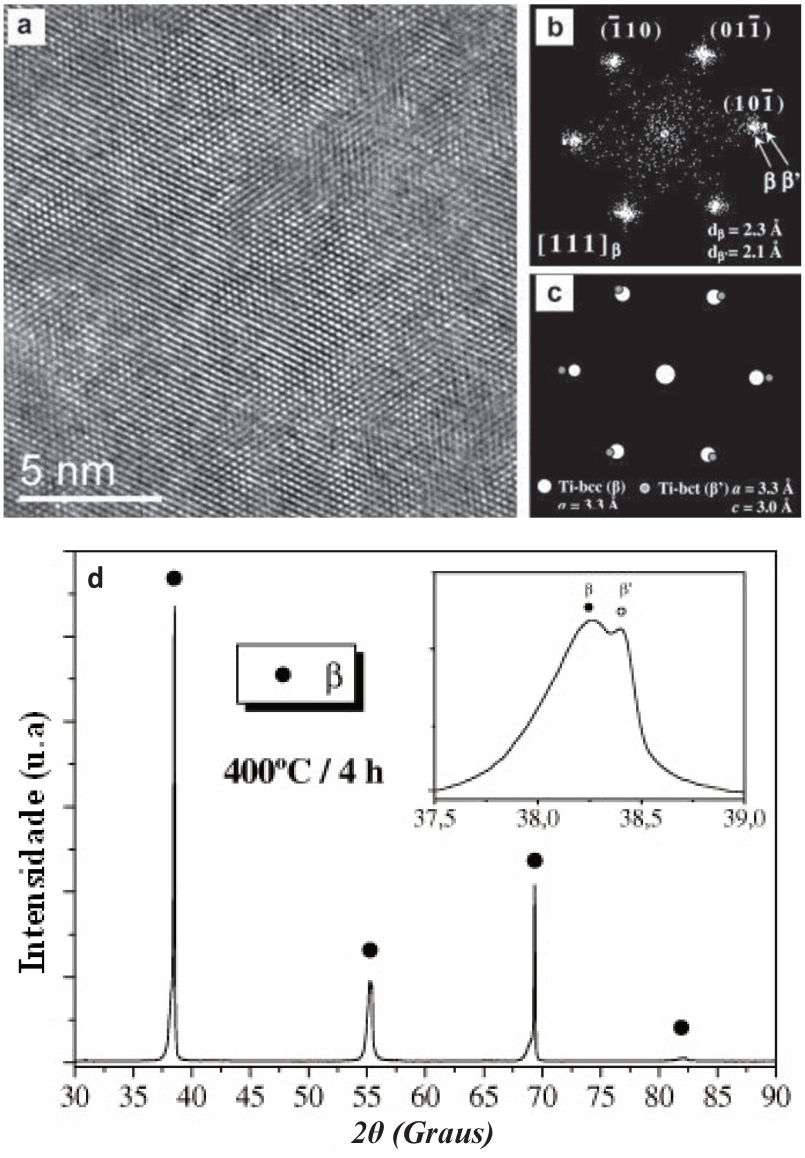


Figura 2.13 Liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta envelhecida a 400 °C por 4 h (a) Micrografia de MET em alta resolução nos eixo de zona $[1\ 1\ 1]_{\beta}$, (b) transformada de Fourier, (c) simulação computacional das estruturas cristalinas CCC - β e TCC – β' e (d) difratograma de raios-X utilizando radiação sincrotron mostrando separação de fases (AFONSO, 2010).

A precipitação homogênea e intragranular da fase α é observada na liga Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr–0,5Fe solubilizada a 1000 °C e resfriada entre 600 - 650 °C com tempos de permanência de 15 min (NAG, 2012). Diferentemente de amostras que são solubilizadas, resfriadas rapidamente e envelhecidas em temperaturas intermediárias, onde há a nucleação dispersa da fase ω_{iso} que atua como sítio de nucleação da fase α, ligas solubilizadas e resfriadas diretamente até as mesmas temperaturas não apresentam nucleação da fase ω_{iso}. É nesse sentido que surge uma proposta de nucleação não clássica da fase α baseada na flutuação de composição química e no conceito pseudo-espinodal (NI, 2009). Neste mecanismo ondas de flutuação de composição química de pequena amplitude em certas regiões da matriz da fase β podem favorecer termodinamicamente uma transformação congruente em α, porém longe da condição de equilíbrio.

2.6. Requisitos para o desenvolvimento de biomateriais metálicos

O projeto e a seleção de biomateriais dependem antes de tudo da necessidade médica desejada. No caso de implantes ortopédicos e odontológicos, das mais diversas especialidades como osteossíntese[5], artroplastia[6] ou implantodontia[7], é necessária a utilização de implantes com suficiente resistência mecânica de modo que possam atuar como componentes estruturais. Sendo assim, grande parte dos implantes utilizados nessas especialidades são fabricados a partir de ligas metálicas.

O desenvolvimento de novos biomateriais é um esforço multidisciplinar e conjunto de cientistas de materiais, engenheiros mecânicos e biomédicos, biólogos, médicos e dentistas. Basicamente, para que um implante apresente resultados satisfatórios, alguns requisitos mínimos devem ser atendidos:

[5] Intervenção cirúrgica que tem por finalidade reunir mecanicamente os fragmentos ósseos de uma fratura, por intermédio de uma peça metálica, que permite a consolidação pela formação do calo.
[6] Operação de uma articulação para restituir-lhe o quanto possível a mobilidade e a função.
[7] Ramo da Odontologia que se destina ao tratamento do edentulismo com reabilitações protéticas suportadas ou retidas por implantes dentários

Propriedades mecânicas

Os implantes metálicos, normalmente são utilizados em próteses odontológicas e ortopédicas ou em dispositivos para osteossíntese. Tais implantes são submetidos a solicitações mecânicas extremamente severas. Dependendo da aplicação do implante, solicitações mecânicas envolvendo tração, compressão, flexão, torção, cisalhamento ou todos esses mecanismos combinados de forma cíclica podem ocorrer. Isso faz com que os projetos de implantes metálicos sejam bem conservadores no tocante à geometria. Há, porém, grande interesse e consequentemente, inúmeras pesquisas que objetivam reduzir o módulo de elasticidade dos biomateriais metálicos e consequentemente, a rigidez dos dispositivos médicos implantáveis.

Há relatos que a insuficiência de carga transferida de um implante para o osso adjacente pode culminar na reabsorção óssea e eventualmente, na perda do mesmo. A lei de Wolff prevê que o tecido ósseo é uma estrutura dinâmica, que pode ser remodelada de acordo com as forças externas que atuam sobre a mesma. Logo, o acoplamento entre o implante extremamente rígido com o tecido ósseo pode resultar na redução das cargas naturais e consequentemente, na perda de espessura do tecido ósseo, perda de massa óssea e aumento da osteoporose (LONG, 1998). Este fenômeno denominado reabsorção óssea ocorre pela diferença entre a flexibilidade e ou rigidez entre o implante e o tecido ósseo, o que pode ser atribuído em parte ao módulo de elasticidade do implante. A tabela 2.5 mostra o módulo de elasticidade dos materiais comumente utilizados em próteses articuladas.

A diminuição da rigidez dos implantes por meio da redução do módulo de elasticidade, com a manutenção da resistência mecânica, surge com uma das possibilidades para minimizar estes fenômenos e consequentemente, a probabilidade de falha do implante (ABDEL-HADY, 2006).

Biocompatibilidade

Os biomateriais candidatos a implantes devem de forma geral não apresentar

citotoxicidade, comportamento alergênico ou inflamatório quando em contato com os tecidos do corpo humano. A tabela 2.6 apresenta a classificação do biomaterial em função do tipo de interação que o mesmo produz com os tecidos ao redor. Materiais biotoleráveis são normalmente indicados para situação onde o implante será removido após o tratamento como no caso de osteossínteses.

Tabela 2.5 Módulo de elasticidade de materiais comumente utilizados em próteses articuladas (LONG, 1998).

Biomaterial	**Módulo de Elasticidade (GPa)**
Cartilagem Articular	0,001 – 0,170
Silicone	0,01
PTFE	0,5
UHMWPE	0,5
Cimento Ósseo (PMMA)	3
Tecido Ósseo	10 – 30
Liga de Titânio TNTZ	55 – 66
Liga de Titânio Ti-6Al-4V	110
Zirconia	200
Aço Inoxidável	205
Ligas Co-Cr-Mo	230
Alumina	350

Os materiais bioativos por outro lado são utilizados em situações onde se deseja promover o máximo em osseointegração, como nos casos de implantes permanentes dentários e hastes femurais de artroplastia total de quadril. Nesses casos, pode-se inclusive combinar um material biotolerável, com função estrutural, com um recobrimento de material bioativo (SΦBALLE, 2005). Todavia, os materiais bioreabsorvíveis são empregados onde não há como requisito maiores solicitações mecânicas como, por exemplo, em parafusos utilizados no reparo de meniscos do joelho ou em stents utilizados em angioplastia coronariana transluminal percutânea (EBERHART, 2002; FORSTER, 2003).

Tabela 2.6 Classificação dos biomateriais baseado nas interações com os tecidos adjacentes (GEETHA, 2009).

Classificação	Resposta	Exemplos	Efeitos
Materiais biotoleráveis	Formação de tecido fibroso fino (0,1 – 10 μm) que não adere à superfície do implante	PTFE, PMMA, Ti, Co-Cr	Rejeição do implante permitindo falha do implante
Materiais Bioativos	Formação de tecido ósseo ao redor do implante com forte integração	Biovidros, fosfato de cálcio sintético incluindo. hidroxiapatita	Aceitação do implante permitindo sucesso da implantação
Materiais Bioreabsorvíveis	Substituição por tecido adiposo	PLA e PGA, enxertos ósseos, compósitos extraídos tecidos e proteínas	

PTFE – Politetrafluoretileno; PMMA – Polimetil-metacrilato; Ti – Titânio e suas ligas; Co-Cr – Ligas de cromo-cobalto; PLA – Poli (ácido láctico); PGA – poliglicolide

Resistência à corrosão e ao desgaste

Todos os materiais metálicos e ligas quando implantados no corpo humano são submetidos a condições extremamente severas de corrosão devido à presença de sangue plasmático e fluidos intersticiais e intracelulares. Inúmeras são as reações químicas que podem ocorrer na superfície de um implante metálico. As ligas de titânio utilizadas como biomaterial, quando comparadas a outros biomateriais metálicos, apresentam extraordinária resistência à corrosão quando em contato com tecidos ósseos, fluidos sinoviais, tecidos moles, e plasma (ZITTER, 1987).

De fato, o pH dos líquidos corpóreos (meio salino) é levemente básico e gira em torno de 7,2 a 7,4, sendo que, em regiões lesionadas com hematomas, o pH pode se tornar ácido (atingindo valores próximos a 5,0 e 4,0) e, nos casos de infeções, o pH do meio pode tornar-se alcalino. A presença de íons de Cl^-, Na^+ e HCO_3^- nos fluidos (celulares e sanguíneos) em contato com o

implante metálico pode promover a atuação de mecanismos de corrosão do metal (POHLER, 1986).

Além dos aspectos corrosivos, particularmente os implantes projetados para a substituição ou reparo de articulações, necessitam de bons parâmetros no tocante à tribologia. A tribologia, que trata de elementos como atrito, lubrificação e desgaste, tem papel fundamental quando se trata de implantes articulados. As cartilagens podem ser definidas como tecidos conectivos, densos de cor branca, com espessura entre 1 – 5 mm, que cobrem as articulações ósseas das juntas. Em termos biomecânicos, trata-se de um material compósito, viscoelástico, constituído de uma matriz orgânica sólida, a qual é predominantemente composta por fibrilas de colágeno e macromoléculas de proteoglicanos e de outra porção formada por fluido intersticial constituído basicamente de água (MOW, 1984).

As articulações naturais saudáveis apresentam excelentes propriedades tribológicas, devido principalmente à presença em grande quantidade de fluido sinovial. Entretanto, as articulações artificiais apresentam seríssimos problemas dessa natureza devido ao fato de não existir dentre os biomateriais disponíveis, um par que reúna condições tribológicas satisfatórias somadas a propriedades mecânicas como resistência mecânica, à fadiga e ao impacto. A excessiva liberação de íons metálicos, devido ao desgaste, pode causar vários problemas que são prejudiciais à saúde humana, tais como o transporte na corrente sanguínea, alteração no metabolismo, acúmulo nos órgãos, alergias e carcinomas (HANAWA, 2004).

Ósseo-integração

Ósseo-integração foi um termo concebido a partir de estudos com implantes de titânio, como sendo a habilidade do tecido ósseo hospedeiro criar uma interface funcional e mecanicamente rígida com o implante (BRÅNEMARK, 1983). É uma propriedade extremamente importante quanto se trata de implantes permanentes como, por exemplo, as próteses totais de quadril e joelho e os implantes dentários. Em comum, essas classes de implantes têm o fato de quando em uso serem submetidas a severo estado de tensão mecânica somado ao meio extremamente corrosivo, conforme citado anteriormente. Dessa forma, a seleção de materiais

leva normalmente à escolha do Ti e suas ligas para este tipo de aplicação. Todavia, como já mencionado, os materiais metálicos de forma geral são classificados como biotoleráveis por formarem um tecido fibroso ao redor do implante.

Com a proposta de potencializar a ósseo-integração em implantes metálicos, inúmeras pesquisas vêm sendo realizadas nos últimos anos focando principalmente a modificação de superfícies usando técnicas de jateamento ou de anodização (GUÉHENNEC, 2007). Entretanto, novas possibilidades tecnológicas vêm ganhando força na promoção da ósseo-integração. As tendências futuras apontam para processos onde seja possível controlar a morfologia das superfícies em uma escala nanométrica. Isso permitiria maior absorção de proteínas, adesão celular, além de incorporação de drogas biológicas que poderiam acelerar o processo de ósseo-integração. A figura 2.14 apresenta resultados de ósseo-integração de parafusos de Ti com superfície modificada por processos de síntese hidrotérmica e anodização eletroquímica e implantados em ratos que foram sacrificados e avaliados após 12 semanas.

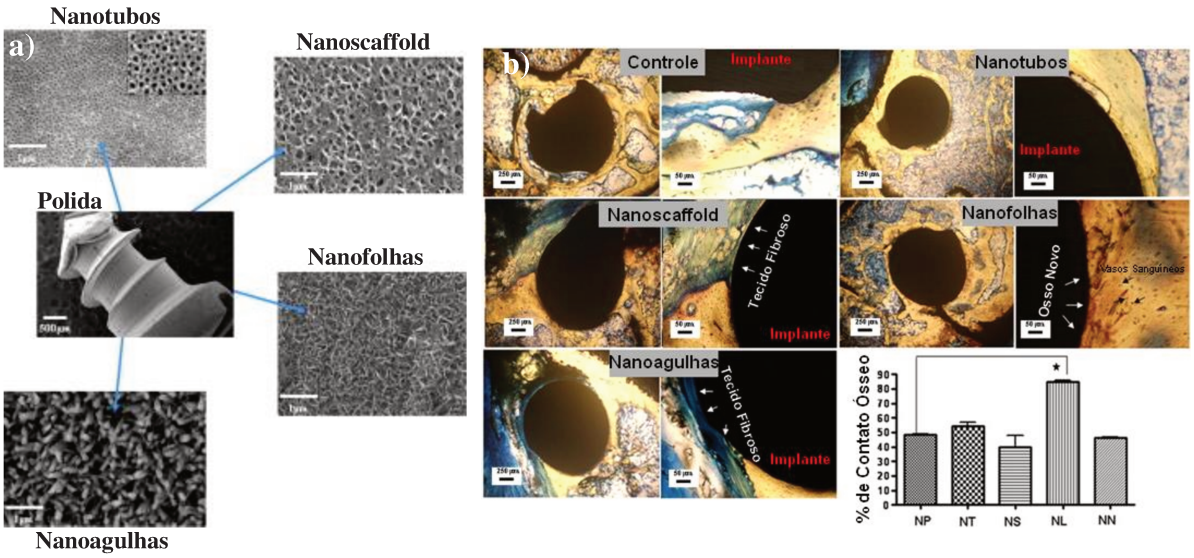


Figura 2.14 (a) Imagens representativas de MEV de parafuso de titânio com superfícies modificadas. NP – Polida, NT – Nanotubos, NS – Nanoscaffold, NL – Nanofolhas e NN – Nanoagulhas. (b) Imagens de representação histológica mostrando a porcentagem de contato ósseo apos 12 semanas de implantação em ratos (RANI, 2012).

2.7. Desenvolvimento de ligas de Ti utilizadas em aplicações biomateriais

A presença de materiais não biológicos implantados ao corpo humano datam de aproximadamente 7.000 anos a.C. Restos mortais de esqueleto humano encontrado na região de Kennewick, nos Estados Unidos, evidenciam a presença de vestígios de uma ponta de lança feita a partir de rocha vulcânica de dardo no osso pélvico. Segundo arqueologistas, tratava-se de um homem saudável que provavelmente tenha convivido alguns anos com a lança no corpo (CHATTERS, 2000). Diferentemente do caso do homem de Kennewick, os primeiros implantes desenvolvidos exclusivamente para aplicações biomédicas, obviamente sem nenhuma ciência no tocante à compreensão biológica, datam do ano 600 a.C. quando os Maias utilizaram conchas do mar como implantes dentários. Em esqueleto encontrado na França datado de 200 a.C, havia um implante dentário de ferro forjado com os primeiros sinais daquilo que hoje se definiria como ósseo-integração (RATNER, 2013).

O desenvolvimento na era moderna de biomateriais metálicos se inicia a partir do início do século XX quando aços inoxidáveis austeníticos e Vitallium (Co-Cr-Mo) passaram a ser utilizadas em dispositivos de artroplastia e osteossíntese (LEVENTHAL, 1957).

Embora com relativo sucesso na fabricação de implantes, esses materiais apresentavam inúmeros casos de falhas e logo percebeu-se que não eram ideais para aplicações biomédicas. A busca por outras soluções fez com que o Ti fosse inserido nesse cenário logo após o início de sua produção industrial na metade do século XX. Os primeiros estudos clínicos realizados com o novo material ocorreram com resultados satisfatórios em 1951, na implantação de placas subcutâneas em ratos (LEVENTHAL, 1951).

A primeira geração de biomateriais, não necessariamente desenvolvida para esse fim, vai da metade do século passado até meados da década de 90. Nesse período, implantes eram fabricados a partir do Ti c.p. em seus diversos graus até o início de década de 70. A partir de 1972, muitos implantes passaram a ser fabricados a partir da liga de Ti-6Al-4V. Tal liga foi desenvolvida para aplicações no setor aeroespacial e aceita como material para implante, de acordo com norma britânica BS 3531 "*Metal Surgical Implants, Drills and Screwdrivers Used for Bone Surgery*" em 1980. Buscando a redução e o controle do teor de elementos intersticiais, especialmente o oxigênio, a ASTM concebeu a norma ASTM F136 "*Specification for Titanium*

6A1-4V ELI Alloy for Surgical Implant Applications", em 1979 (DOBBS, 1983). No mesmo período foram disponibilizadas outras ligas, isentas do elemento vanádio, desenvolvidas exclusivamente para estas aplicações médicas como, por exemplo, as ligas Ti-5Al-2,5Fe e Ti-6Al-7Nb (SEMLITSCH, 1987).

A segunda geração de biomateriais associados às ligas de Ti envolveu o desenvolvimento de materiais com alta resistência mecânica e isentos de elementos tóxicos como o Al e o V, que foram substituídos por elementos menos nocivos, como Nb, Ta, Mo e Zr. Os íons de Al e V liberados pela liga Ti-6Al-4V estão relacionados a problemas de saúde em longo prazo, tais como a doença de Alzheimer. Além disso, o V é toxico tanto no estado elementar quanto na forma do óxido V_2O_5 (MATSUNO, 2001; EISENBARTH, 2004; BIESIEKIERSKI, 2012). A tabela 2.7 ilustra biocompatibilidade, citotoxicidade e alergenicidade de elementos utilizados no desenvolvimento de biomateriais metálicos em contato com o corpo humano.

A seleção de elementos menos nocivos à saúde na composição de ligas de Ti objetivou em um segundo momento propor biomateriais com menor rigidez para que o fenômeno de reabsorção óssea e a consequente falha de implantes fossem minimizados. Tal objetivo foi alcançado com a combinação do Ti com metais de transição dos grupos 4d e 5d, como Nb, Mo, Ta, Zr e outros elementos, como o Sn.

Uma ferramenta bastante útil nesse sentido foi a proposta por Abdel-Hady e coautores, consiste em um diagrama teórico de previsão do módulo de elasticidade em função da composição química (ABDEL-HADY, 2006). As propriedades mecânicas e físicas de algumas ligas desenvolvidas nessa segunda geração de biomateriais e utilizadas comercialmente são apresentadas na tabela 2.8. As ligas de titânio do tipo β foram bastante estudadas nas últimas décadas por apresentarem baixo módulo de elasticidade e ainda, serem endurecíveis por precipitação. Tratamentos térmicos de envelhecimento aplicados a estas ligas podem facilmente dobrar a resistência à tração e o limite de fadiga (NIINOMI, 2011).

Embora os objetivos da segunda geração de biomateriais estejam atendidos, ou seja, foram desenvolvidas ligas de Ti a partir de elementos não nocivos, com alta resistência mecânica e ao desgaste combinada com baixo módulo de elasticidade, existe um entrave que torna a maioria dessas ligas impraticáveis do ponto de vista comercial: o alto custo.

Tabela 2.7 Impacto biológico dos elementos: Vermelho indica seríssimos efeitos colaterais, amarelo indica efeitos colaterais moderados e verde indica mínimo efeito colateral (EISENBARTH, 2004).

Posição Periódica	Elemento	Biocompatível	Cancerígeno	Genotóxico	Mutagênico	Citotóxico	Alergénico	Propenso Corrosão	Outros*
3d	Ti	Sim	Não	Não	Não	Média	Não	Não	Não
	V	Não	Sim	Sim	Sim	Alta	Controverso	Não	Não
	Cr	Não	Controverso	Sim	Sim	Alta	Sim	Não	Não
	Mn	Não	Não	Sim	Não	Alta	Não	Sim	Não
	Fe	Não	Não	Sim	Controverso	Média	Não	Sim	Não
	Co	Não	Sim	Sim	Sim	Alta	Sim	Sim	Sim
	Ni	Não	Sim	Sim	Sim	Alta	Sim	Sim	Sim
	Cu	Não	Não	Sim	Sim	Alta	Sim	Sim	Sim
4d	Zr	Sim	Não	Não	Não	Baixa	Não	Não	Não
	Nb	Sim	Não	Não	Não	Baixa	Não	Não	Não
	Mo	Não	Controverso	Sim	Sim	Baixa	Sim	Sim	Sim
	Tc	Não	Radioativo						
	Ru	Sim	Não	Não	Não	Média	Não	Não	Sim
	Rh	Não	Sim	Sim	Sim	Alta	Desconhecido	Não	Não
	Pd	Não	Sim	Não	Controverso	Média	Sim	Não	Não
	Ag	Não	Não	Não	Não	Alta	Sim	Não	Sim
5d	Hf	Desconhecido	Desconhecido	Desconhecido	Desconhecido	Média	Não	Não	Desconhecido
	Ta	Sim	Não	Não	Não	Baixa	Não	Não	Não
	W	Não	Sim	Sim	Não	Média	Não	Sim	Não
	Re	Desconhecido	Desconhecido	Desconhecido	Desconhecido	Desconhecido	Não	Não	Desconhecido
	Os	Não	Desconhecido	Sim	Sim	Alta	Não	Sim	Não
	Ir	Não	Não	Não	Sim	Alta	Não	Não	Sim
	Pt	Não	Sim	Sim	Sim	Alta	Sim	Não	Não
	Au	Sim	Não	Não	Não	Alta	Não	Não	Não
Outros	Al	Não	Não	Sim	Não	Baixa	Não	Não	Sim
	Zn	Não	Não	Não	Não	Alta	Não	Não	Sim
	Sn	Sim	Não	Não	Não	Baixa	Não	Não	Sim

*Refere-se a efeitos colaterais além do já mencionados como: hemólise, efeitos neurológicos, etc.

A baixa disponibilidade, somada a alta densidade, ponto de fusão elevado e consequentemente, o alto custo faz com que fique praticamente inviável a fabricação das ligas, que possuam grande fração de Nb, Ta, Zr e Mo na composição, em escala comercial. Dessa

forma, a demanda atual está em desenvolver novas ligas de Ti do tipo β para aplicações biomédicas, constituídas por de metais comuns, não tóxicos e de baixo custo, tais como o Mn, Fe, Si e Sn e ainda que apresentem alta resistência mecânica, alta resistência à corrosão e baixo módulo de elasticidade. O módulo de elasticidade mínimo para ligas binárias do sistema Ti-X (X = Mn e Fe) é de aproximadamente 95 GPa, que, em certo sentido, ainda é demasiadamente elevado quando comparado ao do osso. Por outro lado, para sistemas binários Ti-Y (Y = Si e Sn), o módulo de elasticidade permanece alto por não promoverem a estabilização da fase β e formarem compostos intermetálicos (GEPREEL, 2013).

Estudos recentes relando a adição de elementos ternários em ligas dos sistemas Ti-Nb e Ti-Mo mostram que o Fe quando adicionado em pequenas quantidades pode ser usado como elemento β-estabilizador, além de aumentar a resistência à tração sem significativo aumento no módulo de elasticidade (LEE, 2002; MIN, 2011; HSU, 2010; ZHANG, 2013).

O Fe e o Mn podem ser classificados como elementos que promovem o aumento da resistência mecânica. A adição de 4% de Fe ao Ti.c.p. praticamente dobra a resistência à tração desse metal (MOISEYEV, 2006). Conforme pode ser observado na figura 2.2, no sistema Ti-Fe é claro que o composto intermetálico estável ocorre praticamente para todas as faixas de composição à temperatura ambiente. Entretanto, é reportado que a formação desse composto é extremamente lenta, o que permite que a nucleação da mesma seja evitada. Isso tanto é verdade que o Fe já é empregado em algumas ligas comerciais como nas ligas Ti-1,5Al-5,5Fe-6,8Mo, Ti-5Al-2,5Fe, Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0,5Fe, Ti-4,5Al-3V-2Mo-2Fe e Ti-10V-2Fe-3Al.

2.8. Implantes ortopédicos com rigidez gradual

Como mencionado anteriormente, a rigidez de um implante metálico instalado no corpo humano, seja ele de artroplastia, osteossíntese ou dentário pode culminar na blindagem do tecido ósseo adjacente e consequentemente, na reabsorção óssea que por sua vez pode levar à falha do implante ou danos ao tecido ósseo hospedeiro.

Tabela 2.8 Propriedades mecânicas e físicas de materiais utilizados e/ou em desenvolvimento para aplicações biomédicas (GEPREEL, 2013).

Designação da liga (% em massa)	Microestrutura	E (GPa)	$\sigma_{e\ 0,2\%}$ (MPa)	σ_t (MPa)	Limite de Fadiga**
Tecido Ósseo	Compósito Viscoelástico	10–30		90–140	-
*Aço Inoxidável 316L					
Solubilizado	Austenita	200	170	480	145
Forjado a Quente			140	585	295
*CoCrMo					
Fundido	Austenita	200–230	450	565	400
Forjado			860	1200	500
*Ti c.p. (grade 4) Solubilizada	α	105	480	550	350
*Ti–6Al–4V					
Solubilizado	α + β	110	680	780	400
Forjado			900	1000	600
*Ti–6Al–7Nb Solubilizado	α + β	105	800	900	500
*Ti–5Al–2.5Fe					
Fundido	α + β	110	820	900	425
Solubilizado			780	860	725
*Ti–13Nb–13Zr Solubilizado	α + β	79	900	1030	500
*Ti-11.5Mo–6Zr–4.5Sn (BIII) Solubilizado	β	79	620	690	525
*Ti–15Mo–5Zr–3Al Solubilizado	β	80	900	930	540
Ti–15Mo–3Nb–0.3O Solubilizado	β	82	1020	1020	490
*Ti–35Nb–5Ta–7Zr (TNZT) Solubilizado	β	55	530	590	265
*Ti–35Nb–5Ta–7Zr–0.4O (TNZTO) Solubilizado	β	66	976	1010	450
Ti–29Nb–13Ta–4.5Zr(TNTZ) Solubilizado	β	65	400	420	325

*Ligas comerciais utilizadas em aplicações biomédicas ** 10^7 ciclos

A rigidez de implantes empregados no tratamento de fraturas ósseas e a interface osso-implante são atualmente, temas de estudo de inúmeros trabalhos que questionam principalmente quais os benefícios da dinamização, ou seja, da micromovimentação do implante, no sucesso

desses tratamentos. No caso do tratamento de osteossíntese, a formação do calo ósseo depende diretamente da movimentação interfragmentária. Nesse tratamento, calo ósseo de menor qualidade é observado em fixações rígidas e com movimentação interfragmentária reduzida, enquanto calo de maior qualidade é observado em fixações dinamizadas, onde existe liberdade para movimentação interfragmentária. Contudo, movimentação interfragmentária excessiva pode retardar e até mesmo impossibilitar a osteossíntese (CLAES, 1995). Próteses totais de joelho e quadril e implantes odontológicos que têm por objetivo substituir a função do tecido ósseo natural também apresentam algumas particularidades no tocante à rigidez da construção dos mesmos. O tecido ósseo é um complexo sistema anisotrópico com gradiente de rigidez do osso esponjoso até o osso cortical (~1-30 GPa) e para ser perfeitamente substituído necessita de implantes com comportamento similar. Na impossibilidade dos biomateriais comerciais e convencionais disponíveis atenderem totalmente esses requisitos, esforços são atualmente direcionados no sentido de desenvolver os *functionally graded materials* (*FGMs*) ou "materiais com gradiente de funcionalidade". Tais materiais podem ser caracterizados pela alteração gradual da composição química e da estrutura de construção ao longo do volume, que resultam em alterações correspondentes nas propriedades mecânicas. Entretanto, embora sejam promissores no que tange a aplicações médicas, os FGMs ainda estão em sua infância tecnológica e estão limitados à produção em escala laboratorial (SADOLLAH, 2011).

Sendo assim, diante de todas as limitações tecnológicas, profissionais ligados aos biomateriais têm basicamente três tipos de respostas para o desenvolvimento de implantes metálicos com função estrutural:

- Materiais com controle da rigidez do implante por meio do controle do módulo de elasticidade usando transformações de fase em ligas de Ti-β;
- Materiais com modificações no projeto mecânico dos implantes, permitindo a fabricação de estruturas porosas ou com geometrias variáveis;
- Materiais com composição química variável produzidos por técnicas avançadas de sinterização.

Um osso não "percebe" o quão alto ou baixo é o módulo de elasticidade do material do implante e sim, percebe a rigidez do implante, ou seja, a relação entre tensões aplicadas e as deformações geradas. Profissionais ligados ao desenvolvimento de biomateriais ortopédicos têm trabalhado nas duas últimas décadas no desenvolvimento de ligas de titânio do tipo β com

controle da rigidez por meio do controle do módulo de elasticidade. A figura 2.15 apresenta algumas possibilidades de aplicações ligadas a implantes ortopédicos fabricados a partir de ligas de titânio do tipo β.

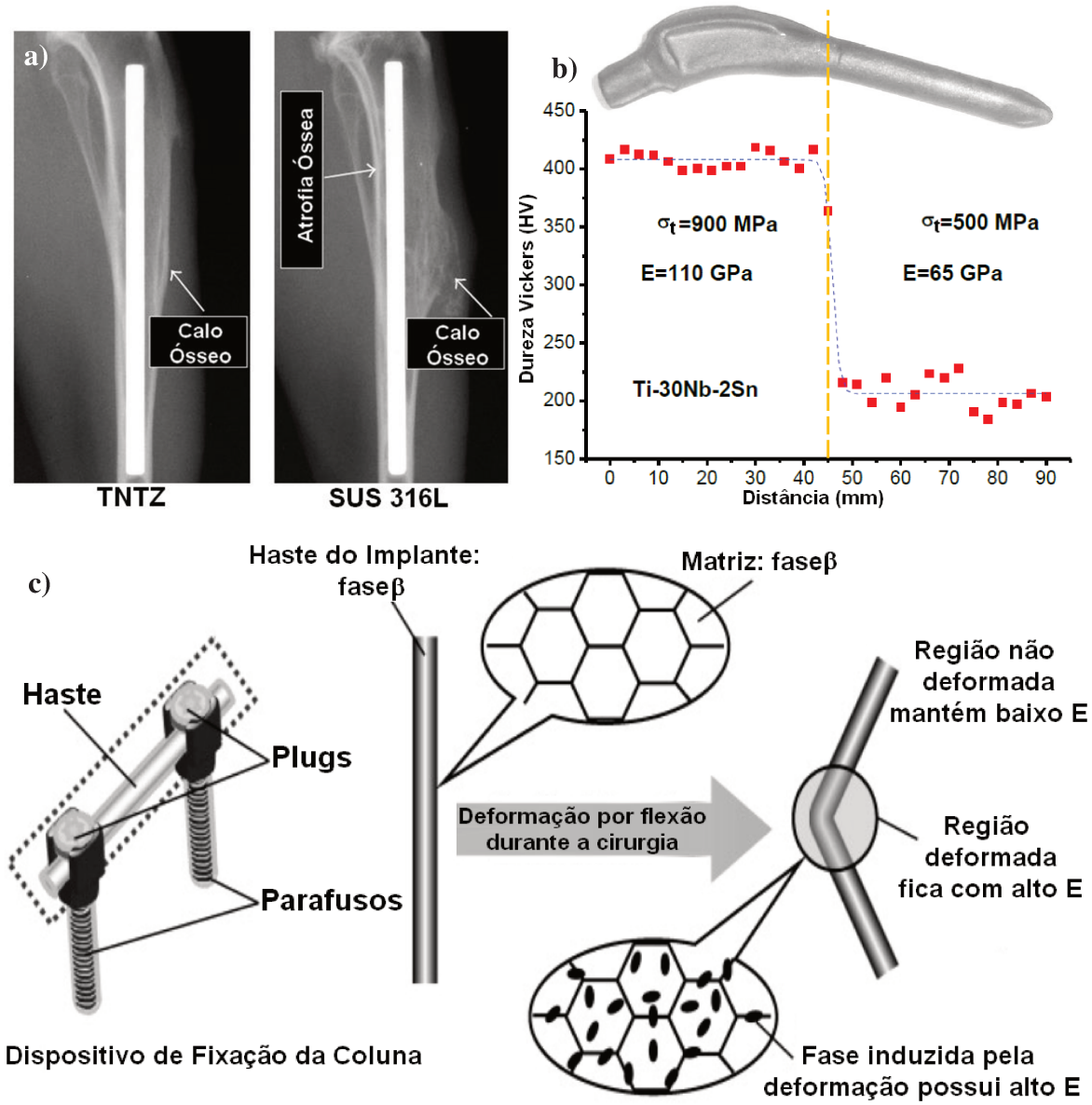


Figura 2.15 Emprego de ligas de Ti do tipo β em implantes. (a) Imagens de raios-X de hastes intramedulares implantadas em coelhos, 24 semanas após a cirurgia (NIINOMI, 2003), (b) haste de prótese total de quadril com gradiente de rigidez (LOPES, 2009) e (c) ilustração do conceito de rigidez ajustável para implantes utilizados em artrodese de coluna (NAKAI, 2011).

Na figura 2.15(a) é possível observar os resultados de estudos *in vivo* conduzidos em coelhos que foram submetidos à fratura na porção medial da tíbia e posteriormente, tratados com hastes intramedulares fabricadas em Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr (TNTZ E ~ 60 GPa) e liga de aço inoxidável austenítico cirúrgico (SUS 316L E ~ 200 GPa). Após 24 semanas da cirurgia, nota-se que o implante de TNTZ propiciou osteossíntese de qualidade muito superior com a formação de calo ósseo de menor proporção e maior densidade. Por outro lado, o implante SUS 316L proporcionou a formação de calo ósseo de grandes proporções e com baixa densidade óssea, além de sinais de atrofia óssea na porção proximal da tíbia (NIINOMI, 2003).

As figuras 2.15(b-c) apresentam algumas propostas de utilização de implantes com rigidez variável devida ao processamento termomecânico aplicado ao dispositivo. A figura 2.15(b) ilustra uma haste de prótese total de quadril com gradiente de rigidez obtida por meio de tratamentos térmicos específicos, enquanto que a figura 2.15(c) propõe o enrijecimento na montagem de fixadores formados por parafusos e hastes de titânio que são utilizados em cirurgias de artrodese de coluna. Neste tipo de cirurgia, há a necessidade de fusão óssea das vertebras e o aumento da rigidez nos pontos de maior momento de inércia das hastes do implante. Dessa forma a indução de fases com maior módulo de elasticidade na matriz macia da fase β devido ao processo de deformação para ajuste comumente realizado neste tipo procedimento cirúrgico, minimiza os efeitos do *spring-back* (efeito mola) na haste de titânio e consequentemente aumenta o sucesso do tratamento (NAKAI, 2011).

No tocante às modificações da geometria dos implantes, há grande esforço no sentido de melhorar os processos de fabricação e também, da dinamização dos implantes por meio da diminuição da rigidez. Algumas das propostas de otimização dos implantes metálicos são apresentadas na figura 2.16. A figura 2.16(a) mostra um parafuso de osteossíntese do tipo bloqueado desenvolvido pela empresa suíça Synthes® a partir da liga Co-Cr-Mo. O termo bloqueado deriva-se do fato do parafuso apresentar rosca na cabeça que permite a fixação no osso e na placa bloqueada de osteossíntese. Entretanto, a grande inovação do projeto consiste no desenho do parafuso, que é formado por um pino e uma bucha. Essa configuração permite micromovimentações da ordem de 0,2 mm entre a cabeça do pino e a bucha, enquanto que a conexão entre a cabeça do pino e placa bloqueada e bucha–osso permanece rígida (PLECKO, 2012). A figura 2.16(b) apresenta um conceito inovador de placas de osteossíntese, onde a placa convencional com seção transversal continua é substituída por placa cônica com secção mais

espessa na região medial e menos espessa nas extremidades. Simulações por análises de elementos finitos possibilitaram concluir que tal geometria minimizaria a ocorrência de reabsorção óssea nas porções distais à fratura (FICE, 2012).

Por outro lado, a proposta da placa de osteossíntese ilustrada na figura 2.16(c) consiste em um componente com 2 segmentos fabricados a partir de material com memória de forma (SMA), no caso NiTi e soldados por laser. A estabilidade microestrutural das ligas de NiTi dependem basicamente da temperatura e podem apresentar módulo de elasticidade entre 23 – 41 GPa quando a microestrutura consiste de martensita e 70 – 83 GPa quando a microestrutura consiste de austenita. Nessa proposta, a dinamização da fratura ocorreria primeiramente por uma pré-conformação da placa que promoveria o aumento ou a diminuição da rigidez seguida de ativação térmica que poderia levar o implante a um estado de rigidez diferente do inicial. A figura 2.16(c) apresenta um conceito de rigidez gradual para placas de osteossíntese onde essas foram propositalmente confeccionadas com geometrias que proporcionassem baixa e alta rigidez, como pode ser observado na figura da esquerda e da direita, respectivamente. A ativação térmica das ligas com memória de forma fez com que as configurações geométricas iniciais fossem alteradas e consequentemente conduzidas a uma condição oposta a inicial (PFEIFER, 2013).

Algumas técnicas como a metalurgia do pó e a fusão seletiva por laser (SLM) permitem a fabricação de geometrias complexas como estruturas com porosidade controlada. Seja variando a forma geométrica ou o espaçamento entre os vazios, o que ocorre de fato é a possibilidade de se produzir estruturas com rigidez variável. A figura 2.16(d) exemplifica tal afirmação com a ilustração de alguns cubos obtidos a partir de pó de Ti-6Al-4V via SLM. O emprego de tal tecnologia permite, por exemplo, propor a fabricação de hastes de próteses total de quadril com variação da rigidez em função da porosidade (KRISHNA, 2007).

A figura ilustrativa da haste intramedular mostrada na figura 2.16(e) mostra outro conceito de dinamização e aumento de rigidez em fratura da tíbia. Nesta proposta, o inserto metálico localizado no interior da haste, que tem por função estabelecer a interface parafuso/haste, permite micromovimentações axiais controladas que são benéficas para a osteossíntese. Estudos realizados em tíbias de cadáveres evidenciaram micromovimentação axial com excelente estabilidade radial mesmo em presença de pequenas cargas, o que indica que a dinamização poderá ocorrer independente da condição clinica do paciente (DAILEY, 2012; DAILY, 2013).

A vertente tecnológica que objetiva obter biomateriais metálicos a partir do gradiente de composição química pode ser considerada a mais recente e inexplorada área do desenvolvimento de implantes. Em função de limitações técnicas de processamento e consequentemente, de obtenção desses materiais, os estudos limitam-se a algumas simulações computacionais, deposições de elementos na superfície por laser e corpos de prova com gradiente de composição química fabricados por LENS® (RAMAKRISHNA, 2005; SADOLLAH, 2011; FOGAGNOLO, 2013; COLLINS, 2003; BANERJEE, 2005).

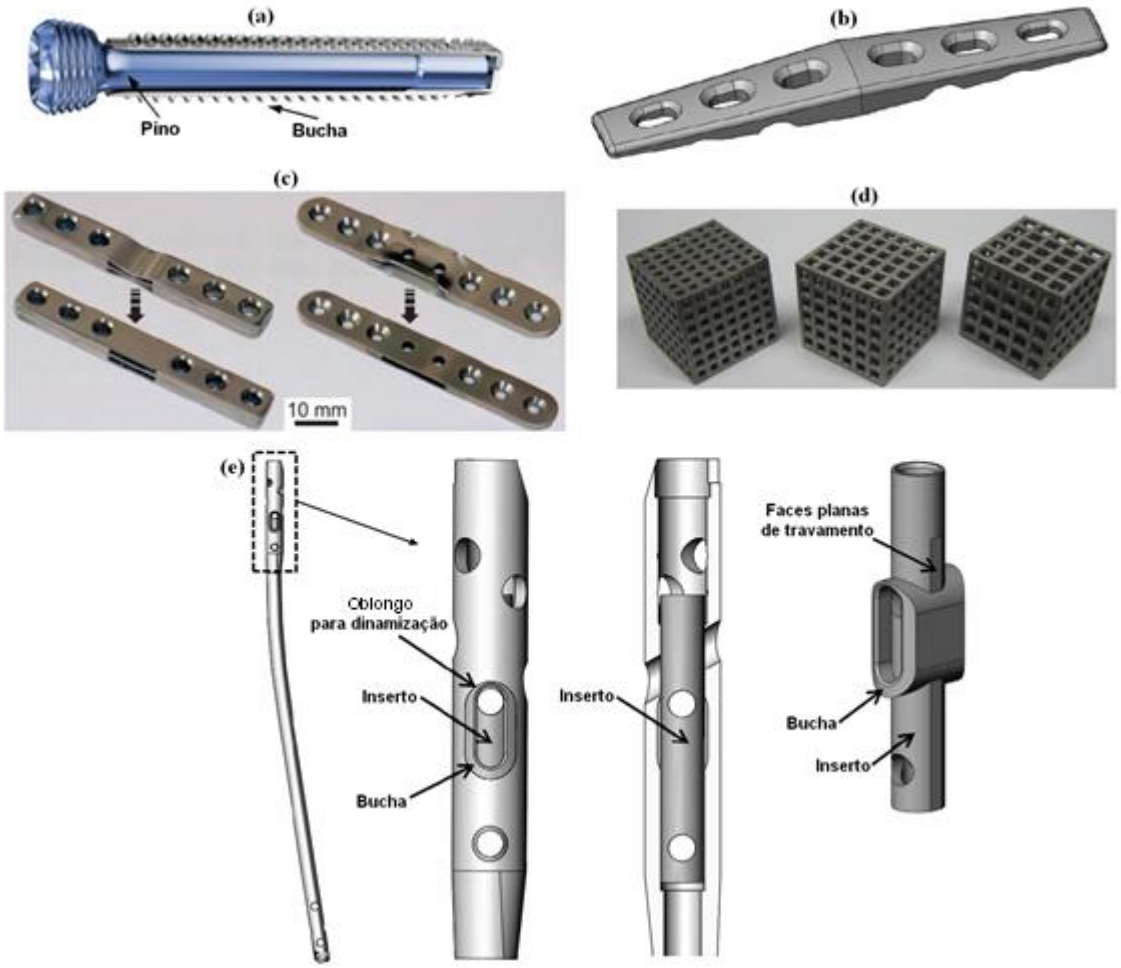


Figura 2.156 Implantes ortopédicos com rigidez gradual: (a) Parafuso bloqueado DLS produzido pela empresa Synthes® (PLECKO, 2012), (b) modelo CAD de placa de osteossíntese cônica (FICE, 2012), (c) placas osteossíntese fabricadas na forma de *wafer* a partir de SMA (PFEIFER, 2013), (d) cubos de Ti-6Al-4V com porosidade variável obtidos por SLM (SALLICA-LEVA, 2013) e (e) ilustração esquemática de haste intramedular com inserto de dinamização axial (DAILEY, 2012; DAILY, 2013).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho teve como objetivo estudar os efeitos da adição de Fe nas transformações de fases e propriedades mecânicas de ligas do sistema Ti-Nb desenvolvidas para aplicações biomédicas.

O trabalho foi dividido em cinco partes, conforme mostra o fluxograma da figura 3.1:

1ª Etapa – Estabilidade das Fases – nesta etapa foi avaliada a nucleação das fases estáveis e metaestáveis de amostras solubilizadas e submetidas a duas condições de resfriamento, ao forno e em água. A caracterização foi composta por análises de microscopia ótica e eletrônica de varredura, difração de raios-X, dureza Vickers e módulo de elasticidade por técnicas acústicas;

2ª Etapa – Cinética de Transformação das Fases – nesta etapa foram realizados estudos de caracterização "in situ" objetivando avaliar a cinética de transformação das fases no tocante à decomposição da fase martensítica α" e à nucleação das fases ω e α. A caracterização foi composta por análises de calorimetria diferencial de varredura, difração de raios-X em alta temperatura e dureza Vickers em alta temperatura;

3ª Etapa – Evolução Microestrutural – nesta etapa foram empregadas técnicas de caracterização microestrutural objetivando avaliar os efeitos dos tratamentos térmicos de envelhecimento aplicados às amostras. A caracterização foi composta por difração de raios-X convencional e em alta temperatura, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão;

4ª Etapa – Evolução das Propriedades Mecânicas – nesta etapa foram empregadas técnicas de caracterização das propriedades mecânicas objetivando avaliar os efeitos dos tratamentos térmicos de envelhecimento aplicados às amostras. A caracterização foi composta por dureza Vickers convencional e em alta temperatura, módulo de elasticidade por técnicas acústicas, ensaios de tração e fractografia;

5ª Etapa – Aplicações de Ligas Ti-β biomédicas – objetivando algumas aplicações práticas para ligas de Ti tipo β metaestável, foram produzidas placas e parafusos para osteossíntese em escala real e propostas configurações de produtos com gradiente de rigidez induzidos por meio de tratamentos térmicos específicos. A caracterização do gradiente de rigidez foi obtida por ensaios de dureza Vickers e de módulo de elasticidade por nanoindentação.

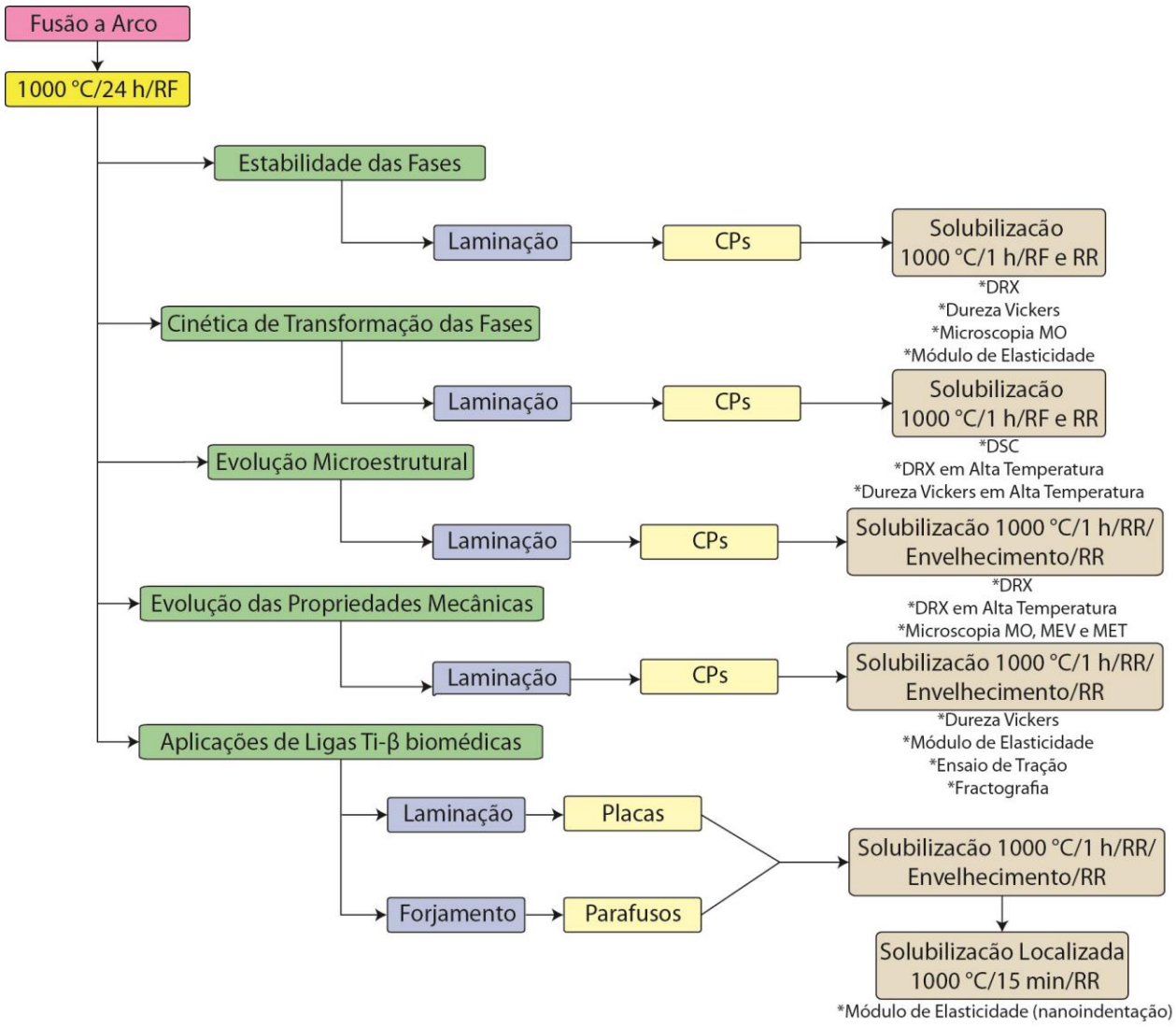


Figura 3.1 Fluxograma mostrando as etapas do trabalho e a correlação entre as mesmas

3.1. Preparação da matéria-prima para fusão

O inicio do trabalho ocorreu pelo corte das matérias-primas Ti e Nb em chapas suficientemente pequenas para que coubessem no interior do cadinho de cobre do forno de fusão a arco. Foram utilizados os elementos Ti, Nb e Fe com alto grau de pureza, conforme observa-se na tabela 3.1. Para a decapagem do Ti foi empregada solução composta por água destilada, ácido nítrico (HNO_3) e ácido fluorídrico (HF) na proporção de 1:1:1 para remoção de óxidos e resíduos superficiais. Para o Nb puro e para a liga primária FeNb foi empregada solução composta de água destilada, ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido nítrico (HNO_3) e ácido fluorídrico (HF) na proporção de 1:2:2:2.

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

Elemento	Grau de Pureza (%)	Procedência
Titânio	99,81	Titânio Brasil Ltda
Nióbio	99,99	CBMM*
FeNb VG211	98,9	CBMM*

* Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

A liga mãe (*master alloy* FeNb VG211) utilizada é uma liga primária, grau vácuo e tem como composição química nominal no mínimo 63% de Nb e no máximo 1,5% de Al. No entanto, a liga primária utilizada continha 68,1% de Nb, 30,4% de Fe e 0,41% de Al com intersticiais na ordem de algumas partes por milhão (ppm).

Após a decapagem, os materiais apresentavam-se prontos para a fusão. Com os metais devidamente decapados e secos realizou-se a pesagem dos mesmos individualmente de forma a atingir os valores das composições nominais das ligas. Para tanto, as pesagens foram realizadas em balança semi-analítica (Gehaka modelo BK400II). Objetivou-se assim garantir o máximo controle das composições. A tabela 3.2 mostra a composição nominal das ligas estudadas, das quais foram obtidos lingotes com 100 g.

Tabela 3.2 Composição química nominal das amostras estudadas.

Liga	Composição Nominal (% em peso)
1	Ti-30Nb
2	Ti-30Nb-1Fe
3	Ti-30Nb-3Fe
4	Ti-30Nb-5Fe

3.2. Obtenção dos lingotes por fusão a arco

O forno de fusão a arco voltaico é constituído por câmara cilíndrica de aço inoxidável, com parede dupla e refrigerada por água. A câmara possui duas janelas do tipo escotilha que possibilitam a visualização do cadinho durante o processo de fusão, além de orifícios para purga e admissão de argônio para a produção de atmosfera inerte. Para produção de atmosfera inerte foi utilizada bomba de vácuo mecânica e gás argônio 5.0 analítico.

Para a fusão, utilizou-se eletrodo de tungstênio não consumível. A abertura do arco elétrico é realizada por intermédio de uma fonte de rádio-freqüência que ioniza o gás argônio, permitindo o fluxo de elétrons entre o eletrodo e o lingote. Um fole e um sistema de rolamentos permitem que o arco seja direcionado a toda extensão do cadinho, possibilitando a fusão homogênea e completa da matéria prima.

O procedimento de fusão iniciou-se pela limpeza do cadinho com papel toalha e álcool de modo a reduzir possíveis contaminações no lingote. Após a limpeza, a matéria-prima foi acondicionada no interior do cadinho de cobre do forno onde as ligas foram fundidas. Iniciou-se o procedimento de purga intercalando-o com a admissão de argônio. Esse procedimento foi repetido por três vezes com intervalos de 10 min para produção da atmosfera inerte. Ao término de cada fusão, o lingote foi girado dentro do cadinho sendo o processo repetido, de forma a permitir a fusão completa da região oposta ao arco voltaico. Esse procedimento foi repetido de sete a dez vezes, levando assim a completa fusão da matéria prima e homogeneização do lingote

do ponto de vista macroscópico. A figura 3.2 ilustra o forno de fusão a arco utilizado na produção dos lingotes.

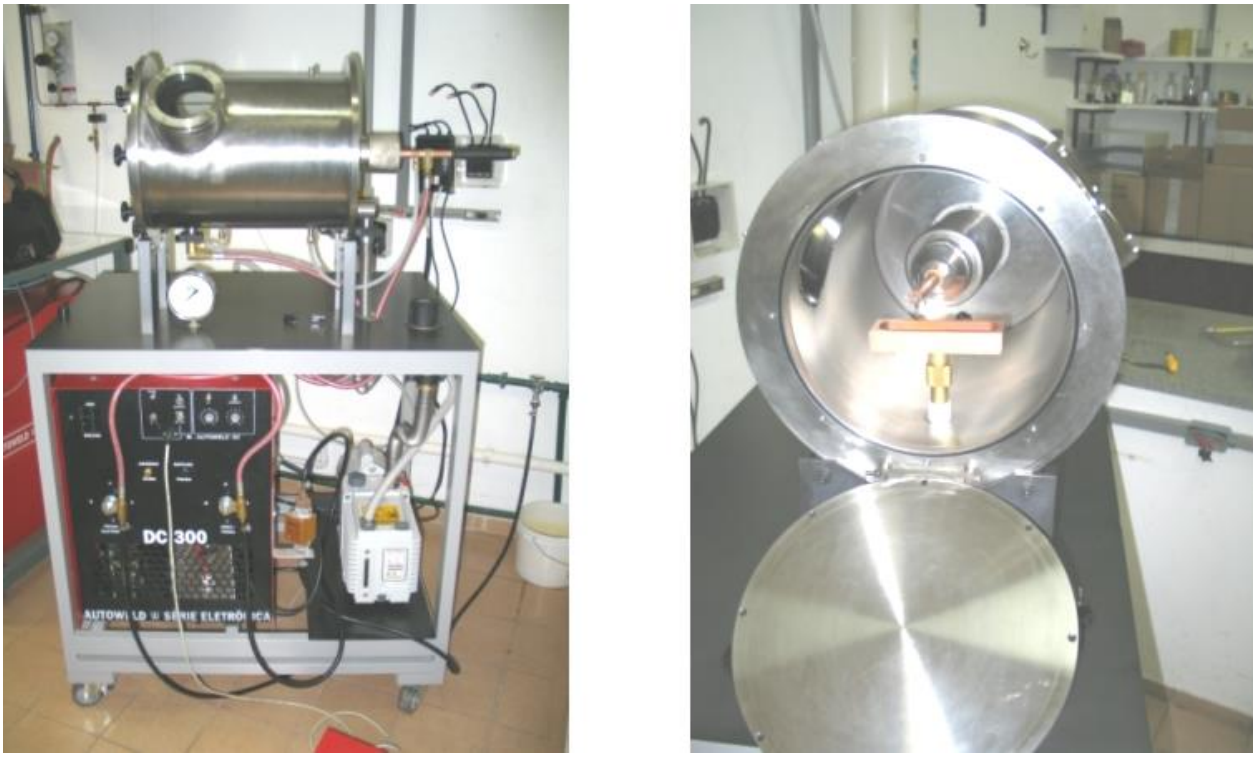


Figura 3.2 Forno de fusão a arco utilizado para produção da ligas.

3.3. Tratamento térmico de homogeneização

Após a fusão, os lingotes foram submetidos a tratamentos térmicos de homogeneização à temperatura de 1000 ^{o}C pelo período de tempo de 24 h com o objetivo de eliminar heterogeneidades composicionais resultantes do processo de solidificação. O forno de tratamento térmico utilizado, do tipo mufla, opera com aquecimento resistivo e é controlado eletronicamente por meio de um termopar tipo K. Os lingotes foram encapsulados em tubos de quartzo com atmosfera parcial de argônio 5.0 análitico.

3.4. Conformação plástica a quente

Os lingotes homogeneizados foram conformados em alta temperatura para a obtenção dos corpos de prova e objetivando-se obter geometrias na forma de chapas e barras redondas foram empregados processos de laminação e forjamento rotativo, respectivamente. A tabela 3.3 apresenta as geometrias utilizadas em cada etapa do trabalho.

Tabela 3. 3 Obtenção dos lingotes por fusão a arco.

Aplicação	Geometria Obtida
1° Etapa – Estabilidade das Fases	Tiras de ~ 20 X 300 X 3 mm
2° Etapa – Cinética de Transformação das Fases	
3° Etapa – Evolução Microestrutural	
4° Etapa – Evolução das Propriedades Mecânicas	
5° Etapa – Aplicações de Ligas Ti-β biomédicas	Placas ~ 20 X 150 X 6 mm Parafusos ~ Ø 8 X 300 mm

Os lingotes submetidos aos processos de conformação foram aquecidos em um forno resistivo do tipo mufla. O processo de conformação iniciou-se pela manutenção dos lingotes no forno resistivo à temperatura de 1000 °C por período de tempo de 10 min para estabilização térmica dos mesmos. O processo de conformação foi realizado entre 800 °C e 900 °C, seguido de resfriamento ao ar. Entre cada etapa de conformação, para a redução de área os lingotes retornavam ao forno onde permaneciam por mais 10 min para estabilização da temperatura.

3.5. Análise da composição química

Em seguida, a partir dos lingotes conformados foram obtidos corpos de prova aleatórios por

meio de cortadora ISOMET 4000 com disco diamantado. Três corpos de prova de cada corrida foram utilizados na análise química. Para tanto, esses foram embutidos em resina de cura fria e preparados para análise por meio de lixamento com a utilização de lixas d´água de Al_2O_3 grana 180, 360, 600 e 800 e lixa de SiC grana 1200. Outras três amostras de cada corrida foram utilizadas na análise de elementos intersticiais (O e N). Essas foram também seccionadas em pequenos pedaços de modo a pesar entre 0,010 e 0,015 g, decapadas em solução composta por ácido fluorídrico (HF) e ácido nítrico (HNO_3) na proporção de 1:3 para remoção de óxidos superficiais, conforme determina a norma ASTM E 1409 (2008) para análise de O e N em titânio e ligas de titânio.

A análise da composição química dos elementos em solução sólida substitucional foi realizada via técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X em um espectrômetro da marca Rigaku, modelo RIX 3100.

O espectrômetro de fluorescência de raios-X é um equipamento que determina por meio de técnica não destrutiva e quantitativa, os elementos presentes em uma determinada amostra. No instrumento utilizado, a quantificação dos elementos é realizada via emissão de fótons de raios-X fluorescentes da amostra em um ângulo θ que são difratados por um monocristal analisador em um ângulo 2θ. A análise dos elementos químicos em solução sólida intersticial foi realizada em um equipamento Leco modelo TC400 pela fusão direta das amostras em cadinhos de grafite, que combina C com O liberado pela amostra. A determinação do teor de O é executada por meio da absorção de radiação infravermelha. O elemento de arraste utilizado na condução do N_2 liberado na fusão foi o hélio 5.0 analítico. A figura 3.3 apresenta os equipamentos utilizados.

3.6. Obtenção dos corpos de prova

A partir das geometrias obtidas pelo processo de conformação foram confeccionados corpos de prova através de usinagem e corte por jato d'água para caracterização em cada etapa do trabalho, os quais são apresentados na figura 3.4

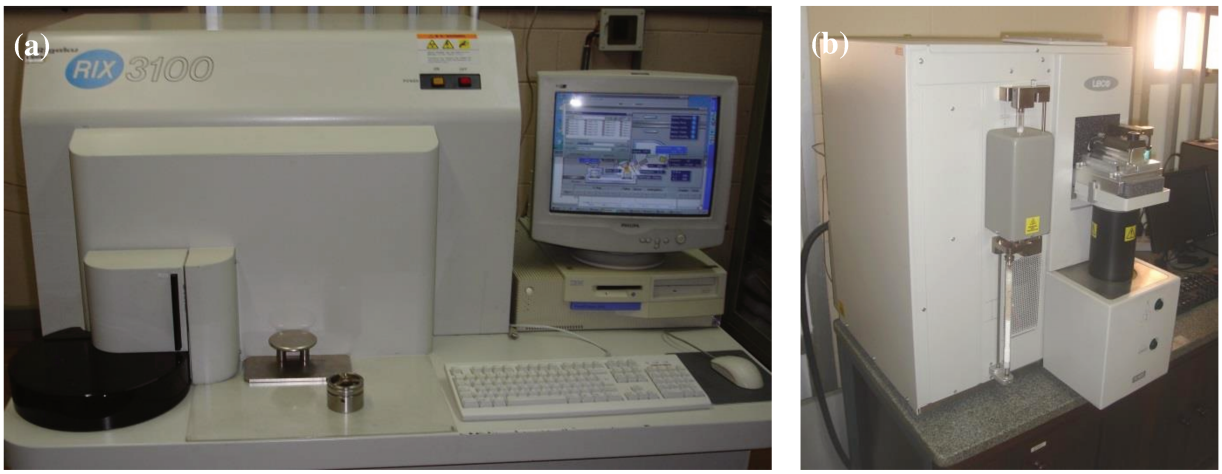


Figura 3.3 Espectrômetro de fluorescência de raios-X e (b) analisador de O e N.

As amostras empregadas em cada fase do trabalho obedeceram a seguinte disposição: Amostra (a): 1ª, 2ª, 3ª e 4ª etapa. Amostras empregadas na caracterização por calorimetria diferencial de varredura e análises e O e N foram obtidas da amostra (a). A caracterização das propriedades mecânicas foi realizada por meio de ensaios de tração na 4ª etapa e os corpos de prova utilizados referem-se à amostra (b).

Na proposta da produção de implantes com rigidez gradual foram utilizados desenhos de implantes de ortopedia comerciais em escala natural. Optou-se pelo conjunto composto de placa e parafusos bloqueados comumente utilizados em cirurgias de traumatologia, que referem-se às amostras (c) e (d). Os modelos utilizados para o conjunto baseiam-se em uma versão fabricada pela empresa brasileira Hexagon®, que utiliza para tanto aço inoxidável SUS 316L. As peças utilizadas neste trabalho foram usinadas pela empresa Hexagon® seguindo o mesmo processo de fabricação dos lotes comerciais.

As amostras utilizadas na fase de solubilização da etapa 5, com teve o objetivo de estabelecer gradiente de rigidez, foram obtidas de tiras chatas por usinagem e com as mesmas dimensões das placas, ou seja, 116 X 12 X 4,4 mm.

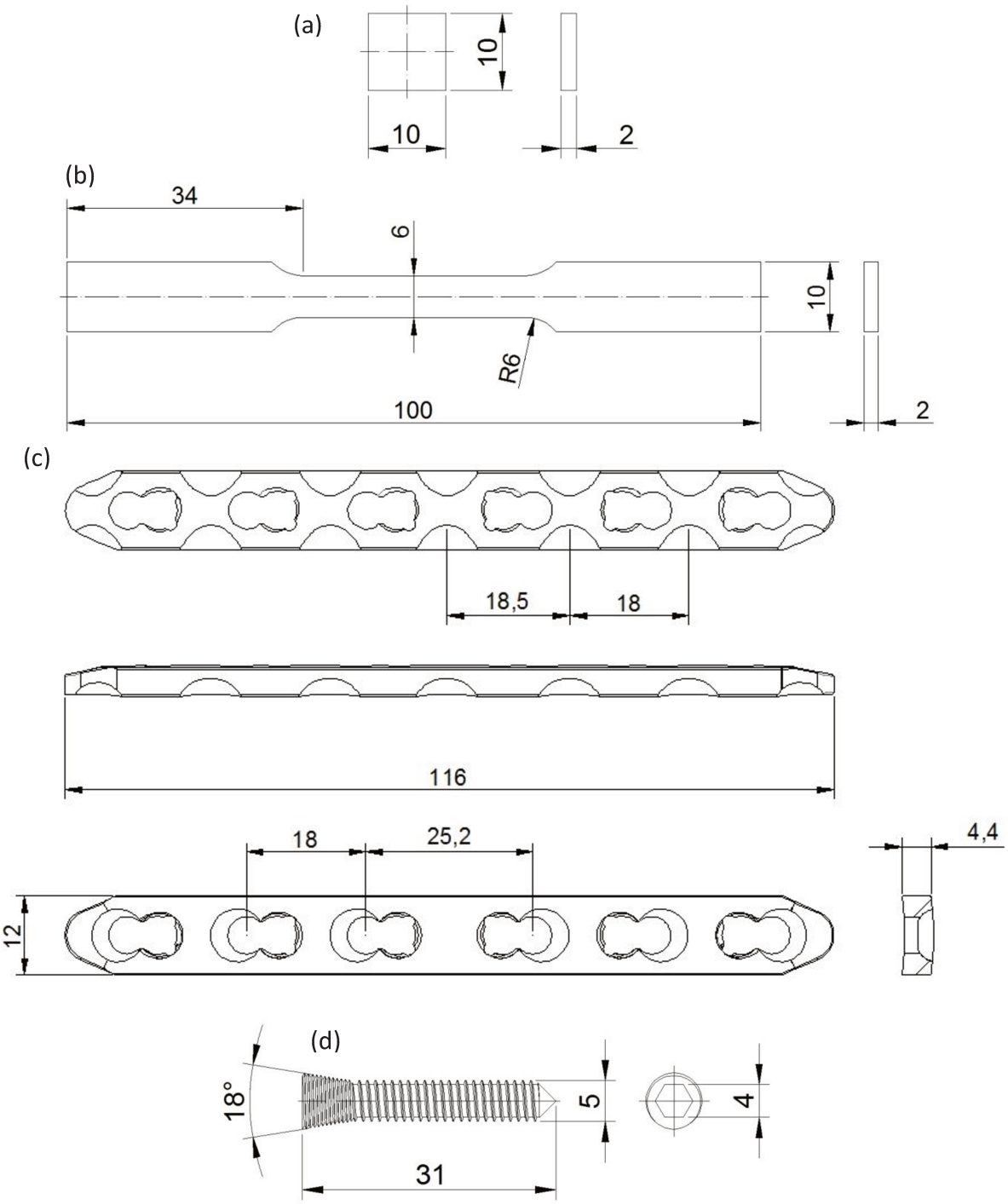
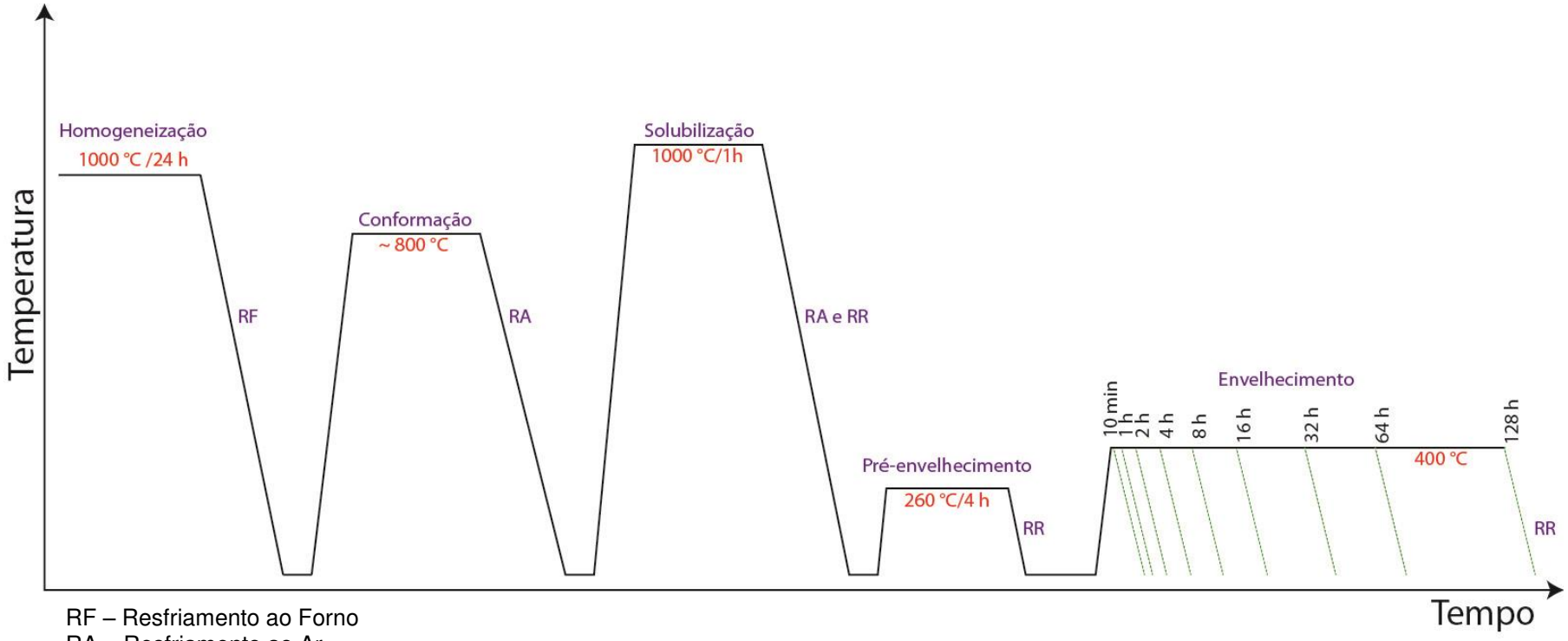


Figura 3.4 (a) Desenho das amostras utilizadas nas etapas de caracterização 1, 2, 3 e 4 obtidos por usinagem (b) desenho do corpo de prova de tração utilizados na etapa 4 e obtidos por corte de jato d'agua e (c) desenho da placa e do (d) parafuso de osteossíntese obtidos por usinagem CNC e utilizados como proposta de implantes com rigidez gradual na etapa 5. Dimensões em milímetros.

3.7. Envelhecimento

Ligas de titânio β metaestáveis quando submetidas a tratamentos térmicos de envelhecimento entre 100 e 500 ºC podem ter suas propriedades mecânicas alteradas devido à precipitação das fases ω e α. Para compreender e tentar controlar tais fenômenos foram proposta duas rotas de processamento termomecânico. Na primeira rota optou-se pelo envelhecimento simples onde as amostras solubilizadas e resfriadas rapidamente foram aquecidas em tubos de pirex com atmosfera parcial de argônio até 400 ºC à taxa de 10 ºC/min. Na segunda rota optou-se pelo envelhecimento em dois estágios, potencializando a nucleação e crescimento da fase metaestável ω_{iso}, que conforme comentado no capítulo 2 atua como substrato de nucleação da fase α. As amostras foram submetidas ao primeiro estágio de envelhecimento com aquecimento constante de 10 ºC/min até 260 ºC por 4 h, seguido de resfriamento em água. Após o envelhecimento primário, as amostras foram submetidas as mesmas condições de envelhecimento da rota simples, ou seja, 400 ºC pelos tempos de 10 min, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 16 h, 32 h, 64 h, 132 h, seguido de resfriamento em água. A figura 3.5 apresenta de forma esquemática a rota de processamento utilizada.



RF – Resfriamento ao Forno
RA – Resfriamento ao Ar
RR – Resfriamento Rápido em Água
1° Grupo de amostras submetidas a envelhecimento simples à 400 °C
2° Grupo de amostras submetidas a envelhecimento duplo 260 °C/4h seguido de envelhecimento à 400 °C

Figura 3.5 Rota de processamento termomecânico e envelhecimento das ligas.

3.8. Solubilização localizada – Implantes com rigidez gradual

Para a proposta de produção de implantes com rigidez gradual foi utilizado um sistema de aquecimento por indução que permitiu restringir a região de aquecimento da amostra acima de β-*transus* para solubilização, conforme ilustra a figura 3.6. Anteriormente à solubilização, objetivando-se obter porção de maior rigidez, foram submetidas amostras da liga Ti-30Nb-3Fe a envelhecimento duplo a 400 °C por 8 horas, baseados em resultados preliminares da evolução das propriedades mecânicas.

A região de interesse da amostra foi posicionada no interior da espira de indução de cobre e aquecida até 800 ºC, onde permaneceu por 5 min e posteriormente, foi resfriada rapidamente em água a uma taxa aproximada de 160 ºC/min. O controle de temperatura foi realizado através de dois termopares tipo K ancorados na parte superior e inferior da amostra. A região da parte inferior da amostra ficou imersa em recipiente com água para que não fosse aquecida.

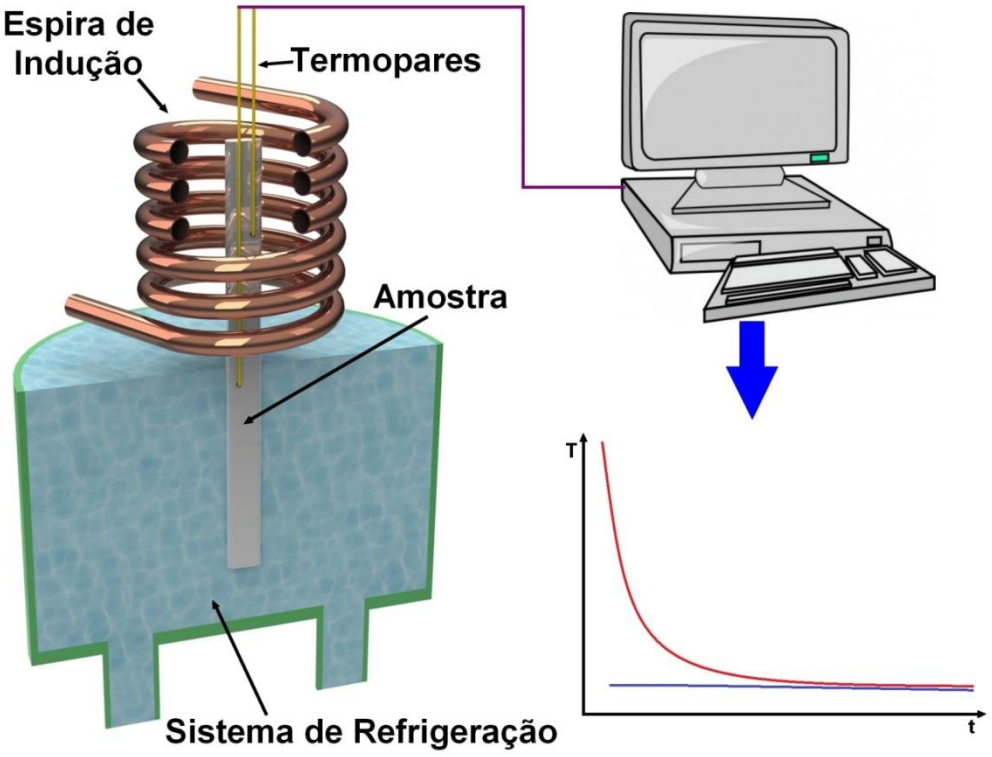


Figura 3.6 Diagrama esquemático do sistema de aquecimento e aquisição de dados para solubilização localizada.

3.9. Técnicas de caracterização

Difração de raios-X convencional e em alta temperatura

A análise por difração de raios-X foi realizada visando identificar as fases obtidas nas diversas etapas do trabalho. As amostras analisadas passaram por processo de preparação semelhante ao utilizado na análise metalográfica, como será visto adiante. Foi utilizado um difratômetro marca Panalytical, modelo X'pert PRO com detector PIXcel ultra rápido, câmara de alta temperatura Anton Paar HTK 16, dotado de tubos de raios-X com alvo de Cu, filtro de Ni e radiação com comprimento de onda λ=1,5406 Å.

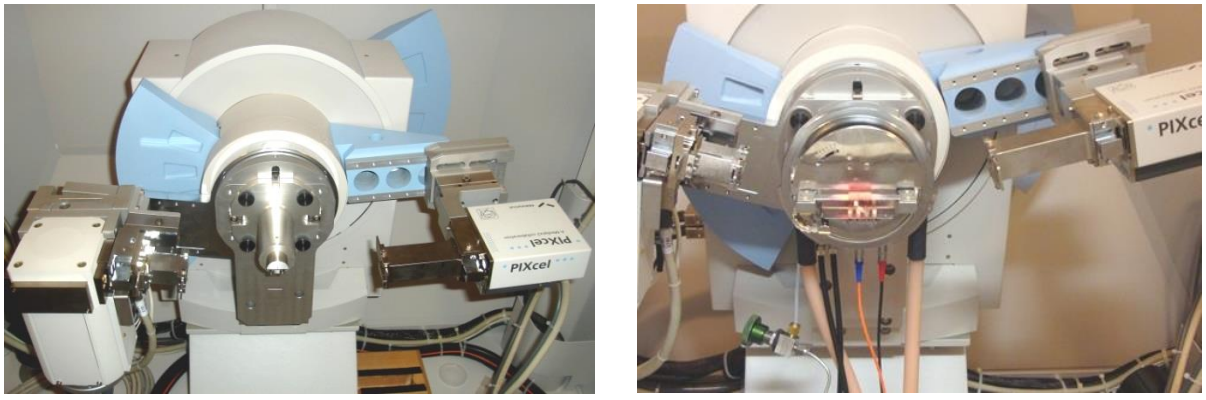


Figura 3.7 Difratômetro Panalytical, modelo X'pert PRO com detector PIXcel ultra rápido. Suporte para a análise convencional e câmara de alta temperatura Anton Paar.

Na difratometria, fótons de raios-X incidem sobre um cristal e são difratados por seus átomos em todas as direções. A difração ocorre quando há uma interferência construtiva que obedece a equação 3.1, conhecida como Lei de Bragg e que relaciona o comprimento de onda (λ) do feixe incidente, o ângulo de difração (θ) e a distância interplanar (d).

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \qquad \textit{Equação (3.1)}$$

Os parâmetros operacionais incluíram tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e intervalo angular de varredura entre 30° ≤ 2θ ≤ 90° com passo de 0,02°. De posse dos difratogramas, a indexação das fases foi realizada com o auxílio de fichas do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Data base).

As análises por de difração incluíram experimentos em alta temperatura. Foram realizadas análises com aquecimento contínuo e isotérmicos até 600 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. A estabilidade do sistema de controle de temperaturas é de aproximadamente ± 1 ºC.

Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A técnica de calorimetria diferencial de varredura (differential scanning calorimetry - DSC) foi utilizada para estimar as temperaturas de decomposição da fase martensítica α", de nucleação das fases ω e α e de transformação alotrópica β *transus*. As amostras solubilizadas e temperadas foram submetidas a dois ciclos de aquecimento e resfriamento conforme ilustra figura 3.8.

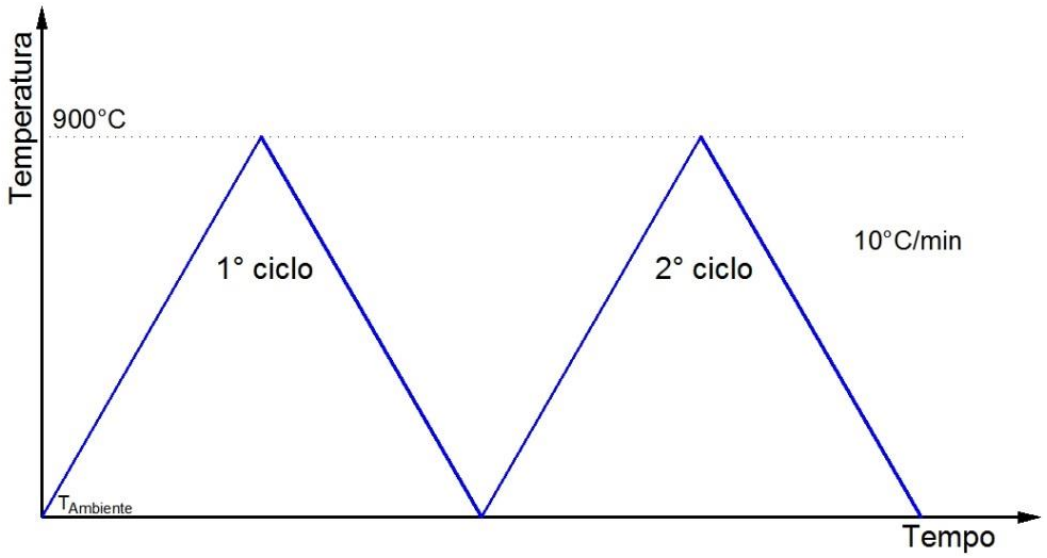


Figura 3.8 Diagrama esquemático com ciclos de aquecimento e resfriamento utilizados na caracterização por DSC.

O 1º ciclo objetivou verificar a cinética das transformações de fases em relação às fases metaestáveis, produto do resfriamento rápido em água. No 2º ciclo evidenciou-se a condição de

equilíbrio termodinâmico obtido sob resfriamento lento. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente até 900 °C e resfriadas até 25 °C, seguido de reaquecimento e resfriamento até 900 °C e 25 °C, respectivamente (taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min). O equipamento utilizado na análise foi um analisador modelo STA 409C, marca Netzsch.

Análise do módulo de elasticidade

As amostras submetidas à análise do módulo de elasticidade pela técnica de emissão acústica pulso-eco, conforme descrito na norma ASTM E494 (2005), foram preparadas conforme procedimento metalográfico descrito adiante. Nessa técnica, as velocidades do som para ondas longitudinais (V_l) e transversais (V_s) são determinadas em um sólido com o uso de transdutores específicos. Os transdutores são dotados de cristais piezo-elétricos que emitem pulsos e recebem os ecos de resposta. Com a utilização de um osciloscópio determina-se o sinal pulso/eco em função do tempo (Δt). A medição do tempo permite calcular a velocidade do som $V = 2d/\Delta t$ onde d é a espessura da amostra. Sendo assim, pelas medidas de densidade (ρ) e das velocidades (V_l) e (V_s) é possível determinar o coeficiente de Poisson (υ) e o módulo de elasticidade do material (E) pelas seguintes equações:

$$\upsilon = \frac{1 - 2\left(\frac{V_s}{V_l}\right)^2}{2 - 2\left(\frac{V_s}{V_l}\right)^2} \qquad \textit{Equação (3.2)}$$

$$E = 2\rho V_s^{\,2}(1+\upsilon) \qquad \textit{Equação (3.3)}$$

A medição do tempo de propagação do ultra-som foi realizada por meio de um emissor/receptor marca Panametrics-NDT, modelo 5072 PR, equipado com transdutores que operam na frequência de 5 MHz. Para melhorar o contato na interface transdutor/amostra foi utilizada glicerina como acoplante para medição de ondas longitudinais e SWC (substância orgânica de alta viscosidade) para medição de ondas transversais. A densidade foi obtida com base no princípio de Arquimedes em uma balança semi-analítica (Gehaka modelo BK400II).

Ensaio de dureza Vickers convencional e em alta temperatura

O ensaio de dureza Vickers foi realizado em amostras lixadas e polidas conforme determinam os procedimentos de preparação e análise das normas ASTM E92 (2003) e ASTM E384 (2009). Foi utilizado um equipamento da marca Buehler, modelo 2100, que conta com um penetrador de diamante de geometria piramidal de base quadrada com ângulo de 136º entre as faces opostas. O penetrador é acoplado a um microscópio óptico, que permite a medição das diagonais da impressão resultantes do ensaio. Para cada amostra foram realizadas 10 indentações com carga de 0,2 kgf aplicada por período de tempo de 15 s. O valor da dureza é determinado pela equação 3.4, que correlaciona carga (F) com a média das diagonais (D).

$$HV = \frac{1{,}8544\,F}{D^2} \qquad \textit{Equação (3.4)}$$

Objetivando prever a evolução do comportamento mecânico relativo em função do tempo de envelhecimento utilizou-se a técnica de dureza Vickers em alta temperatura. Nessas análises foi utilizada uma unidade de aquecimento projetada e construída no Laboratório de Metalurgia Física da UNICAMP – LABMET, com capacidade de aquecimento até 1000 °C e que foi desenvolvida para ser utilizada em máquinas universais de ensaio.

Utilizou-se uma máquina EMIC modelo DL2000, com célula de carga de 500 kgf acoplada a um penetrador de diamante para dureza Vickers. Baseando-se nos resultados preliminares de DSC e difração de raios-X em alta temperatura, foram definidas as condições de análise onde as amostras foram aquecidas até 400 °C a uma taxa de 10 °C/min e mantidas nessa temperatura até 21 h.

Os parâmetros de ensaios incluíram 3 indentações seguidas a cada 3 h com carga de 10 kgf por 15 s. A determinação da dureza foi realizada pela medição das diagonais após o resfriamento das amostras em um microscópio óptico Olympus BX60M com sistema de aquisição de imagens utilizando a equação 3.4.

Análise metalográfica

A preparação para análise metalográfica foi realizada com base na norma ASTM E3 (2001). As amostras foram embutidas em resina de cura fria e preparadas para análise por meio de lixamento metalográfico com a utilização de lixas d´água de Al_2O_3 grana 180, 360, 600 e 800 e lixa de SiC grana 1200. O polimento foi realizado com panos específicos e a utilização de diamante em pasta nas granulometrias de 6 μm e 3 μm.

A microestrutura foi revelada via ataque químico de Kroll, constituído de solução aquosa contendo 6 mL de HNO_3, 3 mL de HF e 91 mL de H_2O ou em uma versão mais concentrada, na qual a composição é 30 mL de HNO_3, 5 mL de HF e 65 mL de água. As análises das microestruturas foram efetuadas em microscópio óptico (MO), modelo Olympus BX60M e em microscópio eletrônico de varredura Hitachi (MEV), modelo TM-1000 e Zeiss EVO MA 15, com canhões de elétrons com filamento de tungstênio e LaB_6, respectivamente.

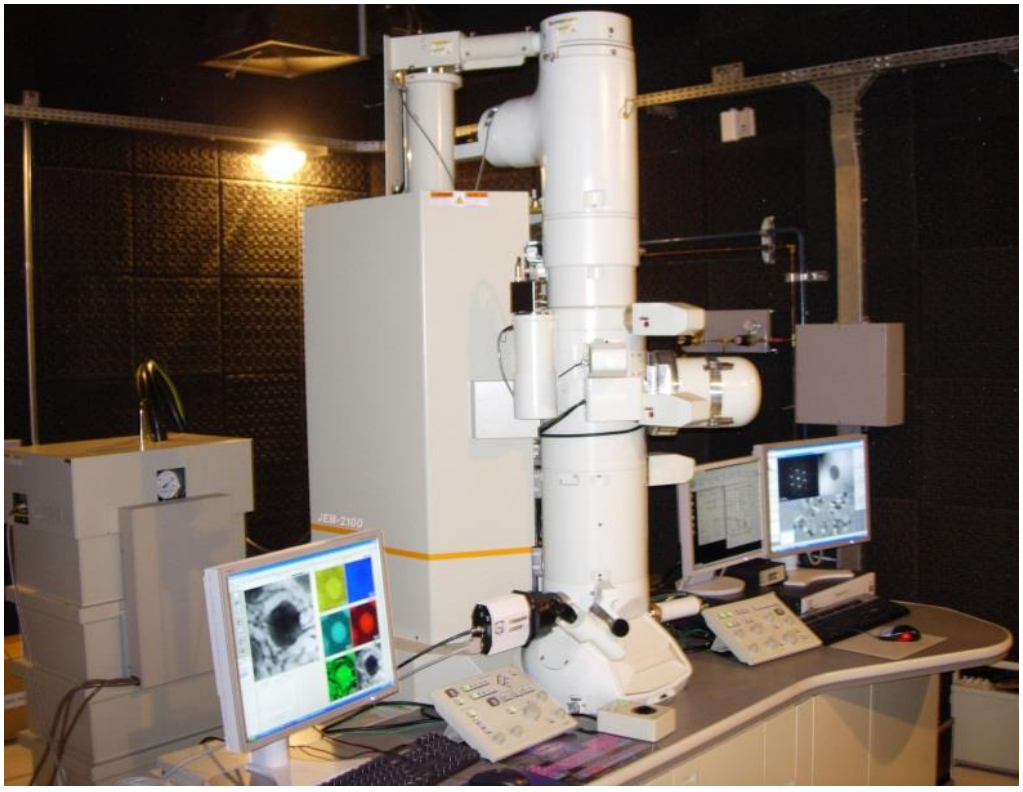


Figura 3.9 Microscópio eletrônico de transmissão (MET) Jeol JEM 2100 com canhão de 200 kV de LaB_6 com MEVT e EDS integrados.

Amostras para microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas das superfícies das amostras de interesse com 200 μm de espessura, com seccionamento realizado com a utilização de disco de diamante em cortadora ISOMET 4000. Foram utilizados os procedimentos convencionais de preparação de amostras "*plan view*" para MET. O polimento iônico final, para obtenção da área fina (≤ 100 nm), foi realizado em baixa temperatura (-170 °C) com o objetivo de preservar as fases metaestáveis.

As análises de MET foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão Jeol modelo JEM 2100 com tensão nominal de trabalho de 200 kV equipado com canhão de elétrons de LaB_6 e com sistemas de microscopia eletrônica de transmissão no modo varredura (MEVT) e espectrômetro de raios-X por energia dispersiva (EDS) integrados.

Ensaio de Tração e Fractografia

Para avaliação do comportamento mecânico e dos mecanismos de fratura corpos de prova de tração sob diversas condições de tratamento térmico foram submetidos a ensaios de tração. Os ensaios de tração foram realizados à temperatura ambiente com taxa de deformação constante de 2 mm/min em máquina universal de ensaios EMIC modelo DL2000 com célula de carga de 3000 kgf e dotada de extensômetro com L_0 = 25 mm.

O limite de escoamento, o limite de resistência à tração, o alongamento e o módulo de elasticidade foram determinados conforme orienta a norma ASTM E8M (2004). Para cada condição de tratamento térmico foram ensaiados 3 corpos de prova. Os valores de carga e deslocamento foram dinamicamente registrados por um sistema de aquisição de dados ligado a um computador.

As amostras das superfícies de fratura dos corpos de prova de tração foram seccionadas com disco diamantado em cortadora ISOMET 4000 e submetidas a processo de limpeza que consistiu em imergir as amostras em acetona em um equipamento de limpeza por ultra-som. As fractografias foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Hitachi, modelo TM-1000.

Nanoindentação

Para determinação do gradiente de rigidez das amostras com solubilização localizada foi determinado o módulo de elasticidade por nano-indentação utilizando um equipamento CSM Nanoindentation Tester (NHT), com penetrador de diamante do tipo Berkovick operando com carga de 400 mN por 15 s. A ponta do tipo Berkovick consiste de uma pirâmide de 3 faces com ângulo total de 142,35°. As indentações foram realizadas no sentido longitudinal com passo de 20 μm, sendo os avanços realizados por um sistema automatizado próprio do equipamento. O nano-indentador é dotado de uma célula de carga com sistema de medição de deslocamento. Quando a ponta de diamante penetra na amostra, uma curva de força *vs* deformação é adquirida pelo sistema e o módulo de elasticidade é determinado no descarregamento através de um conjunto de dados como a derivada da inclinação da curva de descarregamento e a área de indentação projetada na amostra.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados apresentados e discutidos a seguir referem-se aos ensaios e análises realizados com foco no estudo da estabilidade das fases em função da composição química e taxas de resfriamento, da cinética de transformação das fases, da evolução microestrutural e das propriedades mecânicas e físicas em função dos tratamentos térmicos de envelhecimento e de possíveis aplicações de ligas de titânio tipo β como *FGMs* em implantes de osteossíntese.

4.1. Obtenção das ligas

Os lingotes obtidos a partir do processo de fusão a arco voltaico e posteriormente homogeneizados a 1000 °C por 24 h, tiveram sua composição química analisada. A tabela 4.1 mostra a média dos resultados obtidos das análises executadas por espectroscopia de fluorescência de raios-X e análises de oxigênio e nitrogênio.

Tabela 4.1 Composição química experimental das ligas estudadas.

Liga	**Composição (% em peso)**				
	Ti	Nb	Fe	O	N
Ti-30Nb	Balanço	30,1 ± 0,3	-	0,11 ± 0,06	0,013 ± 0,05
Ti-30Nb-1Fe		30,2 ± 0,7	1,1 ± 0,3	0,17 ± 0,04	0,007 ± 0,03
Ti-30Nb-3Fe		29,7 ± 0,4	2,9 ± 0,4	0,12 ± 0,02	0,010 ± 0,09
Ti-30Nb-5Fe		29,2 ± 0,2	5,1 ± 0,2	0,15 ± 0,08	0,012 ± 0,05

Com base nesses resultados é possível observar que não houve variação significativa de massa dos elementos pesados (Ti, Nb e Fe) e que o elementos que formam solução sólida intersticial com o titânio, no caso oxigênio e nitrogênio, permaneceram dentro do tolerável para o Ti c.p. grau 2 (ASTM F67, 2006). A partir desses resultados é possível afirmar que o processo de fusão a arco para a obtenção de ligas com alto ponto de fusão apresenta-se seguro e confiável.

4.2. Estabilidade das fases – Influência da taxa de resfriamento na estabilidade e nas transformações de fases

Objetivando avaliar a estabilidade de fases em função da composição química e da taxa de resfriamento em ligas de titânio β Ti-30Nb com adições entre 1 e 5 % de Fe, as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos de solubilização a 1000 °C por 1 h seguido de resfriamento ao forno e em água. Tais tratamentos visaram conferir duas situações distintas no tocante ao equilíbrio termodinâmico das amostras, sendo a resfriada lentamente ao forno classificada como estável e a outra resfriada rapidamente em água como metaestável.

A figura 4.1 mostra os resultados de microscopia óptica das ligas Ti-30Nb com adições de Fe solubilizadas e resfriadas ao forno. É possível observar claramente que sob condições de resfriamento lento ocorre a nucleação da fase α em maior quantidade para as ligas Ti-30Nb e Ti-30Nb-1Fe, como apresenta a figura 4.1(a-b). Entretanto, as ligas com maiores teores do elemento Fe, figura 4.1(c-d), mostraram maior estabilização da fase β. Tal comportamento esta condizente com estudos prévios que mostram que mesmo em pequenas frações, o Fe tende a estabilizar a fase β (ANTIPOV, 1997).

Visando comprovar as fases presentes nas amostras, análises de difração de raios-X foram realizadas. Os padrões de difração da figura 4.2 confirmam os resultados de microscopia onde se observa evidente tendência de estabilização da fase β com adição de Fe. Para a liga com adição de 1% de Fe é possível observar picos de difração referente à fase metaestável ω_{iso} formada durante o resfriamento lento. Os picos de difração indexados como Al referem-se ao material do suporte utilizado na fixação das amostras. Devido à limitação da técnica empregada em difratar fases em pequenas frações volumétricas não é possível afirmar que as demais ligas estejam livres

da presença da fase ω, uma vez que esta fase está comumente presente nas ligas titânio β-metaestáveis do sistema Ti-Nb e pode ocorrer em proporções nanométricas (~ 5 - 140 nm) (MOFFAT, 1988).

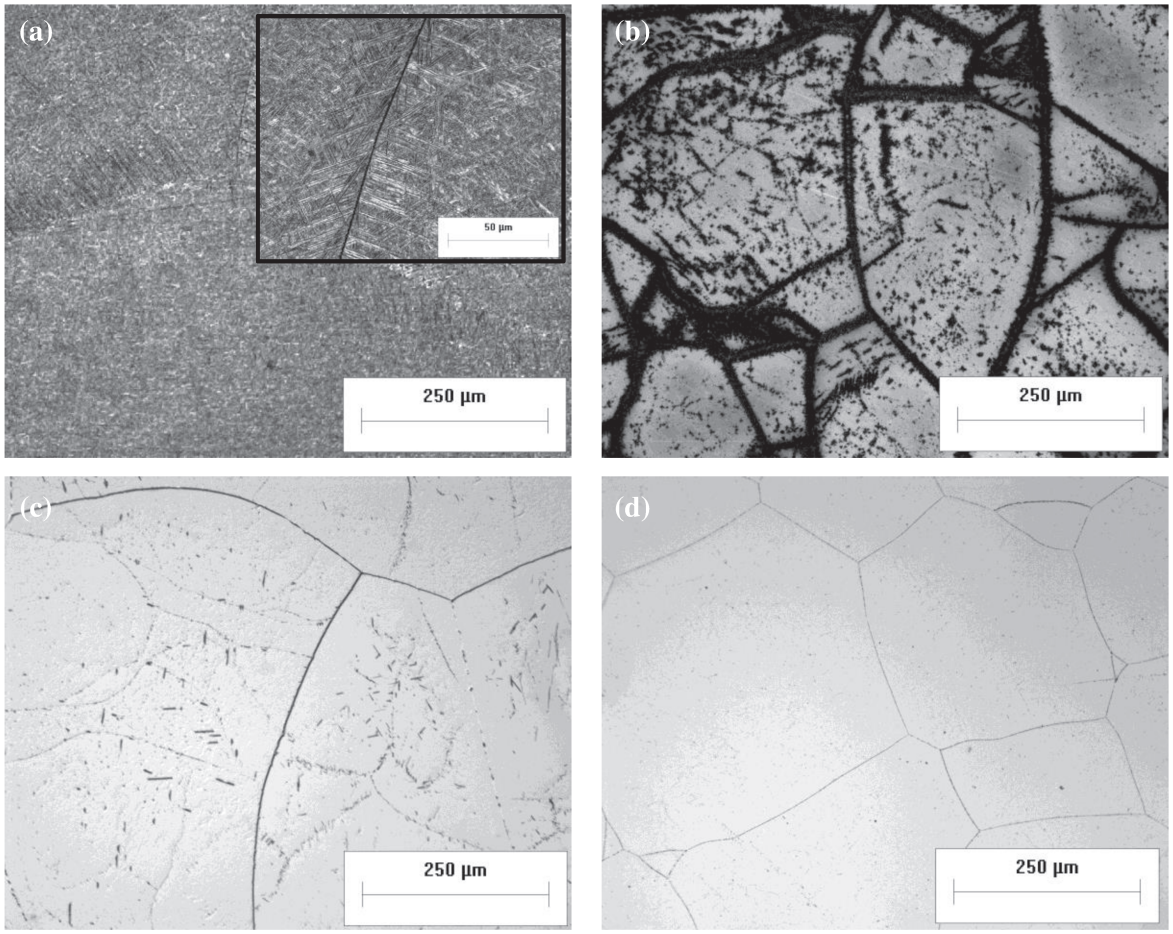


Figura 4.1 Micrografias (MO) das ligas Ti-30Nb (a), Ti-30Nb-1Fe (b), Ti-30Nb-3Fe (c) e Ti-30Nb-5Fe solubilizadas a 1000 ºC por 1 h, seguido de resfriamento ao forno. Observa-se que o elemento Fe atua como estabilizador da fase β.

Apresentando comportamento similar ao das amostras submetidas à solubilização e resfriamento ao forno, as ligas resfriadas rapidamente em água também mostraram forte tendência de retenção da fase β com adição de Fe. Por meio dos resultados das análises microestrutural e de difração de raios-X apresentados na figura 4.3 e 4.4, observa-se que a liga Ti-30Nb apresentou estrutura tipicamente martensítica, com placas finas e aciculares já observadas em outros trabalhos (MANTANI, 2006; SOUZA, 2008; LOPES, 2009). Todavia, as

amostras com adição de Fe resfriadas rapidamente mostraram comportamento similar às ligas submetidas a resfriamento lento, onde como produto da adição de Fe obteve-se praticamente retenção da fase β na sua totalidade. Devido ao raio atômico do Fe (0,124 nm) ser significantemente menor que o do Ti (0,145 nm) e do Nb (0,143 nm), a adição desse elemento faz com que os parâmetros de rede da fase β tendam a diminuir como pode ser constatado observando-se o deslocamento dos picos de difração de raios-X levemente para a direita. Não foram observados picos de difração referentes à fase ω nas amostras solubilizadas e resfriadas rapidamente.

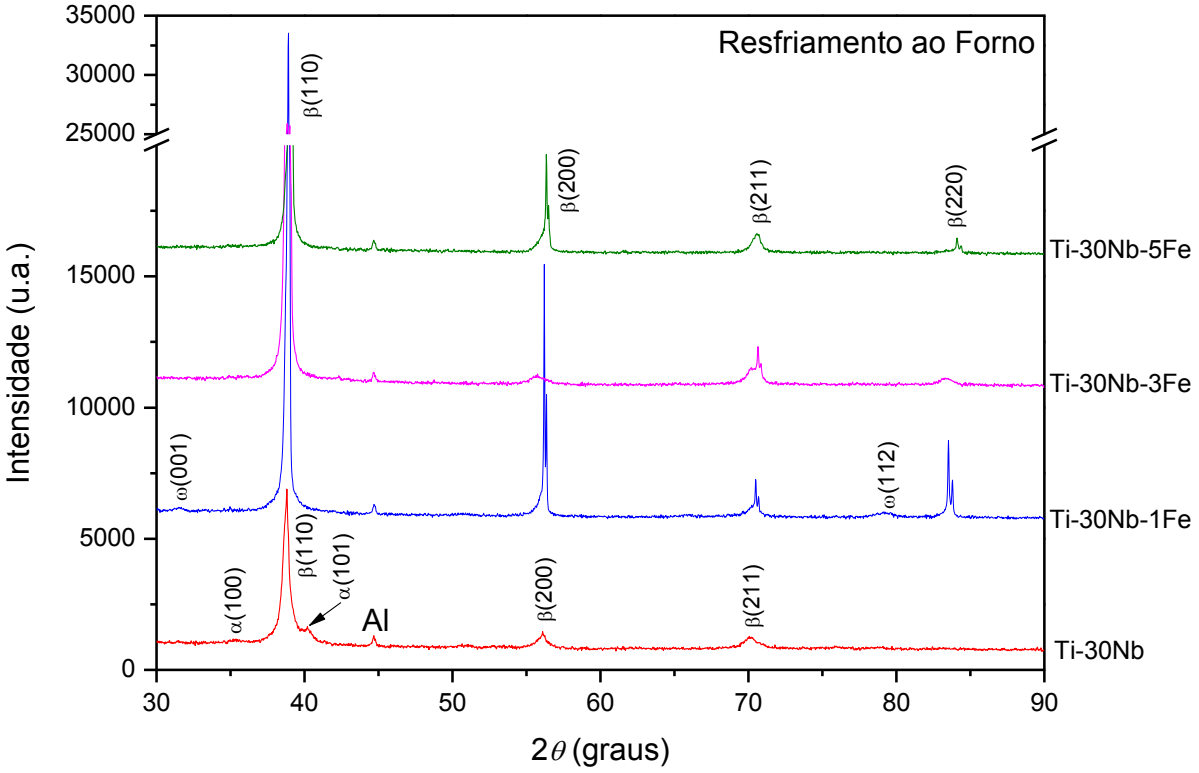


Figura 4.2 Evolução dos padrões de difração de raios-X das amostras solubilizadas a 1000 ºC por 1 h, seguido de resfriamento ao forno em função do teor de Fe.

No tocante às propriedades mecânicas e físicas, a tabela 4.2 mostra os resultados de dureza Vickers e de módulo de elasticidade obtido por técnicas acústicas para as amostras solubilizadas e resfriadas lentamente ao forno e rapidamente em água. As amostras Ti-30Nb e Ti-30Nb-1Fe solubilizadas e resfriadas lentamente apresentaram valores de dureza Vickers e de módulo de elasticidade mais elevados.

Tabela 4.2 Propriedades mecânicas e físicas das amostras solubilizadas e resfriadas lentamente ao forno e rapidamente em água.

Liga	Resfriamento ao Forno		Resfriamento em Água	
	Dureza Vickers (HV)	Módulo de Elasticidade (Acústico - GPa)	Dureza Vickers (HV)	Módulo de Elasticidade (Acústico - GPa)
Ti-30Nb	337,1 ± 4,9	98,8	202,3 ± 4,3	79,2
Ti-30Nb-1Fe	349,1 ± 15,5	104,1	283,9 ± 8,6	79,1
Ti-30Nb-3Fe	261,3 ± 2,1	81,9	255,3 ± 6,0	78,3
Ti-30Nb-5Fe	250,3 ± 1,9	81,4	246,1 ± 6,2	78,6

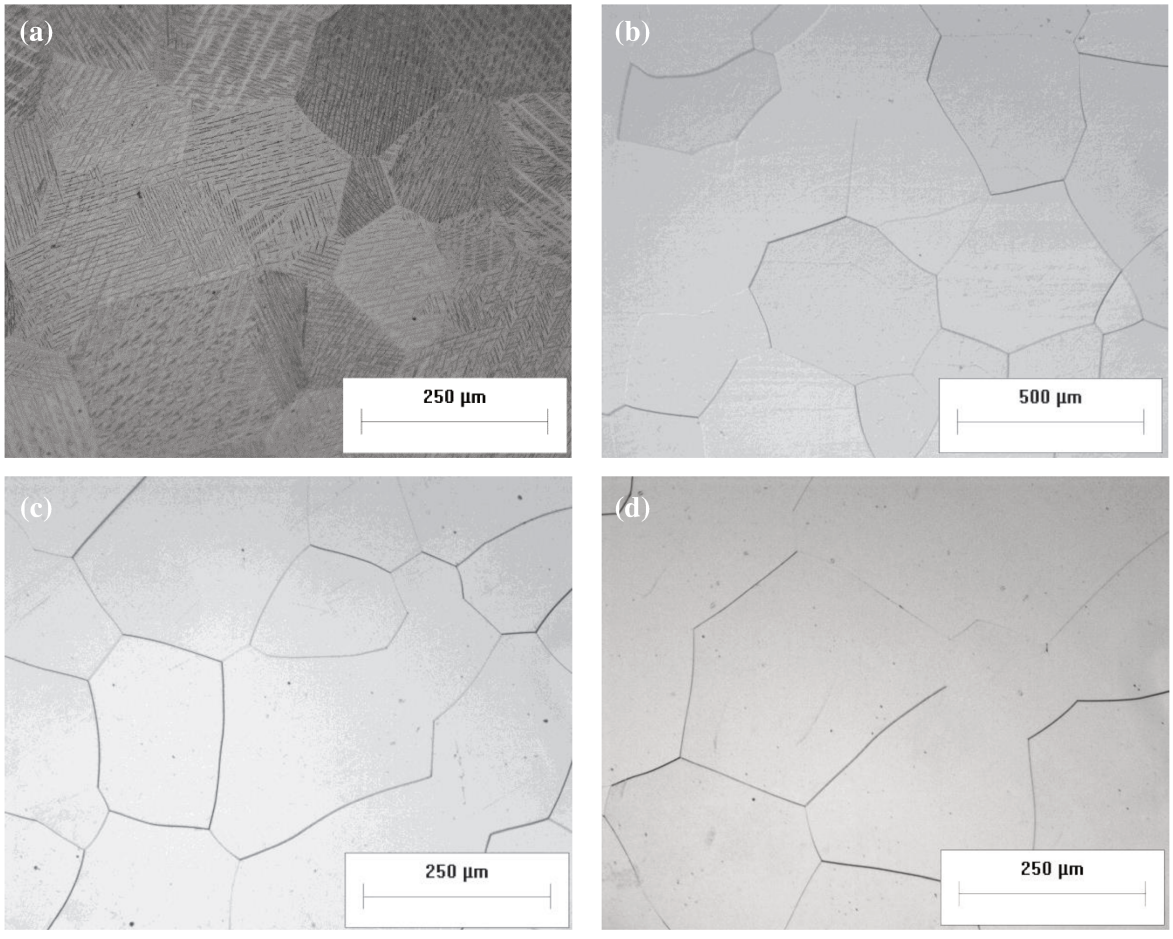


Figura 4.3 Micrografias (MO) das ligas Ti-30Nb (a), Ti-30Nb-1Fe (b), Ti-30Nb-3Fe (c) e Ti-30Nb-5Fe solubilizadas a 1000 ºC por 1 h, seguido de resfriamento rápido em água. Observa-se que o elemento Fe atua como estabilizador da fase β.

Como pode ser observado, com a adição de Fe ocorreu uma redução gradual destes valores de dureza e de módulo de elasticidade e este comportamento pode ser atribuído à ausência das fases α e ω. Dentre os elementos β-estabilizadores, o Fe juntamente com o Mn são os que mais produzem aumento de resistência mecânica por fração adicionada (MOISEYEV, 2006). Nas ligas Ti-30Nb-3Fe e Ti-30Nb-5Fe não foram observadas a presença das fases α e ω pelas técnicas analíticas empregadas. Logo, adições entre 3 e 5% de Fe na liga com alto teor de Nb propiciaram a possível estabilização da fase β (CCC) conhecida por possuir vários sistemas de escorregamento e consequentemente, baixos valores de dureza.

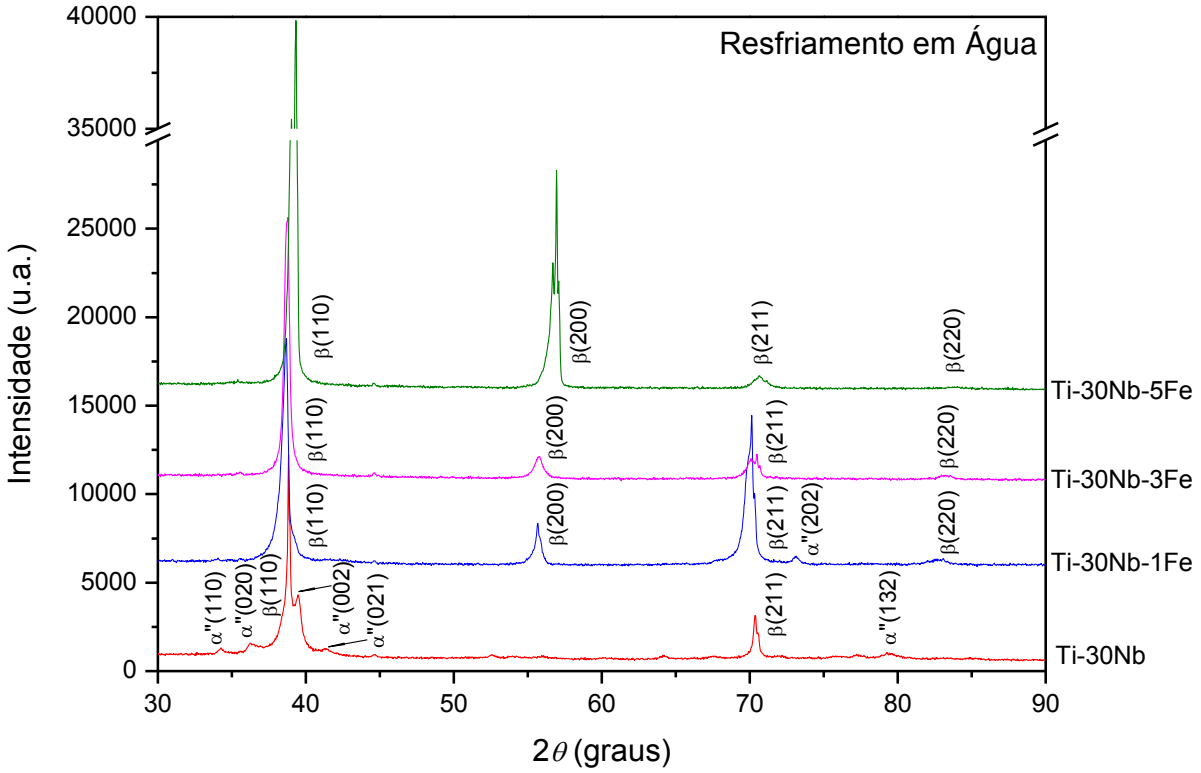


Figura 4.4 Evolução dos padrões de difração de raios-X das amostras solubilizadas a 1000 ºC por 1 h, seguido de resfriamento rápido em água em função do teor de Fe.

Entretanto, as amostras solubilizadas e submetidas a resfriamento rápido apresentaram módulo de elasticidade constante, independente da variação composicional. No tocante à dureza Vickers, a amostra com adição de 1% de Fe apresentou patamar mais elevado de dureza. Todavia, com o aumento do teor de Fe observa-se decréscimo desses valores. O aumento da

dureza da liga com 1% de Fe pode estar associado, da mesma forma que a liga resfriada ao forno, ao acréscimo de Fe e também, possivelmente à presença da fase ω_{ate} formada durante o resfriamento, embora esta não fosse identificada pelas técnicas utilizadas. As ligas com 3 e 5 % de Fe apresentaram redução nos valores de dureza devido à retenção completa da fase β.

Estudos conduzidos com ligas Ti-25Nb com adições entre 1 e 7% de Fe e solidificadas em cadinho de cobre apresentaram comportamento muito similar. Adições de 1 e 7% produziram altos valores de dureza e de módulo de elasticidade, enquanto que adições de 3 e 5% de Fe resultaram em valores menores (LEE, 2002).

4.3. Cinética de transformação de fases

Com a intenção de prever o comportamento das transformações de fases e os efeitos do Fe nas ligas estudadas foram realizados ensaios de calorimetria diferencial de varredura (DSC), difração de raios-X e dureza Vickers em alta temperatura a partir de amostras solubilizadas e resfriadas rapidamente em água. As análises foram subdivididas em transformações de fases em aquecimento continuo e em aquecimento isotérmico.

4.3.1. Decomposição e nucleação de fases sob aquecimento e resfriamento contínuos

A figura 4.5 apresenta os termogramas obtidos das amostras estudadas. A figura 4.5(a) exibe os termogramas obtidos nos ciclos de aquecimento para as amostra solubilizadas e resfriadas rapidamente em água, enquanto que os da figura 4.5(b), aos das amostras resfriadas lentamente ao forno. Uma breve análise da amostra Ti-30Nb resfriada em água permite observar que no primeiro ciclo de aquecimento ocorre um pico endotérmico (1) próximo a 290 °C, seguido de outro (2), agora de natureza exotérmica próximo aos 300 °C. Picos endotérmicos mais intensos (3) podem ser observados tanto no 1º quanto no 2º ciclo para as amostras resfriadas rapidamente e lentamente, em aproximadamente 460 °C. Durante o resfriamento, picos

exotérmicos (4) que equivalem aos picos endotérmicos (3) que ocorreram durante o aquecimento foram observados nos dois ciclos de resfriamento próximos à temperatura de 360 °C para as duas condições de tratamento térmico.

As amostras das ligas Ti-30Nb-1Fe e Ti-30Nb-3Fe resfriadas rapidamente. Diferentemente da amostra da liga Ti-30Nb, essas não apresentaram picos endotérmicos nas temperaturas mais baixas. Todavia, as transformações que se sucederam foram similares às da liga sem adição de Fe, com picos exotérmicos (2) iniciados logo acima dos 330 °C, seguidos de picos endotérmicos mais pronunciados (3) que se repetiram tanto no 1º quanto no 2º ciclo de aquecimento, entre 435 °C e 450 °C nas duas condições de tratamento térmico das amostras. No entanto, durante o resfriamento somente picos de natureza exotérmica (4) podem ser observados na faixa de temperatura entre 330 °C e 310 °C. A amostra da liga Ti-30Nb-5Fe não apresentou nenhum pico de transformação de fases em nenhum dos ciclos para as duas condições de tratamento térmico, o que indica que a fase β adquiriu natureza estável com a adição de Fe.

Por meio da análise conjunta dos resultados de DSC da figura 4.5 e dos difratogramas de raios-X em alta temperatura de amostras submetidas a aquecimento continuo foi possível identificar quais transformações de fases se referem aos picos exotérmicos e endotérmicos observados nos termogramas.

As figuras 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9 apresentam os difratogramas de raios-X de amostras solubilizadas e resfriadas em água partindo da temperatura ambiente até 660 °C, com aquecimento contínuo a uma taxa de 10 °C/min e tempo de varredura consumindo em média 2 minutos.

Para a amostra da liga Ti-30Nb como já observado e comentando na seção 4.2, o resfriamento em água a partir do campo β possibilita a transformação martensítica β → α" e manutenção parcial da fase β. A microestrutura resultante é composta pelas fases β e α", que quando aquecida ocorre a redução continua da intensidade dos picos de difração da fase metaestável α", que desaparecem por volta de 296 °C. A observação dos resultados de DSC da figura 4.5(a) permite afirmar que o pico endotérmico (1) observado em 287 °C refere-se à decomposição da martensita, produzindo as reações α" → β e/ou α" → α. O deslocamento dos picos de difração da fase α" para a direita durante o aquecimento, ao contrario do esperado, permite constatar que há contração na distância interplanar de alguns planos específicos.

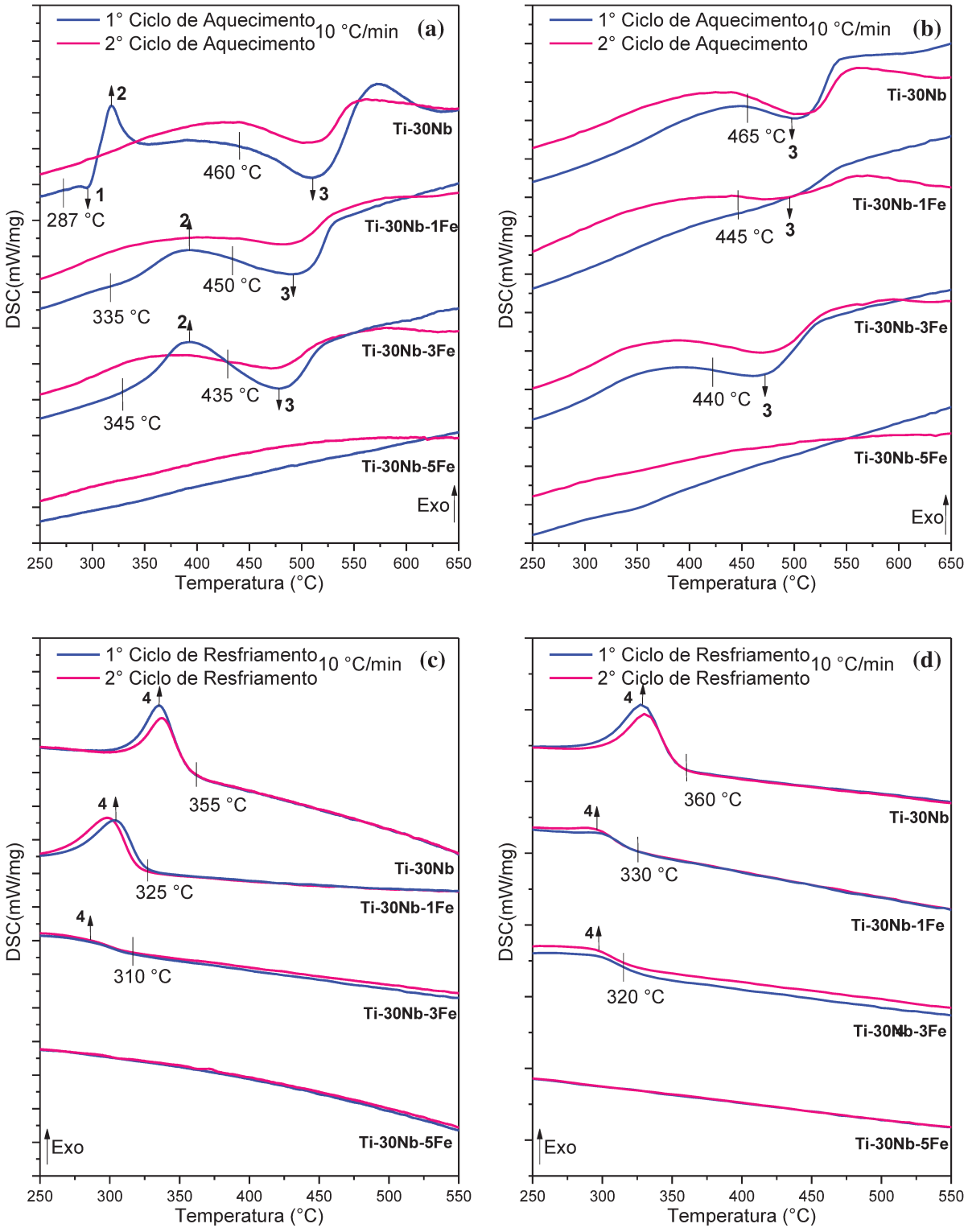


Figura 4.5 Termogramas resultantes dos ensaios de DSC para as amostras Ti-30Nb-xFe (0 a 5% de Fe) solubilizadas e resfriadas rapidamente em água (a e c) e lentamente ao forno (b e d). Termogramas obtidos durante o aquecimento (a e b) e resfriamento (c e d) para o 1º e 2º ciclos.

Tal comportamento pode ser atribuído à redução interplanar da maior distância da estrutura ortorrômbica da fase α" para que se transforme em estrutura CCC da fase β (SEMBOSHI, 2008). O fato desse pico endotérmico (1) ocorrer somente para a amostra resfriada rapidamente comprova que o mesmo refere-se à decomposição de uma fase metaestável.

Logo após a decomposição da fase martensítica α" observa-se a nucleação da fase α e/ou da fase ω por volta de 333 °C. Associando-se os resultados de DRX com o termograma de DSC pode-se afirmar que essa transformação refere-se ao pico exotérmico (2) formado durante o aquecimento. Nas ligas com adições de 1 e 3% de Fe resfriadas rapidamente, onde praticamente não há a presença da fase α", não foram observados picos endotérmicos relevantes nos termogramas de DSC relativos à decomposição dessa fase. Entretanto, para a liga Ti-30Nb-1Fe é possível observar nos difratogramas de raios-X da figura 4.7, picos de difração de baixa intensidade referentes à fase α", que devido ao aquecimento acabam por se decompor totalmente em aproximadamente 370 °C. Em seguida, observa-se para as duas composições a nucleação da fase α por volta de 444 °C, conforme apresenta as figura 4.7 e 4.8. Da mesma forma que para a liga Ti-30Nb, os picos exotérmicos (2) do termograma da figura 4.5(a) das ligas Ti-30Nb-1Fe e Ti-30Nb-3Fe podem ser atribuídos à nucleação da fase α e/ou da fase ω.

Os ensaios de difração de raios-X realizados em alta temperatura não permitiram observar as transformações equivalentes aos picos endotérmicos (3) dos termogramas de DSC da figura 4.5, que referem-se à temperatura β-*transus*. Picos de natureza exotérmica (4) referentes à mesma transformação podem também ser observados durante o resfriamento nos dois ciclos para as duas condições de tratamento térmico.

A não observação da transformação β-*transus* nos difratogramas de raios-X deriva-se do fato da formação de uma fina camada de óxido que acaba por estabilizar a fase α. É possível observar picos de difração referentes a óxidos do tipo TiO_2 para os difratogramas das ligas com adição de Fe para temperaturas acima de 500 °C, o que permite presumir que essas ligas apresentam menor resistência à corrosão. Conforme os resultados das análises de DSC apresentados na figura 4.9, a liga Ti-30Nb-5Fe, com exceção dos picos de óxido, não apresentou picos de difração de raios-X referentes à transformações de fase.

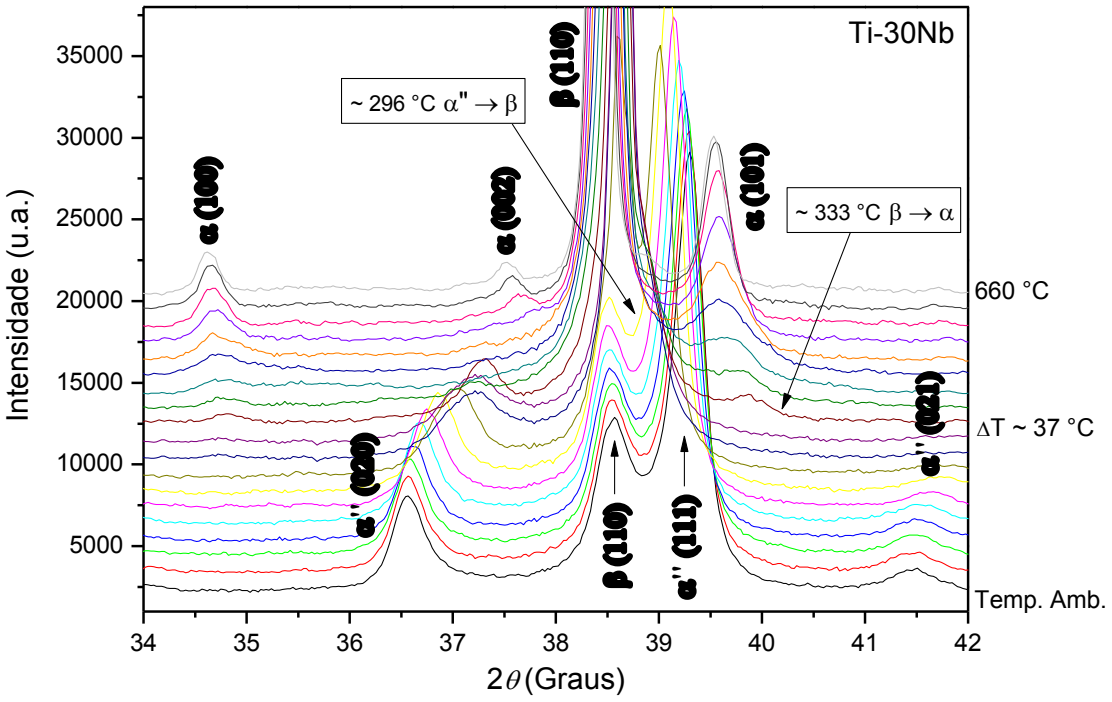


Figura 4.6 Difratogramas de raios-X em alta temperatura da liga Ti-30Nb solubilizada e resfriada rapidamente em água. Taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A pronunciada redução da fração volumétrica da fase martensítica α" em amostras resfriadas rapidamente a partir do campo β, assim como a constatação da redução da energia dos picos nos termogramas de DSC e na intensidade nos difratogramas relativos à decomposição da fase martensítica α" e da precipitação das fases ω e α indicam que o elemento Fe, quando combinado com o Nb, além de atuar como elemento forte estabilizador da fase β dá indícios de tornar a cinética de transformação de fases nessas ligas bem mais lenta. Uma hipótese é que o elemento Fe, que têm raio atômico aproximadamente 13% menor que os elementos Ti e Nb, crie distorções na rede que dificultam a mobilidade por difusão atômica e consequentemente, leve ao aumento do tempo e da energia necessária para que as transformações de fases ocorram.

Por meio dos resultados obtidos nos ensaios de análise térmica (DSC) e de difração de raios-X em alta temperatura é possível compreender as condições para decomposição da fase martensítica α" e precipitação das fases ω e α e assim, estabelecer parâmetros necessários para os ensaios com aquecimento isotérmico.

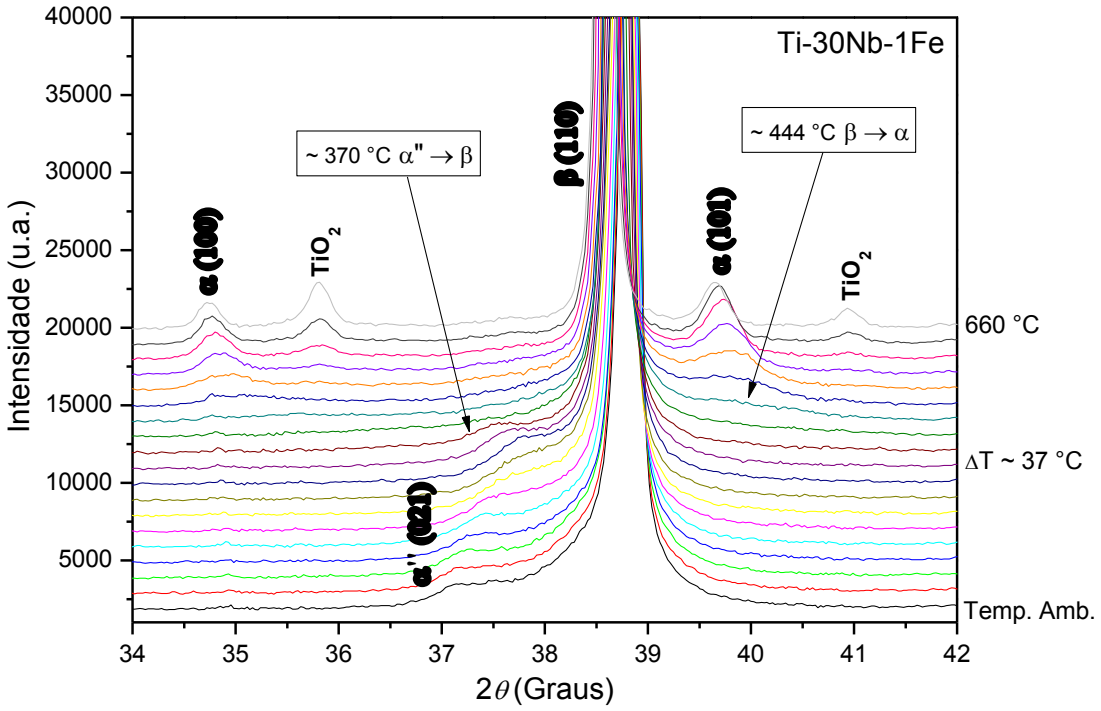


Figura 4.7 Difratogramas de raios-X em alta temperatura da liga Ti-30Nb-1Fe solubilizada e resfriada rapidamente em água.

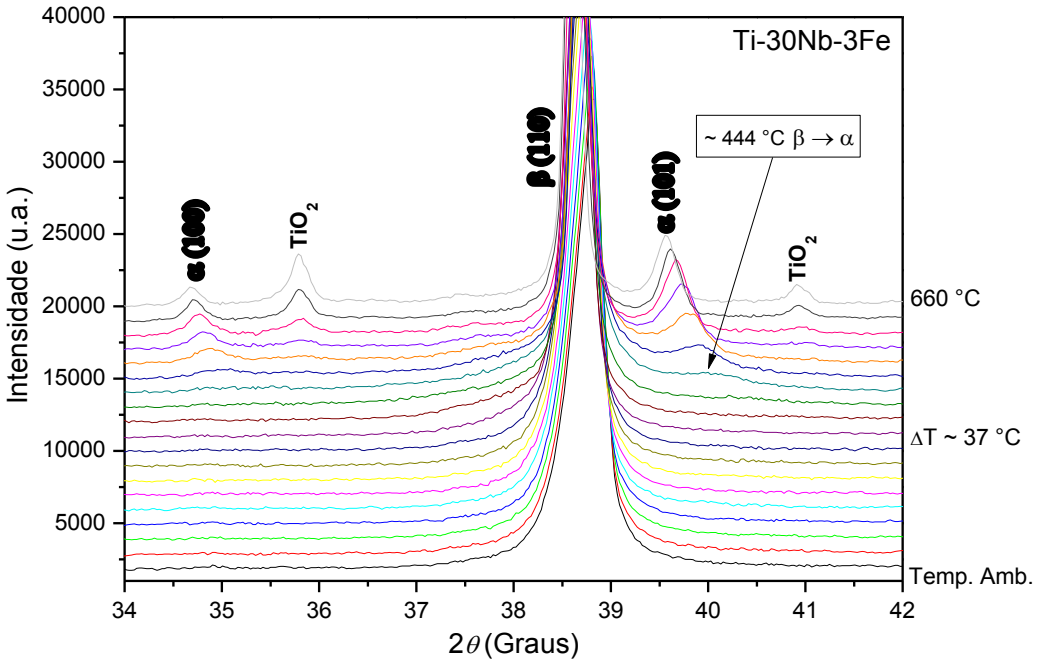


Figura 4.8 Difratogramas de raios-X em alta temperatura da liga Ti-30Nb-3Fe solubilizada e resfriada rapidamente em água.

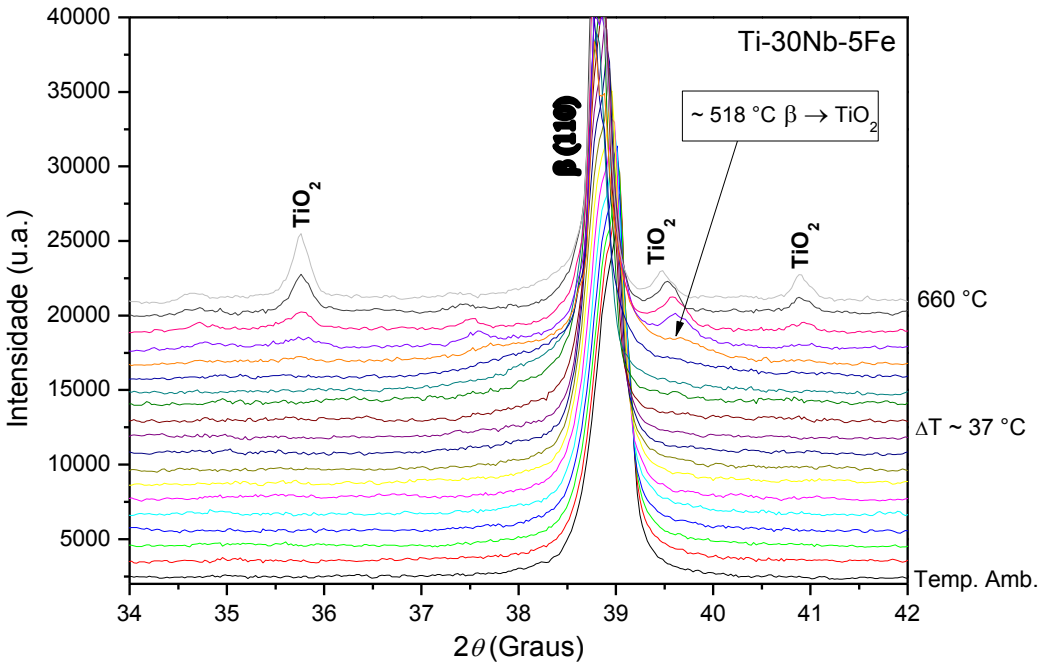


Figura 4.9 Difratogramas de raios-X em alta temperatura da amostra Ti-30Nb-5Fe solubilizada e resfriada rapidamente em água.

4.3.2. Decomposição, nucleação de fases e evolução das propriedades mecânicas sob tratamento isotérmico

Baseando-se nos resultados de DSC, DRX em alta temperatura, estudos prévios e em relatos da literatura, foram definidas rotas para o estudo da cinética de transformações de fases com aquecimento isotérmico. Para tal, foram conduzidos ensaios de difração de raios-X e dureza Vickers em alta temperatura. As amostras foram previamente solubilizadas e resfriadas em água. Uma parte das amostras foi submetida ao aquecimento contínuo até 400 °C a uma taxa de 10 °C/min e mantidas nesse patamar. A outra parte das amostras, antes de serem aquecidas até 400 °C passaram por um estágio primário de pré-envelhecimento à temperatura de 260 °C por 4 h, seguido de resfriamento em água. O envelhecimento no primeiro estágio objetivou fomentar a nucleação da fase $\omega_{iso,}$ que normalmente nucleia de forma dispersa na matriz da fase β, para que essa atuasse como sítio de nucleação da fase α.

A figura 4.10 mostra os difratogramas de raios-X da liga Ti-30Nb obtidos à temperatura ambiente e a 400 °C até o tempo de 6 h. O intervalo entre as varreduras foi de aproximadamente 15 min. Como já observado anteriormente, essa composição apresenta-se à temperatura ambiente após solubilização e resfriamento rápido, microestrutura composta pelas fases β + α". Após atingir o patamar de 400 °C não foram observados picos de difração referentes às fases α" e ω, que foram decompostas durante o aquecimento. Nos primeiros instantes neste patamar de temperatura é possível observar picos de difração das fases α. Com a manutenção nessa temperatura e após 1 h, surgem sinais de oxidação, que são evidenciados pela difração dos picos de TiO_2.

As ligas com adição de 1 e 3% de Fe, como pode ser observado na figuras 4.11 e 4.12, apresentaram comportamento similar, ou seja, no patamar de 400 °C surgiram picos de difração somente das fases estáveis β e α, o que mostra que as demais fases metaestáveis se decompõe em temperaturas abaixo dessas. Por sua vez, a liga Ti-30Nb-5Fe, figura 4.13, confirmando os resultados anteriores de DSC e DRX com aquecimento contínuo, não apresentou decomposição e nucleação de fases metaestáveis. Para todas as composições foram observados picos de difração do TiO_2 devido à oxidação superficial das amostras.

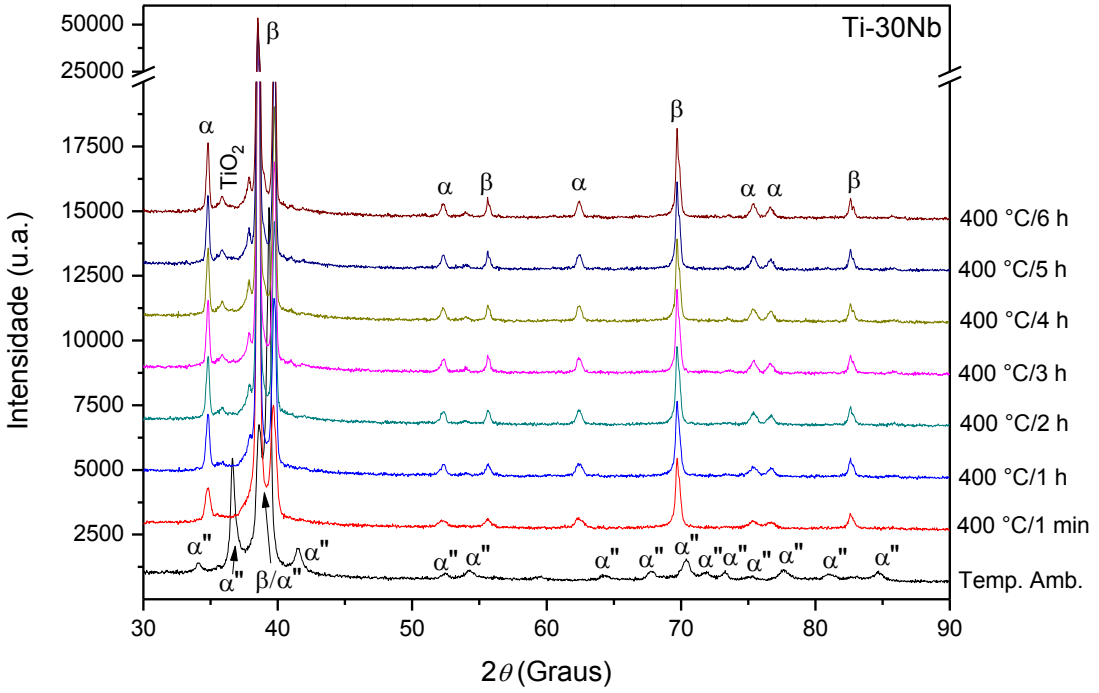


Figura 4.10 Difratogramas de raios-X em alta temperatura da liga Ti-30Nb solubilizada e resfriada rapidamente em água. Amostra submetida a envelhecimento simples a 400 °C.

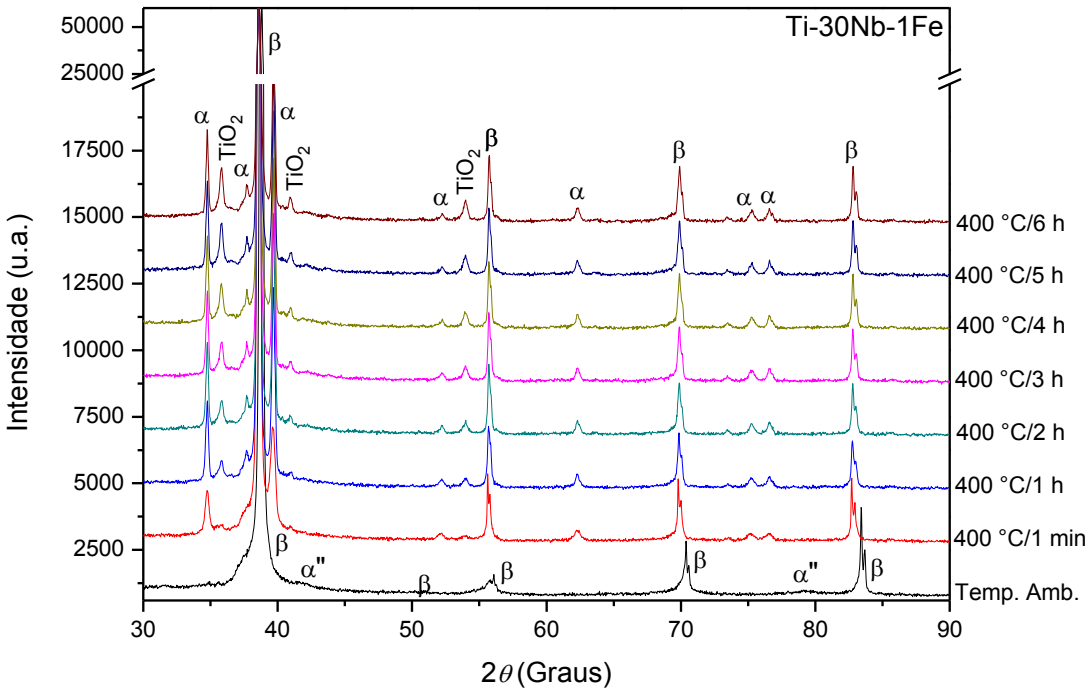


Figura 4.11 Difratogramas de raios-X em alta temperatura da liga Ti-30Nb-1Fe solubilizada e resfriada rapidamente em água. Amostra submetida a envelhecimento simples a 400 °C.

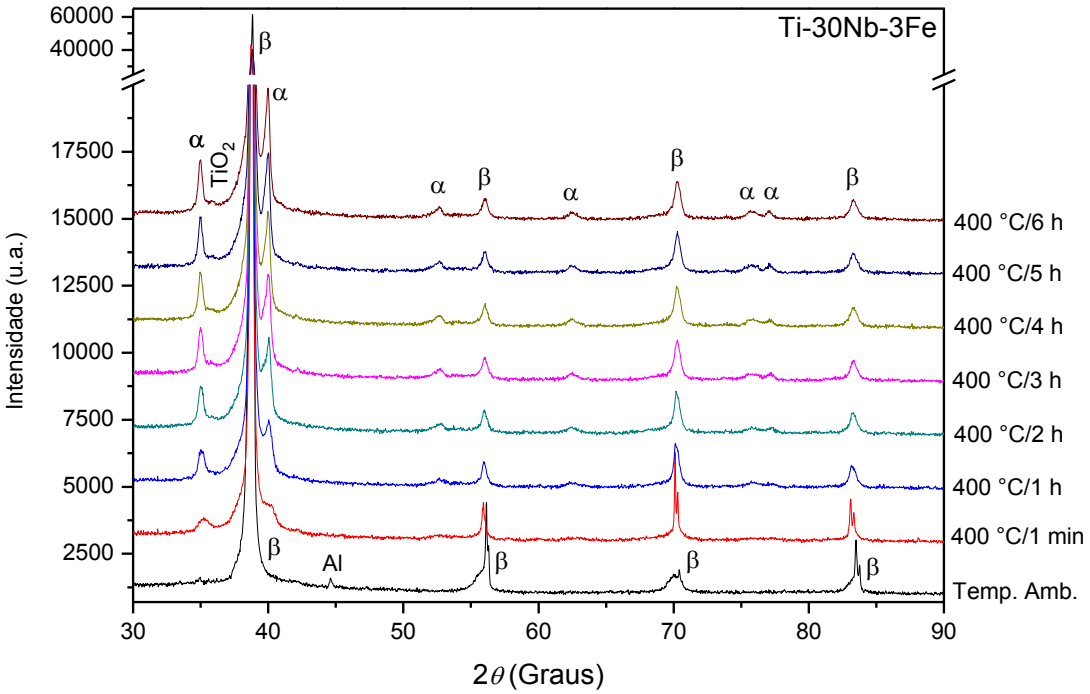


Figura 4.12 Difratogramas de raios-X em alta temperatura da liga Ti-30Nb-3Fe solubilizada e resfriada rapidamente em água. Amostra submetida a envelhecimento simples a 400 °C.

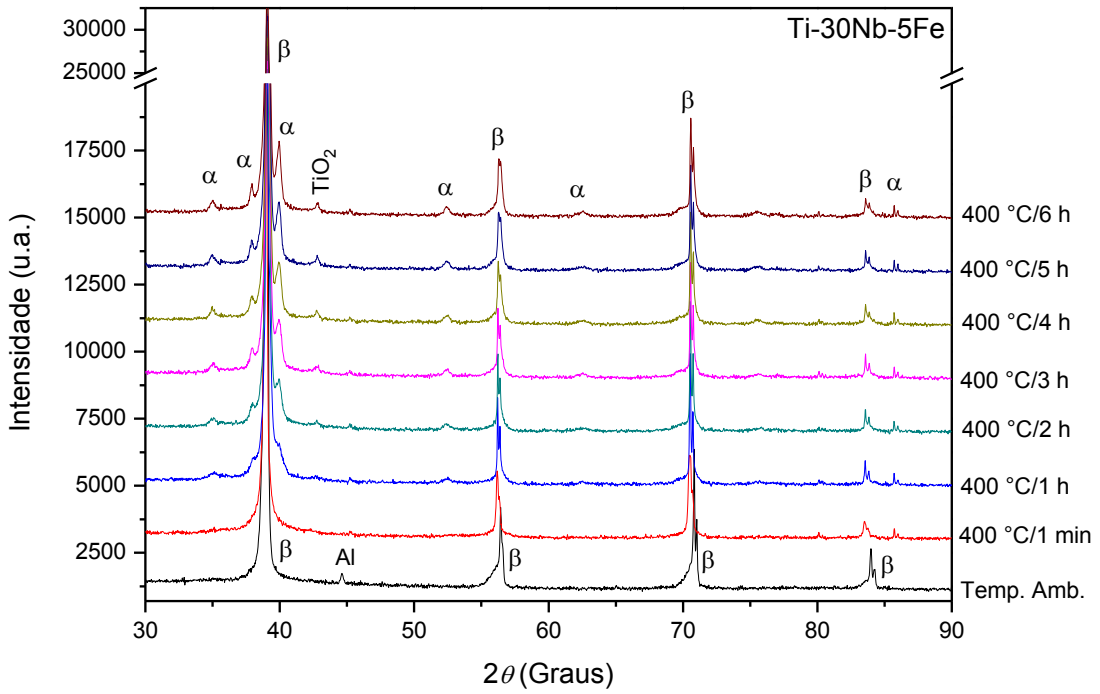


Figura 4.13 Difratogramas de raios-X em alta temperatura da liga Ti-30Nb-5Fe solubilizada e resfriada rapidamente em água. Amostra submetida a envelhecimento simples a 400 °C.

Por meio da análise qualitativa dos difratogramas apresentados é possível observar que com a adição de Fe há evidências que a fase α leve mais tempo para ser nucleada e após sua nucleação, apresenta picos de difração menos intensos, o que sugere redução na fração volumétrica da mesma quando comparada à liga sem adição de Fe.

As figuras 4.14 e 4.15 mostram os resultados de difração de raios-X em alta temperatura das ligas Ti-30Nb e Ti-30Nb-1Fe submetidas ao aquecimento isotérmico em dois estágios. Observa-se para o primeiro estágio de aquecimento, no patamar de temperatura de 260 °C, a decomposição parcial da fase α" na liga Ti-30Nb e totalmente na liga Ti-30Nb-1Fe. De maneira diferente das análises onde foram empregados aquecimento contínuo, a manutenção no patamar isotérmico permitiu observar claramente a nucleação e crescimento da fase ω_{iso}. Nos primeiros minutos no patamar já é possível observar picos de difração da fase ω que têm intensidade aumentada até o final do estágio de pré-envelhecimento. Ao final do estágio, após 4 h, as amostras foram resfriadas em água e novamente posicionadas na câmara de aquecimento do difratômetro para que fossem aquecidas até 400 °C. O aquecimento até o patamar de 400 °C possibilitou a completa decomposição das fases α" e ω_{iso} logo nos primeiros estágios. Os picos de

difração da fase α tornaram-se mais intensos com o aumento de tempo de permanência no patamar. Picos mais intensos, que sugerem o aumento da fração volumétrica da fase α, podem ser observados após 6 h no patamar.

Já as ligas com maior concentração de Fe, ou seja, Ti-30Nb-3Fe e Ti-30Nb-5Fe apresentaram comportamento que mostra a forte influência desse elemento na estabilização da fase β e consequentemente, na cinética de transformação da fases, como pode ser observado nas figuras 4.16 e 4.17. Partindo-se de uma microestrutura constituída completamente pela fase β, as duas composições mostraram cinética bem lenta de transformação de fases durante o aquecimento. A liga com 3% de Fe apresentou picos de difração da fase ω bem discretos no estágio de pré-envelhecimento. Já a liga com 5% de Fe, confirmando os resultados anteriores, não apresentou sinais da nucleação da fase ω e quando aquecida a 400 °C, as duas condições apresentaram nucleação da fase α. A pronunciada presença de picos de difração da fase α observados na liga Ti-30Nb-5Fe podem estar associados à difusão de oxigênio, que é conhecido como um elemento com forte tendência de estabilização da fase α. Os resultados de difração de raios-X em alta temperatura com aquecimento isotérmico permitiram compreender os efeitos do Fe na cinética de decomposição da fase α" e nucleação das fases ω_{iso} e α.

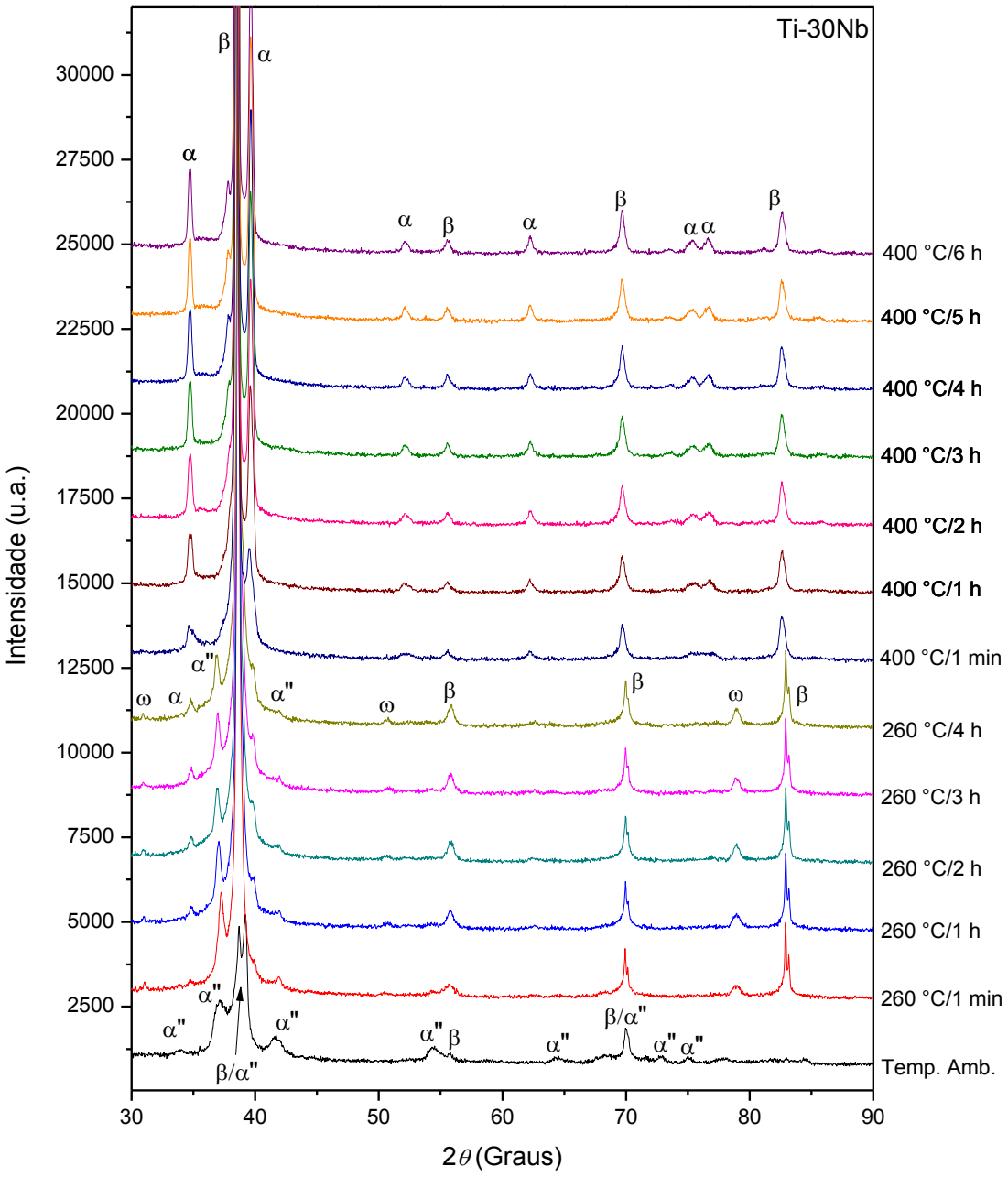


Figura 4.14 Difratogramas de raios-X em alta temperatura da liga Ti-30Nb solubilizada e resfriada rapidamente em água. Amostra submetida a envelhecimento duplo com estágio primário a 260 °C por 4 h e secundário a 400 °C.

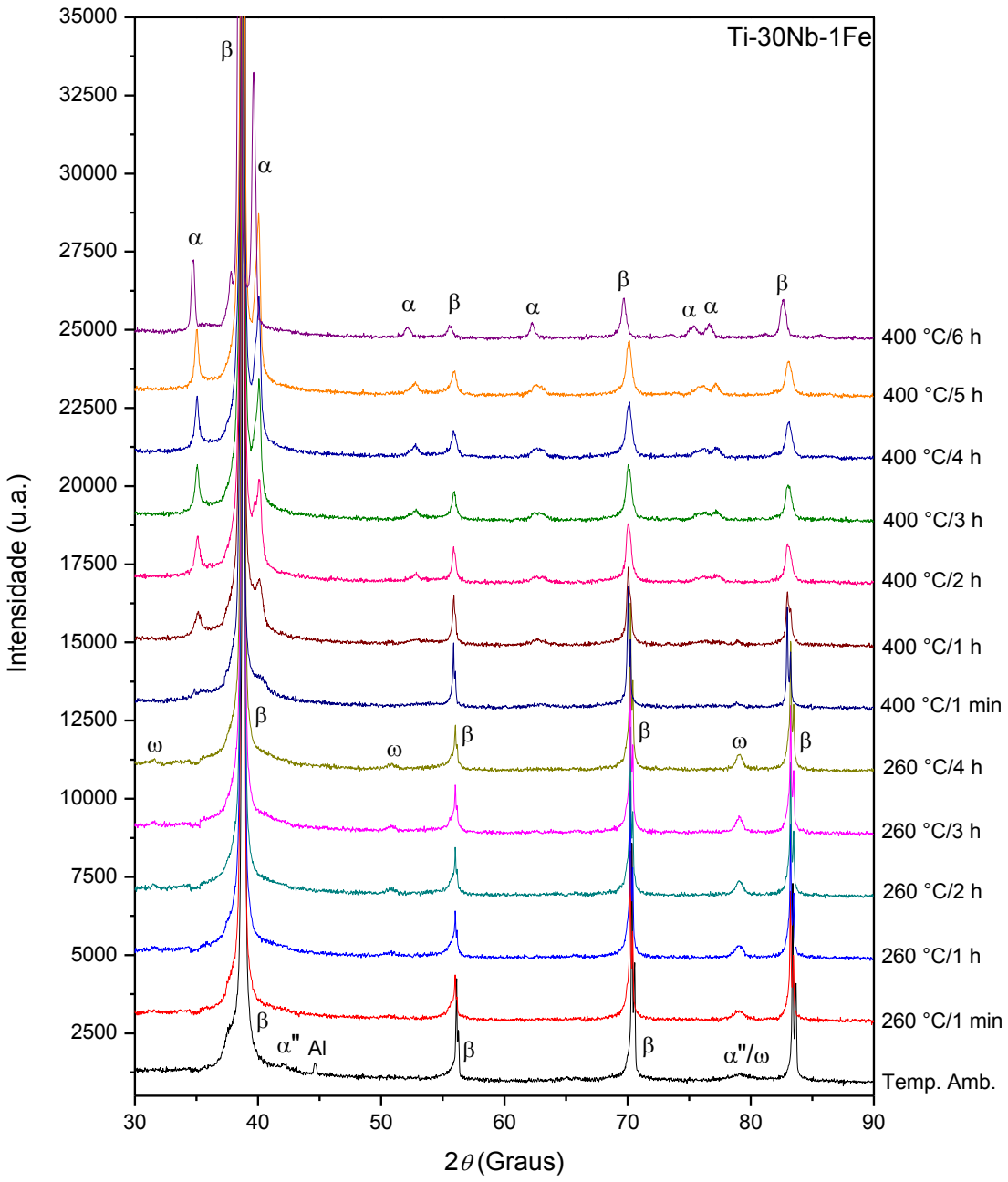


Figura 4.15 Difratogramas de raios-X em alta temperatura da liga Ti-30Nb-1Fe solubilizada e resfriada rapidamente em água. Amostra submetida a envelhecimento duplo com estágio primário a 260 °C por 4 h e secundário a 400 °C.

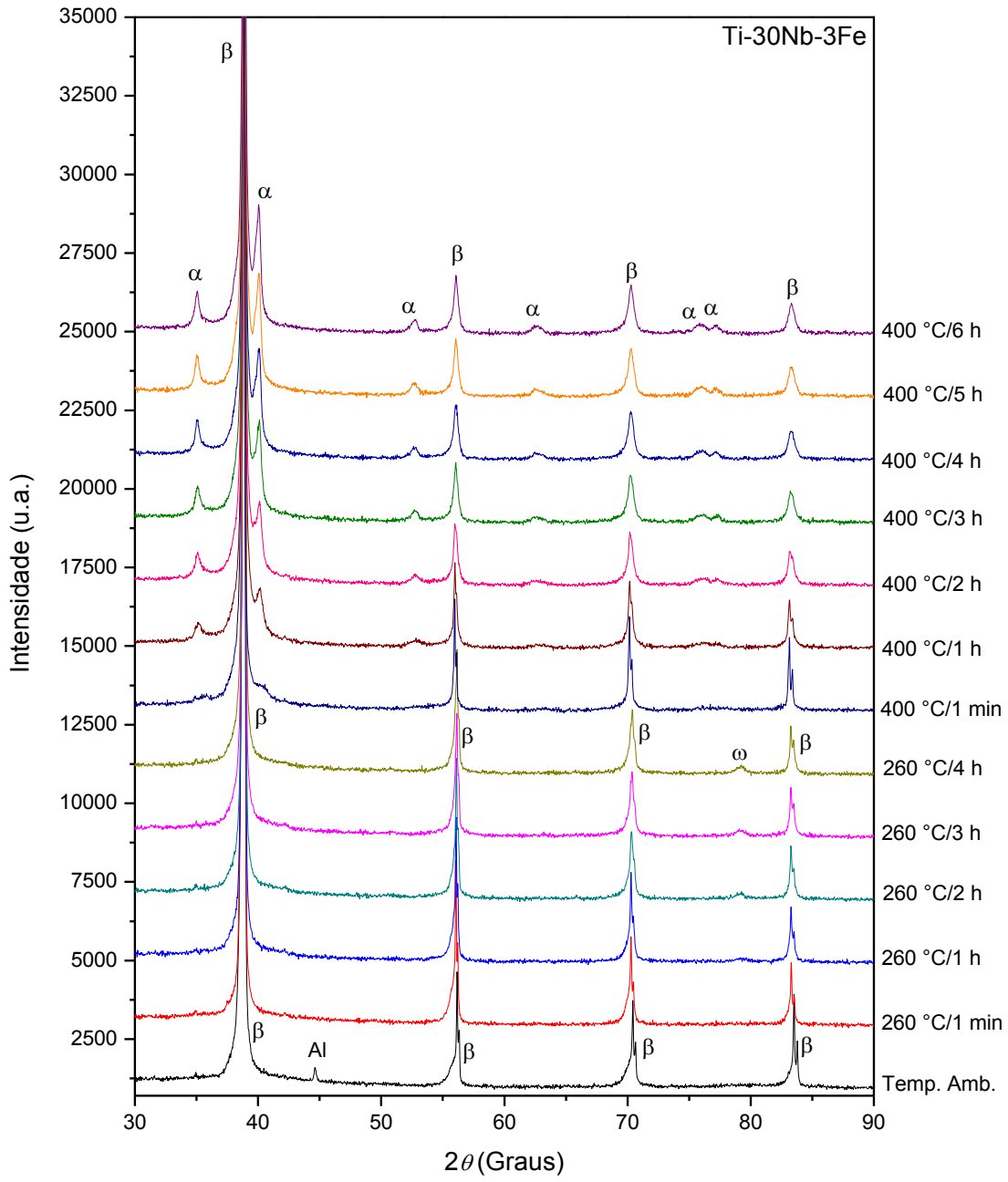


Figura 4.16 Difratogramas de raios-X em alta temperatura da liga Ti-30Nb-3Fe solubilizada e resfriada rapidamente em água. Amostra submetida a envelhecimento duplo com estágio primário a 260 °C por 4 h e secundário a 400 °C.

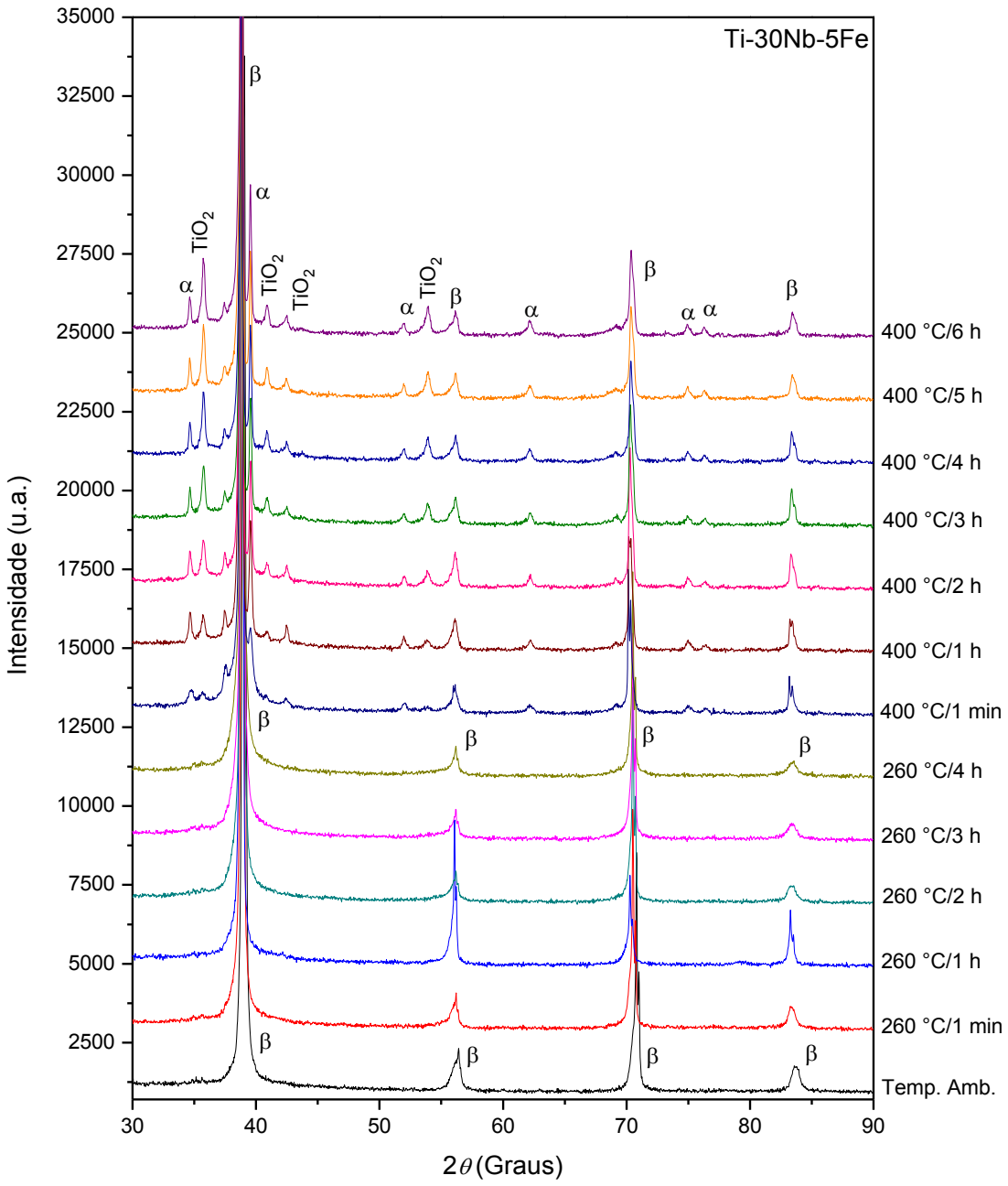


Figura 4.17 Difratogramas de raios-X em alta temperatura da liga Ti-30Nb-5Fe solubilizada e resfriada rapidamente em água. Amostra submetida a envelhecimento duplo com estágio primário a 260 °C por 4 h e secundário a 400 °C.

Embora muito úteis para o estudo das transformações de fases, a técnica de difração em alta temperatura muitas vezes não permite por si só prever o comportamento mecânico da amostra. Em ligas de Ti-β metaestáveis e endurecíveis por precipitação, algumas propriedades como resistência mecânica e módulo de elasticidade são extremamente sensíveis às transformações de fases. Sendo essas extremamente influenciadas pela nucleação das fases ω_{iso} e α, o uso de técnicas de quantificação da fração volumétrica faz-se necessário. Embora técnicas de difração de raios-X se mostrem bem úteis no estudo da cinética de transformação, essas apresentam algumas limitações na identificação das fases como, por exemplo, a morfologia e o tamanho das partículas nucleadas que interferem diretamente nas propriedades mecânicas. Visando sanar as limitações das técnicas de raios-X na previsão do comportamento mecânico foi projetada e construída uma câmara de aquecimento para indentação Vickers em alta temperatura para que os resultados fossem analisados em conjunto com os resultados de difração.

As figuras 4.18 e 4.19 mostram os resultados de dureza Vickers em alta temperatura. Os resultados da figura 4.18 referem-se a amostras que foram solubilizadas a 1000°C por 1 h e submetidas a resfriamento em água e posterior aquecimento até 400 °C para que as indentações fossem realizadas. No entanto, os resultados da figura 4.19 referem-se a amostras que após a solubilização e resfriamento antes de serem indentadas a 400 °C foram submetidas ao pré-envelhecimento a 260 °C por 4 h, seguido de resfriamento em água.

Diante dos resultados gráficos apresentados na figura 4.18 é possível observar algumas particularidades que remetem aos resultados de difração de raios-X apresentados anteriormente. A liga Ti-30Nb, após 5 minutos no patamar de 400°C, apresenta comportamento muito condizente com os resultados observados na figura 4.10, ou seja, dentre as composições estudadas foi a que mais rapidamente apresentou aumento de dureza. Tal fato confirma o fato que a decomposição de fases macias como, por exemplo, α", em detrimento à nucleação de fases duras como, por exemplo, ω e α, ocorre rapidamente. Por outro lado, a liga Ti-30Nb-5Fe que apresenta-se mais estável no tocante a transformações de fases, foi a que também não mostrou significativas alterações nas condições estudadas. Esse comportamento pode ser atribuído à nucleação em pequena fração da fase α, fato que pode ser comprovado pela observação dos difratogramas de raios-X da figura 4.13. A liga com 1% de Fe foi a que apresentou a evolução de dureza mais rápida, atingindo patamar praticamente constante logo após 3 h. Já as ligas Ti-30Nb e Ti-30Nb-3Fe apresentaram evolução muito parecida após 3 h no patamar. De forma geral,

exceto a composição com 5% de Fe, as ligas apresentaram patamar de dureza que varia entre 3 e 21 h.

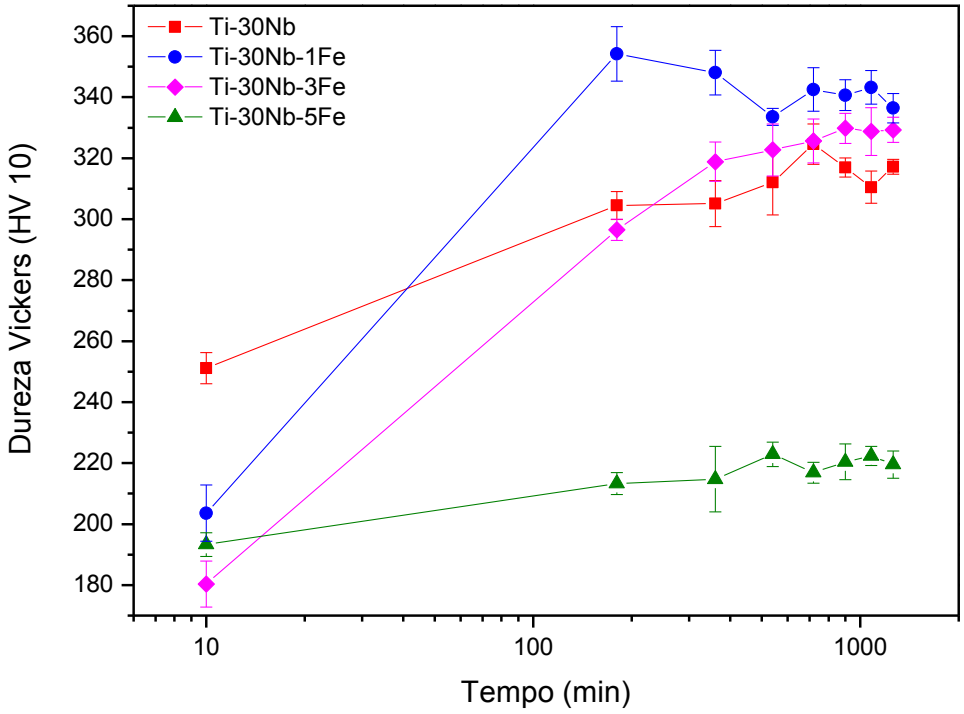


Figura 4.18 Dureza Vickers em alta temperatura das amostras solubilizadas e resfriadas rapidamente em água. Indentações realizadas a 400 °C.

As amostras que foram submetidas ao pré-envelhecimento tem os resultados mostrados na figura 4.19. Em uma análise inicial fica claro que a potencialização da nucleação da fase ω através do envelhecimento a 260 °C fez com que as amostras apresentassem valores de dureza mais elevados que as amostras que não passaram por esse tratamento térmico. A proporção de ganho de dureza pode ser associada à intensidade dos picos de difração da fase ω que são observados nas figuras 4.14, 4.15 e 4.16. A exceção, da mesma forma que fora observado na figura 4.18, é a liga Ti-30Nb-5Fe que não apresentou ganho de dureza com o pré-envelhecimento. Tal comportamento confirma os resultados de difração de raios-X da figura 4.17 onde não foi possível observar picos de difração da fase ω. As ligas Ti-30Nb, Ti-30Nb-1Fe e Ti-30Nb-3Fe apresentaram patamar de dureza entre 6 e 18 h.

A análise conjunta dos resultados de difração de raios-X e dureza Vickers em alta temperatura confirmam algumas observações de decomposição de α" e nucleação da fase ω já

realizadas em outros trabalhos (PRIMA, 2006; ZHOU, 2004). Os resultados obtidos por meio de análises usando aquecimento isotérmico confirmam também aqueles apresentados na seção 4.3.1 para análises com aquecimento contínuo. Ou seja, o elemento Fe atua como forte estabilizador da fase β, alterando a cinética de transformação de fases e consequentemente, retardando ou em alguns casos, suprimindo a nucleação das fases ω e α.

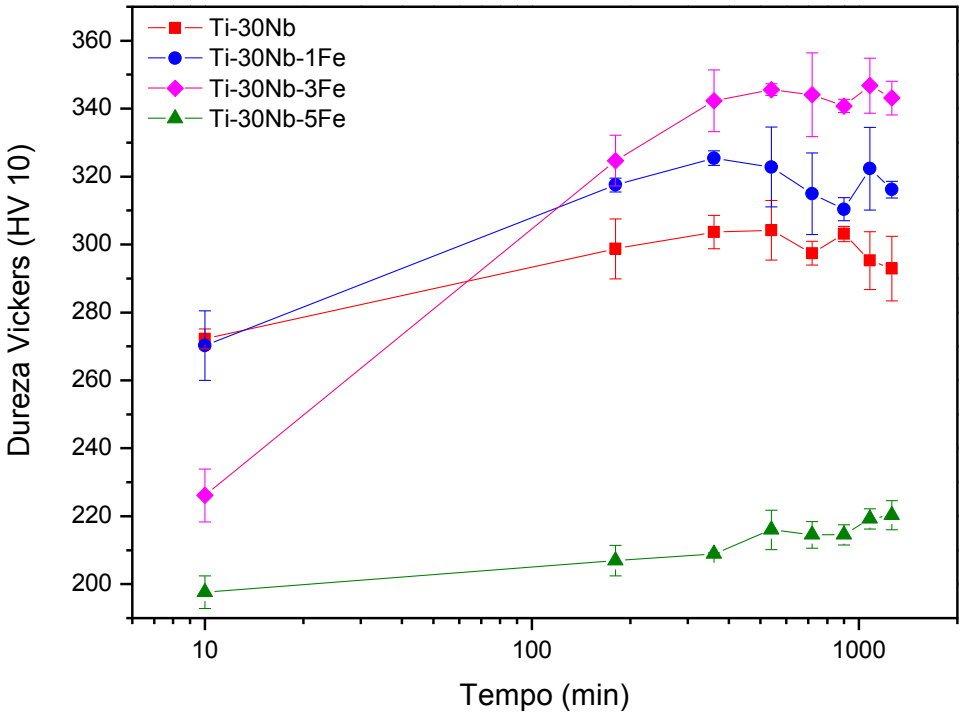


Figura 4.19 Dureza Vickers em alta temperatura das amostras solubilizadas e resfriadas rapidamente em água e pré-envelhecidas a 260 °C por 4 h. Indentações realizadas a 400 °C.

4.4. Evolução microestrutural

As amostras das ligas estudadas, solubilizadas e resfriadas em água, foram submetidas a tratamento térmico de envelhecimento com estágio simples a 400 °C por período de tempo de até 128 h. Após permanência no patamar, as amostras foram resfriadas rapidamente em água.

A figura 4.20 apresenta os resultados de difração de raios-X das amostras da liga Ti-30Nb. É possível observar que logo nos primeiros estágios de envelhecimento, confirmando as análises em alta temperatura, a completa decomposição da fase metaestável α" e nucleação da fase α.

Porém, diferentemente do que fora observado nos estudos prévios, a fase ω é observada em todos os tempos de envelhecimento empregados. Todavia, baseando-se nessa análise por se tratar de amostras diferentes, com orientações cristalográfica diferentes, não é possível afirmar se há ou não aumento da fração volumétrica em função do tempo de envelhecimento.

Observa-se nos difratogramas de raios-X da figura 4.21 que a liga Ti-30Nb-1Fe apresentou resultados muito semelhantes a aqueles encontrados na liga sem adição de Fe. Nota-se também nesse caso, a completa decomposição da fase α" e nucleação da fase α e de forma diferente dos resultados encontrados na figura 4.11, a fase ω pode ser encontrada em todos os tempos de envelhecimento estudados.

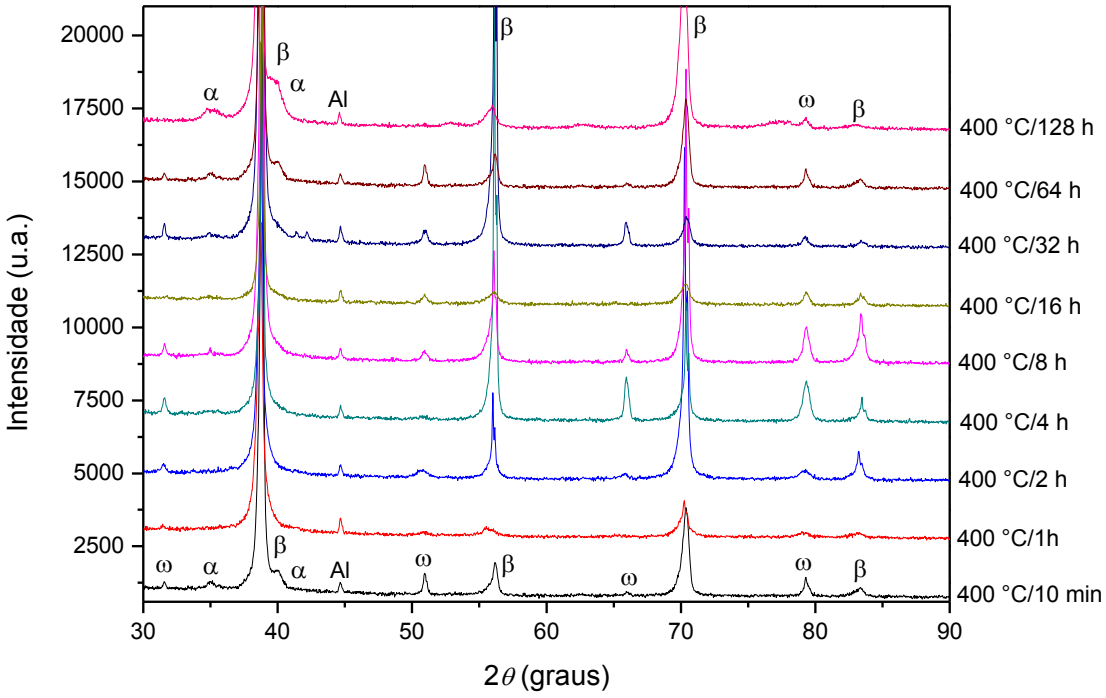


Figura 4.20 Difratogramas de raios-X de amostras da liga Ti-30Nb solubilizadas, resfriadas rapidamente e submetida a envelhecimento simples a 400 °C seguido de resfriamento em água.

Por outro lado as composições com maior fração de Fe, no caso as ligas Ti-30Nb-3Fe e Ti-30Nb-5Fe, apresentaram cinética de transformação condizente com os estudos prévios realizados. Na figura 4.22 é possível observar os difratogramas de raios-X da amostra com adição de 3% de Fe. Esta composição que reteve completamente a fase β quando solubilizada e resfriada rapidamente, mostrou também após envelhecimentos com tempos maiores, cinética de transformação de fase mais lenta. Não foram observados picos de difração referentes à fase ω.

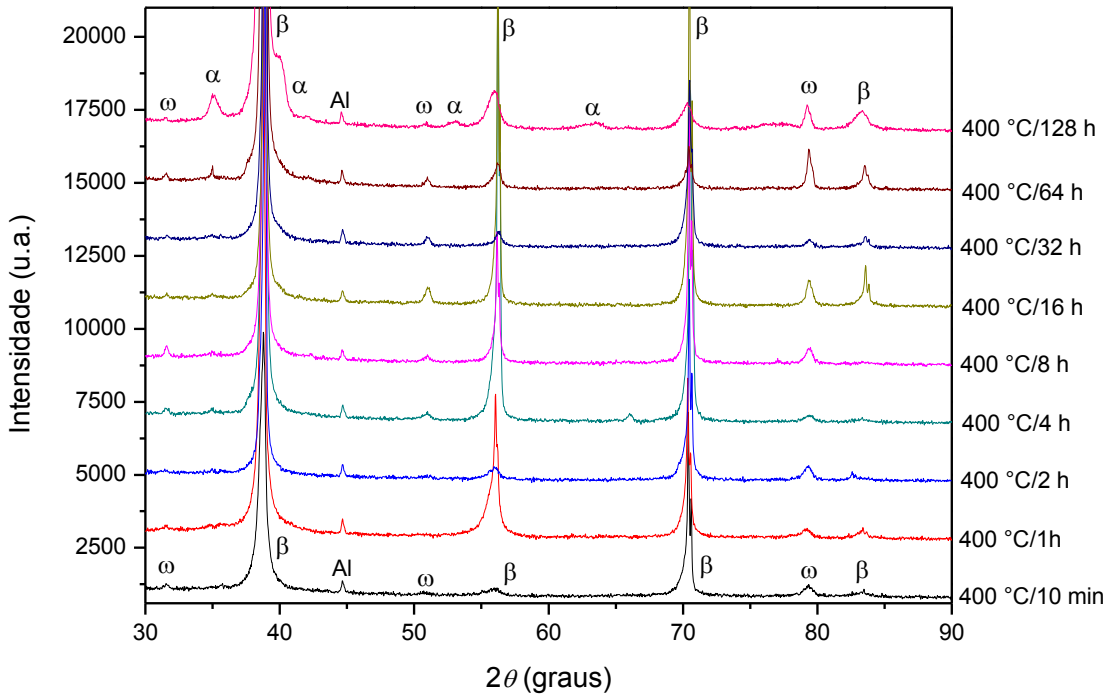


Figura 4.21 Difratogramas de raios-X de amostras da liga Ti-30Nb-1Fe solubilizadas, resfriadas rapidamente e submetida a envelhecimento simples a 400 °C seguido de resfriamento em água.

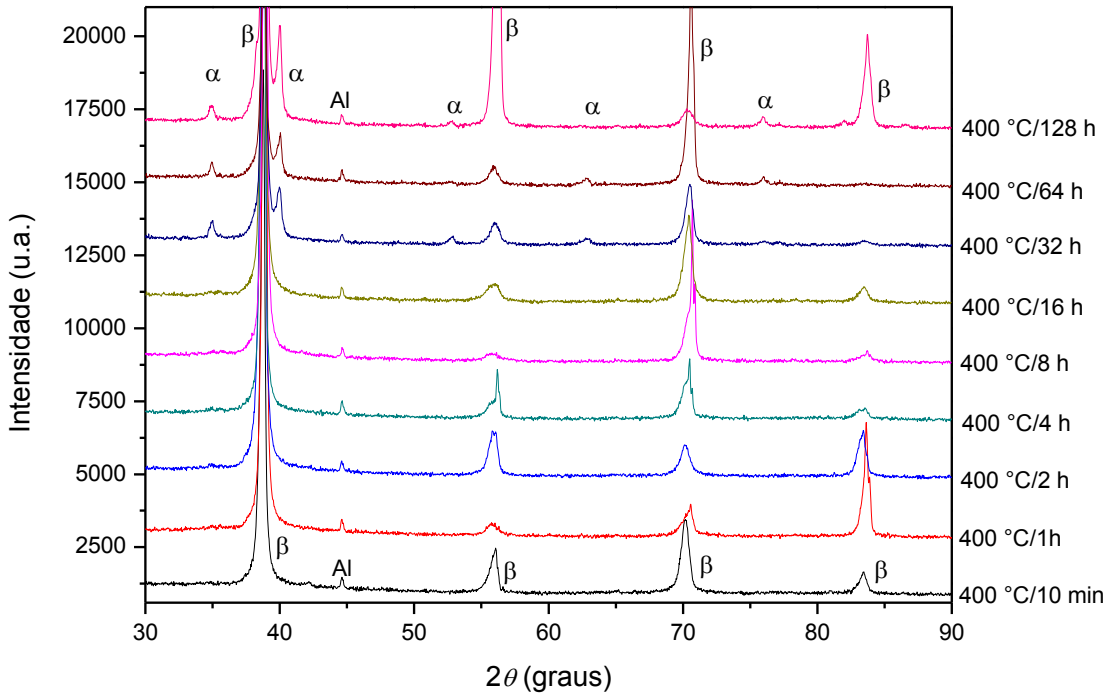


Figura 4.22 Difratogramas de raios-X de amostras da liga Ti-30Nb-3Fe solubilizadas, resfriadas rapidamente e submetida a envelhecimento simples a 400 °C seguido de resfriamento em água.

Já a liga que se apresentou mais estável até então, no caso Ti-30Nb-5Fe, mostrou a mesma estabilidade como pode ser observado na figura 4.23. Os difratogramas de raios-X confirmam que esta composição possui a fase β praticamente estável e que alguns picos de difração da fase α bem discretos e com baixíssima intensidade podem ser observados a partir de 16 h de envelhecimento.

A análise da evolução microestrutural por difração de raios-X permite agrupar as ligas Ti-30Nb e Ti-30Nb-1Fe em um grupo onde a cinética de transformação ocorre de forma mais rápida, enquanto que as ligas com 3 e 5% de Fe podem ser colocadas em um segundo grupo, onde as transformações ocorrem de forma mais lenta. No primeiro grupo, onde a microestrutura inicial é formada pelas fases β + α", ocorreu com o aquecimento até o patamar de 400 °C a decomposição da fase α", seguida da nucleação das fases ω e α. Todavia, diferentemente dos resultados observados nos estudos com aquecimento isotérmico apresentados na seção 4.3.2, as fases ω e α coexistem em praticamente todas as condições estudadas, fato que permite especular que a fase ω não se decompõe completamente a 400 °C ou que a mesma forma-se quando a amostra é resfriada a partir dessa temperatura.

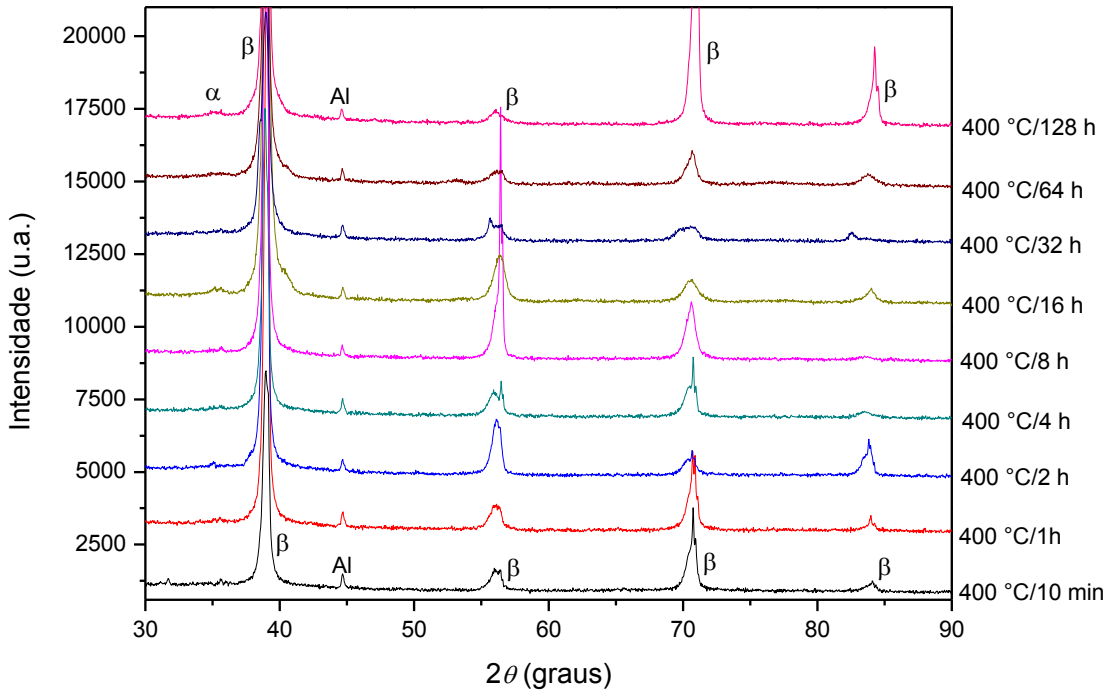


Figura 4.23 Difratogramas de raios-X de amostras da liga Ti-30Nb-5Fe solubilizadas, resfriadas rapidamente e submetida a envelhecimento simples a 400 °C seguido de resfriamento em água.

Objetivando-se aprofundar os estudos sobre a evolução microestrutural das amostras envelhecidas, foram realizadas análises metalográficas empregando-se técnicas de microscopia óptica (MO), eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET). Para tal foram selecionadas algumas condições especificas baseando-se nos resultados prévios de difração de raios-X.

A figura 4.24 mostras imagens obtidas via (MO) da liga Ti-30Nb solubilizada e resfriada rapidamente em água, seguido do envelhecimento a 400 °C pelos tempos de 1 h, 8 h, 32 h e 128 h. Confirmando as análises de difração de raios-X, a liga Ti-30Nb apresentou já para os primeiros estágios a nucleação da fase α a partir do contorno de grão primário da fase βem direção ao centro do mesmo, respeitando provavelmente a relação de Burgers entre as fases β CCC e α HC que é do tipo $(0001)_\alpha \parallel \{011\}_\beta$; $<11\bar{2}0>_\alpha \parallel <1\bar{1}1>_\beta$; $\{1\bar{1}00\}_\alpha \parallel \{121\}_\beta$ onde a fase (BURGUES, 1934).

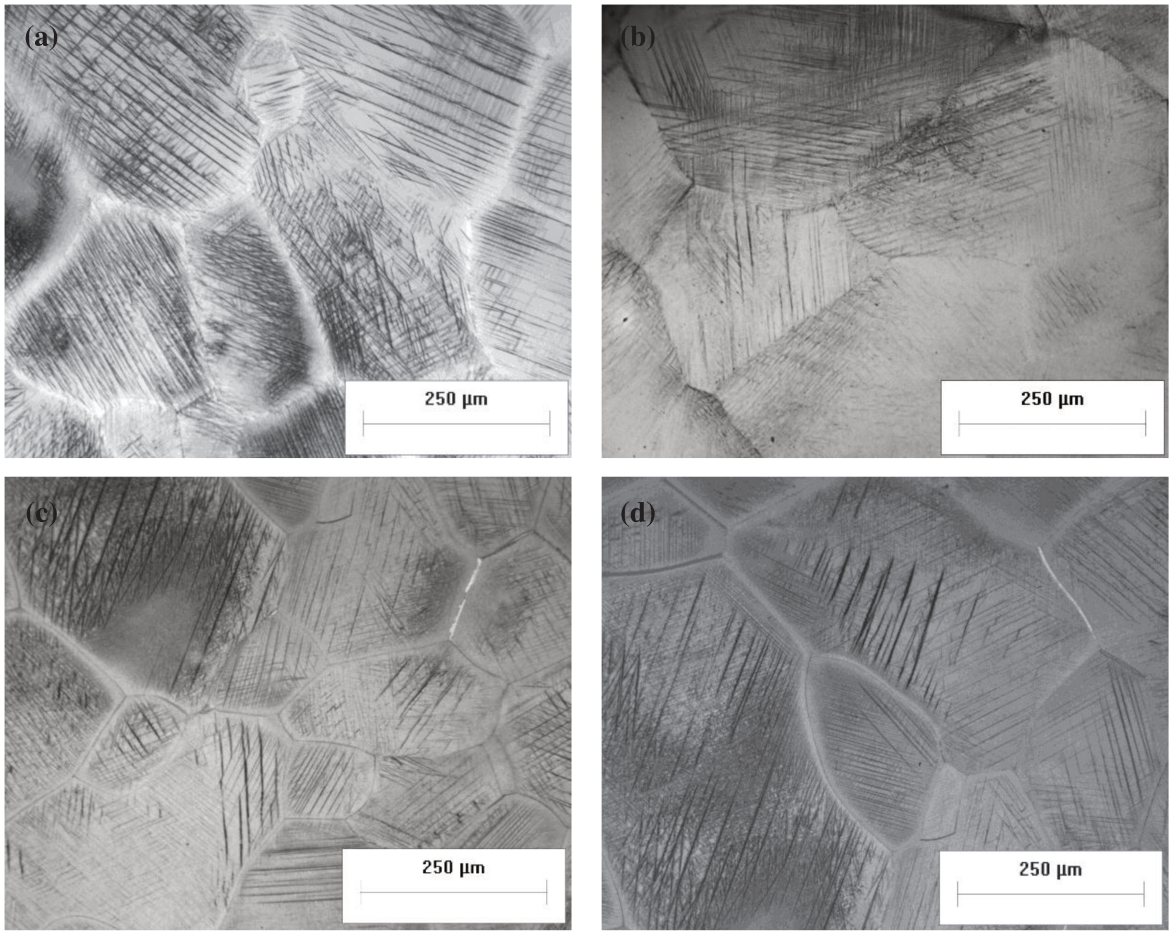


Figura 4.24 Micrografias (MO) de amostras da liga Ti-30Nb solubilizadas, resfriadas rapidamente em água e submetidas a envelhecimento simples a 400 °C por (a) 1h, (b) 8h, (c) 32 e (d) 128 h seguido de resfriamento em água.

Baseando-se nos resultados de difração de raios-X e nas análises metalográficas não é possível afirmar se houve ou não substancial aumento, diminuição ou alteração morfológica da fase α para as condições estudadas.

Embora a liga Ti-30Nb-1Fe, no tocante à difração de raios-X e dureza em alta temperatura, apresente comportamento muito similar à evolução microestrutural, a observação por meio de técnicas metalográficas aponta para um comportamento distinto. Nesse caso, os efeitos do Fe na estabilização da fase β estão intensamente pronunciados como pode ser observado na figura 4.25. A liga que no estado inicial apresentou a fase β e α" em pouca quantidade, ao ser envelhecida não mostrou sinais evidentes da nucleação da fase α a partir do grão primário da fase β e somente nas amostras envelhecidas a 32 h e 128 h, algumas lamelas podem ser observadas.

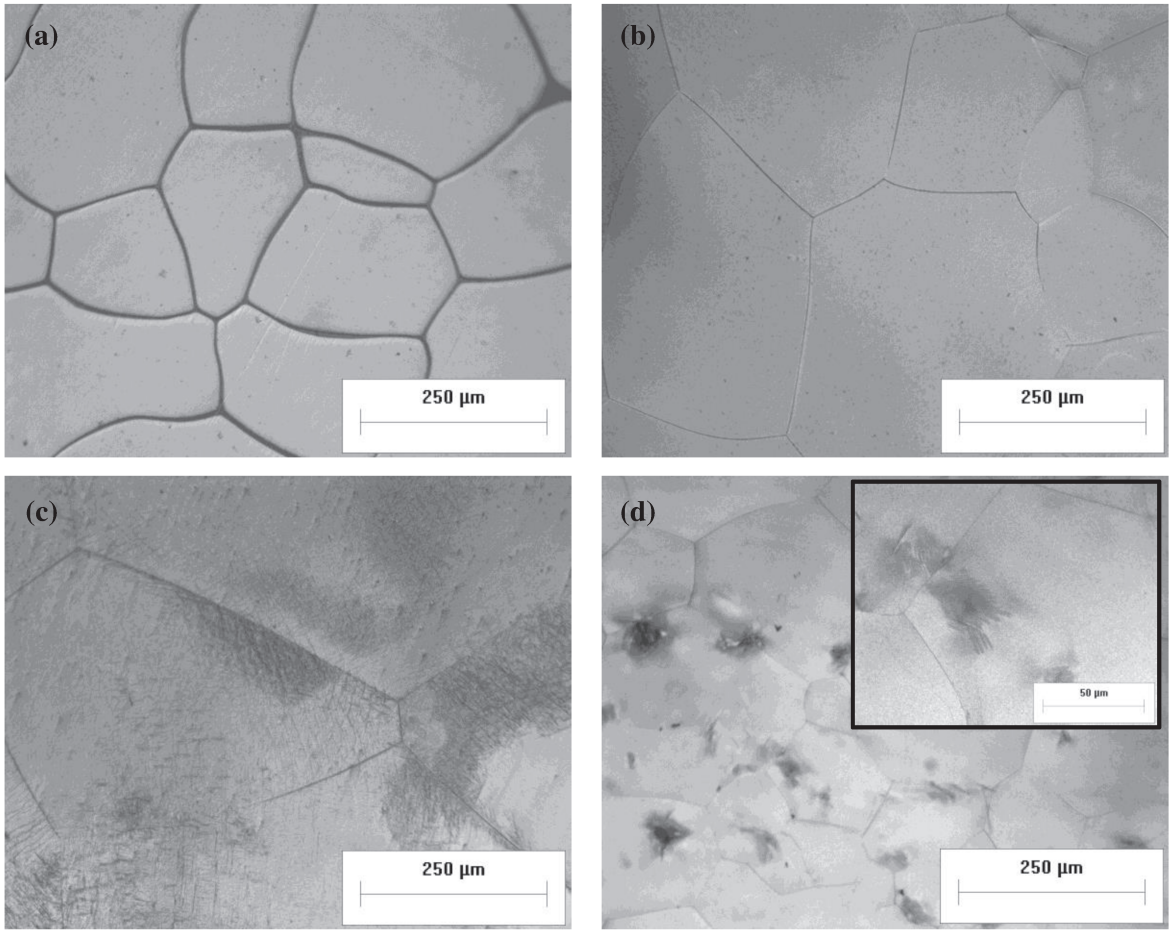


Figura 4.25 Micrografias (MO) de amostras da liga Ti-30Nb-1Fe solubilizadas, resfriadas rapidamente em água e submetidas a envelhecimento simples a 400 °C por (a) 1h, (b) 8h, (c) 32 e (d) 128 h seguido de resfriamento em água.

As composições com maior fração do elemento Fe têm os resultados de metalografia apresentados nas figuras 4.26 e 4.27. A liga Ti-30Nb-3Fe, partindo-se de uma microestrutura composta completamente pela fase β, quando envelhecida não apresentou alterações microestruturais perceptíveis pela técnica de microscopia óptica, como pode ser observado na figura 4.26. No entanto, após 32 horas de envelhecimento é possível observar nucleação intragranular, equiaxial, dispersa e nanométrica da fase α.

Com o emprego de microscopia eletrônica de varredura é possível constatar que a adição de 3% de Fe altera completamente a cinética de transformação e os mecanismos de nucleação da fase α. Conforme mostrado nas figuras 4.24 (e-f), não é possível observar a nucleação da fase α a partir do grão primário da fase β em forma de ripas como na liga Ti-30Nb.

Alguns trabalhos, principalmente aqueles conduzidos a partir de ligas que apresentam cinética de transformação de fases muito lenta, como a liga Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr–0.5Fe abordam o fenômeno de nucleação equiaxial e heterogênea da fase α como algo bastante interessante, porém complexo. Atribui-se a esse tipo de nucleação e crescimento um processo conjunto de difusão atômica e deslocamento de planos com partição de elementos de ligas, sendo em alguns casos precedida pela nucleação fase ω e em outros não (NAG, 2009; NAG 2012).

No entanto, para a composição com maior concentração do elemento Fe, no caso a liga Ti-30Nb-5Fe, não foi possível observar nenhuma alteração microestrutural pelas técnicas metalográficas utilizadas. A figura 4.27 (a-d) apresenta os resultados obtidos via microscopia óptica e na figura 4.27 (e-f), os resultados obtidos via microscopia eletrônica de transmissão. Embora os difratogramas de raios-X da figura 4.23 mostrem resultados de difração referentes à fase α em amostra envelhecidas após 16 h no patamar de 400 °C, não foi possível a observação da mesma, nem mesmo com o uso de avançadas técnicas de caracterização microestrutural como, por exemplo, microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados de MET referem-se à imagem de campo claro, figura 4.27(e), formada na condição de dois feixes utilizando o *spot* de difração $(21\bar{1})\beta$, que mostra a matriz da fase β e um contorno de grão sem sinais de precipitados da fase α. A difração de elétrons de área selecionada apresentada na figura 4.27(e) refere-se ao eixo de zona [011]β, onde comumente é possível observar, quando estas estão presentes, picos de difração da fase ω e α a 1/3, 2/3 e 1/2 de $(21\bar{1})\beta$, respectivamente (SASS, 1972; OHMORI, 2001).

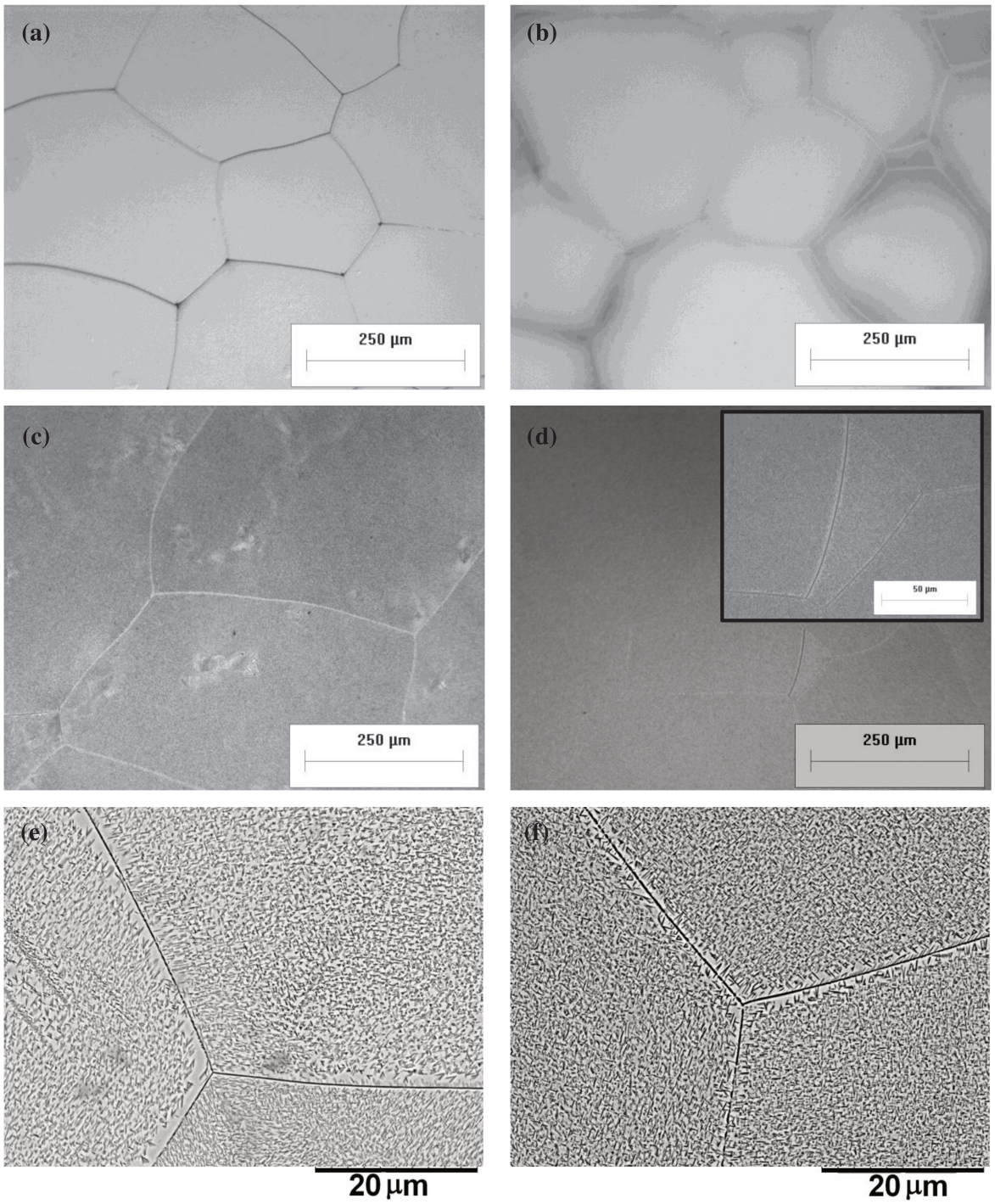


Figura 4.26 Micrografias (MO) de amostras da liga Ti-30Nb-3Fe solubilizadas, resfriadas rapidamente em água e submetidas a envelhecimento simples a 400 °C por (a) 1 h, (b) 8 h, (c) 32 e (d) 128 h seguido de resfriamento em água. Imagem de MEV das amostras envelhecidas a (e) 32 h e (f) 128 h. Imagens de elétrons retroespalhados.

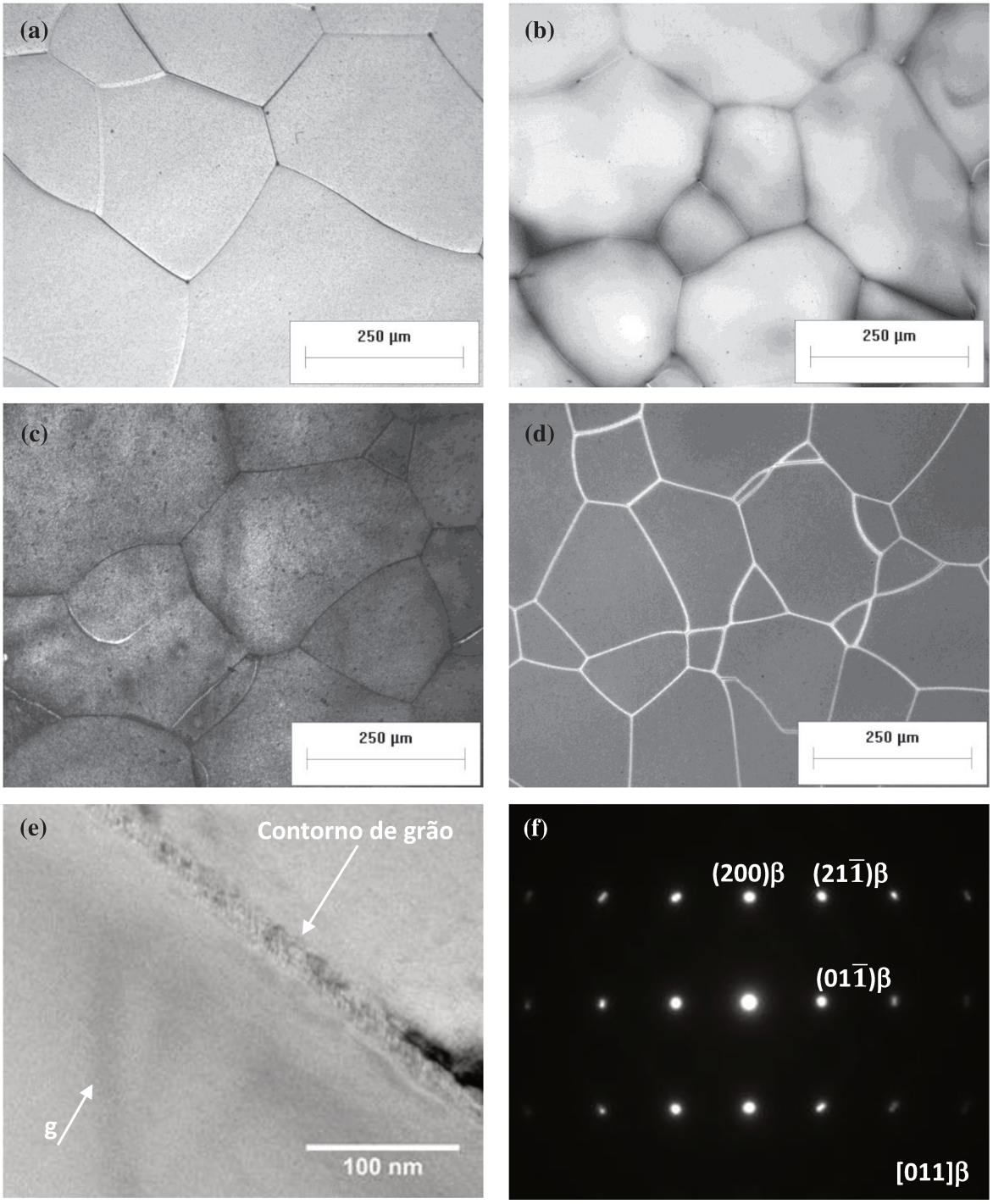


Figura 4.27 Micrografias (MO) de amostras da liga Ti-30Nb-5Fe solubilizadas, resfriadas rapidamente em água e submetidas a envelhecimento simples a 400 °C por (a) 1h, (b) 8h, (c) 32 e (d) 128 h seguido de resfriamento em água. (e) Imagem de campo claro (MET) da amostra envelhecida por 64 h e padrão de difração de elétrons (SAD) no eixo de zona [011]β sem a difração de picos das fases ω e α.

Visando melhor compreender os mecanismos de nucleação da fase α foi proposta também uma rota alternativa de envelhecimento que contou com aquecimento das amostras solubilizadas e resfriadas em água a 260 °C por 4 h, seguido de resfriamento rápido em água. Este envelhecimento primário objetivou potencializar a nucleação da fase ω em grande quantidade para que essa atuasse como sítio de alta energia e ponto de partida para nucleação intergranular da fase α.

Conforme relatado anteriormente, a adição do elemento Fe fez com que a fase β tornasse mais estável do ponto de vista termodinâmico e consequentemente, suprimisse a precipitação da fase ω, como pode ser observado nos difratogramas de raios-X em alta temperatura com aquecimento isotérmico. Esses resultados permitiram observar que a fase ω nucleia já nos primeiros estágios quando submetidas ao patamar isotérmico de 260 °C e se decompõe quando aquecida até 400 °C. Os resultados apresentados a seguir tiveram como foco avaliar as amostras do ponto de vista microestrutural quando essas tivessem o tratamento térmico de envelhecimento interrompido através do resfriamento em água.

Os difratogramas de raios-X da figura 4.28 confirmam os resultados obtidos em alta temperatura, onde para as ligas Ti-30Nb e Ti-30Nb-1Fe observa-se microestrutura composta pelas fases β e ω_{iso} que permaneceram inalteradas após e o resfriamento rápido. Por outro lado, as ligas com maiores teores do elemento Fe, no caso 3 e 5%, mostraram a mesma tendência, todavia, com microestrutura composta basicamente pela fase β, embora pequenos volumes da fase ω possam estar presentes e não sejam perceptíveis pela técnica empregada.

A figura 4.29 mostra os resultados de difração de raios-X da amostra Ti-30Nb pré-envelhecida e submetida ao patamar de 400 °C. Da mesma forma que na liga submetida ao tratamento térmico de envelhecimento com estagio único, foram observados picos de difração da fase ω em todos os tempos estudados. Para melhor compreender esse fenômeno de decomposição $\omega_{iso} \rightarrow \beta + \alpha$ e nucleação $\beta + \alpha \rightarrow \beta + \alpha + \omega$, foram utilizadas técnicas de difração de raios-X em alta temperatura e convencional, além de análise microestrutural por microscopia eletrônica de transmissão. Para tal, amostras de liga Ti-30Nb solubilizadas e resfriadas rapidamente foram aquecidas na câmara do difratômetro de raios-X, a partir da temperatura ambiente até 260 °C, a uma taxa de 10 °C/min. A varreduras foram realizadas com 2θ variando entre 76° e 83°, com tempo médio de 20 s. A figura 4.30(a) mostra a evolução microestrutural com a decomposição da fase α" e a nucleação da fase ω que ocorreu por volta de 210 °C. Após atingir o patamar de

temperatura, a amostra foi mantida por 4 h, resfriada em água e submetida a um novo aquecimento até 400 °C para que fosse observada a decomposição da fase ω. A figura 4.30(b) mostra que a fase ω realmente se decompõe em temperaturas imediatamente acima de 300 °C.

A reprodução dos tratamentos térmicos para avaliação da nucleação da fase ω foi também realizada em fornos com sistema de encapsulamento de amostras para garantia da não oxidação superficial. As amostras foram submetidas a tratamento térmico primário similar sendo em seguida aquecidas até 400 °C, onde permaneceram por 5 min e foram resfriadas em água (RR) e ao ar (RA). Os difratogramas de raios-X da figura 4.31 mostram a presença de picos de difração referentes à fase ω para as duas condições de resfriamento. Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão apresentados na figura 4.32 permitem confirmar a presença da fase ω. A imagem de campo escuro somada ao padrão de difração de elétrons indexado no eixo de zona [113]β, além de uma observação criteriosa da morfologia da fase, que tem formato equiaxial e aproximadamente 10 nm de diâmetro, permite sugerir um mecanismo de nucleação de natureza atérmica (BALCERZAK, 1972). Alguns relatos sugerem uma hipotética separação de fases durante o envelhecimento, que antecede a formação da fase ω durante o resfriamento a partir de regiões pobres em soluto (HICKMAN, 1969).

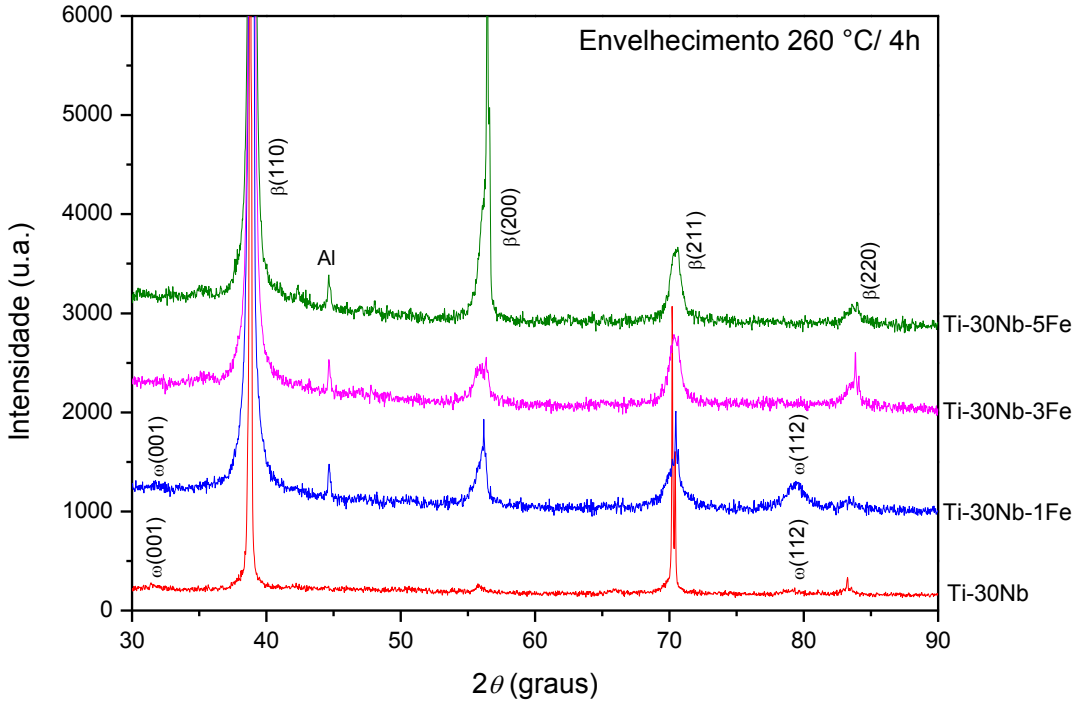


Figura 4.28 Difratogramas de raios-X das amostras solubilizadas, resfriadas rapidamente, submetidas à pré-envelhecimento a 260 °C por 4h seguido de resfriamento em água.

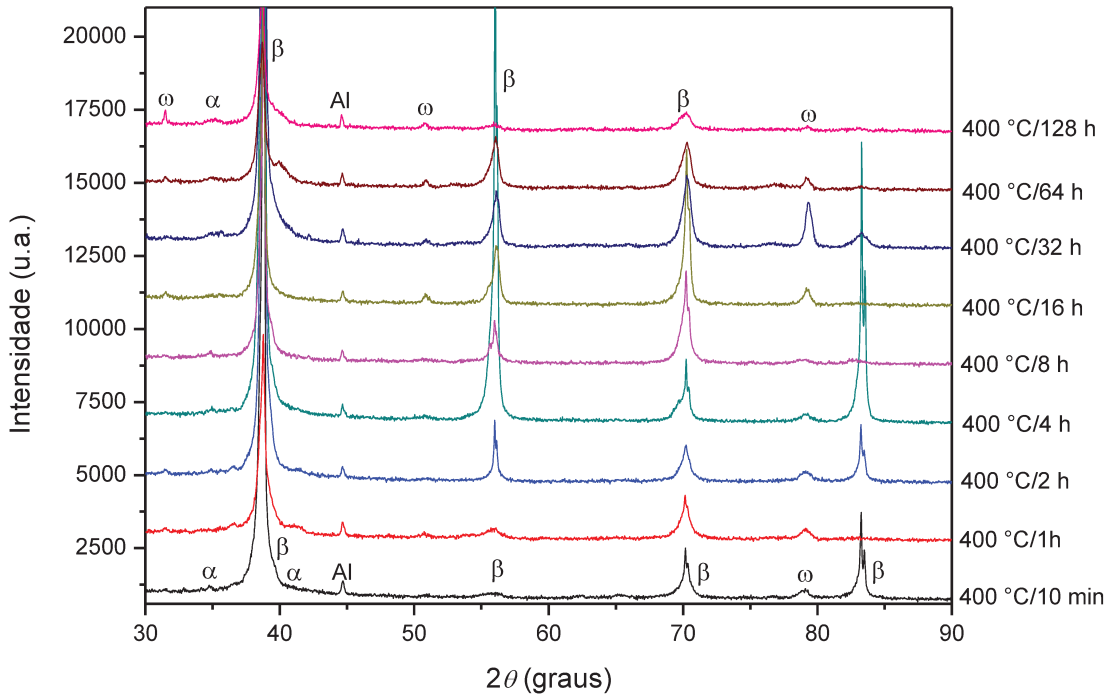


Figura 4.29 Difratogramas de raios-X de amostras da liga Ti-30Nb solubilizadas, resfriadas rapidamente, submetidas à pré-envelhecimento a 260 °C seguido de resfriamento em água e posterior envelhecimento a 400 °C seguido de resfriamento em água.

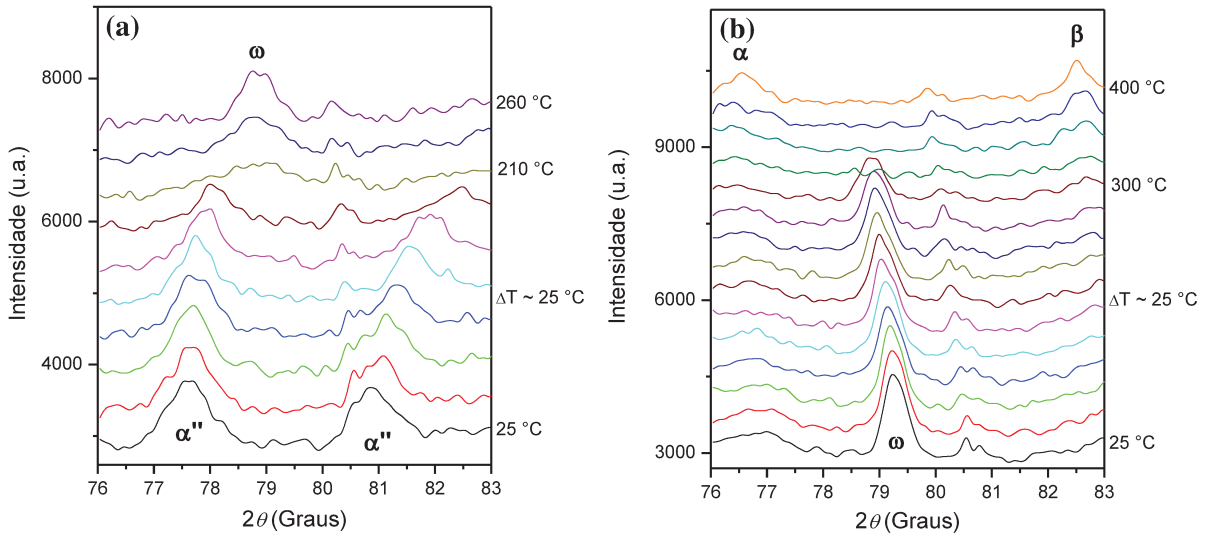


Figura 4.30 Difratogramas de raios-X de amostra da liga Ti-30Nb solubilizada, resfriada rapidamente, submetidas à pré-envelhecimento à (a) 260 °C por 4h seguido de resfriamento em água e (b) posterior aquecimento à 400 °C. Resultados obtidos durante os aquecimentos.

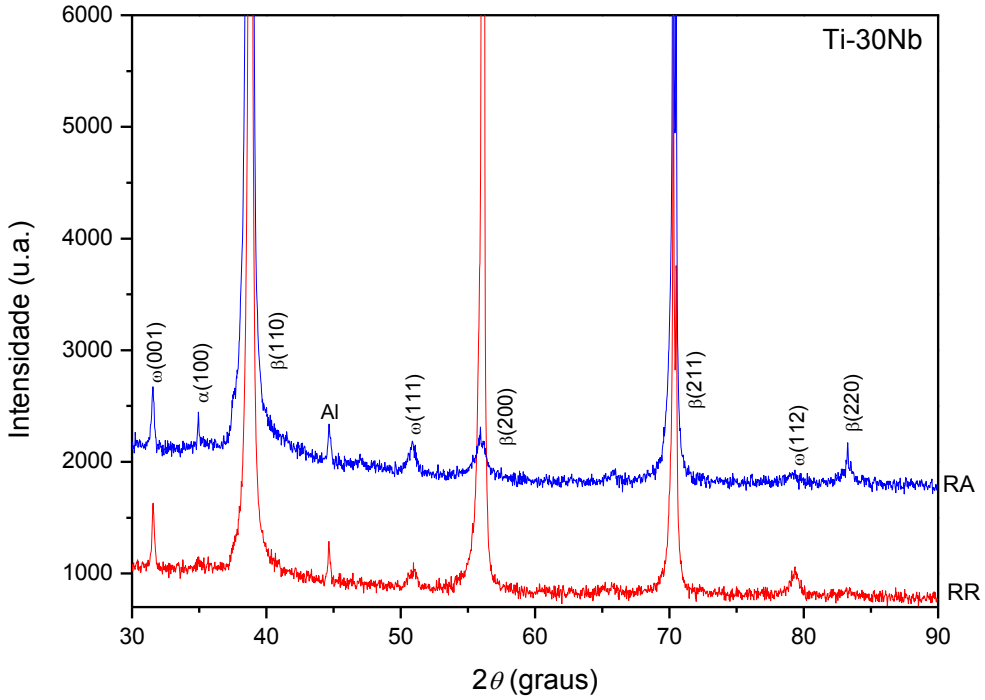


Figura 4.31 Difratogramas de raios-X de amostras da liga Ti-30Nb solubilizadas, resfriadas rapidamente, submetidas à pré-envelhecimento a 260 °C por 4 h seguido de resfriamento em água e posterior envelhecimento a 400 °C por 5 min seguido de resfriamento em água (RR) e ao ar (RA).

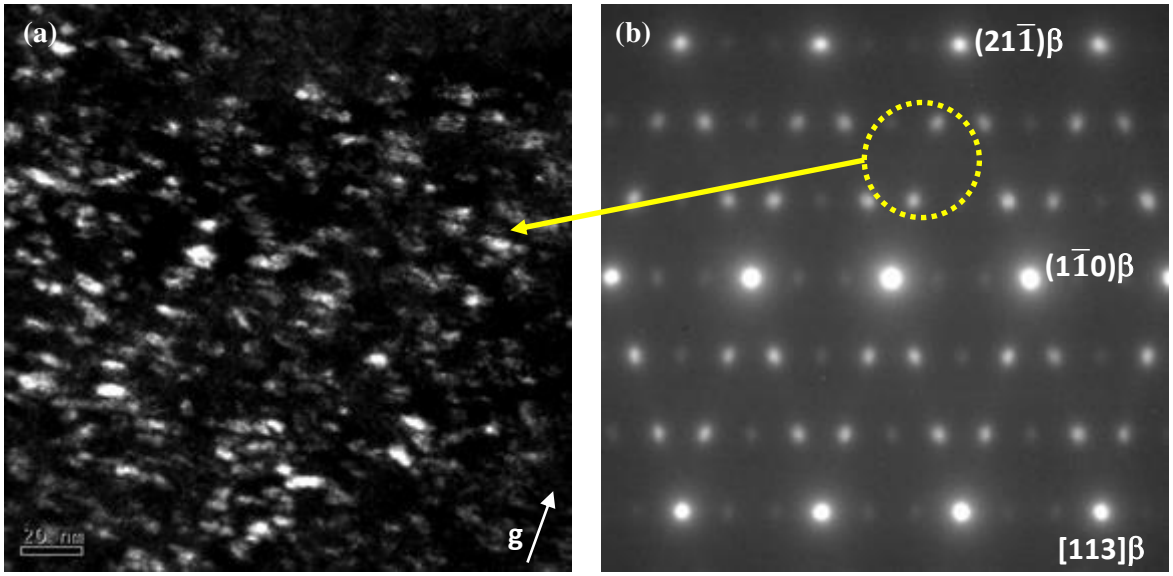


Figura 4.32 (a) Imagem de campo escuro (MET) e (b) padrão de difração de elétrons (SAD) no eixo de zona [113]β com a difração de picos da fase ω. Amostra com envelhecimento duplo a 400 °C por 5 min seguido de resfriamento ao ar.

As demais composições, com adição de 1 e 3% de Fe, apresentam comportamento semelhante ao da liga Ti-30Nb no tocante à evolução microestrutural quando analisadas por difração de raios-X. Já a liga com 5% de Fe mostrou-se muito estável, com cinética de transformação de fases bem lenta, como pode ser observado nas figuras 4.33, 4.34 e 4.35.

Por outro lado, as análises metalográficas mostraram comportamentos bem distintos para as composições estudadas. A liga Ti-30Nb, como pode ser observado na figura 4.36 apresenta as tradicionais lamelas da fase α nucleadas a partir do contorno de grão primário da fase β de forma transgranular, enquanto a liga com 1% de Fe, figura 4.37, não apresentou nenhuma alteração significativa mesmo para tempos de envelhecimento mais longos.

Entretanto, foi a liga Ti-30Nb-3Fe que apresentou os resultados mais interessantes do ponto de vista morfológico. Da mesma forma que na condição anterior, de envelhecimento simples, foi observada nucleação dispersa da fase α, como pode ser observado nas figuras 4.38 e 4.39.

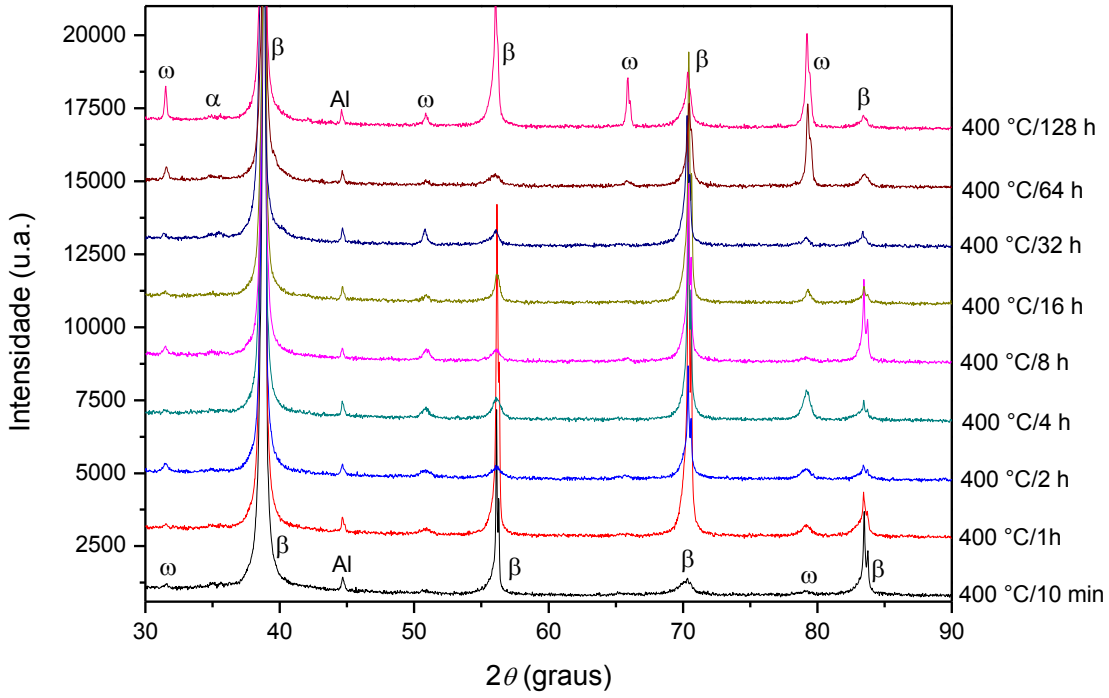


Figura 4.33 Difratogramas de raios-X de amostras da liga Ti-30Nb-1Fe solubilizadas, resfriadas rapidamente, submetidas à pré-envelhecimento a 260 °C por 4 h seguido de resfriamento em água e posterior envelhecimento a 400 °C seguido de resfriamento em água.

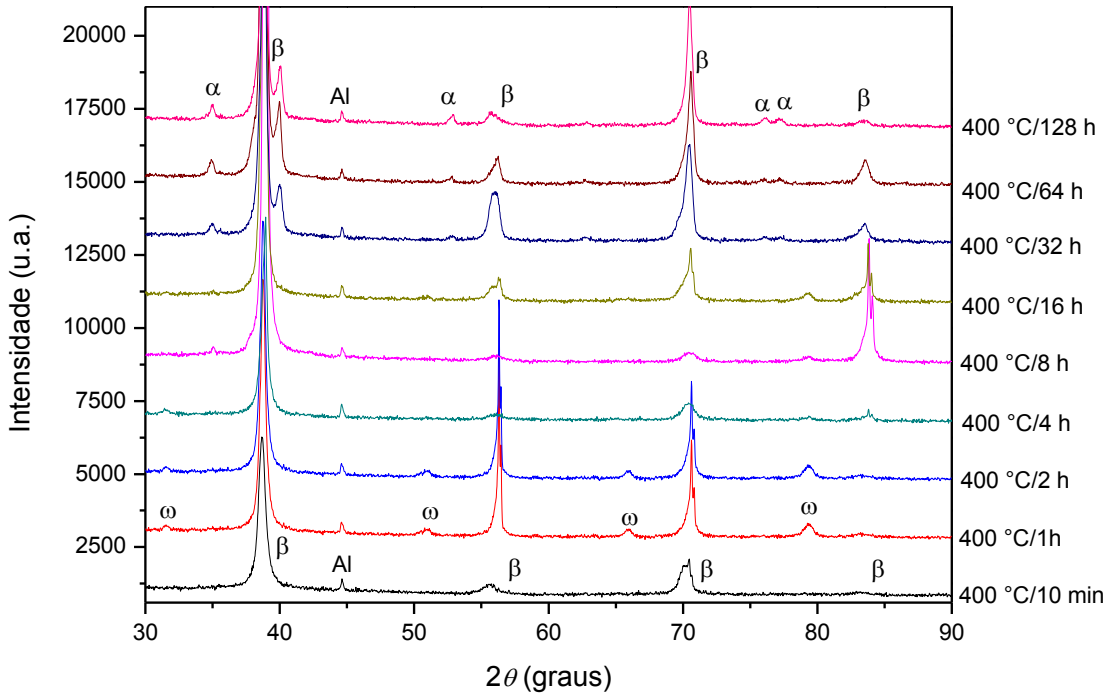


Figura 4.34 Difratogramas de raios-X de amostras da liga Ti-30Nb-3Fe solubilizadas, resfriadas rapidamente, submetidas à pré-envelhecimento a 260 °C por 4 h seguido de resfriamento em água e posterior envelhecimento a 400 °C seguido de resfriamento em água.

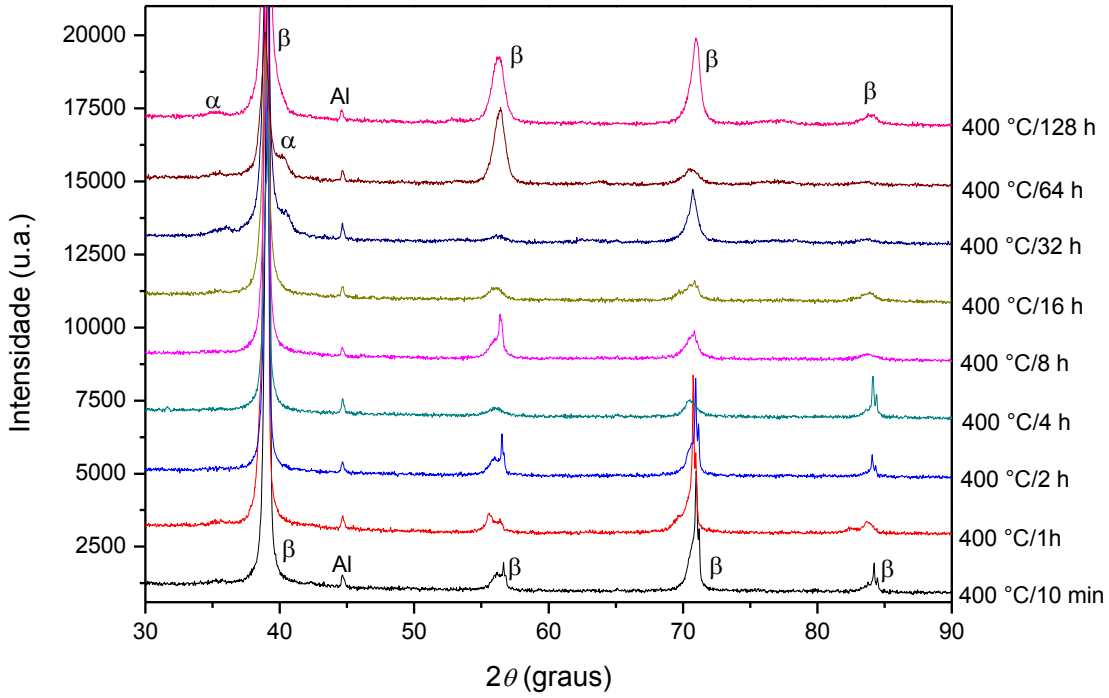


Figura 4.35 Difratogramas de raios-X de amostras da liga Ti-30Nb-5Fe solubilizadas, resfriadas rapidamente, submetidas à pré-envelhecimento a 260 °C por 4 h seguido de resfriamento em água e posterior envelhecimento a 400 °C seguido de resfriamento em água.

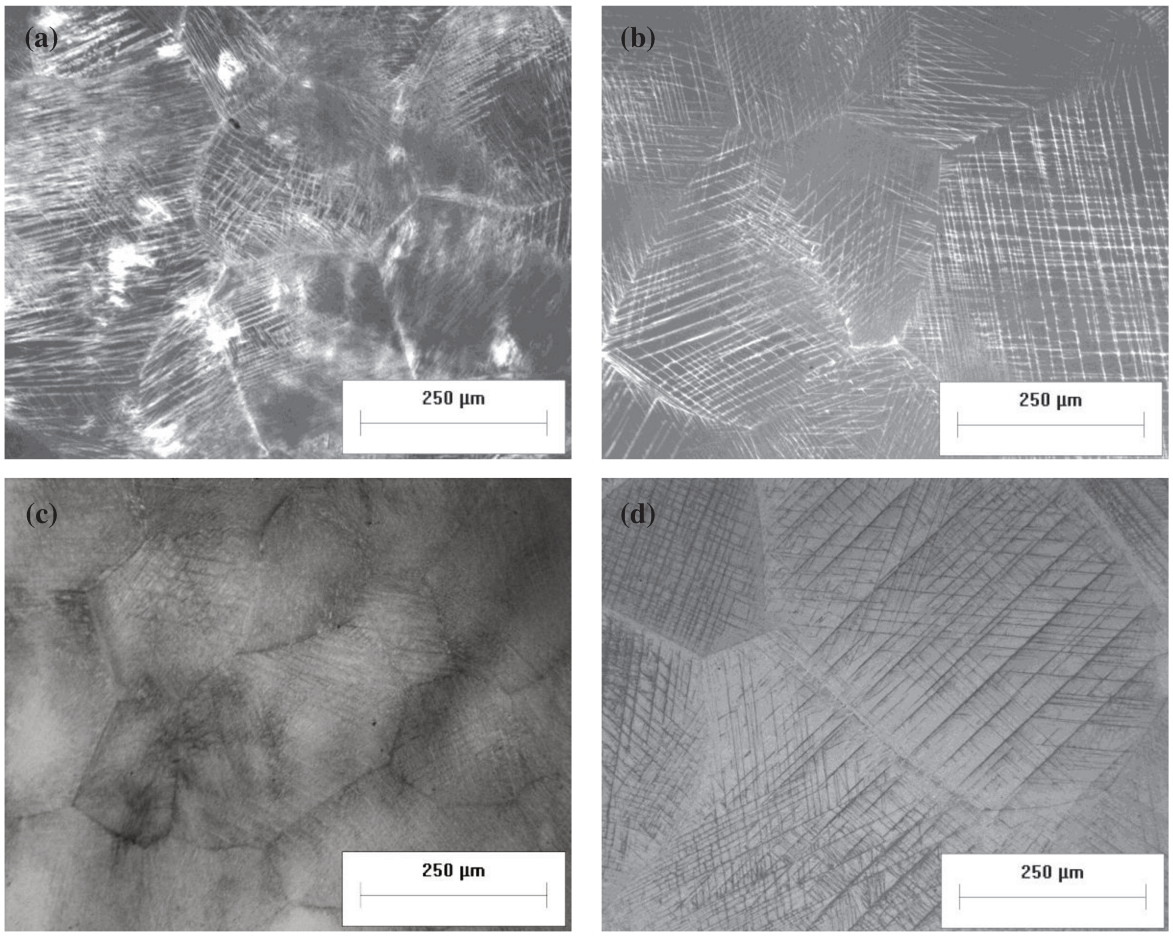


Figura 4.36 Micrografias (MO) de amostras da liga Ti-30Nb solubilizadas, resfriadas rapidamente em água e submetidas a pré-envelhecimento a 260 °C por 4 h seguido de resfriamento em água e posterior envelhecimento a 400 °C por (a) 1h, (b) 8h, (c) 32 e (d) 128 h seguido de resfriamento em água.

Com o emprego de técnicas de microscopia óptica foi possível detectar a nucleação da fase α somente após 32 h de envelhecimento. Porém, com analises via microscopia eletrônica de transmissão foi possível identificar a nucleação da fase α nos estágios iniciais, quando os núcleos dessa fase ainda apresentavam tamanhos de alguns nanômetros.

A figura 4.40 mostra as imagens obtidas por microscopia eletrônica. Na figura 4.40(a-b) são vistas imagens de campo claro e de campo escuro, em destaque a fase α na forma de lamelas. Na figura 4.40(c) é visto o padrão de difração de elétrons de área selecionada no eixo de zona [011]β indexado. Na figura 4.40(d-f) é vista imagem de campo escuro mostrando em diferentes magnificações, núcleos da fase α com morfologia de pequenos triângulos.

A observação dos resultados da figura 4.40 mostra que a nucleação da fase α é governada por dois mecanismos distintos, estando um associado à fase α lamelar e outro, à fase α equiaxial. Sendo assim, diferentemente das demais composições, a liga com 3% apresenta mecanismos de nucleação distintos que ocorrem em escala nanométrica com cinética de transformação bem lenta e que permite estudar e tentar compreender os meios que levam a essa condição.

Os meios que levam a esse tipo de nucleação podem estar correlacionados principalmente à morfologia da fase ω. Sabe-se que alguns sistemas como, por exemplo, Ti-Nb e Ti-Mo são classificados como sistemas *low misfit*, onde a fase ω assume uma morfologia elipsoidal com razão entre eixos de aproximadamente 2,2 e menor energia de superfície na interface.

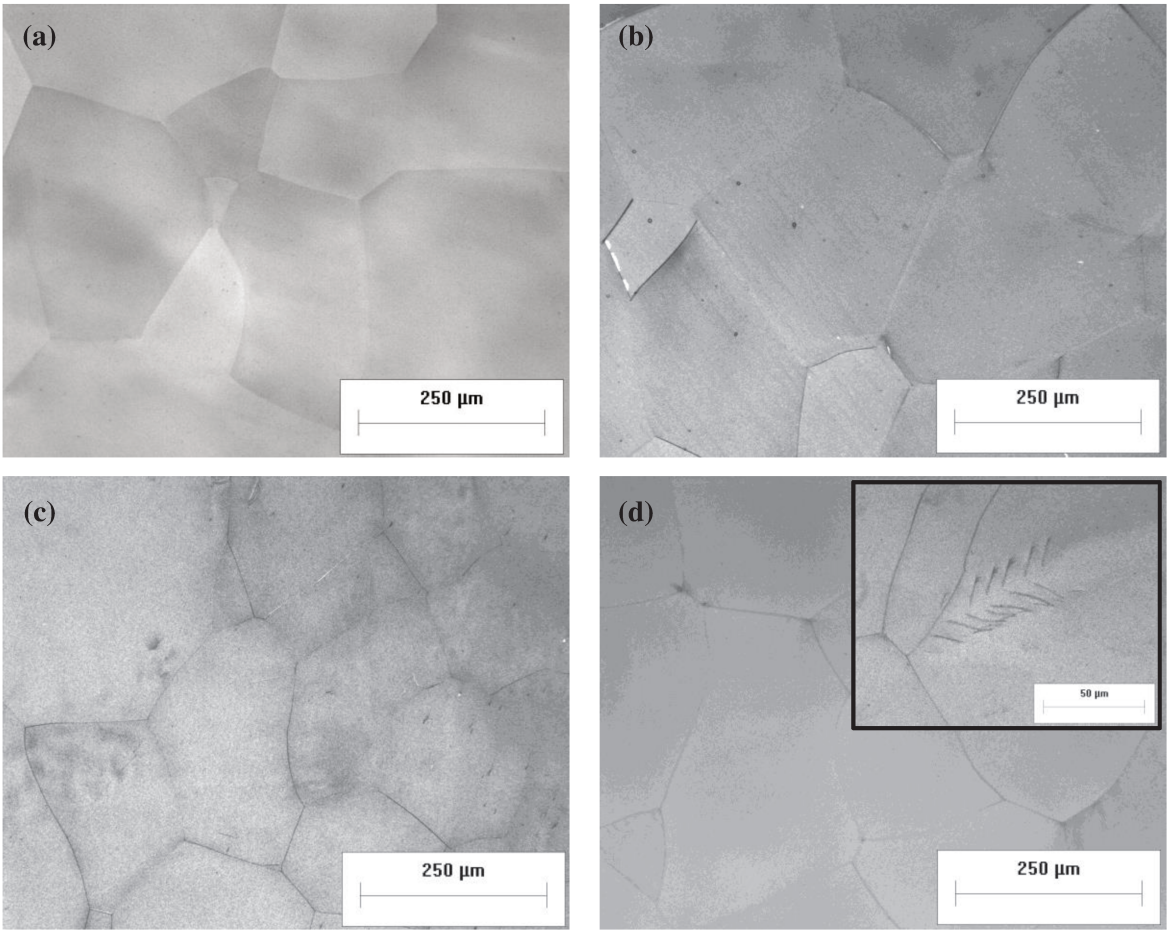


Figura 4.37 Micrografias (MO) de amostras da liga Ti-30Nb-1Fe solubilizadas, resfriadas rapidamente em água e submetidas a pré-envelhecimento a 260 °C por 4 h seguido de resfriamento em água e posterior envelhecimento a 400 °C por (a) 1h, (b) 8h, (c) 32 e (d) 128 h seguido de resfriamento em água.

Por outro lado, sistemas como Ti-V, Ti-Cr, Ti-Mn e Ti-Fe apresentam a fase ω com morfologia cuboidal. Esses sistemas por sua vez são classificados como *high misfit*. A expectativa nesse caso é que devido ao fato do Fe ser um fortíssimo estabilizador da fase β, que ocorra uma competição entre os modos *low* (Nb) *e high* (Fe) *misfit*. Logo isso explicaria a nucleação diferenciada para a liga com 3% de Fe (HICKMAN, 1969).

Com o intuído de identificar a segregação dos elementos durante a nucleação da fase α, foi realizado mapeamento de raios-X por EDS no modo de varredura no microscópio eletrônico de transmissão. Foi utilizado detector de campo claro para obtenção das imagens no modo varredura e uma sonda de 3 nm.

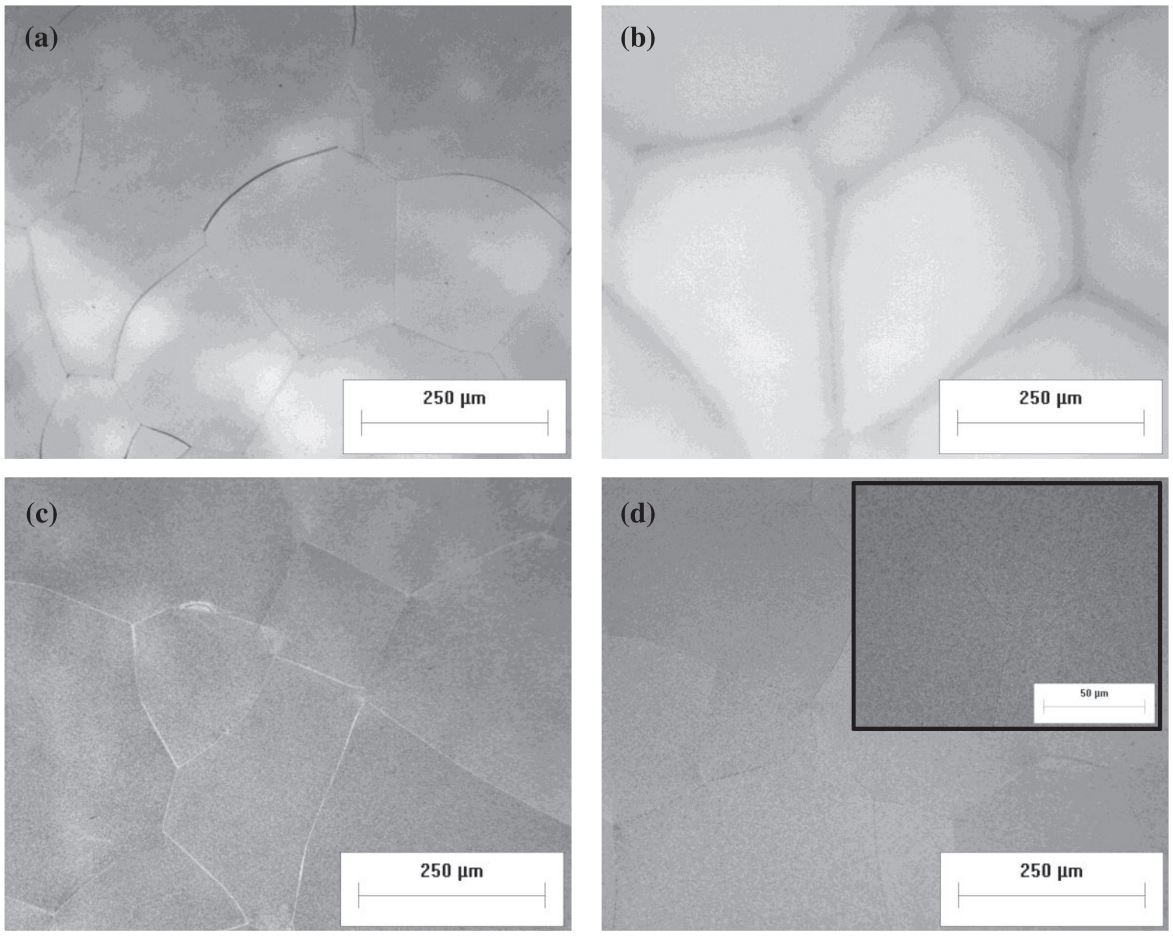


Figura 4.38 Micrografias (MO) de amostras da liga Ti-30Nb-3Fe solubilizadas, resfriadas rapidamente em água e submetidas a pré-envelhecimento a 260 °C por 4 h seguido de resfriamento em água e posterior envelhecimento a 400 °C por (a) 1h, (b) 8h, (c) 32 e (d) 128 h seguido de resfriamento em água.

A figura 4.41 mostra os resultados obtidos por microscopia eletrônica de transmissão no modo varredura. Através do mapeamento de raios-X por EDS é possível observar que a fase α ao nuclear-se, segregou os elementos β-estabilizadores Nb e Fe.

Em resumo, no tocante à evolução microestutural, pode-se afirmar que o elemento Fe atua como um forte estabilizador da fase β e que a adição de 5% nas ligas estudadas não propiciou nenhuma alteração microestrututal relevante para as condições de tratamento término empregadas, como pode ser observado na figura 4.42.

Observou-se também que mesmo após a dissolução completa em torno de 300 °C, a fase ω torna a nuclear quando resfriada a partir do patamar de envelhecimento, possivelmente a partir de uma região pobre em soluto, produto de uma separação de fases.

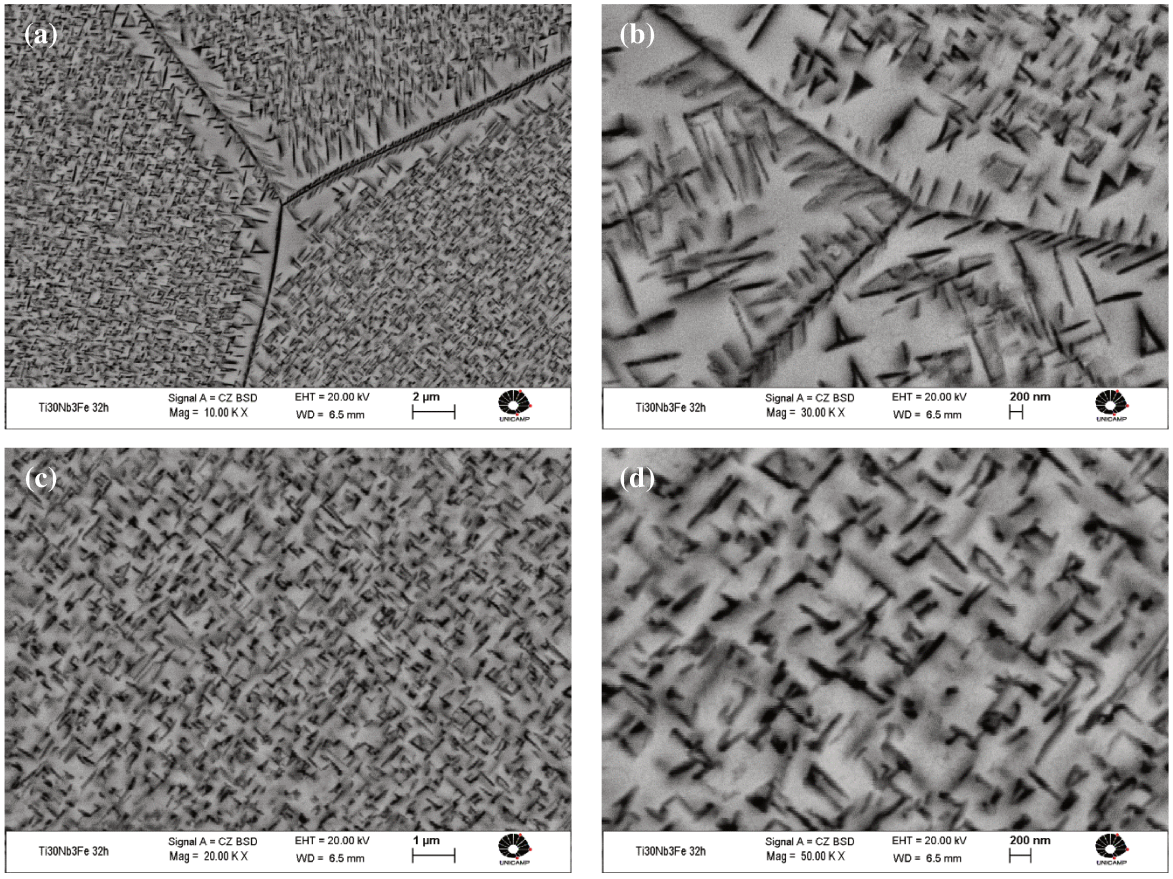


Figura 4.39 Micrografias (MEV) de amostras da liga Ti-30Nb-3Fe solubilizadas, resfriadas rapidamente em água e submetidas a pré-envelhecimento a 260 °C por 4 h seguido de resfriamento em água e posterior envelhecimento a 400 °C por 32 h seguido de resfriamento em água. Imagens de elétrons retroespalhados.

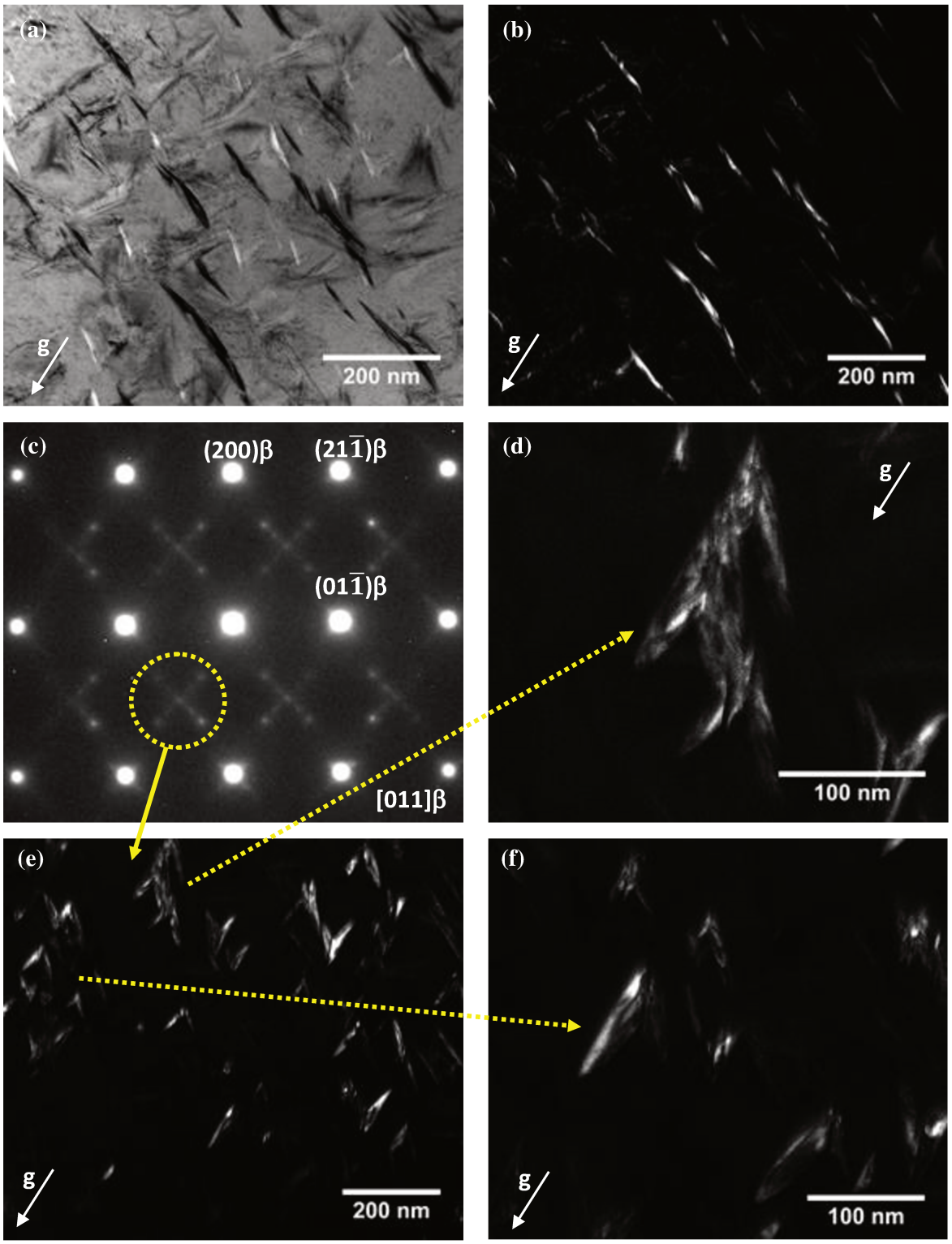


Figura 4.40 Análise por MET: (a) Imagem de campo claro. (b, d, e, f) Imagem de campo escuro. (c) padrão de difração de elétrons (SAD) no eixo de zona [011]β com a difração de picos da fase ω e α. Amostra com envelhecimento duplo a 400 °C por 8h seguido de resfriamento em água.

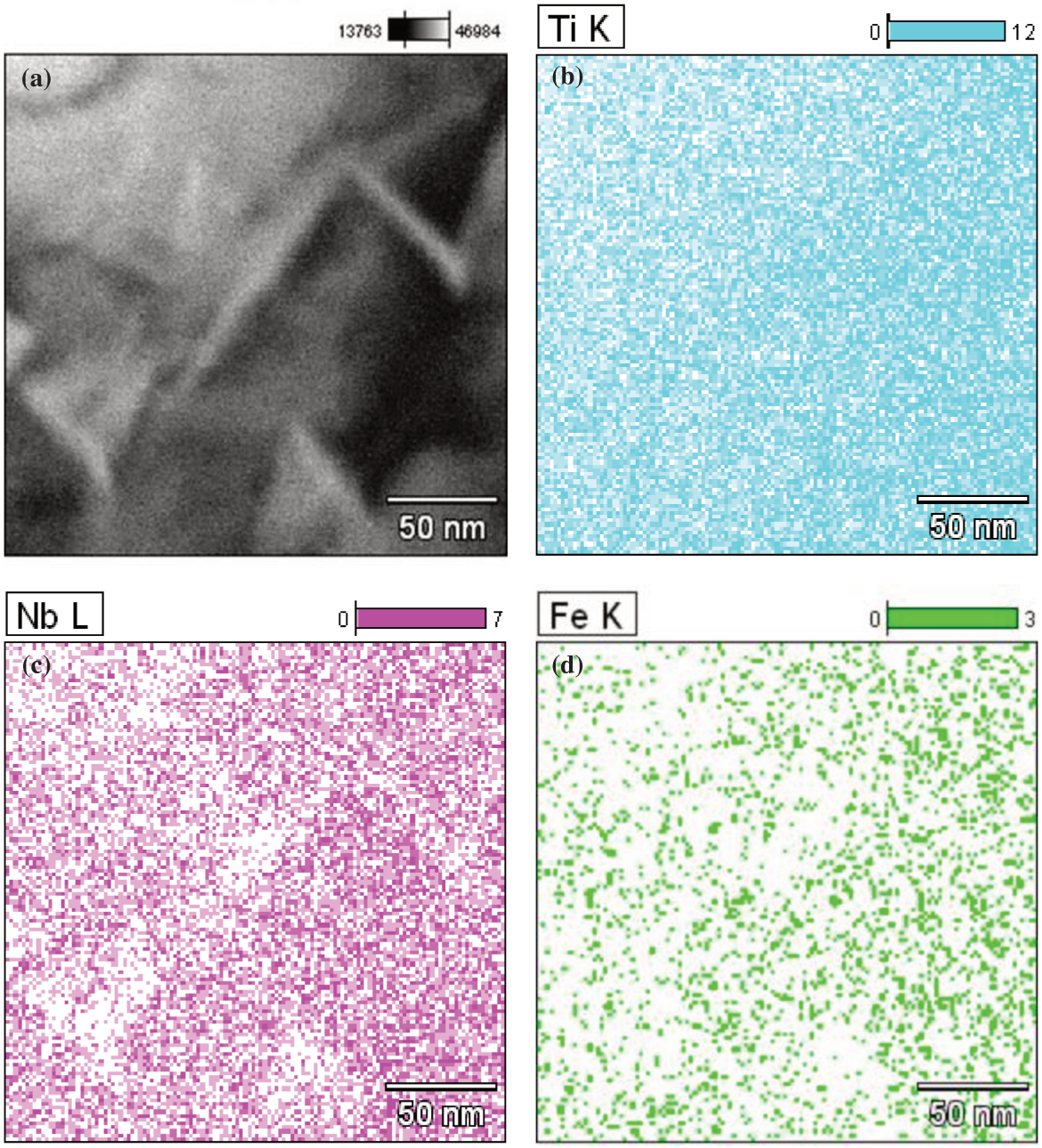


Figura 4.41Análise de mapeamento de raios-X por EDS via MEVT: (a) Imagem de campo claro. Concentração dos elementos (b) Ti, (c) Nb e (d) Fe. Amostra com envelhecimento duplo a 400 °C por 8h seguido de resfriamento em água mostrando sinais de segregação de Nb e Fe da fase α.

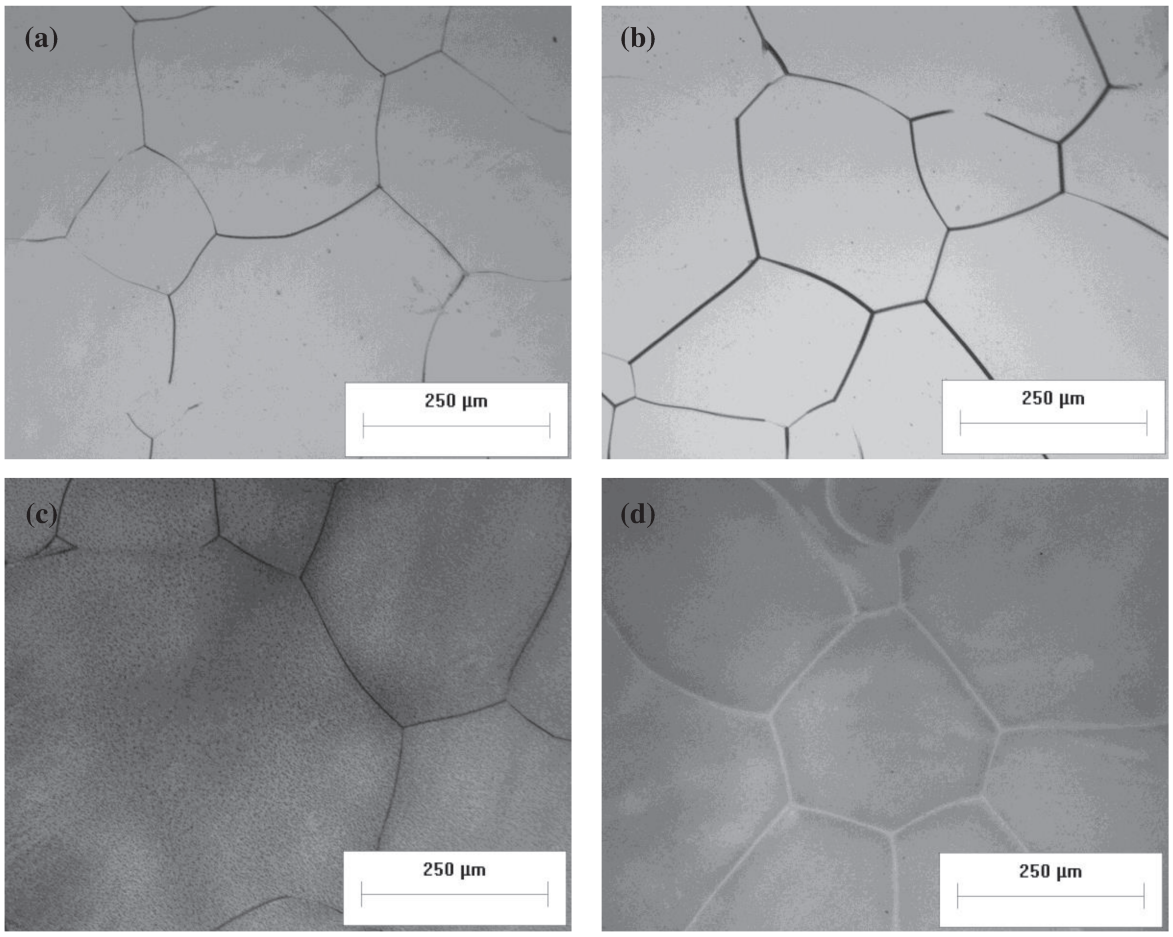


Figura 4.42 Micrografias (MO) de amostras da liga Ti-30Nb-5Fe solubilizadas, resfriadas rapidamente em água e submetidas a pré-envelhecimento a 260 °C seguido de resfriamento em água e posterior envelhecimento a 400 °C por (a) 1h, (b) 8h, (c) 32 e (d) 128 h seguido de resfriamento em água.

Já as ligas do sistema Ti-30Nb, com adições de 3% do elemento Fe, independentemente da rota de processamento adotada foram as que apresentaram resultados promissores do ponto de vista microestrututal. Obteve-se estrutura composta por uma matriz teoricamente macia, contendo a fase β e precipitados finos, simétricos e dispersos da fase α, nucleados no interior desses grãos.

4.5. Evolução das propriedades mecânicas.

A evolução das propriedades mecânicas e físicas, neste caso, dureza e módulo de elasticidade foram avaliadas por meio das técnicas de dureza Vickers e acústicas, respectivamente. Para tal, foram utilizadas as mesmas amostras que foram submetidas aos estudos de evolução microestrutural, ou seja, um grupo de amostras foi submetido a envelhecimento simples a 400 °C, enquanto o outro foi previamente envelhecido a 260 °C por 4 h, seguido de resfriamento em água.

A figura 4.43(a) apresenta da evolução dos resultados de dureza e módulo de elasticidade em função do tempo de envelhecimento. A amostra submetida ao envelhecimento simples, quando aquecida até 400 °C, mostrou acréscimo significativo nos valores de dureza, de 202,3 ± 4,3 HV para 356,1 ± 12,4 HV, logo nos primeiros estágios do patamar de temperatura.

Conforme observado por meio dos resultados de difração de raios-X que foram apresentados anteriormente para essa composição, ocorre uma nucleação muito rápida e intensa da fase α. Tal aumento pode ser atribuído a essa nucleação. Com o aumento do tempo de envelhecimento, observa-se conforme o previsto na literatura, o aumento dos valores de dureza e módulo de elasticidade que atingem um patamar entre 2 e 32 h, com picos de dureza de 432,2 ± 4,3 HV e módulo de elasticidade de 128,8 GPa. Após 32 h, são observados sinais de superenvelhecimento, com acentuado decréscimo nos valores de dureza. Diante das análises metalográficas apresentadas na seção 4.4 é possível observar, como já comentado, que a liga Ti-30Nb não apresenta alterações significativas no tocante à morfologia e à fração volumétrica da fase α. Todavia, o patamar de dureza apresentando pode estar associado não somente à presença da fase α, mas também à presença da fase ω formada durante o resfriamento.

A figura 4.43(b) apresenta a evolução das propriedades mecânicas e físicas da liga Ti-30Nb submetida ao envelhecimento duplo. Após o pré-envelhecimento, as amostras apresentaram dureza de 305,6 ± 5,2 HV. Este aumento está diretamente associado à nucleação da fase ω na matriz da fase β e pode explicar o maior valor de dureza a 400 °C por 10 min, quando comparado com a liga submetida ao envelhecimento simples. A nucleação da fase ω faz com que ocorra segregação de soluto e quando essa fase se decompõe, a matriz da fase β apresenta variação de composição química de curto alcance (DEVARAJ, 2009). As regiões pobres em soluto podem

servir de ponto para nucleação da fase α e também, para a fase ω_{ate} quando resfriada após o envelhecimento. O patamar de dureza e módulo de elasticidade, assim como a liga submetida ao envelhecimento simples, foi atingido entre 2 e 32 h com picos 456,7 ± 9,5 HV e 125,5 GPa. Após esse tempo foram observados sinais de superenvelhecimento.

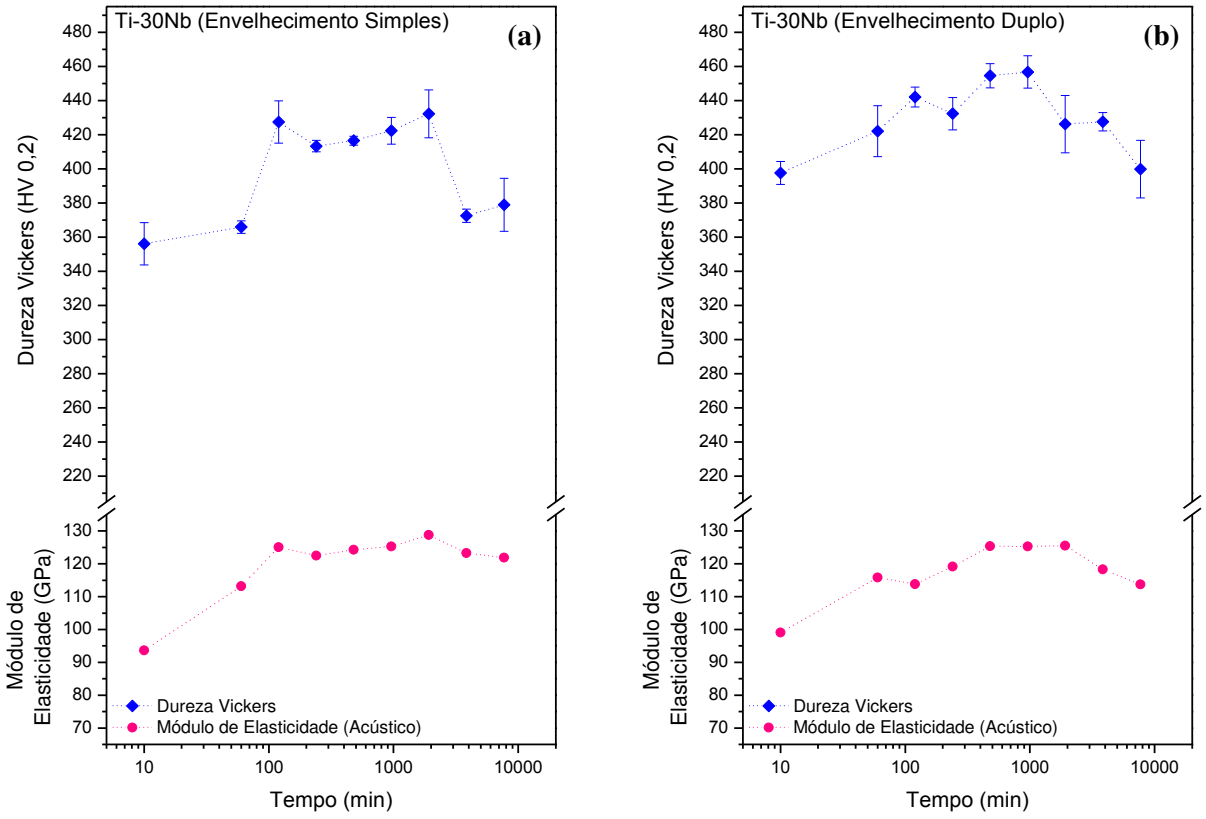


Figura 4.43 Evolução da dureza Vickers e do módulo de elasticidade da liga Ti-30Nb. Amostras submetidas a envelhecimento simples (a) e duplo (b) a 400 °C seguido de resfriamento em água. As amostras submetidas a envelhecimento duplo passaram por pré-envelhecimento a 260 °C por 4 h seguido de resfriamento em água.

A figura 4.44(a) apresenta a evolução das propriedades mecânicas e físicas da liga Ti-30Nb-1Fe submetida a envelhecimento simples. Esta liga também apresentou ganho significativo de dureza já nos primeiros estágios com 341,9 ± 16,4 HV. O pico de dureza foi de 463,9 ± 12,5 HV para o tempo de 8 h, com módulo de elasticidade 115,6 GPa. Esse aumento está associado à nucleação da fase α e da fase ω, que podem ser observadas em todos os tempos estudados. Na figura 4.42(b) são mostrados os resultados da evolução de comportamento da liga Ti-30Nb-3Fe,

submetida ao envelhecimento duplo e que apresentou ao final do pré-envelhecimento dureza de 308,4 ± 10,2 HV e quando envelhecida a 400 °C por 10 minutos teve esse valor elevado para 377,7 ± 5,2 HV. Os picos de dureza e de módulo de elasticidade, 471,9 ± 11,5 HV e 118,1 GPa, respectivamente, foram identificados para os tempos de 4 e 2 h, respectivamente.

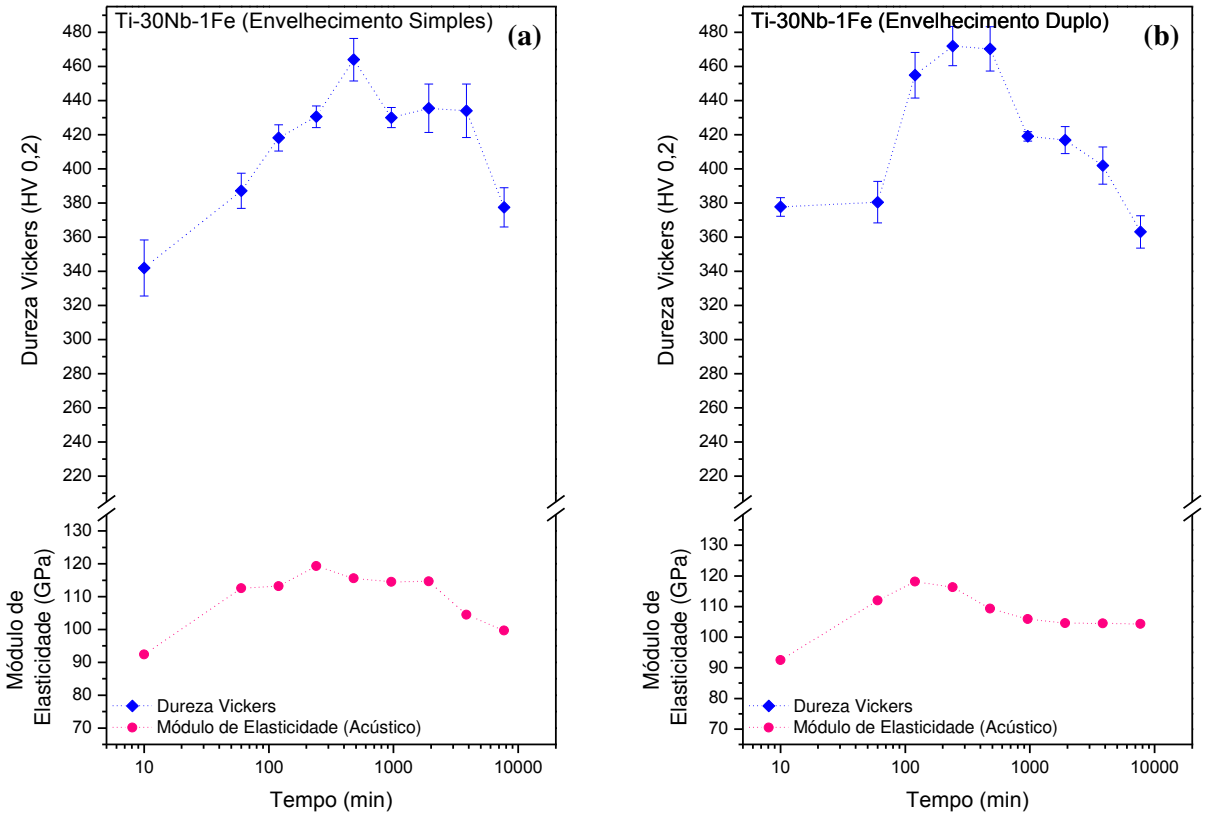


Figura 4.44 Evolução da dureza Vickers e do módulo de elasticidade da liga Ti-30Nb-1Fe. Amostras submetidas a envelhecimento simples (a) e duplo (b) a 400 °C seguido de resfriamento em água. As amostras submetidas a envelhecimento duplo passaram por pré-envelhecimento a 260 °C por 4 h seguido de resfriamento em água.

As liga Ti-30Nb-3Fe submetida a envelhecimento simples tem os resultados de dureza e módulo de elasticidade mostrados na figura 4.45 (a). Diferentemente das outras composições, essa liga confirmou os resultados de difração de raios-X que mostraram cinética mais lenta de transformação de fases. O aumento da dureza para esta composição está associado exclusivamente à nucleação da fase α, que segundo os difratogramas de raios-X ocorre entre 16 h e 32 h. Entretanto, o aumento de dureza no tempo de 8 h dá sinais da nucleação da fase α em

escala nanométrica. Picos de dureza e módulo de elasticidade, 391,3 ± 5,9 HV e 97,5 GPa, respectivamente, foram identificados para os tempos de 128 h e 64 h, respectivamente. Não foi possível identificar para as condições estudadas sinais de superenvelhecimento.

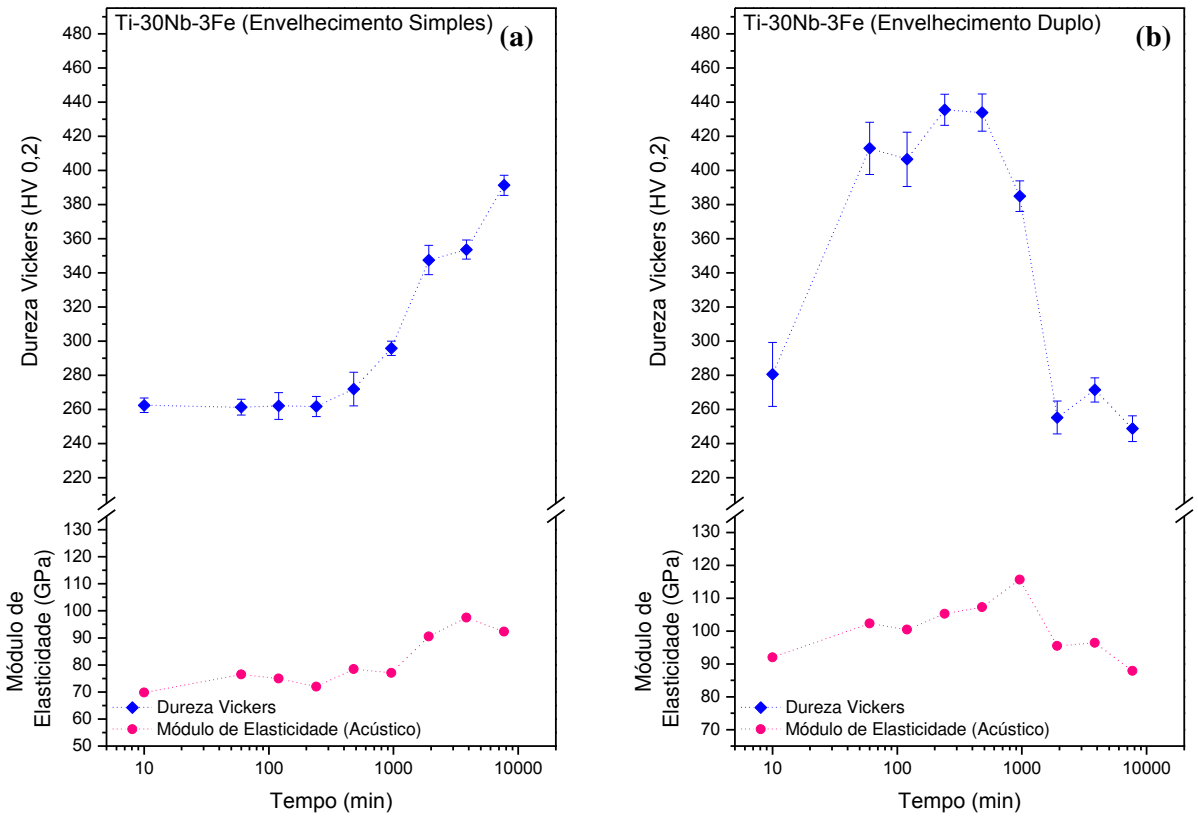


Figura 4.45 Evolução da dureza Vickers e do módulo de elasticidade da liga Ti-30Nb-3Fe. Amostras submetidas a envelhecimento simples (a) e duplo (b) a 400 °C seguido de resfriamento em água. As amostras submetidas a envelhecimento duplo passaram por pré-envelhecimento a 260 °C por 4 h seguido de resfriamento em água.

Entretanto, a liga submetida ao pré-envelhecimento mostrou comportamento diferente, com um patamar de dureza obtido com as amostras envelhecidas entre 1 h e 8 h, como pode ser observado na figura 4.45 (b). Ao final do pré-envelhecimento, a amostra apresentou dureza de 285 ± 13,5 HV e quando aquecida a 400 °C, não teve ganho de dureza nos estágios iniciais. Todavia, um patamar de dureza foi atingido para os tempos de envelhecimento entre 1 h e 8 h. Sinais de superenvelhecimento podem ser observados após esse período. A diferença de comportamento da liga Ti-30Nb-3Fe pode ser atribuída à presença da fase ω. Na liga submetida

ao envelhecimento simples não se observou a presença da fase ω e pode-se atribuir o aumento de dureza somente à nucleação da fase α, enquanto para a liga com envelhecimento duplo, são observados picos de difração da fase ω entre 1 h e 16 h. A nucleação da fase ω_{ate} pode estar associada às regiões empobrecidas em soluto, que foram criadas durante o pré-envelhecimento devido à precipitação da fase ω_{iso}.

A liga de maior estabilidade, com 5% de Fe, tem os resultados de dureza e módulo de elasticidade mostrados na figura 4.46. Como pode ser observado, as duas condições de tratamento produziram resultados muito parecidos. Ao final do pré-envelhecimento, a amostra apresentou dureza de 279,7 ± 12,3 HV e quando aquecida a 400 °C, nos estágios iniciais, 299,7 ± 17,3 HV. A amostra submetida ao envelhecimento simples apresentou pico de dureza de 410,0 ± 14,9 HV após 64 h. Um patamar médio de 100 GPa pode ser observado para o módulo de elasticidade para amostras envelhecidas a partir de 1 h.

A amostra submetida ao envelhecimento duplo apresentou pico de dureza após 32 h com 418,2 ± 11,2 HV e módulo de elasticidade de 106,3 GPa após 128 h.

O aumento da dureza para a amostra Ti-30Nb-5Fe pode estar associado à nucleação em escala nanométrica da fase α ou mesmo à separação de fases $\beta \rightarrow \beta + \beta'$. Alguns trabalhos associam a este fenômeno o aumento de resistência mecânica em ligas com microestrutura completamente β envelhecidas (FERRANDINI, 2007; AFONSO, 2010).

Ensaios de tração foram realizados com o objetivo de observar os efeitos dos tratamentos térmicos de envelhecimento na resistência mecânica, módulo de elasticidade e ductilidade. Primeiramente, foram realizados ensaios a partir de amostras solubilizadas a 1000 °C por 1 h seguido de resfriamento rápido em água.

Os resultados apresentados na figura 4.47 mostram que a condição de solubilização e resfriamento em água é a que confere maior ductilidade às ligas estudadas. Com valores de alongamento até a fratura variando entre 16,6 e 28,5%, essas amostras mostraram um comportamento típico de materiais metálicos com a inversão entre ganho de resistência mecânica e ductilidade. A adição de Fe, embora tivesse reduzido a ductilidade, aumentou consideravelmente a resistência à tração e a tensão limite de escoamento, como já observado em outros trabalhos (ZHANG, 2013). Este trabalho mostrou para as composições estudadas um aumento substancial como pode ser observado passando de σ_e 347,2 ± 18,5 MPa e σ_t 601,5 ± 15,3 MPa para a liga Ti-30Nb para σ_e 629,3 ± 15,1 MPa e σ_t 688,8 ± 6,2 MPa para a liga com 5% de

Fe. Os valores de módulo de elasticidade se mantiveram constante e em torno de 80 GPa. Todas as composições apresentaram o micromecanismo de fratura por *dimples*, comum em materiais com alta ductilidade, conforme pode ser observado nos resultados de fractografias da figura 4.48.

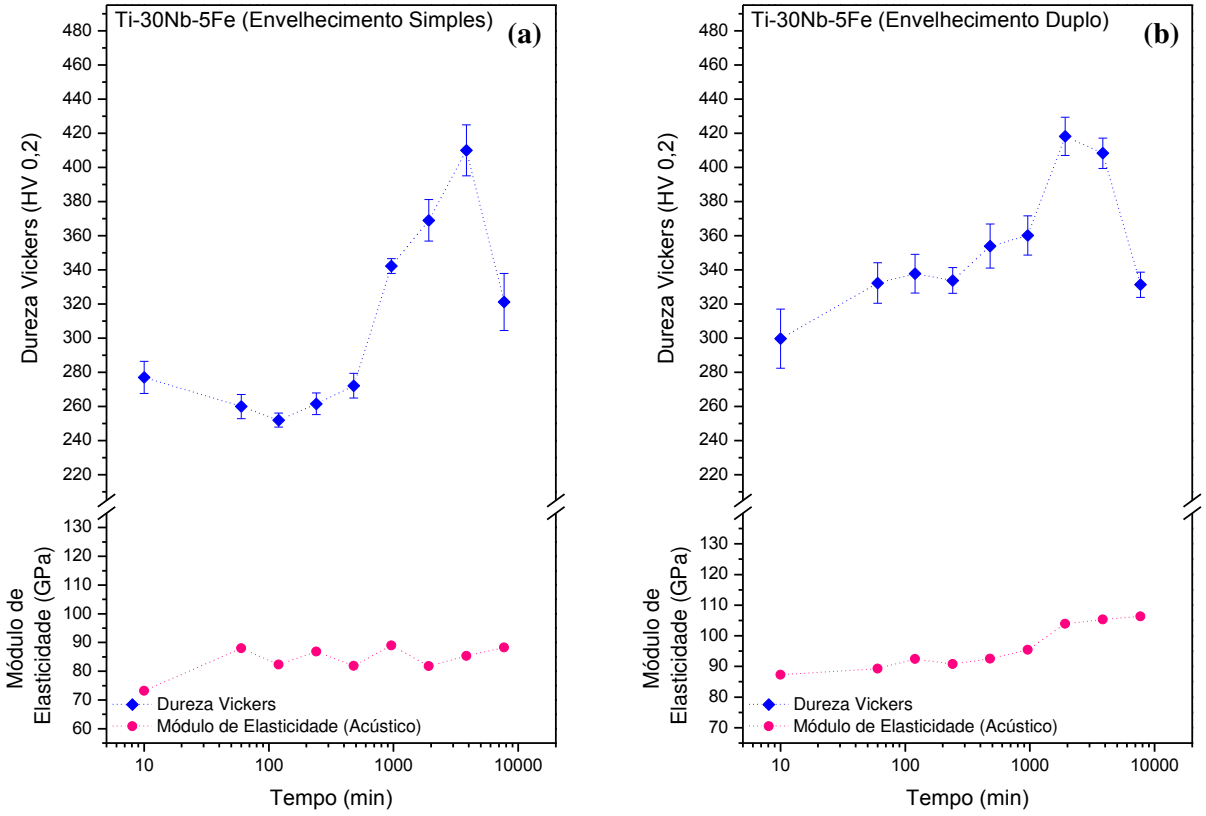


Figura 4.46 Evolução da dureza Vickers e do módulo de elasticidade da liga Ti-30Nb-5Fe. Amostras submetidas a envelhecimento simples (a) e duplo (b) a 400 °C seguido de resfriamento em água. As amostras submetidas a envelhecimento duplo passaram por pré-envelhecimento a 260 °C por 4 h seguido de resfriamento em água.

Os resultados de dureza Vickers obtidos a partir das amostras submetidas a tratamento térmico de envelhecimento foram utilizados como base s para definição dos parâmetros para o envelhecimento das amostras que foram submetidas a ensaio de tração. Objetivando-se obter ligas com alta resistência mecânica optou-se pelas condições de envelhecimento que proporcionassem maior dureza. De forma geral contrariando as expectativas as ligas Ti-30Nb, Ti-30Nb-1Fe e Ti-30Nb-5Fe não apresentaram aumento de resistência mecânica o que pode estar

diretamente relacionado a queda de ductilidade e o micromecaniscmo de fratural frágil observado na figura 4.49.

A queda de ductilidade e resistência mecânica nessas ligas está associada principalmente à presença da fase ω, conhecida pela fragilização de ligas de titânio (KOUL, 1970; LIN, 2002). Na liga com 5% de Fe, a queda de ductilidade pode estar associada à separação de fases e ou à nucleação em escala nanométrica da fase α.

Porém foi a liga Ti-30Nb-3Fe que apresentou o comportamento mais promissor, com aumento da resistência mecânica após o envelhecimento, atingindo valores de σ_e 677,3 ± 17,3 MPa e σ_t 766,7 ± 8,3 MPa. Esse aumento pode estar associado à nucleação heterogênea da fase α em ligas do sistema Ti-Nb, que devido à morfologia fina e dispersa faz com que a energia de coesão entre os precipitados, matriz e contorno de grão seja aumentada, fato que proporciona ganho em resistência mecânica.

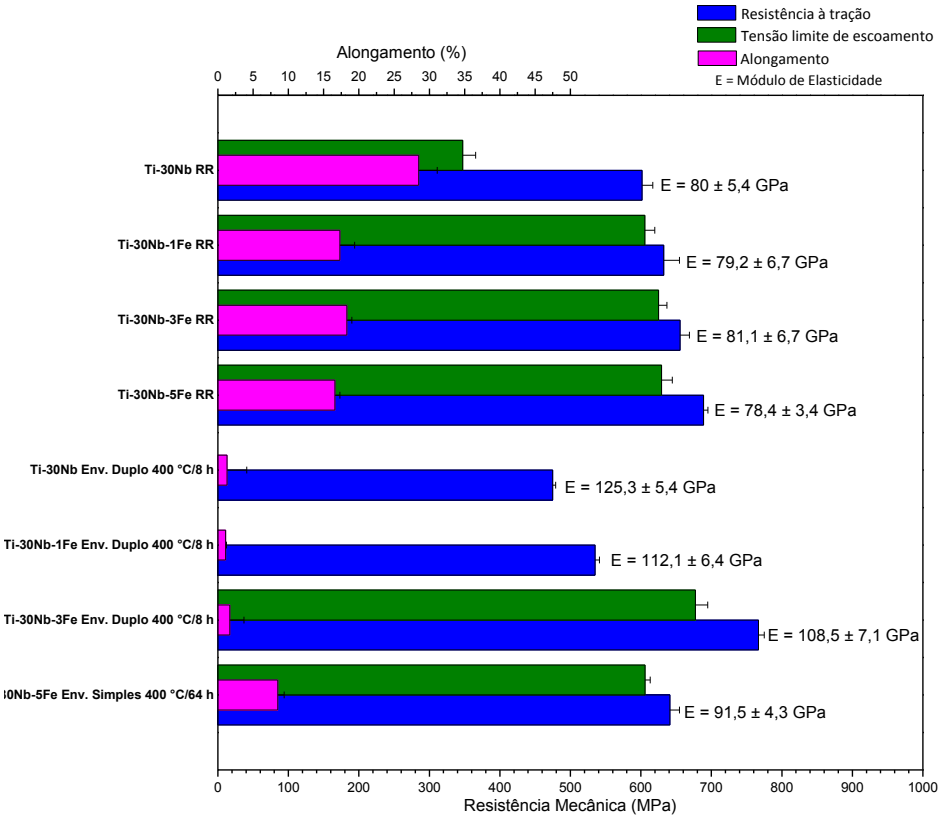


Figura 4.47 Propriedades mecânicas e físicas obtidas através de ensaio de tração. Amostras solubilizadas a 1000 °C por 1 h seguido de resfriamento em água (RR) e submetidas a tratamento térmico de envelhecimento simples e duplo. Tensão limite de escoamento a 0,2% e alongamento até a fatura com l_o de 25 mm.

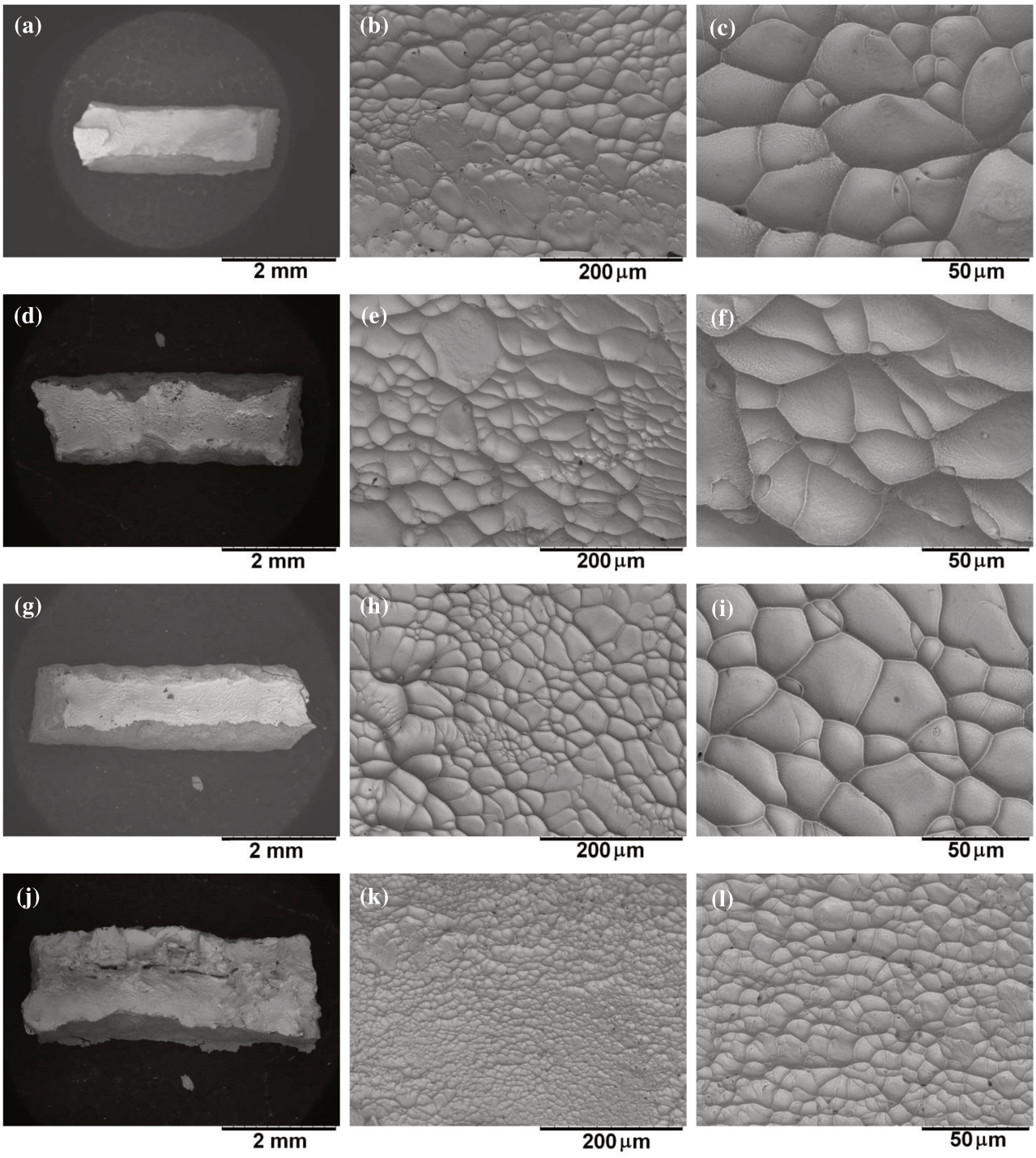


Figura 4.48. Fractografia das amostras submetidas a ensaio de tração. Amostras solubilizadas a 1000 °C por 1 h seguido de resfriamento em água (RR). Imagens obtidas por microscopia eletrônica com elétrons retroespalhados mostrando micromecanismo de fratura predominantemente por *dimples*. (a-c) Ti-30Nb, (d-f) Ti-30Nb-1Fe, (g-i) Ti-30Nb-3Fe e (j-l) Ti-30Nb-5Fe.

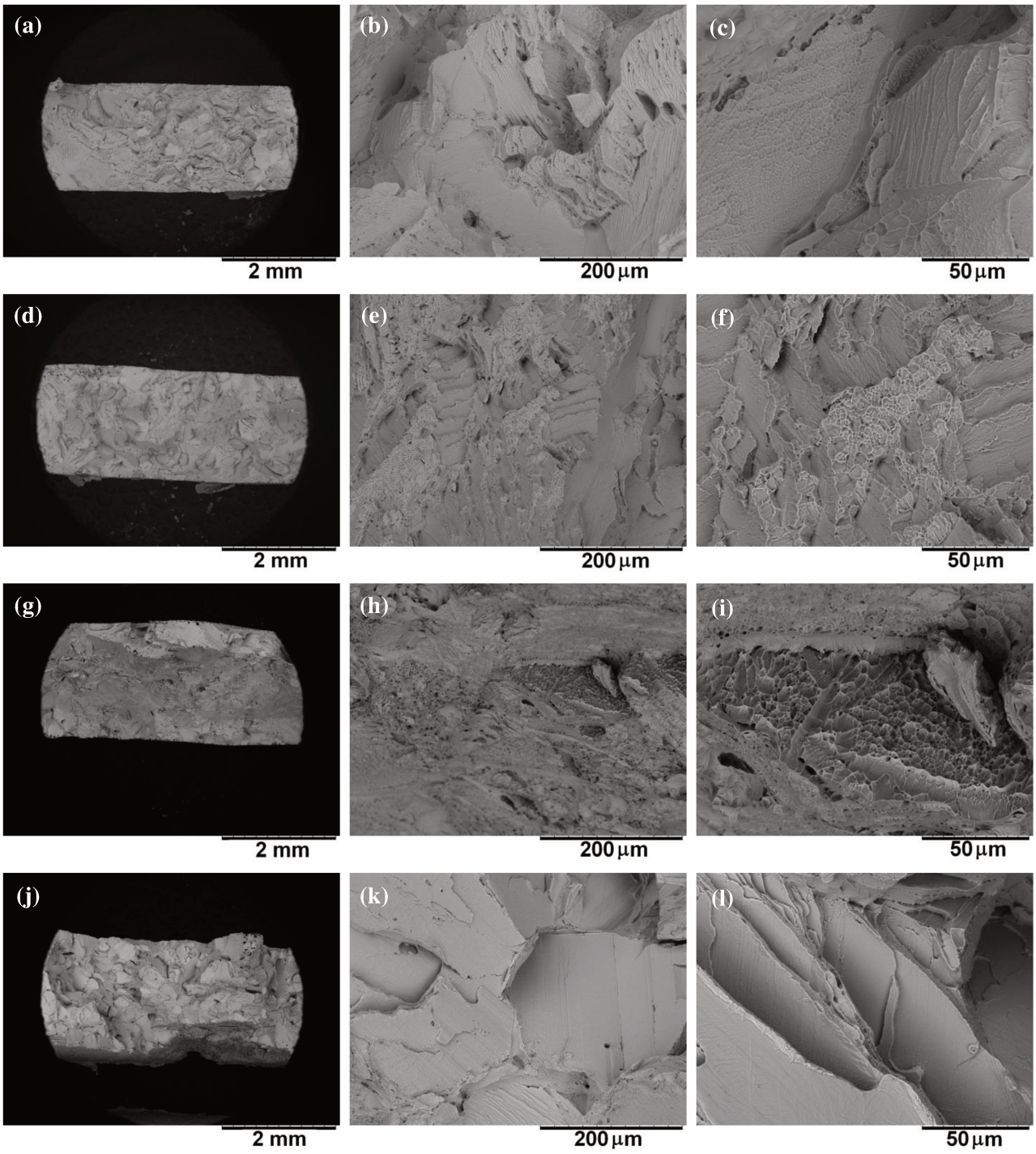


Figura 4.49 Fractografia das amostras submetidas a ensaio de tração. Amostras solubilizadas a 1000 °C por 1 h seguido de resfriamento em agua (RR). Imagens obtidas por microscopia eletrônica com elétrons retroespalhados mostrando micromecanismo de fratura transgranular *terrace-like* com *dimples* de alguns micrometros. (a-c) Ti-30Nb, (d-f) Ti-30Nb-1Fe, (g-i) Ti-30Nb-3Fe e (j-l) Ti-30Nb-5Fe.

4.6. Aplicação de ligas Ti-β biomédicas

As transformações de fases em ligas de titânio permitem controlar, de forma efetiva, as suas propriedades mecânicas. Essa possibilidade permite, por sua vez, obter materiais com comportamento mecânico bastante variável, o que sugere a possibilidade de produção de materiais com gradientes funcionais - *FGM (functionally graded materials)*. Em alguns tipos de fratura ortopédica é interessante o uso de placa metálicas bastante rígidas e que permitam a restauração óssea. Por outro lado, alta rigidez pode provocar perda óssea junto às regiões adjacentes à fratura. Uma solução elegante para esse problema é o emprego de uma placa metálica que tenha rigidez variável ao longo do seu comprimento. Tal componente pode ser muito rígido em sua parte central, próxima à fratura e mais flexível em suas extremidades, região onde essa placa é unida ao osso a ser restaurado por meio de parafusos. Neste trabalho, em decorrência dos resultados obtidos, a liga Ti-30Nb-3Fe foi escolhida para ser submetida a tratamentos térmicos específicos, de maneira a resultar em comportamento elástico variável ao longo de seu comprimento, comportamento tipicamente observado em *FGM* e para ser aplicada na produção por usinagem de placas e parafusos de osteossíntese, os quais podem ser observados na figura 4.50.

Figura 4.50 Imagens mostrando as placas e parafusos de osteossíntese usinadas a partir da liga Ti-30Nb-3Fe.

As ligas de Ti tipo β metaestável correspondem a um restrito grupo de materiais que permitem a manipulação do comportamento mecânico por meio da aplicação de tratamentos térmicos específicos. Dessa forma, baseando-se em inúmeros trabalhos que relatam a necessidade de implantes com gradiente de rigidez (RAMAKRISHNA, 2005, FICE, 2012, PLECKO, 2012), este trabalho propõe a fabricação de placas e parafusos de osteossíntese usando a liga Ti-30Nb-3Fe e aplicar à mesma, tratamentos térmicos que resultem em região central com alto módulo de elasticidade, com microestrutura constituída pelas fases β, α e ω, e com extremidades exibindo baixo módulo de elasticidade, com microestrutura formada pelas fases β e α". O emprego de tratamentos térmicos localizados permite estabelecer gradiente de elasticidade, que é apresentado na figura 4.51. O gradiente do módulo de elasticidade apresentado é formado devido ao gradiente térmico do aquecimento indutivo quando parte da amostra fica no interior da bobina de indução e a outra parte fica imersa em água. Sendo assim o gradiente mostrado refere-se a interface entre a parte da amostra aquecida e a parte submersa em água.

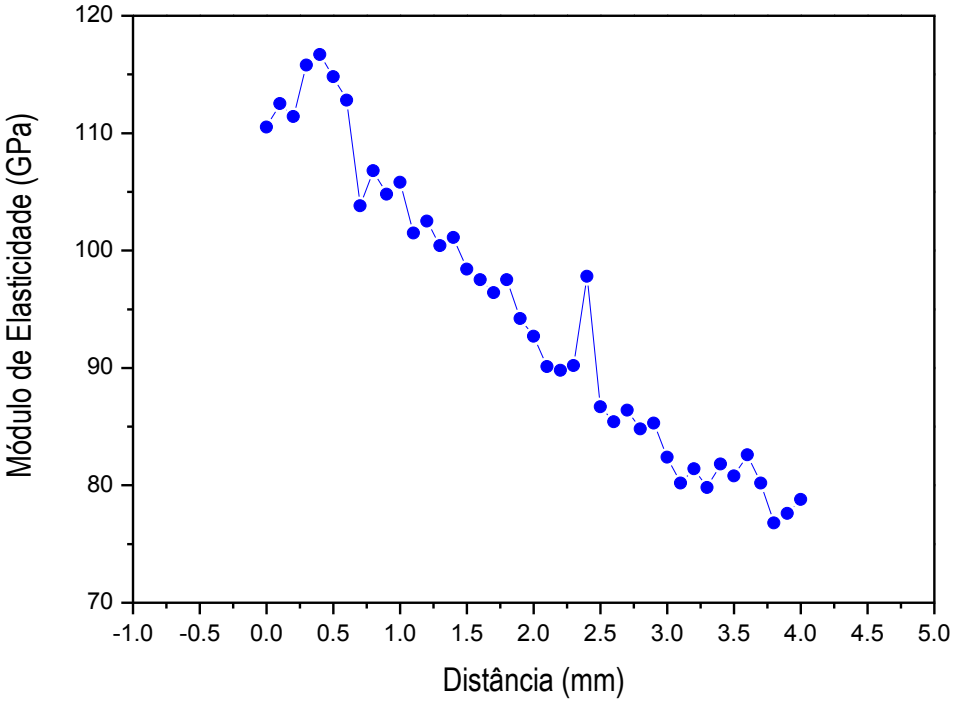


Figura 4.51 Gradiente de módulo de elasticidade obtido por nano-indentação com indentador Berkovich. Amostra da liga Ti-30Nb-3Fe com região submetida a envelhecimento duplo 400 °C por 8 h e outra solubilizada e resfriada rapidamente.

Com base nos resultados obtidos, principalmente no que tange o gradiente de rigidez, é perfeitamente factível propor o projeto e a fabricação de implantes ortopédicos com rigidez gradual como pode ser observado na figura 4.52. Nesta proposta seria possível, por exemplo, a obtenção de uma placa de osteossíntese com maior rigidez na região central e menor rigidez nas extremidades e também parafusos de osteossíntese com maior rigidez na região na cabeça e menor rigidez na região do corpo. Tais configurações permitiriam melhores resultados nos tratamentos ortopédicos reduzindo a ocorrência de reabsorção óssea.

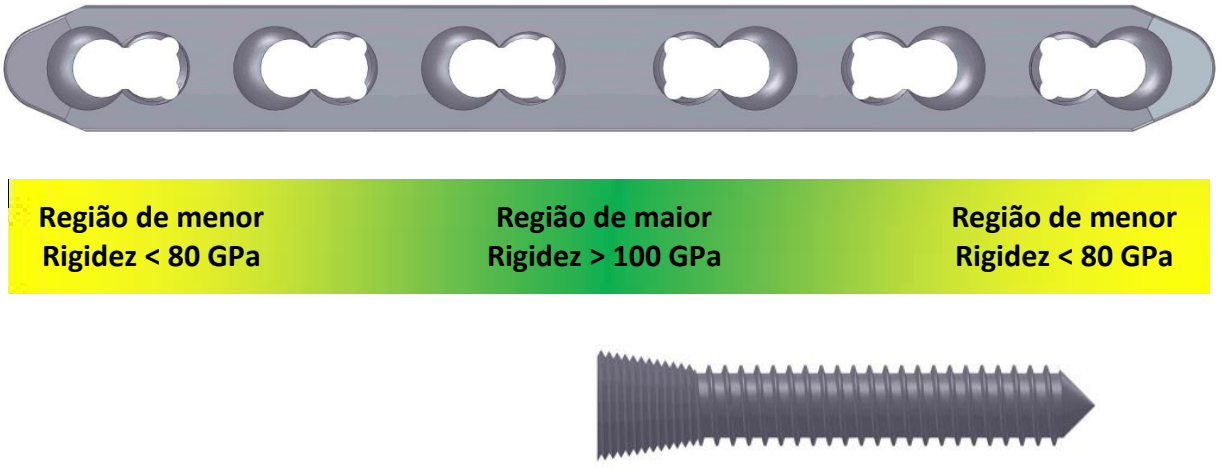


Figura 4.52 Proposta de projeto para a fabricação de placas e parafusos de osteossíntese ortopédica a partir da liga de titânio com gradiente de rigidez.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

5.1. Conclusões

Os resultados obtidos da preparação, do processamento, da caracterização microestrutural e mecânica e da aplicação das ligas Ti-30Nb, Ti-30Nb-1Fe, Ti-30Nb-3Fe e Ti-30Nb-5Fe permitem concluir que:

a. Independente da taxa de resfriamento aplicada a amostras solubilizadas, a adição do elemento Fe aumentou a estabilidade da fase β. A liga com 3% de Fe resfriada rapidamente a partir do campo β mostrou completa retenção dessa fase à temperatura ambiente. Por outro lado, a liga Ti-30Nb-5Fe exibiu a fase β praticamente estável, mesmo quando resfriada lentamente ao forno. No tocante a propriedades mecânicas e físicas, amostras com adição de Fe resfriadas lentamente a partir de altas temperaturas apresentaram redução nos valores de dureza e módulo de elasticidade, resultado do aumento da fração volumétrica da fase β. A aplicação de resfriamento rápido a ligas solubilizadas em altas temperaturas resultou em acréscimo na dureza da liga Ti-30Nb-1Fe, fruto da precipitação da fase ω. Em relação às ligas Ti-30Nb-3Fe e Ti-30Nb-5Fe, notou-se a redução da dureza após o resfriamento rápido. O módulo de elasticidade apresentou-se praticamente estável e em torno de 80 GPa para todas as composições de ligas resfriadas rapidamente;

b. A cinética de transformações de fase envolvida na decomposição da fase α" e na nucleação das fases ω e α foi investigada por meio de difração de raios-X, de dureza Vickers em alta temperatura e de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Constatou-se que tais técnicas, quando combinadas, propiciam a compreensão da sequência de eventos envolvidos nas transformações de fases em ligas de titânio. A aplicação de DSC permitiu obter informações relevantes sobre a sequência de eventos (α" → β, β → α, β → ω_{iso} e ω_{iso} → α) e principalmente, determinar de forma aproximada, as temperaturas de decomposição da fase α", de nucleação das fases ω e α e da transformação alotrópica β-*transu*s. Por meio da difração de raios-X confirmou-se a sequência de eventos identificados por DSC e por meio de dureza Vickers em alta

temperatura, foi possível confirmar que a adição de Fe, além de estabilizar a fase β, torna a cinética de transformação muito mais lenta. Em resumo, observou-se que para cada 1% de Fe adicionado à liga Ti-30Nb, ocorreu a redução de aproximadamente 10 °C na temperatura β *transu*s, bem como a redução da cinética de precipitação das fases ω e α;

c. A aplicação de tratamentos térmicos de envelhecimento a amostras do sistema Ti-Nb com adições de Fe resfriadas rapidamente permitiu examinar o efeito das rotas de tratamento térmico e do teor de Fe adicionado, nas transformações de fases. Os resultados obtidos permitem afirmar que o elemento Fe, quando combinado ao Nb, atua como forte agente estabilizador da fase β e interfere na nucleação da fase ω, o que resulta em alteração da morfologia dos precipitados da fase α, que passam de lamelas para precipitados finamente dispersos na matriz de fase β. Em adição, constatou-se que nas ligas Ti-30Nb e Ti-30Nb-1Fe, a decomposição da fase ω ocorre em temperaturas próximas a 300 °C. Entretanto, a mesma ressurge após o resfriamento a partir de 400 °C. A dureza e o módulo de elasticidade elevam-se à medida que as fases ω e α são nucleadas na microestrutura. Tratamentos térmicos aplicados por períodos longos podem conduzir à redução da dureza e do módulo de elasticidade, principalmente devido à diminuição da fração volumétrica da fase ω. A adição de Fe pode ser utilizada no controle e otimização da nucleação das fases ω e α;

d. Os resultados obtidos de tratamentos térmicos de envelhecimento foram utilizados no processamento de corpos de prova de tração. Os resultados dos ensaios de tração mostraram que a liga Ti-30Nb, após solubilização e resfriamento rápido, exibe resistência à tração próxima de 600 MPa. Após tratamento térmico de envelhecimento, os ensaios de tração revelaram que o aumento da resistência à tração é comprometido pelo aumento da fragilidade, fruto da precipitação intensa da fase ω. A liga Ti-30Nb-1Fe solubilizada e resfriada rapidamente apresentou resistência à tração superior a 630 MPa, enquanto que a mesma liga, após envelhecimento, exibiu resistência à tração semelhante à da liga isenta de Fe. No caso da liga Ti-30Nb-3Fe solubilizada e resfriada rapidamente, a resistência à tração obtida foi de aproximadamente 650 MPa. Após o envelhecimento, foram obtidos valores acima de 760 MPa, possivelmente resultado da distribuição finamente dispersa da fase α na microestrutura. Já a liga com 5% de Fe solubilizada e resfriada rapidamente apresentou resistência à tração de

aproximadamente 680 MPa e 640 MPa após envelhecimento. É interessante salientar que a adição de 5% de Fe torna a fase β estável e o tratamento térmico de envelhecimento pouco altera sua microestrutura;

e. Os resultados obtidos permitiram fabricar placas e parafusos de osteossíntese com gradiente de funcionalidade usando a liga Ti-30Nb-3Fe. Tais dispositivos foram obtidos por processos de fabricação convencionais aplicados industrialmente, a partir de ligas preparadas por fusão a arco e conformadas plasticamente. A aplicação de condições específicas de tratamento térmico resultou em componentes com módulo de elasticidade variável no intervalo entre 80 e 115 GPa, que foram medidos utilizando a técnica de nano-indentação. Tais resultados mostram que a produção de implantes metálicos ortopédicos com gradientes de funcionalidade é factível.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

Os resultados obtidos neste trabalho permitem sugerir a continuação do mesmo por meio das seguintes investigações:

a. Avaliação do efeito de tratamentos térmicos de envelhecimento nas propriedades de fadiga, fadiga-corrosão e tenacidade à fratura de ligas do sistema Ti-Nb-Fe;

b. Avaliação do fenômeno de nucleação da fase α em ligas Ti-Nb com adições de Fe, solubilizadas acima de β-*transus* e submetidas a resfriamento direto até a temperatura de envelhecimento;

c. Avaliação dos efeitos da combinação de elementos do tipo *high misfit* (Fe, Mn, Cr, V) e do tipo *low misfit* (Mo e Nb) na morfologia das fases ω e α;

d. Desenvolvimento de implantes ortopédicos e dentais com gradientes de funcionalidade, produzidos a partir de ligas Ti-Nb-Fe tratadas termicamente de acordo com resultados de

simulações de tensões mecânicas, determinadas por meio da técnica de elementos finitos.

Referências

ABDEL-HADY, M.; HINOSHITA, K.; MORINAGA, M. General approach to phase stability and elastic properties of b-type Ti-alloys. **Scripta Materialia**, v.55, p.447-480, 2006.

ABDEL-HADY, M.; MORINAGA, M. Controlling the thermal expansion of Ti alloys. **Scripta Materialia**, v.61, p.825-827, 2009.

AFONSO, C.R.M.; FERRANDINI, P.L.; RAMIREZ, A.J.; CARAM, R. High resolution transmission electron microscopy study of the hardening mechanism through phase separation in a β-Ti–35Nb–7Zr–5Ta alloy for implant applications. **Acta Biomaterialia**, v.6, p.1625-1629, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **E111**: Standard Test Method for Young's Modulus, Tangent Modulus, and Chord Modulus. West Conshohocken, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **E1409**: Standard Test Method for Determination of Oxygen and Nitrogen in Titanium and Titanium Alloys by the Inert Gas Fusion Technique. West Conshohocken, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **E3**: Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. West Conshohocken, 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **E384**: Test Method for Microindentation Hardness of Materials. West Conshohocken, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **E494**: Standard Practice for Measuring Ultrasonic Velocity in Materials. West Conshohocken, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **E8M**: Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials. West Conshohocken, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **E92**: Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials. West Conshohocken, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **F136**: Standard Specification for Wrought Titanium 6 Aluminum 4 Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401). West Conshohocken, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **F67**: Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications. West Conshohocken, 2006.

ANTIPOV, A. I.; MOISEEV, V. N. Coefficient of β-stabilization of titanium alloys. **Metal Science and Heat Treatment**, v. 39, p.499-503, 1997.

AZIMZADEH, S.; RACK, H.J. Phase Transformations in Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v 29, p.2455-2467, 1998.

BALCERZAK, A.T.; SASS, S.L. The formation of the ω phase in Ti-Nb alloys. **Metallurgical Transactions**, v.3, p.1061-1605, 1972.

BANERJEE, D.; WILLIAMS, J.C. Perspectives on Titanium Science and Technology. **Acta Materialia**, v.61, p.844-879, 2013.

BANERJEE, R.; NAG, S.; FRASER, H.L. A novel combinatorial approach to the development of beta titanium alloys for orthopaedic implants. **Materials Science and Engineering: C**, v.25, p.282-289, 2005.

BANERJEE, S.; MUKHOPHADYAY, P. **Phase Transformations: Titanium and Zirconium Alloys**. Amsterdam; Boston: Elsevier, 2007. 813p.

BANUMATHY, S.; MANDAL, R.K.; SINGH, A.K. Structure of orthorhombic martensitic phase in binary Ti–Nb alloys. **Journal of Applied Physics**, v.106, p.0935181-0935186, 2009

BIELER, T.R.; TREVINO, R.M.; ZENG, L. **Alloys: Titanium**. Encyclopedia of Condensed Matter Physics. Oxford: Elsevier, 2005. 11p.

BIESIEKIERSKI, A.; WANG, J.; GEPREEL, M. A.; WEN, C. A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys. **Acta Biomaterialia**, v.8, p.1661-1669, 2012.

BRÅNEMARK, P. Osseointegration and its experimental background. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.50, p.399-410, 1983.

BURGERS, W.G. On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium. **Physica**, v.1, p.561-586, 1934.

CARDOSO, F.F.; CREMASCO, A.; CONTIERI, R.J.; LOPES, E.S.N.; AFONSO, C.R.M.; CARAM, R. Hexagonal martensite decomposition and phase precipitation in Ti–Cu alloys. **Materials & Design**, v.32, p.4608-4613, 2011.

CHATTERS, J. C. The Recovery and First Analysis of an Early Holocene Human Skeleton from Kennewick,Washington. **American Antiquity**, v.65, p. 291-316, 2000.

CHEBOTAREVA, Y. S.; NUZHDINA, S. G. Observation of omega-titanium in a composite hard facing alloy based on fine-grain diamonds. **Physics of Metals and Metallography**, v.36, p.200-202, 1973.

CUI, C.; HU, B.; ZHAO, L.; LIU S. Titanium alloy production technology, market prospects and industry development. **Materials & Design**, v.32, p.1684-1691, 2011.

CLAES, L.E.; WILKE, H.J.; AUGAT, P.; RÜBENACKER, S.; MARGEVICIUS, K. J. Effect of dynamization on gap healing of diaphyseal fractures under external fixation. **Clinical Biomechanics**, v.10, p.227-234, 1995.

COLLINGS, E.W. **Fundamentals: alloy superconductors: their metallurgical, physical, and magnetic-mixed-state properties**. Springer, 1986. 808p

COLLINS, P.C.; BANERJEE, R.; BANERJEE, S.; FRASER, H.L. Laser deposition of compositionally graded titanium–vanadium and titanium–molybdenum alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v.352, p.118-128, 2003.

CREMASCO, A.; ANDRADE, P.N.; CONTIERI, R.J.; LOPES, E.S.N.; AFONSO, C.R.M.; CARAM, R. Correlations between aging heat treatment, ω phase precipitation and mechanical properties of a cast Ti–Nb alloy. **Materials & Design**, v.32, p.2387-2390, 2011.

DAILEY, H.L. DALY, C.J.; GALBRAITH, J.G.; CRONIN, M.; HARTY, J. A. A novel intramedullary nail for micromotion stimulation of tibial fractures. **Clinical Biomechanics**, v.27, p.182-188, 2012.

DAILEY, H.L.; DALY, C.J.; GALBRAITH, J.G.; CRONIN, M.; HARTY, J. A. The Flexible Axial Stimulation (FAST) intramedullary nail provides interfragmentary micromotion and enhanced torsional stability. **Clinical Biomechanics**, v.28, p.579-585, 2013.

DE LA CRUZ, Manolo Marcial Taquire. **Efeito da adição de oxigênio na estabilidade e metaestabilidade de fases em ligas Ti-Nb aplicadas como biomaterial**. 2011. 87p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

DEVARAJ, A.; WILLIAMS, R.E.A.; NAG, S.; SRINIVASAN, R.; FRASER, H.L.; BANERJEE, R. Three-dimensional morphology and composition of omega precipitates in a binary titanium–molybdenum alloy. **Scripta Materialia**, v.61, p.701-704, 2009.

DEVARAJ, Arun. **Phase separation and second phase precipitation in beta titanium alloys**. 2011. 155p. Tese (Doutorado) – University of North Texas, Denton.

DIETER, G.E. **Mechanical Metallurgy**. New York: McGraw-Hill, 1988. 529p.

Dobbs, H.S.; Scales, J.T. Behavior of Commercially Pure Titanium and Ti-318 (Ti-6Al-4V) in Orthopedic Implants. **American Society for Testing and Materials**, STP 796, p.173-176, 1983.

DONACHIE, M.J.Jr. **Titanium: A Technical Guide**. Metals Park: ASM International, 1988. 467p.

EBERHART, R.C.; SU, S.; ZILBERMAN, M.; TRUONG, K.; TANG, L. Bio-Absorbable Stents: Technology and Applications. **Journal of Vascular and Interventional Radiology**, v.13, p.265-268, 2002.

EISENBARTH, E.; VELTEN, D.; MÜLLER, M.; THULL, R.; BREME, J. Biocompatibility of β-stabilizing elements of titanium alloys. **Biomaterials**, v.25, p.5705-5713, 2004.

FERRANDINI, P.L.; CARDOSO, F. F.; SOUZA, S. A.; AFONSO, C. R.; CARAM, R. Aging response of the Ti-35Nb-7Zr-5Ta and Ti-35Nb-7Ta alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v.433, p.207-210, 2007.

FICE, J.; CHANDRASHEKAR, N. Tapered fracture fixation plate reduces bone stress shielding: a computational study. **Journal of Mechanics in Medicine and Biology**, v.12, p.12500721-12500728, 2012.

FOGAGNOLO, J.B.; RODRIGUES, A.V.; LIMA, M.S.F.; AMIGÓ, V.; CARAM, R. A novel proposal to manipulate the properties of titanium parts by laser surface alloying. **Scripta Materialia**, v.68, p.471-474, 2013.

FORSTER, M.C.; ASTER, A.S. Arthroscopic meniscal repair. **The Surgeon**, v.1, p.323-327, 2003.

FRAY, D.J. **Advances in Titanium Production**. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Oxford: Elsevier, 2006. 7p.

FROES, F.H. **Titanium Alloys: Thermal Treatment and Thermomechanical Processing**. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Oxford: Elsevier, 2001. 5p.

GEETHA, M.; SINGH, A.K.; ASOKAMANI, R.; GOGIA, A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review, **Progress in Materials Science**, v.54, p.397-425, 2009.

GEPREEL, M.A.; NIINOMI, M. Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v.20, p.407-415, 2013.

GUÉHENNEC L.; SOUEIDAN, A.; LAYROLLE, P.; AMOURIQ, Y. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. **Dental Materials**, v.23, p.844-854, 2007.

HANAWA, T. Metal ion release from metal implants. **Materials Science and Engineering: C**, v.24, p.745-752, 2004.

HANSEN, M.; ANDERKO, K. **Constitution of Binary Alloys**. New York: McGraw-Hill, 1958. 1305p.

HAO, Y.L.; LI, S.J.; SUN, S.Y.; YANG, R. Effect of Zr and Sn on Young's modulus and superelasticity of Ti-Nb-based alloys. **Materials Science and Engineering A**, v.441, p.112-118, 2006.

HICKMAN, B.S. The formation of omega phase in titanium and zirconium alloys: A review. **Journal of Materials Science**, v.4, p.554-563, 1969.

HOSODA, H.; KINOSHITA, Y.; FUKUI, Y.; INAMURA, T.; WAKASHIMA, K.; KIM, H. Y.; MIYAZAKI, S. Effects of short time heat treatment on superelastic properties of a Ti-Nb-Al biomedical shape memory alloy. **Materials Science and Engineering A**, v.438-440, p.870-874, 2006.

HSU, H.; HSU, S.; WU, S.; LEE, C.; HO, W. Structure and mechanical properties of as-cast Ti–5Nb–xFe alloys. **Materials Characterization**, v.61, p.851-858, 2010.

HUANG, Z.W. Ordered ω phases in a 4Zr-4Nb-containing TiAl-based alloy. **Acta Materialia**, v.56, p.1689-1700, 2008.

KAUFMAN, L.; NESOR, H. Coupled phase diagrams and thermochemical data for transition metal binary systems — II. **Calphad**, v.2, p.81-108, 1978.

KIM, Y. Ordered intermetallic alloys, part III: Gamma titanium aluminides. **JOM**, v.46, p.30-39, 1994.

KOBAYASHI, S.; MATSUZAKI, A.; NAKAI, K.; OKAZAKI, Y. Decomposition processes of β phase in a Ti-15Zr-4Nb-4Ta alloy. **Materials Transactions**, v.45, p.1624-1628, 2004.

KRISHNA, B.V.; BOSE, S.; BANDYOPADHYAY, A. Low stiffness porous Ti structures for load-bearing implants. **Acta Biomaterialia**, v.3, p.997-1006, 2007.

KROLL, W.J. How commercial titanium and zirconium were born. **Journal of the Franklin Institute**, v.260, p.169-192, 1955.

KUBO, H.; FARJAMI, S. Nucleation of athermical omega phase in Cu-Zn system. **Materials Science and Engineering A**, v.438-440, p.181-185, 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, p.244-249, 1998.

LEE, C.M.; HO, W.F.; JU, C.P.; LIN, J.H. Structure and properties of Titanium–25 Niobium–x iron alloys. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v.13, p.695-700, 2002.

LEVENTHAL, G.S. Titanium for femoral head prosthesis. **The American Journal of Surgery**, v.94, p735-740, 1957.

LEVENTHAL, G.S. Titanium, a metal for surgery. **Journal of Bone & Joint Surgery**, v.33, p.473-474, 1951.

LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and Titanium Alloys – Fundamentals and Applications**. Köln, Germany: DLR – German Aerospace Center – Institute of Materials Research, Wiley-VCH, 2003. 513p.

LIN,D.J.; CHERN,J.H.; JU,C.P. Structure and properties of Ti–7.5Mo–xFe alloys. **Biomaterials**, v.23, p.1723-1730, 2002.

LONG, M.; RACK, H.J. Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective. **Biomaterials**, v.19, p.1621-1639, 1998.

LOPES, E.S.N.; CREMASCO, A.; AFONSO, C.R.M.; CARAM, R. Effects of double aging heat treatment on the microstructure, Vickers hardness and elastic modulus of Ti–Nb alloys. **Materials Characterization**, v.62, p.673-680, 2011.

LOPES, Éder Sócrates Najar. **Correlação entre transformações de fases e comportamento mecânico de ligas Ti-Nb-Sn e sua aplicação na concepção de implantes ortopédicos com propriedades otimizadas**. 2009. 142p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J.C. **Titanium**. Springer – Verlag, Germany, 2003. 379p.

MANTANI, Y.; KUDOU, K. Effect of plastic deformation on material properties and martensite structures in Ti–Nb alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, Em impressão – Disponível para consulta online desde 1 de maio 2012.

MANTANI, Y.; TAJIMA, M. Phase transformation of quenched α" martensite by aging in Ti-Nb alloys. **Materials Science and Engineering A**, v.438-440, p.315-319, 2006.

MARGOLIN, H.; FARRAR, P. The physical metallurgy of titanium alloys, **Ocean Engineering**, v.1, p.329-334, 1969.

MATSUNO, H.; YOKOYAMA, A.; WATARI, F.; UO, M.; KAWASAKI, T. Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium. **Biomaterials**, v.22, p.1253-1262, 2001.

MIN, X.H.; TSUZAKI, K.; EMURA, S.; TSUCHIYA, K. Enhancement of uniform elongation in high strength Ti–Mo based alloys by combination of deformation modes. **Materials Science and Engineering: A**, v.528, p. 4569-4578, 2011.

MOFFAT, D.L.; LARBALESTIER, D. C. The competition between martensite and omega in quenched Ti-Nb alloys. **Metallurgical Transactions A**, v.19, p.1677-1986, 1988.

MOISEYEV, V. N. **Titanium alloys in Russia**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2006. 207p.

MOW, V.C.; HOLMES, M.H.; LAI, W.M. Fluid transport and mechanical properties of articular cartilage: A review. **Journal of Biomechanics**, v.17, p.377-394, 1984.

MURRAY, J. L. The Ti−Mo (Titanium-Molybdenum) system. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v.2, p.251-252, 1981.

MURRAY, J. L. The Ti−V (Titanium-Vanadium) system. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v.2, p.48-55, 1981.

MURRAY, J. L. The Ti−W (Titanium-Tungsten) system. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v. 2, p.320-334, 1981.

NAG, S.; BANERJEE, R.; SRINIVASAN, R.; HWANG, J. Y.; HARPER, M.; FRASER, H. L. ω-Assisted nucleation and growth of precipitates in the Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0,5Fe β titanium alloy. **Acta Materialia**, v.57, p.2136-2147, 2009.

NAG, S.; ZHENG, Y.; WILLIAMS, R.E.A.; DEVARAJ, A.; BOYNE, A.; WANG, Y.; COLLINS, P.C.; VISWANATHAN, G.B.; TILEY, J.S.; MUDDLE, B.C.; BANERJEE, R.; FRASER, H.L. Non-classical homogeneous precipitation mediated by compositional fluctuations in titanium alloys. **Acta Materialia**, v.60, p.6247-6256, 2012.

NAG, Soumya. **Influence of Beta Instabilities on the Early Stages of Nucleation and Growth of Alpha in Beta Titanium Alloys**. 2008. 282p. Tese (Doutorado) - The Ohio State University, Columbus.

NAKAI, M.; NIINOMI, M.; ZHAO, X.; ZHAO, X. Self-adjustment of Young's modulus in biomedical titanium alloys during orthopaedic operation. **Materials Letters**, v.65, p.688-690, 2011.

NG, H.P.; DEVARAJ, A.; NAG, S.; BETTLES, C.J.; GIBSON, M.; FRASER, H.L.; MUDDLE, B.C.; BANERJEE, R. Phase separation and formation of omega phase in the beta matrix of a Ti–V–Cu alloy. **Acta Materialia**, v.59, p.2981-2991, 2011.

NI, Y.; KHACHATURYAN, A.G. From chessboard tweed to chessboard nanowire structure during pseudospinodal decomposition. **Nature Materials**, v.8, p.410-414, 2009.

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.; NAKAI, M. Titanium-Based Biomaterials for Preventing Stress Shielding between Implant Devices and Bone. **International Journal of Biomaterials**, v.2011, p.1-10, 2011.

NIINOMI, M.; NAKAI, M.; HIEDA, J. Development of new metallic alloys for biomedical applications, **Acta Biomaterialia**, v.8, p.3888-3903, 2012.

OHMORI, Y.; OGO, T.; NAKAI, K.; KOBAYASHI, S. Effects of ω-Phase Precipitation on β → α, α" transformations in a metastable β titanium alloy, **Materials Science and Engineering A**, v.312, p.182-188, 2001.

PAWAR, R.R.; DESHPANDE, V.T. The anisotropy of the thermal expansion of alpha-titanium. **Acta Crystallographica A**, v.24, p.316-p317, 1968.

PFEIFER, R.; MÜLLER, C.W.; HURSCHLER C.; KAIERLE, S.; WESLING, V.; HAFERKAMP, H. Adaptable Orthopedic Shape Memory Implants, **Procedia CIRP**, v.5, p.253-258, 2013.

PLECKO, M.; LAGERPUSCH, N.; ANDERMATT, D.; FRIGG, R.; KOCH, R.; SIDLER, M.; KRONEN, P.; KLEIN, K.; NUSS, K.; BÜRKI, A.; FERGUSON, S. J.; STOECKLE, U.; AUER, A.; RECHENBERG, B. The dynamisation of locking plate osteosynthesis by means of dynamic locking screws (DLS)—An experimental study in sheep. **Injury**, Em impressão – Disponível para consulta online desde 23 de novembro 2013.

POHLER, O.E.M. **Failure of metallic orthopedic implants**. In: Metals Handbook American Society for Metals – ASM, 9th ed., v.11, p.668-694, 1986.

POTTER, D.I. The structure, morphology and orientation relationship of V_3N in α-vanadium. **Journal of the Less Common Metals**, v.31, p.299-309, 1973.

PRIMA, F.; VERMAUT, P.; TEXIER, G.; ANSEL, D.; GLORIANT, T. Evidence of α-nanophase heterogeneous nucleation from ω particles in a β-metastable Ti-based alloy by high-resolution electron microscopy, **Scripta Materialia**, v.54, p.645-648, 2006.

RAMAKRISHNA, K.; SRIDHAR, I.; SIVASHANKER, S.; GANESH ,V. K.; GHISTA, D. N. Analysis of an internal fixation of a long bone fracture. **Journal of Mechanics in Medicine and Biology**, v.5, p.89-103, 2005.

RAMSTEINER, I.B.; SHCHYGLO, O.; MEZGER, M.; UDYANSKY, A.; BUGAEV, V.; SCHÖDER, S.; REICHERT, H.; DOSCH, H. Omega-like diffuse X-ray scattering in Ti–V caused by static lattice distortions. **Acta Materialia**, v.56, p.1298-1305, 2008.

RANI, V.V.D.; V. LAKSHMANAN.; ANITHA, V.C.; MANZOOR, K.; DEEPTHY, M.; SHANTIKUMAR, V. N.; Osteointegration of titanium implant is sensitive to specific nanostructure morphology. **Acta Biomaterialia**, v.8, p.1976-1989, 2012.

RATNER, B.D.; HOFFMAN, A.S.; SCHOEN, F.J.; LEMONS, J.E. Introduction - Biomaterials Science: An Evolving, Multidisciplinary Endeavor, **Biomaterials Science**, p.xxv-xxxix, 2013.

REED-HILL, R.E. **Physical Metallurgy Principles**. New York: PWS-Kent Publishing Company, 1992. 926p.

RONG, W.; DUNLOP, G.L. The crystallography of secondary carbide precipitation in high speed steel, **Acta Metallurgica**, v.32, p.1591-1599, 1984.

RUSSELL, A. The Rev. William Gregor (1761-1817), discoverer of titanium. **The Mineralogical Magazine**, v.XXX, p.617-624, 1955.

SADOLLAH, A. BAHREININEJAD, A. Optimum gradient material for a functionally graded dental implant using metaheuristic algorithms, **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v.4, p.1384-1395, 2011.

SALLICA-LEVA, E.; JARDINI, A.L.; FOGAGNOLO, J.B. Microstructure and mechanical behavior of porous Ti–6Al–4V parts obtained by selective laser melting. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v.26, p.98-108, 2013.

SASS, S.L. The structure and decomposition of Zr and Ti B.C.C. solid solutions. **Journal of the Less Common Metals**, v.28, p.157-173, 1972.

SEMBOSHI, S.; SHIRAI, T.; KONNO, T.J.; HANADA S. *In-Situ* Transmission Electron Microscopy Observation on the Phase Transformation of Ti-Nb-Sn Shape Memory Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.39, p.2820-2829, 2008.

SEMLITSCH, M. Titanium alloys for hip joint replacements. **Clinical Materials**, v.2, p.1-13, 1987.

SINKLER, W. LUZZI, D.E. An electron diffraction investigation of the diffuse ω structure in quenched Ti-3d transition metal alloys, **Acta Metallurgica et Materialia**, v.42, p.1249-1260, 1994.

SOUZA, Sandra Andreia Stwart de Araujo. **Transformações de fases e correlações microestrutura/propriedades de ligas biocompatíveis dos sistemas Ti-Nb e Ti-Nb-Ta**. 2008. 167p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SPREADBOROUGH, J.; CHRISTIAN, J.W. The measurement of the lattice dimensions and Debye temperatures of titanium and silver by X-ray methods. **Proceedings of the Physical Society**, v.74, p.609-615, 1959.

SUKEDAI, E.; YAGI, H.; YOSHIMITSU, D.; MATSUMOTO, H.; ANDO, T.; XU, W.F.; HASHIMOTO, H. Electron microscopy study on a new phase in β-titanium alloys aged at a high temperature, **Ultramicroscopy**, v.98, p.209-218, 2004.

SΦBALLE, K.; HANSEN, E.S.; B-RASMUSSEN, H.; JΦRGENSEN, P.H.; BÜNGER, C. Tissue ingrowth into titanium and hydroxyapatite-coated implants during stable and unstable mechanical conditions. **Journal of Orthopaedic Research**, v.10, p.285-299, 1992.

TANE, M.; NAKANO, T.; KURAMOTO, S.; HARA, M.; NIINOMI, M.; TAKESUE, N.; YANO, T.; NAKAJIMA, H. Low Young's modulus in Ti–Nb–Ta–Zr–O alloys: Cold working and oxygen effects. **Acta Materialia**, v.59, p.6975-6988, 2011.

TRENTANI, L.; PELILLO,F.; PAVESI,F.C.; CECILIANI,L.; CETTA,G.; FORLINO, A. Evaluation of the $TiMo_{12}Zr_6Fe_2$ alloy for orthopaedic implants: in vitro biocompatibility study by using primary human fibroblasts and osteoblasts. **Biomaterials**, v.23, p.2863-2869, 2002.

WANG, B.L.; ZHENG, Y.F.; ZHAO, L.C. Effects of Sn content on the microstructure, phase constitution and shape memory effect of Ti-Nb-Sn alloys. **Materials Science and Engineering A**, v.486, p.146-151, 2008.

WANG, X.; JAHAZI M.; YUE, S. Investigation of α platelet boundaries in a near-α titanium alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v.492, p.450-454, 2008.

KOUL, M.K; BREEDIS, J.F. Phase transformations in beta isomorphous titanium alloys. **Acta Metallurgica**, v.18, p.579-588, 1970.

WILLIAMS, A.J.; CAHN, R.W.; BARRETT, C.S. The crystallography of the β-α transformation in titanium. **Acta Metallurgica**, v.2, p.117-128, 1954.

YANG, G.; ZHANG, T. Phase transformation and mechanical properties of the $Ti_{50}Zr_{30}Nb_{10}Ta_{10}$ alloy with low modulus and biocompatible, **Journal of Alloys and Compounds**, v.392, p.291-294, 2005.

YU, S.R.; ZHANG, X.P.; HE, Z.M.; LIU, Y.H.; LIU Z.H. Effects of Ce on the short-term biocompatibility of Ti-Fe-Mo-Mn-Nb-Zr alloy for dental materials. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v.15, p.687-691, 2004.

ZHANG, D.C; MAO, Y.F.; LI, Y.L.; LI, J.J.; YUAN, M.; J.G. LIN. Effect of ternary alloying elements on microstructure and superelastictity of Ti–Nb alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v.559, p.706-710, 2013.

ZHOU, Y.L.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T. Decomposition of martensite α″ during aging treatments and resulting mechanical properties of Ti−Ta alloys. **Materials Science and Engineering A**, v.384, p.92-101, 2004.

ZITTER, H.; PLENK, H. The electrochemical behavior of metallic implant materials as an indicator of their biocompatibility. **Journal of Biomedical Materials Research**, v.21, p.881-896, 1987.