



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Mecânica

MÁRCIO SANGALI CRISTINO DA SILVA

**Placas de Osteossíntese com Gradiente de
Rigidez Baseadas em Ligas de Titânio Beta
Metaestável: Análises Teórica e Experimental**

CAMPINAS
2024

MÁRCIO SANGALI CRISTINO DA SILVA

Placas de Osteossíntese com Gradiente de Rigidez Baseadas em Ligas de Titânio Beta Metaestável: Análises Teórica e Experimental

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica, na Área de Materiais e Processos de Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Rubens Caram Junior.

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO MÁRCIO SANGALI CRISTINO DA SILVA E ORIENTADO PELO PROF. DR. RUBENS CARAM JUNIOR.

CAMPINAS
2024

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

Si38p Silva, Márcio Sangali Cristino da, 1995-
Placas de osteossíntese com gradiente de rigidez baseadas em ligas de titânio beta metaestáveis: análise teórica e experimental / Márcio Sangali Cristino da Silva. – Campinas, SP : [s.n.], 2024.

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

1. Ligas de titânio. 2. Metais - Tratamento térmico. 3. Biomateriais. 4. Implantes ortopédicos. I. Caram Júnior, Rubens, 1958-. II. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Informações Complementares

Título em outro idioma: Osteosynthesis plates with stiffness gradient based on metastable beta titanium alloys: theoretical and experimental analysis

Palavras-chave em inglês:

Titanium alloys

Metals - Heat treatment

Biomaterials

Orthopedic implants

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora:

Rubens Caram Júnior [Orientador]

João Batista Fogagnolo

Juliano Soyama

Sinara Borborema Gabriel

Conrado Ramos Moreira Afonso

Data de defesa: 29-07-2024

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0003-4032-2533>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/8259589680160186>

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

TESE DE DOUTORADO ACADÊMICO

Placas de Osteossíntese com Gradiente de Rigidez Baseadas em Ligas de Titânio Beta Metaestável: Análises Teórica e Experimental

Autor: Márcio Sangali Cristino da Silva

Orientador: Rubens Caram Junior

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:

**Prof. Dr. Rubens Caram Junior, Presidente
UNICAMP**

**Prof. Dr. Joao Batista Fogagnolo
UNICAMP**

**Prof. Dr. Juliano Soyama
UNICAMP**

**Prof. Dra. Sinara Borborema Gabriel
UERJ**

**Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso
UFSCAR**

A Ata de Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Campinas, 29 de julho de 2024.

*Dedico este trabalho aos meus pais e aos meus avós, José, Maria e Orlando
(in memoriam), por me transmitirem os mais preciosos e valiosos ensinamentos.*

Agradecimentos

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram de maneira direta ou indireta para que eu alcançasse este importante marco em minha jornada acadêmica. Em particular, gostaria de manifestar minha gratidão:

Ao Prof. Dr. Rubens Caram Júnior, pela orientação científica e profissional exemplares, bem como pela amizade, otimismo, confiança e encorajamento constantes. Sua dedicação à ciência e à educação são verdadeiramente inspiradoras.

Aos meus amigos do laboratório, cujas discussões acadêmicas foram não apenas inspiradoras, mas também fonte de risos e companheirismo: Alberto Fatichi, Caio Chausse, Carlos Silva, Felipe Palácio, Gabriel Caetano, Hugo Magalhães, Josimar Grippa, Leandro Silva, Letícia Falcão, Lucas Leão, Mariana Mello e Silmara Mota. Um agradecimento específico ao Dr. João Felipe Queiroz Rodrigues, Matheus Valentim e Gilberto Prandi pela contribuição direta ao trabalho, apoio e amizade ao longo deste trabalho.

Aos professores da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp, em especial aos professores Kaio Niitsu, Rodrigo Contieri, Alessandra Cremasco, João Fogagnolo, Juliano Soyama e Éder Lopes. Agradeço também aos técnicos João Polis, Márcia Taipina e Alcimar Silveira. Expresso minha gratidão ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano/CNPEM) pelo acesso às suas avançadas instalações de microscopia eletrônica, incluindo MEV e FIB, que foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Aos meus pais e melhores amigos Márcio e Sílvia, pelo amor incondicional, esteio e encorajamento. À minha amada Vivian, pelo carinho, paciência e amor. Em especial, aos meus avós, carinhosamente chamados de Vô Zé e Vó Baia, por cuidarem de mim durante este período e por sempre me receberem de forma afetuosa. Sempre serei grato e guardarei com carinho as cartinhas que me deixavam nas inúmeras noites em que eu retornava tarde da madrugada.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processo n° 2019/08270-3.

Resumo

A prática ancestral da inserção de implantes no corpo humano fomenta inovações na busca por biomateriais que atendam aos rigorosos critérios de biocompatibilidade e biofuncionalidade. Materiais com gradientes de funcionalidade destacam-se como altamente promissores na fabricação de dispositivos ortopédicos implantáveis, ao minimizar efeitos deletérios no organismo. As ligas de titânio, especialmente as β metaestáveis, são ideais para essa aplicação devido à possibilidade de otimização de suas propriedades mecânicas através de rotas de processamento apropriadas. Este estudo tem como objetivo desenvolver e caracterizar placas da liga Ti-30Nb-4Sn com gradientes de rigidez, mediante a aplicação de tratamentos térmicos seletivos. Adicionalmente, busca-se analisar o comportamento mecânico dessas placas por meio de simulações mecânicas. As amostras foram produzidas por fusão à arco voltaico e submetidas a três rotas de tratamentos térmicos, que incluíram o envelhecimento em regiões específicas da amostra. Técnicas como cálculo de diagrama de fases (*CALPHAD*), análise térmica, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, difração de raios X e ensaios de tração, foram empregadas para elucidar as transformações de fases e seus efeitos nas propriedades da liga. Os resultados indicaram que a liga Ti-30Nb-4Sn apresenta uma elevada resposta a tratamentos térmicos, permitindo a imposição de três perfis distintos de gradientes de rigidez. Foram observados aumentos de 199 HV a 268 HV nos níveis de dureza e 58 GPa a 101 GPa no módulo de elasticidade. Adicionalmente, foi sugerido um elevado potencial de otimização dos tratamentos térmicos seletivos para a imposição de gradientes de rigidez em amostras com concentrações controladas de oxigênio. As simulações mecânicas confirmaram a eficácia dos gradientes de rigidez na redução do efeito de blindagem óssea, fornecendo *insights* relevantes para a viabilidade da aplicação desses dispositivos.

Palavras-chave: Ligas de titânio, gradiente de rigidez, tratamento térmico seletivo.

Abstract

The ancient practice of implanting devices into the human body drives innovations in the search for biomaterials that meet rigorous biocompatibility and biofunctionality criteria. Functionally graded materials (FGMs) emerge as highly promising in the fabrication of implantable orthopedic devices, as they minimize deleterious effects on the body. Titanium alloys, particularly β metastable ones, are ideal for this application due to the potential for optimizing their mechanical properties through appropriate processing routes. This study aims to develop and characterize plates made of the Ti-30Nb-4Sn alloy with stiffness gradients via selective heat treatments. Additionally, the mechanical behavior of these plates will be analyzed through mechanical simulations. The samples were produced by arc melting and subjected to three heat treatment routes, including aging in specific regions of the sample. Techniques such as phase diagram calculation (CALPHAD), thermal analysis, scanning and transmission electron microscopy, X-ray diffraction, and tensile testing were employed to elucidate phase transformations and their effects on the alloy's properties. The results indicated that the Ti-30Nb-4Sn alloy exhibits a high response to heat treatments, allowing the imposition of three distinct stiffness gradient profiles. Hardness levels increased from 199 HV to 268 HV and the elastic modulus from 58 GPa to 101 GPa. Furthermore, the study suggested a high potential for optimizing selective heat treatments to impose stiffness gradients in samples with controlled oxygen concentrations. Mechanical simulations confirmed the efficacy of stiffness gradients in reducing the stress shielding effect, providing valuable insights into the feasibility of these devices' application.

Keywords: Titanium alloys, stiffness gradient, selective thermal treatment.

Lista de Ilustrações

Figura 2.1 - Estrutura típica de ossos longos com estrutura trabecular e cortical.	21
Figura 2.2- Diagrama esquemático indicando zonas de aplicação de cargas mecânica e as consequentes respostas do tecido ósseo.	21
Figura 2.3 - Exemplo de placa de osteossíntese aplicada em fratura diafisária da tíbia.	22
Figura 2.4-Representação das células unitárias das estruturas cristalinas (a) da fase α e (b) da fase β , ambas com seus respectivos parâmetros de rede.	24
Figura 2.5 - Diagramas de fases de ligas de titânio com diferentes elementos.	25
Figura 2.6 -Diagrama de fases estáveis (linhas cheias) e metaestáveis (linhas pontilhadas) de ligas de titânio em função da concentração de elementos β estabilizadores.	26
Figura 2.7-Módulo de elasticidade do sistema Ti-V em diversas concentrações e fases do material temperado em água e laminada a frio 89%.	28
Figura 2.8-Diagrama de fases esquemáticode ligas de Ti com β estabilizadores.	29
Figura 2.9 -Microestrutura da fase α (a) nucleada no contorno de grão (MO), (b) placas de Widmanstätten (MEV) e (c) lamelas de α intragranulares (MEV).....	31
Figura 2.10- Colapso de planos $\{111\}\beta$ e relação entre parâmetros de rede.	33
Figura 2.11 - (a) Composição química nominal e o respectivo módulo de elasticidade médio e (b) pré-forma obtida pelo processo de manufatura aditiva LENS®.....	37
Figura 2.12 - Efeito dos tratamentos térmicos na dureza e módulo de elasticidade da liga Ti- 30Nb-4Sn.....	38
Figura 3.1 - (a) amostras aplicadas à elucidação das transformações de fase e à avaliação da viabilidade das rotas de tratamento térmico localizado (b) amostras aplicadas em rotas de tratamentos térmicos localizados.....	42
Figura 3.2- Primeira rota de tratamento térmico localizado e fixação da placa nos trocadores de calor.	43
Figura 3.3 - Segunda rota de tratamento térmico localizado e fixação da placa nos trocadores de calor.	43
Figura 3.4 - Terceira rota de tratamento térmico localizado e fixação da placa nos trocadores de calor.	44
Figura 3.5 - Representação dos corpos de prova de ensaio de tração.	48
Figura 4.1 – Fração volumétrica de fases no equilíbrio da liga Ti-30Nb-4Sn (Thermo-Calc).50	
Figura 4.2 - Fração volumétrica de fases metaestáveis da liga Ti-30Nb-4Sn (Thermo-Calc). 51	

Figura 4.3 - DSC e dilatométrica da liga Ti-30Nb4Sn.....	52
Figura 4.4 – Micrografia (MEV/BSE) e padrão de difração da amostra aquecida (10 °C/min) a 1000 °C/1 h e resfriada em água.....	55
Figura 4.5 – Micrografia (MEV/BSE) e padrão de difração da amostra aquecida (10 °C/min) a 900 °C/1 h e resfriada em água.....	55
Figura 4.6 – Micrografia (MEV/BSE) e padrão de difração da amostra aquecida (10 °C/min) a 800 °C/1 h e resfriada em água.....	56
Figura 4.7 - Micrografia (MEV/BSE) e padrão de difração da amostra aquecida (10 °C/min) a 700 °C/1 h e resfriada em água.....	56
Figura 4.8 - Micrografia (MEV/BSE) e padrão de difração da amostra aquecida (10 °C/min) a 600 °C/1 h e resfriada em água.....	57
Figura 4.9 - Micrografia (MEV/BSE) e padrão de difração da amostra aquecida (10 °C/min) a 500 °C/1 h e resfriada em água.....	57
Figura 4.10 - Micrografia (MEV/BSE) e padrão de difração da amostra aquecida (10 °C/min) a 400 °C/1 h e resfriada em água.....	58
Figura 4.11 - Micrografia (MEV/BSE) e padrão de difração da amostra aquecida (10 °C/min) a 300 °C/1 h e resfriada em água.....	58
Figura 4.12 – Micrografia (MEV/BSE) e padrão de difração da amostra aquecida (10 °C/min) a 200 °C/1 h e resfriada em água.....	59
Figura 4.13 – Propriedades mecânicas de amostras tratadas termicamente em diferentes temperaturas pelo período de 1 hora e resfriadas em água.....	60
Figura 4.14 - Ilustração do sistema de tratamento térmico localizado. (a) conjunto montado, (b) vista explodida e (c) detalhe da vista explodida.	61
Figura 4.15 - Dispositivo de tratamento térmico localizado. (a) componentes, (b) dispositivo montado, (c) dispositivo montado e fixo na bancada e (d) sistema completo.....	62
Figura 4.16 - Simulação da condutividade térmica, capacidade térmica e densidade da liga Ti-30Nb-4Sn em função da temperatura.	63
Figura 4.17 - Perfil térmico simulado da amostra Ti30Nb4Sn submetida ao tratamento térmico localizado.....	64
Figura 4.18 – Micrografia (MEV/BSE - ER) e DRX da amostra (a) solubilizada a 1000 °C por 1 h com taxa de aquecimento de 30 °C/min e (b) 500 °C por 1 h com taxa de aquecimento de 30 °C/min.....	67

Figura 4.19 - DRX da seção inferior da placa submetida a primeira rota de tratamento térmico localizado.....	69
Figura 4.20 - Dureza média e módulo de elasticidade médio na placa submetida a primeira rota de tratamento térmico.....	70
Figura 4.21 - Espessura da fase α após envelhecimento a 500 °C por 1 hora.	72
Figura 4.22 - Espessura da fase α após duplo envelhecimento (300 °C por 30 minutos seguido de 500 °C por 1 hora).	72
Figura 4.23 - DRX das amostras solubilizada, envelhecida a 300 °C por 30 minutos e duplamente envelhecida a 300 °C por 30 minutos e 500 °C por 1 hora.....	73
Figura 4.24 - Micrografias (MEV/BSE) da amostra envelhecida à 500°C/1h – RA após pré-envelhecimento à 300 °C/30min – RA (a) 500x, (b) 5000x e (c) 20000x.....	74
Figura 4.25 - Perfil térmico da segunda rota de tratamento térmico.	75
Figura 4.26 - DRX da seção inferior da placa submetida a primeira rota de tratamento térmico localizado.....	76
Figura 4.27 - Média da dureza na placa	77
Figura 4.28 - MEV/BSE e DRX das amostras: (a) aquecida a 200 °C/1 h e resfriada em água e (b) pós-tratamento térmico a 500 °C/10 min com resfriamento ao ar.....	79
Figura 4.29 - MEV/BSE e DRX da (a) amostra aquecida (10 °C/min) a 300 °C/1 h e resfriada em água e (b) pós-tratamento térmico da amostra aquecida rapidamente a 500 °C/10 min e resfriamento ao ar.	80
Figura 4.30 – a) padrão de difração de área selecionada (<i>Selected Area Diffraction Pattern - SADP</i>) do eixo de zona [113] da matriz de fase β , b) micrografia TEM (campo escuro) e c) campo claro da amostra envelhecida a 300 °C por 1 hora.	81
Figura 4.31 - a) padrão de difração de área selecionada (SADP) do eixo de zona [113] da matriz de fase β , b) micrografia TEM (campo escuro) e c/d) micrografia de TEM (campo claro) – amostra envelhecida a 300 °C por 1 hora, taxa de aquecimento de 30 °C/min e resfriada em água com pós-tratamento a 500 °C por 10 minutos, taxa de aquecimento de 30 °C/min e resfriada em água.	82
Figura 4.32 – MEV/BSE - BSE e DRX da (a) amostra aquecida (10 °C/min) a 400 °C/1 h e resfriada em água e (b) pós-tratamento térmico da amostra aquecida rapidamente a 500 °C/10 min e resfriamento ao ar.	83

Figura 4.33 – MEV/BSE e DRX da (a) amostra aquecida (10 °C/min) a 500 °C/1 h e resfriada em água e (b) pós-tratamento térmico da amostra aquecida rapidamente a 500 °C/10 min e resfriamento ao ar.	84
Figura 4.34 - a) padrão de difração de área selecionada (SADP) do eixo de zona [111] da matriz de fase β , b) micrografia TEM (campo escuro) e c) micrografia de TEM (campo claro) – amostra envelhecida a 500 °C por 1 hora, taxa de aquecimento de 30 °C/min e resfriada em água.....	85
Figura 4.35 – Microestrutura (MEV/BSE) e difração de raio X da (a) amostra aquecida (10 °C/min) a 1000 °C/1 h e resfriada em água e (b) pós-tratamento térmico da amostra aquecida rapidamente a 500 °C/10 min e resfriamento ao ar.	86
Figura 4.36 – Comparação da dureza (HV) entre as amostras antes e após o pós-tratamento térmico a 500 °C, com permanência de 10 minutos e resfriamento em água.	87
Figura 4.37- Padrões de DRX em diferentes regiões da placa submetida a terceira rota de tratamento térmico.	88
Figura 4.38 - Dureza e perfil térmico em diferentes regiões da placa submetida a terceira rota de tratamento térmico.	89
Figura 4.39 - Curvas características de tensão-deformação em condições específicas de tratamento térmico.	91
Figura 4.40 - Representação gráfica das propriedades mecânicas adquiridas das curvas da	
Figura 4.42	92
Figura 4.41 - Fractografia do corpo de prova de tração ($0,063 \pm 0,003$ % em peso de oxigênio) submetido ao tratamento térmico de 1000 °C por 1 hora e resfriamento em água.	93
Figura 4.42 - Fractografia do corpo de prova de tração ($0,063 \pm 0,003$ % em peso de oxigênio) submetido ao tratamento térmico de 500 °C por 1 hora e resfriamento em água.	94
Figura 4.43 - Fractografia do corpo de prova de tração ($0,063 \pm 0,003$ % em peso de oxigênio) submetido ao tratamento térmico de 300 °C por 30 minutos.	94
Figura 4.44 - Fractografia do corpo de prova de tração ($0,063 \pm 0,003$ % em peso de oxigênio) submetido ao tratamento térmico de 300 °C por 1 hora.	95
Figura 4.45 -Fractografia do corpo de prova de tração ($0,063 \pm 0,003$ % em peso de oxigênio) submetido ao tratamento térmico de 300 °C por 30 minutos e aquecimento a 500 °C por 1 hora.	96

Figura 4.46 - Fractografia do corpo de prova de tração ($0,063 \pm 0,003$ % em peso de oxigênio) submetido ao tratamento térmico de 300 °C por 30 minutos e aquecimento a 500 °C por 10 minutos.	97
Figura 4.47 - Fractografia do corpo de prova de tração ($0,063 \pm 0,003$ % em peso de oxigênio) submetido ao tratamento térmico de 1000 °C por 1 hora e aquecimento a 500 °C por 10 minutos.	97
Figura 4.48 - Curvas características de tensão-deformação em condições específicas de tratamento térmico e níveis intermediários de oxigênio.....	98
Figura 4.49 - Fractografia do corpo de prova de tração ($0,166 \pm 0,003$ % em peso de oxigênio) submetido ao tratamento térmico de 1000 °C por 1 hora e resfriamento em água.	99
Figura 4.50 - Fractografia do corpo de prova de tração ($0,166 \pm 0,003$ % em peso de oxigênio) submetido ao tratamento térmico de 500 °C por 1 hora e resfriamento em água.	100
Figura 4.51 - Fractografia do corpo de prova de tração ($0,166 \pm 0,003$ % em peso de oxigênio) submetido ao tratamento térmico de 300 °C por 1 hora e resfriamento em água.	101
Figura 4.52 - Curvas características de tensão-deformação em condições específicas de tratamento térmico e níveis elevados de oxigênio ($0,21 \pm 0,01$ %, em peso).	102
Figura 4.53 - Fractografia do corpo de prova de tração ($0,21 \pm 0,01$ % em peso de oxigênio) submetido ao tratamento térmico de 1000 °C por 1 hora e resfriamento em água	103
Figura 4.54 - Fractografia do corpo de prova de ($0,21 \pm 0,01$ % em peso de oxigênio) submetido ao tratamento térmico de 500 °C por 1 hora e resfriamento em água.	103
Figura 4.55 - Fractografia do corpo de prova de tração ($0,21 \pm 0,01$ % em peso de oxigênio) submetido ao tratamento térmico de 300 °C por 1 hora e resfriamento em água.	104
Figura 4.56 - Modelo de tíbia fraturada, placa de osteossíntese e parafusos.	106
Figura 4.57 - Discretização das propriedades mecânicas em função da posição	107
Figura 4.58 - Tensão resultante (von Mises) do conjunto tíbia/placa, considerando a presença ou ausência do gradiente de propriedades mecânicas.	108
Figura 4.59 -Tensão resultante (von Mises) do modelo de tíbia, considerando a presença ou ausência do gradiente de propriedades mecânicas.	109
Figura 4.60 - Tensão resultante (von Mises) do modelo de tíbia, considerando a presença ou ausência do gradiente de propriedades mecânicas (vista lateral).	110
Figura 4.61 - Tensão resultante do modelo de tíbia, considerando a presença ou ausência do gradiente de propriedades mecânicas.	111

Lista de Tabelas

Tabela 4.1- Composição química experimental da liga Ti-30Nb-4Sn. Porcentagem em peso.	49
Tabela 4.2 – Propriedades mecânicas e densidade de amostras submetidas a tratamentos térmicos isotérmicos em diferentes temperaturas (taxa de aquecimento de 10 °C/min e resfriamento em água).	60
Tabela 4.3 - Composição química experimental da liga Ti-30Nb-4Sn para ensaios de tração (em porcentagem em peso)	90
Tabela 4.4 - Propriedades mecânicas adquiridas das curvas da Figura 4.42.....	92
Tabela 4.5 - Propriedades mecânicas adquiridas das curvas da Figura 4.51.....	99
Tabela 4.6 - Propriedades mecânicas adquiridas das curvas da Figura 4.55.....	102

Lista de Abreviaturas e Siglas

Letras gregas

α – Fase hexagonal compacta (HC);

α' – Fase metaestável martensítica de estrutura hexagonal compacta;

α'' – Fase metaestável martensítica de estrutura ortorrômbica.

β – Fase cúbica de corpo centrado (CCC);

ω – Fase metaestável hexagonal;

θ – Ângulo de incidência de raios-X [graus];

λ – Comprimento de ondas de difração de raios-X [\AA];

Letras Latinas

CCC – Estrutura Cristalina Cúbica de Corpo Centrado;

CFC – Estrutura Cristalina Cúbica de Face Centrada;

Cp – Corpos de prova;

H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico;

HC – Estrutura Cristalina Hexagonal Compacta;

HF – Ácido Fluorídrico;

HNO₃ – Ácido Nítrico;

HV – Dureza Vickers;

LE – Limite de Escoamento;

LR – Limite de Resistência;

LRT – Limite de Resistência à Tração;

Ti c.p. – Titânio comercialmente puro;

TiCl₄ – Tetracloroeto de Titânio;

Ti-30Nb-4Sn – Liga com contração de 66 % de titânio, 30 % de nióbio e 4 % de estanho, em peso;

Abreviações

BSE – *Backscattered electrons*;

DF – *Dark Field*;

DRX – Difração de raios-X;

DSC – Calorimetria diferencial de varredura;

FIB – *Focus Ion Beam*;

FRX – Fluorescência de raios-X;

MET / TEM – Microscopia eletrônica de Transmissão / *Transmission Electron Microscopy*;

MEV / SEM – Microscopia eletrônica de varredura / *Scanning Electron Microscopy*;

Sumário

1.	INTRODUÇÃO.....	18
1.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS	18
1.2	OBJETIVOS.....	19
2.	REVISÃO DA LITERATURA.....	20
2.1	TECIDOS ÓSSEOS	20
2.2	PLACAS DE FIXAÇÃO DE FRATURA ÓSSEA.....	22
2.3	TITÂNIO.....	23
2.3.1	Metalurgia física do titânio.....	24
2.3.2	Fases do Ti e suas ligas	25
2.3.3	Fases estáveis.....	26
2.3.3.1	Fase α	26
2.3.3.2	Fase β	27
2.3.4	Fases metaestáveis	28
2.3.4.1	Fase α'	28
2.3.4.2	Fase α''	29
2.3.4.3	Fase β metaestável e β'	29
2.3.4.4	Fase ω	30
2.3.5	Transformação de fases de estado sólido	31
2.3.5.1	Transformação de difusão $\beta \rightarrow \alpha$	31
2.3.5.2	Transformação por cisalhamento de planos $\beta \rightarrow \alpha'$ e $\beta \rightarrow \alpha''$	32
2.3.5.3	Transformação $\beta \rightarrow \omega_{iso}$	32
2.3.5.4	Transformação $\beta \rightarrow \beta'$	34
2.4	SISTEMA TI-NB-SN.....	35
2.5	MATERIAIS COM GRADIENTES FUNCIONAIS.....	36
2.6	AVALIAÇÃO MECÂNICA DE PLACAS DE FIXAÇÃO DE FRATURA ÓSSEA	39
3.	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	40
3.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	40
3.2	ROTAS DE TRATAMENTO TÉRMICO.....	42
3.3	CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS TI-30NB-4SN	44

3.3.1	Análises térmicas.....	44
3.3.2	Microscopia.....	45
3.3.3	Difração de raios X.....	46
3.4	PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	46
3.4.1	Medidas de dureza Vickers.....	47
3.4.2	Módulo de elasticidade.....	47
3.4.3	Ensaio de tração.....	48
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
4.1	TRANSFORMAÇÕES DE FASES DA LIGA Ti-30Nb-4Sn.....	49
4.2	DISPOSITIVO DE TRATAMENTO TÉRMICO LOCALIZADO.....	61
4.3	ROTAS DE TRATAMENTO TÉRMICO.....	65
4.3.1	Primeira rota de tratamento térmico localizado.....	65
4.3.2	Segunda rota de tratamento térmico localizado.....	71
4.3.3	Terceira rota de tratamento térmico localizado.....	78
4.4	AValiação das propriedades mecânicas.....	90
4.4.1	Propriedades mecânicas das ligas com baixo teor de oxigênio.....	90
4.4.2	Propriedades mecânicas das ligas com teores intermediários de oxigênio.....	98
4.4.3	Propriedades mecânicas das ligas com elevado teor de oxigênio.....	101
4.5	SIMULAÇÕES MECÂNICAS.....	105
5.	CONCLUSÕES E FUTUROS TRABALHOS.....	112
5.1	CONCLUSÕES.....	112
5.2	TRABALHOS FUTUROS.....	114
	REFERÊNCIAS.....	115

1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais

O uso de implantes no corpo humano é uma prática ancestral que impulsiona contínuas inovações na busca por biomateriais capazes de atender aos rigorosos critérios de biocompatibilidade e biofuncionalidade (Santos, Brandalise e Savaris, 2017). Esse avanço é especialmente relevante à luz dos resultados demográficos recentes, divulgados pelo IBGE, que indicam um cenário de envelhecimento populacional e aumento dos traumas ortopédicos (IBGE, 2022, 2019). Com o envelhecimento da população e a maior incidência de condições como a osteoporose, o sistema esquelético demanda abordagens terapêuticas eficazes para garantir sua integridade e funcionalidade ao longo da vida (Graaff, Van De, 2003). Nesse contexto, a lei de Wolff, proposta em 1892 pelo anatomista Julius Wolff, sugere que tensões mecânicas impostas aos ossos determinam e modificam suas características estruturais (Wolff, 1986). A compreensão dessa lei destaca a importância das tensões mecânicas na remodelagem óssea, ressaltando a necessidade de estímulos mecânicos adequados para a manutenção da saúde óssea (Wolff, 1986).

As placas de osteossíntese e parafusos estabilizadores são eficazes na fixação e alinhamento de fraturas, promovendo a consolidação óssea. No entanto, devido à alta rigidez desses implantes, as regiões saudáveis próximas à fratura sofrem blindagem de tensões mecânicas, levando à remodelagem e degradação óssea conforme a lei de Wolff. Este problema é causado pela alta rigidez dos materiais utilizados, como a liga Ti-6Al-4V, que possui um módulo de elasticidade de 110 GPa, enquanto o osso saudável varia entre 10 GPa e 40 GPa. A degradação óssea pode aumentar o risco de novas fraturas e comprometer a eficácia do implante. Portanto, há interesse em desenvolver dispositivos de fixação com rigidez elevada no local da fratura e rigidez reduzida, compatível com o osso, nas extremidades.

Materiais com gradiente de funcionalidade (FGMs) permitem essa variação gradual de propriedades mecânicas, oferecendo uma solução promissora para melhorar a compatibilidade e eficácia dos implantes (Sola; Bellucci; Cannillo, 2016; Mehrali et al., 2013; Koizumi; Niino, 1995). Nesse contexto, os FGMs emergem como uma solução promissora, permitindo variações graduais de propriedades mecânicas ao longo do dispositivo. Apesar de seu potencial inovador em aplicações médicas e odontológicas, ainda existem desafios significativos a serem superados em seu desenvolvimento e caracterização (Sola; Bellucci; Cannillo, 2016).

As principais tecnologias relacionadas à imposição de gradiente de propriedades incluem: (i) modulação da geometria do dispositivo para otimizar as deformações ao longo de suas dimensões (Fice; Chandrashekar, 2012b); (ii) processamento termomecânico seletivo, resultando em variações microestruturais locais e, conseqüentemente, em alterações locais do módulo de elasticidade (Lopes, 2009); e (iii) variações locais da composição química, resultando em alterações microestruturais e, conseqüentemente, em alterações do módulo de elasticidade (Lima, 2015).

Neste contexto, a aplicação de ligas de Ti β metaestáveis é extremamente promissora devido à biocompatibilidade dos materiais constituintes e à elevada sensibilidade à modulação das fases, resultando em variações nas propriedades mecânicas. As ligas do sistema TiNbSn apresentam transformações de fase notáveis, com destaque para a liga Ti-30Nb-4Sn, que demonstrou uma diferença de até 41% nos níveis de módulo de elasticidade após rotas específicas de tratamento térmico (Lopes, 2009a).

1.2 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho foi propor e caracterizar rotas de tratamentos térmicos seletivos que visaram impor um gradiente de rigidez em placas da liga Ti-30Nb-4Sn. Para alcançar este objetivo, o trabalho foi dividido nos seguintes objetivos específicos:

1. Elucidar as transformações de fase da liga Ti-30Nb-4Sn;
2. Desenvolver um dispositivo capaz de realizar tratamentos térmicos seletivos;
3. Propor rotas de tratamentos térmicos seletivos e caracterizar as amostras resultantes, incluindo a análise dos respectivos gradientes de rigidez.
4. Avaliar as propriedades mecânicas de fases específicas por meio de ensaios de tração, considerando também a influência das frações de oxigênio da liga nas propriedades mecânicas e precipitações de fases.
5. Realizar simulações mecânicas de um modelo simplificado de tecido ósseo fraturado com placas de osteossíntese, analisando os diferentes perfis de rigidez resultantes das rotas de tratamento térmico.

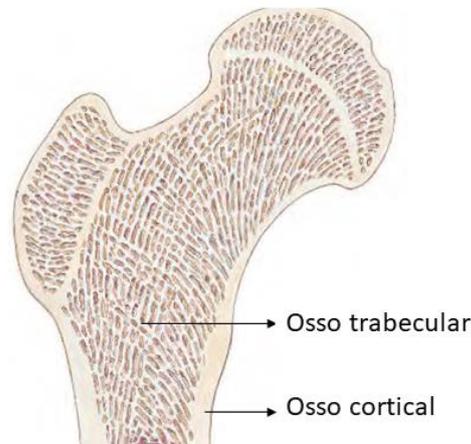
2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Tecidos Ósseos

Os ossos são constituídos por uma matriz de sais, fibras de colágeno e rede celular complexa. Esses conjuntos celulares possuem funções específicas na manutenção, formação e absorção do tecido e são denominados como células osteogênicas, osteoblastos, osteócitos, osteoclastos e de revestimento. As células osteogênicas são ativadas quando o tecido ósseo passa por algum evento que demanda sua remodelagem ou reconstituição, fornecendo os osteoblastos para formar um novo tecido e os osteoclastos para decompor o tecido existente. Os osteócitos são osteoblastos maduros que mantêm o osso saudável, pela secreção de enzimas e sais. As células de revestimento correspondem a osteoclastos maduros que isolam e regulam a passagem de minerais (Graaff, Van De, 2003). Os ossos são classificados pela sua geometria: ossos curtos, ossos planos, ossos irregulares e ossos longos (Dangelo e Fattini, 2011a).

Apesar de possuir os mesmos elementos constituintes, ao se seccionar ossos é possível observar duas regiões de aspecto e comportamento mecânico distintos, conforme mostra a Figura 2.1. Uma é densa e mecanicamente resistente, é denominada cortical e possui lamínulas de tecido ósseo fortemente unidas, sem espaços livres em sua estrutura. A outra região é esponjosa e de baixa resistência mecânica, é chamada de trabecular e é formada por lamínulas ósseas de tamanhos e formas irregulares, deixando lacunas que se interligam formando estruturas semelhantes a treliças (Dangelo e Fattini, 2011b; Graaff, Van De, 2003). As duas regiões do tecido ósseo formam um sistema anisotrópico com elevado gradiente de módulo de elasticidade entre a face do osso cortical e o interior trabecular ($\sim 1 - 30$ GPa) (Claes *et al.*, 1995).

Figura 2.1 - Estrutura típica de ossos longos com estrutura trabecular e cortical.



Fonte: adaptado de Van de Graaff (2003).

Conforme já mencionado, o fenômeno de remodelagem óssea causado pela atuação de tensões mecânicas no sistema esquelético animal é regido pela lei de Wolff (Long e Rack, 1998a). Contudo, o fenômeno que ativa as células osteogênicas e possibilita a remodelagem óssea ainda não está completamente elucidado e dentre as diversas hipóteses que o explicam, destacam-se duas. A primeira refere-se às propriedades piezoelétricas das lamínulas de colágeno do osso. Quando o osso é excitado por tensões mecânicas e sofre deformações, cria-se uma diferença de potencial elétrico entre as faces do tecido, ativando a produção das células osteoplásticas. Já a segunda hipótese propõe que a deformação óssea causa movimentações e mudanças da pressão hidrostática dos líquidos presentes nos interstícios do tecido ósseo, acionando células osteogênicas (Ahn e Grodzinsky, 2009; Klein-Nulend *et al.*, 2013). Apesar de não existir total consenso em relação aos mecanismos de ativação de remodelagem óssea, é amplamente aceito que certos níveis de solicitação mecânica promovem a mudança e readequação do tecido aos esforços mecânicos. A Figura 2.2 correlaciona tensões e deformações com as respectivas reações de remodelagem do tecido ósseo.

Figura 2.2- Diagrama esquemático indicando zonas de aplicação de cargas mecânica e as consequentes respostas do tecido ósseo.

Zona de desuso	Zona fisiológica	Zona de uso excessivo	Zona patológica
Absorção > Formação	Absorção ≈ Formação	Absorção < Formação	Microfraturas e fraturas
50 – 100 $\mu\epsilon$ ~1 – 2 MPa	1000 – 1500 $\mu\epsilon$ ~ 20 MPa	3000 $\mu\epsilon$ ~ 60 MPa	

Fonte: adaptado de Rosa et al., (2015), Frost, (2003), Duncan e Turner, (1995).

2.2 Placas de Fixação de Fratura Óssea

O osso é um material viscoelástico que pode ser comprometido estruturalmente quando submetido à ação de tensões mecânicas elevadas e que não podem ser assimiladas. Dependendo da intensidade de solicitação mecânica aplicada, fraturas ósseas podem ocorrer e, nesse caso, torna-se necessária a aplicação de placas de osteossíntese, como aquela mostrada na Figura 2.3. Essas placas de fixação de fratura óssea possibilitam o alinhamento, a fixação das partes fraturadas e a recuperação da função mecânica comprometida durante o período de restauração do tecido ósseo. Porém, placas de osteossíntese apresentam dubiedade no que se refere à saúde óssea. A cicatrização da fratura requer que a região do implante próxima à fratura exiba apenas micromovimentações, que favorecem a formação do calo ósseo (Claes *et al.*, 1995) e que é garantido por meio de uma placa de alto módulo de elasticidade. Por outro lado, as regiões adjacentes à fratura, para que sejam mantidas saudáveis necessitam estar sujeitas a carregamentos mecânicos e deformações elásticas naturais. Esses requisitos indicam que placas de fixação de fratura óssea tradicionais são biofuncionais apenas na região próxima à fratura e em função da grande diferença entre a rigidez do implante e a do osso implantado, provocam a blindagem das regiões adjacentes em relação a tensões mecânicas.

Figura 2.3 - Exemplo de placa de osteossíntese aplicada em fratura diafisária da tíbia.



Fonte: elaboração própria.

Materiais com gradiente de funcionalidade apresentam potencial para minimizar a blindagem de tensões mecânicas e manter saudáveis os tecidos ósseos adjacentes à fratura. Fice e Chandrashekar (2012) desenvolveram um estudo que avaliou numericamente as tensões mecânicas impostas ao tecido ósseo fraturado submetido a uma cirurgia de osteossíntese utilizando placas convencionais e, também, placas com gradiente de rigidez obtido pela redução gradual da seção transversal do implante. A redução gradual da área entre a região central e a extremidade foi de aproximadamente 76%, propiciando redução do fenômeno de blindagem de tensões mecânicas.

Nesse contexto, as ligas de Ti apresentam-se como matéria-prima promissora para aplicações em placas de osteossíntese. As características que favorecem a aplicação do titânio e de suas ligas, quando comparado a outros metais, referem-se a baixa massa específica, elevada resistência mecânica, reduzido módulo de elasticidade, elevada biocompatibilidade e elevada resistência à corrosão obtida pela formação de camada passivadora de dióxido de titânio (Geetha *et al.*, 2009). Outra característica das ligas de titânio refere-se à possibilidade de forte alteração de seu comportamento mecânico por meio da adição de elementos de liga combinada com rotas de processamento apropriadas. Essa combinação permite obter microestruturas com ampla variedade de fases, o que propicia obter comportamentos mecânicos projetados para aplicações específicas.

2.3 Titânio

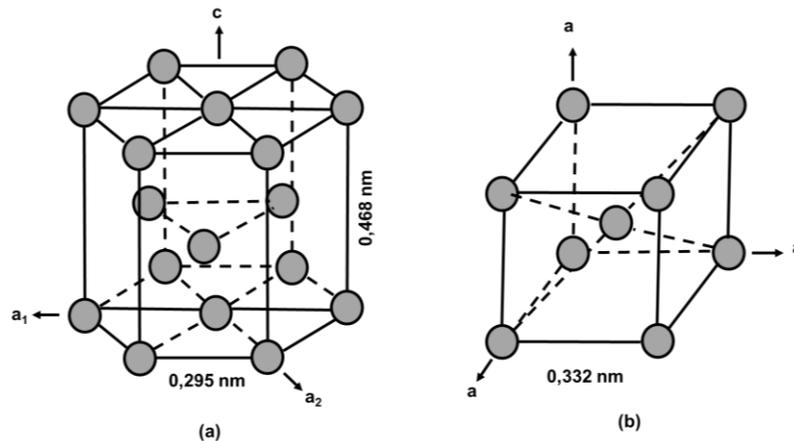
Em 1791, o clérigo e mineralogista William Gregor descobriu um novo elemento no mineral ilmenita (FeTiO_3). Quatro anos depois, em 1795, o químico alemão Martin Heinrich Klaproth isolou o óxido desse elemento a partir do rutilo (TiO_2) e o nomeou titânio, em referência aos titãs da mitologia grega. A extração do titânio metálico só foi possível em 1910, quando o americano Matthew Albert Hunter isolou o metal aquecendo tetracloreto de titânio (TiCl_4) com sódio. Em 1940, Wilhelm Justin Kroll desenvolveu um processo comercialmente viável para a obtenção do titânio metálico, ainda utilizado atualmente. Esse processo envolve a produção de TiCl_4 pela reação entre ilmenita ou rutilo com gás cloro, seguido da redução do TiCl_4 com magnésio a altas temperaturas para produzir titânio sólido. Embora o processo de obtenção do titânio seja caro, limitando suas aplicações, o titânio é o quarto metal e nono elemento mais abundante na crosta terrestre (Lutjering e Williams, 2007).

2.3.1 Metalurgia física do titânio

O titânio (Ti) é um metal de transição leve do grupo 4, número atômico 22, distribuição eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$, densidade de $4,51 \text{ g/cm}^3$, raio atômico de 147 pm e ponto de fusão de $1668 \text{ }^\circ\text{C}$ (Lutjering e Williams, 2007b). Devido à sua configuração eletrônica incompleta, o titânio pode formar soluções sólidas substitucionais com elementos cujo raio atômico difere em até 20% do seu próprio raio. Além disso, sendo um elemento altamente reativo mesmo a temperaturas intermediárias, o Ti permite a formação de soluções sólidas intersticiais com elementos leves, como oxigênio, hidrogênio, carbono e nitrogênio. Esses elementos são utilizados como agentes de reforço para aumentar a resistência mecânica em diversos graus de titânio comercialmente puro (Ti C.P.) (Nag, 2008).

O Ti C.P. sofre transformação alotrópica alterando sua estrutura cristalina hexagonal compacta (fase α), estável à temperatura ambiente, para a estrutura cúbica de corpo centrado (fase β) à temperatura de $882,5 \text{ }^\circ\text{C}$, como é apresentado na Figura 2.4.

Figura 2.4 - Representação das células unitárias das estruturas cristalinas (a) da fase α e (b) da fase β , ambas com seus respectivos parâmetros de rede.

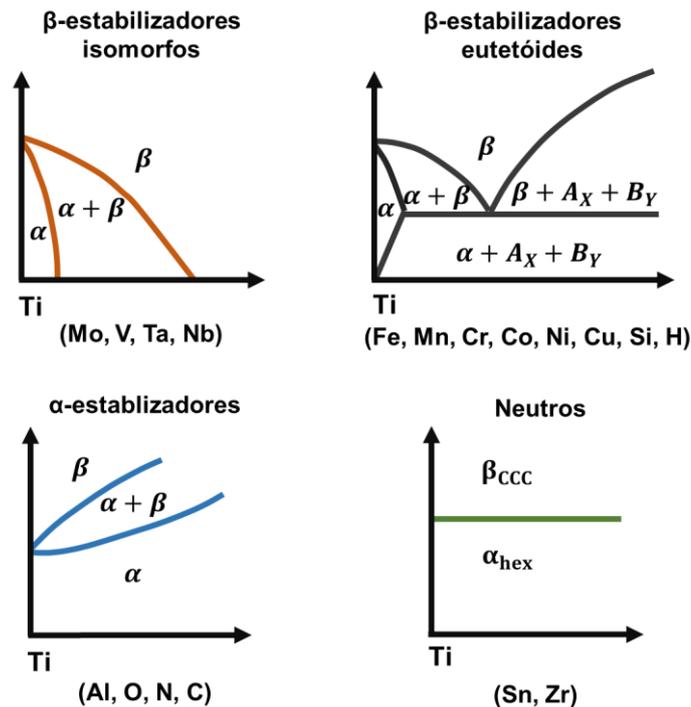


Fonte: adaptado de (Lutjering e Williams, 2007b).

Por meio da adição de elementos de liga é possível alterar a temperatura β transus (Banerjee e Williams, J. C., 2013). Os elementos de liga adicionados ao Ti podem ser classificados em três grupos. Os α -estabilizadores (Al, O, N e C) estabilizam a fase α , elevando a temperatura de transformação alotrópica. Elementos β -estabilizadores estabilizam a fase β e diminuem a temperatura de transformação alotrópica. O grupo de elementos β -estabilizadores são sub-classificados em isomorfos (Mo, Nb, V, e Ta) ou eutéides (Cr, Fe, Si, Ni, Cu e Mn).

Por fim, os elementos neutros (Zr e Sn) são definidos pela pouca ou nenhuma alteração na temperatura β transus, como é apresentado na Figura 2.5 (Williams, 2008). Apesar dessa neutralidade em relação à temperatura β transus, sabe-se que os elementos neutros podem suprimir a formação de fases metaestáveis em ligas de Ti β metaestáveis, especialmente a fase ω (Hao *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2007).

Figura 2.5 - Diagramas de fases de ligas de titânio com diferentes elementos.



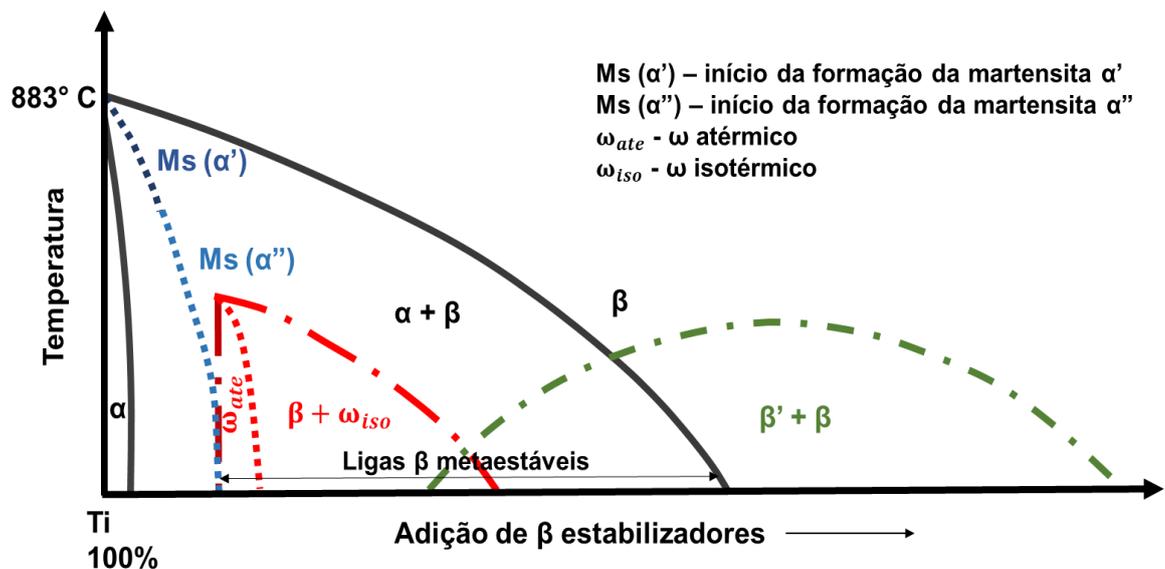
Fonte: Adaptado de (Lutjering e Williams, 2007b).

2.3.2 Fases do Ti e suas ligas

Como mencionado na seção anterior, o titânio e suas ligas apresentam diversas fases dependentes dos elementos de ligas e dos processos termodinâmicos empregados. As fases podem ser classificadas em estáveis e metaestáveis. Quando o material é submetido a tratamentos que permitem ao sistema atingir a menor energia livre de Gibbs (G), as fases presentes são classificadas como estáveis, sendo as fases α e β as representativas para o titânio e suas ligas. Entretanto, quando as taxas de aquecimento e resfriamento são elevadas, a cinética de transformação predomina sobre as condições necessárias para a formação das fases estáveis, resultando frequentemente na formação de fases metaestáveis, como α' , α'' , β metaestável, β' e ω , no caso do titânio e suas ligas. (Nag, 2008b). Por meio da adição de elementos de liga é

possível alterar o equilíbrio de fases e permitir a formação de vários tipos de fases metaestáveis por meio de cisalhamento da estrutura cristalina da fase β (fases martensíticas α' e α'') ou pelo colapso de planos atômicos (fase ω) (Banerjee e Williams, J C, 2013). A Figura 2.6 apresenta as fases estáveis e metaestáveis em função da concentração de elementos β estabilizadores.

Figura 2.6 -Diagrama de fases estáveis (linhas cheias) e metaestáveis (linhas pontilhadas) de ligas de titânio em função da concentração de elementos β estabilizadores.



Fonte: Adaptado de (Nag, 2008b).

2.3.3 Fases estáveis

2.3.3.1 Fase α

A fase α apresenta estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) com parâmetros de rede $a = 2,95 \text{ \AA}$, $c = 4,68 \text{ \AA}$ e ângulos $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$, como pode ser observado na Figura 2.4, e pertence ao grupo espacial $P6_3/mmc$. Devido à presença de elementos intersticiais que deformam a célula unitária, a relação c/a experimental dos parâmetros de rede é 1,587, diferente da relação teórica de 1,633 (Peters *et al.*, 2003).

A fase α pode ser classificada pela sua formação e morfologia. A fase α é formada inicialmente nos contornos de grão (alotrimórfica) e, comumente após tratamentos térmicos de envelhecimento, a fase α secundária é precipitada no interior dos grãos, a qual denomina-se intragranular (Mello, 2018; Nag, 2008b; Zheng, 2013). A morfologia dessa fase é também influenciada pela concentração de elementos β estabilizadores e pela taxa de resfriamento

empregada nos tratamentos térmicos. Ligas com baixo teor de elementos β estabilizadores aliado a baixa taxa de resfriamento tendem a apresentar colônias da fase α em formato acicular. Entretanto, quando elevadas taxas de resfriamento são aplicadas em ligas com altos teores de β estabilizadores são formadas estruturas aciculares trançadas entre si (*basketwave*) (Banerjee e Williams, J C, 2013). A fase α pode apresentar também a morfologia globular comumente em regiões de fronteira entre três grãos da fase β (Mello, 2018; Zheng, 2013).

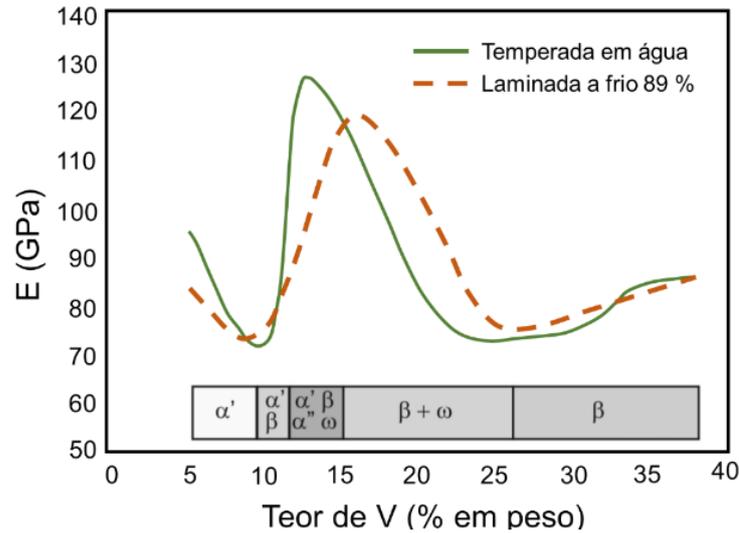
O módulo de elasticidade E da fase α apresenta comportamento anisotrópico (Lopes, 2009b). Zarkades e R., (1970) apresentou o valor do módulo de elasticidade do monocristal de titânio α , cujo valor varia entre 145 GPa e 100 GPa, quando a tensão foi aplicada paralelamente e perpendicularmente ao eixo c da célula unitária, respectivamente. A fase α , cuja estrutura cristalina é hexagonal compacta, apresenta doze sistemas de escorregamento. Entretanto, apenas quatro sistemas de escorregamento são viáveis para a deformação devido a ação combinada de alguns dos sistemas, fato que justifica a baixa ductibilidade da fase α (Lopes, 2009b; Lutjering e Williams, 2007).

2.3.3.2 Fase β

A fase β apresenta a estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) e é menos compacta e que possibilita maior mobilidade dos átomos comparada à fase α (HCP). Possui parâmetros de rede $a = 3,32 \text{ \AA}$, ângulos $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ e pertence ao grupo espacial $Im\bar{3}m$, como é apresentado na Figura 2.4 (Zheng, 2013a). Como exibe menor densidade atômica, comporta maior entropia vibracional em elevadas temperaturas, fato que justifica sua estabilidade em tais níveis de temperatura (Nag, 2008b). Cabe salientar que a estrutura CCC pode apresentar, dependendo dos elementos constituintes, até 48 sistemas de escorregamento (Callister e RethWisch, 2018).

Como citado anteriormente e apresentado na Figura 2.6, a fase β é estável apenas em temperaturas acima de $883 \text{ }^\circ\text{C}$ no Ti C.P. Para determinar-se o módulo de elasticidade da fase β à temperatura ambiente, pesquisadores analisaram sistemas binários com teores suficientes de β estabilizadores a fim de estabilizar a fase β em temperatura ambiente após resfriamento com taxa elevada a partir da β *transus* (Lopes, 2009b; Niinomi, 2003). A Figura 2.7 apresenta o módulo de elasticidade do sistema Ti-V em função da concentração de V, tratamento térmico, trabalho a frio e fases.

Figura 2.7-Módulo de elasticidade do sistema Ti-V em diversas concentrações e fases do material temperado em água e laminada a frio 89%.



Fonte: Adaptado de (Matsumoto *et al.*, 2006).

2.3.4 Fases metaestáveis

2.3.4.1 Fase α'

A fase α' apresenta a mesma estrutura cristalina da fase α , ou seja, estrutura hexagonal compacta (HCP) com parâmetro de rede $a = 2,95 \text{ \AA}$, $c = 4,68 \text{ \AA}$ e grupo espacial $P6_3/mmc$. Entretanto, sabe-se que essa estrutura é formada a partir de elevadas taxas de resfriamento a partir de uma temperatura acima da β *transus*. Ou seja, é uma estrutura formada a partir da tentativa da fase β se transformar na fase α , mas com menor quantidade de soluto difundida atômica (Lopes, 2009b; Mello, 2018; Nag, 2008b). Sabe-se, portanto, que a fase α' é uma estrutura supersaturada em soluto da fase α formada por transformações martensíticas (cisalhamento de planos atômicos) (Cremasco, 2012a; Ping *et al.*, 2006).

Sua morfologia pode se manifestar de duas formas, influenciada pelo teor de elementos de liga: como agulhas, típicas das transformações martensíticas, ou como martensita acicular, cuja identificação é mais complexa (Nag, 2008c). Como pode ser observado na Figura 2.6, a adição de elementos de liga pode diminuir a temperatura inicial da formação das estruturas martensíticas (Lopes, 2009b; Mello, 2018).

2.3.4.2 Fase α''

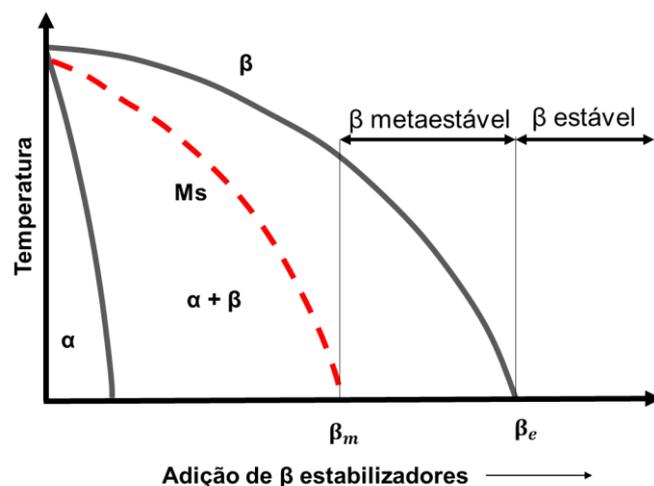
A fase α'' apresenta a estrutura ortorrômbica, que pode ser vista como estrutura intermediária entre a hexagonal e cúbica, com parâmetros de rede $a = 2,98 \text{ \AA}$, $b = 5,07 \text{ \AA}$ e $c = 4,69 \text{ \AA}$, com ângulos $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ e pertence ao grupo espacial Cmc (Philip A. Schweitzer, 2003). Ocorre comumente em ligas com elevados teores de soluto e apresentam morfologia acicular (Mello, 2018; Zheng, 2013).

A formação da fase α'' , martensita ortorrômbica, dá-se durante resfriamento sob elevadas taxas após tratamento de solubilização e durante a deformação plástica da fase β (SALIB *et al.*, 2016). Sua fração volumétrica aumenta durante o resfriamento e sua morfologia acicular diminui com o aumento da taxa de resfriamento (Salvador, Camilo A F *et al.*, 2016). Há na literatura estudos que avaliam a transformação reversa da fase α'' em fase β ($\alpha'' \rightarrow \beta$), que está relacionada a ligas com superelasticidade e efeito de memória de forma (Maeshima *et al.*, 2006; Philip A. Schweitzer, 2003).

2.3.4.3 Fase β metaestável e β'

As fases β metaestável e β' possuem estruturas semelhantes à da fase β , porém com composições distintas, resultantes da separação de fases em ligas β estáveis, ou seja, com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) (Joshi, 2006). A fase β metaestável é formada com composições entre β_m e β_e (Figura 2.8) e é retida em equilíbrio metaestável.

Figura 2.8-Diagrama de fases esquemático de ligas de Ti com β estabilizadores.



Fonte: Adaptado de (LONG; RACK, 1998).

Durante o resfriamento pode ocorrer a rejeição de soluto da fase β em ligas com elevado teor de β estabilizadores, ocorrendo a separação de fase β por decomposição espinodal. Essa fase é semelhante a fase β , porém pobre em β estabilizadores e é denominada de fase β' (Lima, D.D., 2015; Lopes, 2009).

2.3.4.4 Fase ω

A fase ω apresenta estrutura hexagonal com parâmetros de rede $a = 4,60 \text{ \AA}$ e $c = 2,82 \text{ \AA}$, com ângulos $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$ e pertence ao grupo espacial $P6/mmm$ (Joshi, 2006). É classificada como uma fase nanométrica (0,5 a 300 nm), de transição da transformação da fase β em α ($\beta \rightarrow \alpha$), em ligas com concentrações específicas de β estabilizadores, como pode ser observado na Figura 2.6. Quando a transformação não é completa, a estrutura cristalina resultante pode ser a trigonal denominada, nesses casos, como ω difusa e pertence ao grupo espacial $P\bar{3}m1$ (Huang, 2008).

A fase ω precipita-se homogeneamente na matriz de fase β por três diferentes mecanismos em ligas com β estabilizadores: após tratamentos de envelhecimento em baixas temperaturas, resfriamentos com elevadas taxas por transformação sem difusão e após aplicação de tensões mecânicas (Bönisch *et al.*, 2013a).

A fase ω pode ser classificada como ω atérmica ou ω isotérmica. A fase ω atérmica (ω_{ate}) possui mesma composição química da matriz e se forma a partir de elevadas taxas de resfriamento pelo mecanismo de colapso de planos atômicos. A fase ω isotérmica (ω_{iso}) apresenta composição química diferente da matriz, já que rejeita soluto a partir de resfriamentos com pequena taxa e em tratamentos de envelhecimento com temperatura acima de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (Mello, 2018; Zheng, 2013a).

A fase ω atérmica e ω isotérmica podem ser distinguidas, também, pela morfologia. A fase ω atérmica apresenta seus precipitados na ordem nanométrica, já a fase ω isotérmica compreende centenas de nanômetros. Cabe expor, também, que a fase ω isotérmica, dependendo da coerência entre a fase ω e fase β , pode apresentar diferentes morfologias. Em sistemas com elevada coerência (metais de transição com orbital 4d vazio – Nb, Mo, entre outros) a fase ω isotérmica apresenta morfologia elipsoidal. Já em sistemas com baixa coerência (metais de transição com orbital 3d vazio – Fe, V, entre outros), a fase ω isotérmica apresenta morfologia cuboidal (Lutjering e Williams, 2007; Zheng, 2013a).

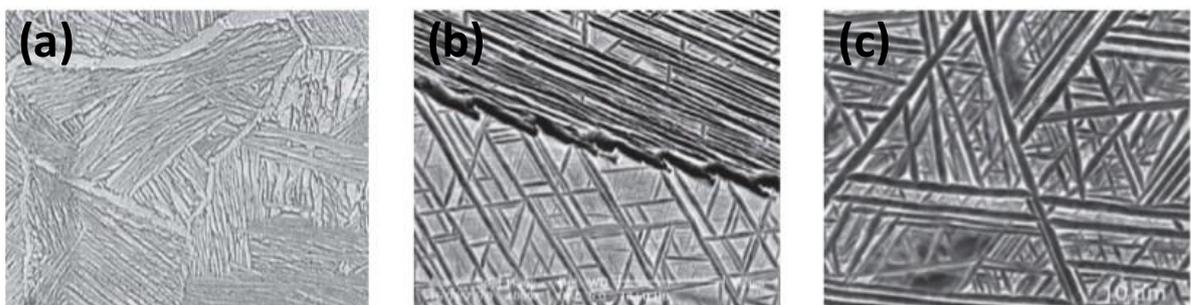
2.3.5 Transformação de fases de estado sólido

Como foi apresentado nas seções anteriores, o Ti e suas ligas podem apresentar ampla variedade de fases e, conseqüentemente, propriedades mecânicas. O módulo de elasticidade é uma propriedade intrínseca ao arranjo cristalino do material. Em ligas de Ti, o módulo de elasticidade diminui ou aumenta de acordo com as fases do material, seguindo a sequência: $\omega > \alpha > \alpha'' > \beta$ (Majumdar, Singh e Chakraborty, 2008). Como o objetivo deste trabalho refere-se à otimização do módulo de elasticidade em diferentes regiões de dispositivos ortopédicos usando ligas do sistema Ti-Nb-Sn (β metaestável), serão abordadas as transformações que compreendem tal sistema e que são relevantes para a otimização do módulo de elasticidade.

2.3.5.1 Transformação de difusão $\beta \rightarrow \alpha$

Como observado na Figura 2.6, a fase β , que é estável em temperaturas acima da β transus, sofre transformação alotrópica precipitando a fase α quando resfriada. Essa precipitação tende a ter a nucleação próxima ao contorno de grão, mas pode precipitar-se também em regiões de fase α'' , precipitados da fase ω e em discordâncias. A forma como a fase α é nucleada define as propriedades mecânicas do material e a própria morfologia da fase α . A fase α pode ser classificada como α precipitada nos contornos de grão, placas de Widmanstätten e lamelas precipitadas no interior dos grãos, como pode ser observado na Figura 2.9 (Lutjering e Williams, 2007; Nag, 2008).

Figura 2.9 -Microestrutura da fase α (a) nucleada no contorno de grão (MO), (b) placas de Widmanstätten (MEV) e (c) lamelas de α intragranulares (MEV).



Fonte: Banerjee e Mukhopadhyay, (2007).

2.3.5.2 Transformação por cisalhamento de planos $\beta \rightarrow \alpha'$ e $\beta \rightarrow \alpha''$.

Como observado no diagrama de fases estáveis e metaestáveis da Figura 2.5, ligas com determinados teores de β estabilizadores, quando resfriadas rapidamente a partir de uma temperatura superior a β *transus*, podem sofrer transformação microestrutural pelo fenômeno de cisalhamento de planos atômicos da fase β (CCC), o que resulta em transformações martensíticas. Dá-se início à transformação martensítica quando o sistema alcança a temperatura M_s (Figura 2.5), que é alterada pelos teores de β estabilizadores. Observa-se que há dois tipos de fase martensítica possíveis em ligas de Ti: α' e α'' (Lopes, 2009b; Lutjering e Williams, 2007).

A fase α' , de estrutura hexagonal, precipita-se em concentrações inferiores de β estabilizadores e, portanto, a temperatura de início da transformação martensítica é superior à da fase α'' , de estrutura ortorrômbica, que é frequentemente observada em ligas com teores superiores de β estabilizadores. A fase α' caracteriza-se por colônias de placas de comprimento entre 50 μm e 100 μm e largura de 1 μm nucleadas na matriz β . Já a fase α'' , devido ao fato de ser rica em soluto, apresenta estrutura acicular (Mantani e Tajima, 2006).

Quando submetidas a tratamentos térmicos isotérmicos, como os tratamentos de envelhecimento, observa-se a decomposição da fase α' e α'' e formação da fase β e da fase α . Entretanto, cabe explicar que antes dessas transformações que resultem na fase β e fase α , são formadas duas novas fases: α'' rica em soluto e α'' pobre em soluto. Ligas com concentrações intermediárias de β estabilizadores podem sofrer transformação por decomposição espinodal resultando em α'' rica em soluto e α'' pobre em soluto que, posteriormente, serão transformadas nas fases β e α , respectivamente (Aleixo *et al.*, 2011; Banerjee e Mukhopadhyay, 2007; Nag, 2008d).

2.3.5.3 Transformação $\beta \rightarrow \omega_{\text{iso}}$

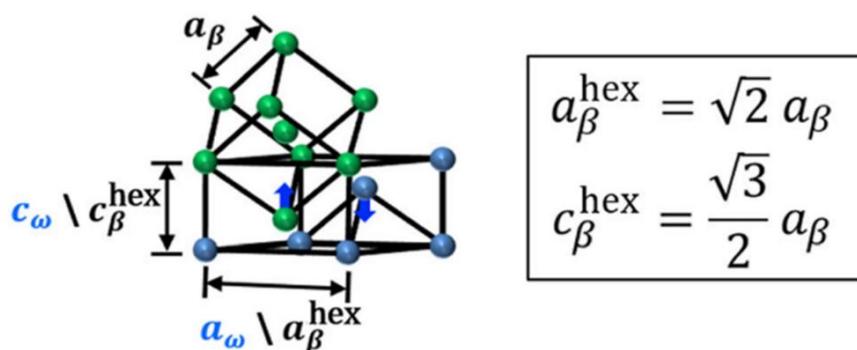
Em 1954, Frost *et al.* sugeriram pela primeira vez a ocorrência dessa fase após envelhecer a liga Ti-8Cr e constatar que o material ficou extremamente frágil. Desde essa descoberta, pesquisadores dedicam-se ao estudo da nucleação e decomposição dessa fase devido ao potencial de fragilização do material, pela própria transformação de fase $\beta \rightarrow \omega$ e pela possibilidade de tornar-se agente de nucleação da fase α (Banerjee e Mukhopadhyay, 2007).

Quando ligas de titânio β metaestáveis são submetidas a tratamentos térmicos de envelhecimento em patamares de temperatura entre 100 °C e 500 °C podem surgir precipitados da fase ω_{iso} . Com a subsequente rejeição de soluto cria-se um gradiente composicional na interface entre a fase ω e fase β , região que apresenta a característica de favorecimento de nucleação da fase α (Mello, 2018; Nag, 2008).

A estrutura cristalina da fase ω_{iso} ideal é formada pelo completo colapso dos pares de planos de rede $[111]_{\beta}$, resultando em uma estrutura hexagonal com parâmetros de rede relacionados à fase β (Figura 2.10). No entanto, na maioria das vezes, não ocorre a formação da fase ω ideal, mas sim versões intermediárias em relação ao grau de colapso dos planos da fase β (Devaraj *et al.*, 2012; Enzinger *et al.*, 2023a). A fase ω não possui composição fixa, mas é conhecida por rejeitar β estabilizadores ao seu entorno, substituindo-o por átomos de Ti. Em relação ao processo de precipitação da fase ω , tradicionalmente são aceitos o modo isotérmico (assistido por difusão) e um modo atérmico (Ballor *et al.*, 2022).

Enzinger *et al.*, (2023) dissertam que a formação da fase ω assistida por difusão sob condições isotérmicas, conhecida como ω_{iso} , ocorre durante o envelhecimento isotérmico em temperaturas suficientemente altas para permitir a difusão. Nesse contexto, o processo de decomposição da fase β desempenha papel crucial, uma vez que constantemente gera regiões com menor teor de β -estabilizadores (rejeitados), propícias ao colapso e à formação da fase ω_{iso} .

Figura 2.10- Colapso de planos $\{111\}_{\beta}$ e relação entre parâmetros de rede.



Fonte: Adaptado de (Enzinger *et al.*, 2023).

Em estudo recente conduzido por Mantri *et al.*, (2023), investigou-se a formação de precipitados da fase ω_{iso} em uma liga β -metastável de titânio Ti-10V-2Fe-3Al, bem como seu impacto na subsequente precipitação da fase α refinada. A aplicação de técnicas como

microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e análise por tomografia por sonda atômica (*Atom Probe Tomography – APT*) revelou a rejeição de Al pelas partículas de ω em temperaturas próximas a 300 °C, o que favoreceu a precipitação da fase α . Os pesquisadores propuseram que a existência de interfaces entre as microestruturas ω/α e α/β indica que a fase α se forma na interface β/ω . Além disso, observou-se equilíbrio metastável das fases $\beta+\omega+\alpha$ em temperaturas abaixo da temperatura de decomposição da fase ω . No entanto, durante um subsequente aquecimento acima da temperatura ω *solvus*, os precipitados dessa fase se dissolveram e o equilíbrio $\beta+\alpha$ das fases foi restabelecido, conforme previsto pelas previsões termodinâmicas.

Enzinger et al., (2023) desenvolveram, por meio de análises de dilatométrica, modelos teóricos de diagramas TTT para a precipitação da fase ω . No estudo, os autores também investigaram a influência do oxigênio na precipitação da fase ω e na indução da fase α por ω . Concluíram que baixos teores de oxigênio promovem o mecanismo de formação de ω sem difusão, mas retardam o mecanismo com difusão (ω_{iso}), assim como o processo de transformação ω para α .

2.3.5.4 Transformação $\beta \rightarrow \beta'$

Em ligas com elevadas concentrações de β estabilizadores pode ocorrer a separação de fases, formando regiões com duas fases imiscíveis. Como mencionado nas seções anteriores, a fase β' apresenta estrutura cristalina (CCC) como a fase β , mas com parâmetros de rede distintos devido a maior concentração de β estabilizadores (Nag, 2008).

A separação de fases ocorre, comumente, quando os parâmetros temperatura e concentração de soluto são superiores, evitando a transformação $\beta \rightarrow \omega_{iso}$ e a precipitação da fase α (Banerjee e Mukhopadhyay, 2007; Lopes, 2009). O mecanismo de separação de fases pode ocorrer pontualmente, onde as partículas da fase β' são precipitadas e crescem, ou ainda, pelo processo de decomposição espinodal, onde as variações do teor de soluto provocam heterogeneidades que podem ser ampliadas e ocorrer ao longo de todo material (Banerjee e Mukhopadhyay, 2007).

2.4 Sistema Ti-Nb-Sn

A liga Ti-6Al-4V é amplamente utilizada em implantes ortopédicos, apesar de ter sido projetada inicialmente para a indústria aeroespacial e diversos estudos relataram os efeitos deletérios do V e Al ao corpo humano (Long e Rack, 1998). Outro fator que estimula a pesquisa e desenvolvimento de outros materiais para aplicação em implantes metálicos refere-se ao elevado módulo de elasticidade da liga Ti-6Al-4V (110 GPa) quando comparado ao tecido ósseo (10 GPa a 30 GPa) (Long e Rack, 1998b). A alta rigidez de implantes ortopédicos pode ocasionar blindagem de tensões mecânicas, favorecendo a remodelagem óssea e a degradação do tecido, conforme propõe a lei de Wolff (Rack e Qazi, 2006). Com o intuito de sanar tais complicações pesquisadores dedicam-se à busca de sistemas de elementos capazes de satisfazer os requisitos intrínsecos aos biomateriais e minimizar os efeitos deletérios.

O nióbio (Nb) é um metal de transição do grupo 5, número atômico 41, distribuição eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^3 5s^2$, densidade de $8,57 \text{ g/cm}^3$ e ponto de fusão de $2.468 \text{ }^\circ\text{C}$ (Emsley, 2001a). É também um elemento biocompatível, não cancerígeno, não genotóxico, não mutagênico, apresenta baixa citotoxicidade, não é alergênico e é resistente a corrosão (Eisenbarth *et al.*, 2004). O nióbio forma solução sólida com o titânio e caracteriza-se por ser um elemento β estabilizador isomorfo.

O estanho (Sn) é um metal representativo do grupo 14, número atômico 50, distribuição eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$, densidade de $7,29 \text{ g/cm}^3$ e ponto de fusão de $232 \text{ }^\circ\text{C}$ (Emsley, 2001b). O estanho apresenta as mesmas características de biocompatibilidade mencionadas para o nióbio (Eisenbarth *et al.*, 2004) e assim como o nióbio, forma solução sólida com o titânio. Entretanto, caracteriza-se por ser um elemento neutro em relação à temperatura β transus.

Semlitsch, Staub e Weber, (1985), com o intuito de substituir o elemento β estabilizador vanádio da liga Ti-6Al-4V, sugeriram a utilização do nióbio como β estabilizador, formando a liga Ti-6Al-7Nb ($\alpha+\beta$ em temperatura ambiente). No ano de 2003, (Hon, Wang e Pan, 2003) investigaram as propriedades mecânicas e transformações de fase do sistema Ti-Nb (liga β metaestável), alterando a concentração de nióbio na faixa compreendida entre 14% e 40% em peso.

Lopes (2009) acrescentou o estanho ao sistema Ti-Nb com o intuito de suprimir a formação da fase ω e, conseqüentemente, diminuir a fragilização do material que está intrinsecamente correlacionada a essa fase. Analisou diversas composições do sistema Ti-Nb-

Sn a fim de determinar as propriedades mecânicas e transformações de fase após diferentes condições de tratamento térmico. Uma das composições investigadas, Ti-30Nb-4Sn, foi solubilizada à temperatura de 1000 °C por 1 hora e resfriada em água e apresentou as fases α' e β , módulo de elasticidade de 77 GPa e dureza Vickers de 205 HV. Já na condição envelhecida, 400 °C por 2 horas com resfriamento em água, apresentou a fase α , β e ω , módulo de elasticidade de 109 GPa e dureza Vickers de 368 HV. A diferença entre a amostra envelhecida e solubilizada alcançou um acréscimo de 41 % no módulo de elasticidade. Portanto, a liga Ti-30Nb-4Sn demonstrou um alto potencial de modulação de propriedades com tratamento térmico, tornando-se candidata adequada à produção de materiais com gradientes funcionais.

2.5 Materiais com gradientes funcionais

As placas de osteossíntese e parafusos estabilizadores desempenham de forma satisfatória a fixação e alinhamento do local fraturado, propiciando a consolidação do tecido ósseo. Entretanto, regiões saudáveis próximas à fratura também apresentam blindagem de tensões mecânicas, favorecendo a remodelagem óssea e a degradação do tecido, conforme propõe a lei de Wolff. Esse fenômeno ocorre, essencialmente, pela alta rigidez do implante que está atrelada à geometria e ao elevado módulo de elasticidade do material utilizado em sua fabricação (Rack e Qazi, 2006). Um osso saudável, dependendo da localização e função, apresenta módulo de elasticidade variando de 10 GPa a 40 GPa (Long e Rack, 1998). Já uma placa de osteossíntese constituída pela liga Ti-6Al-4V, por exemplo, possui valor de módulo de elasticidade de 110 GPa (Long e Rack, 1998). As regiões do tecido ósseo degradado são suscetíveis a novas fraturas e podem comprometer a eficácia do implante.

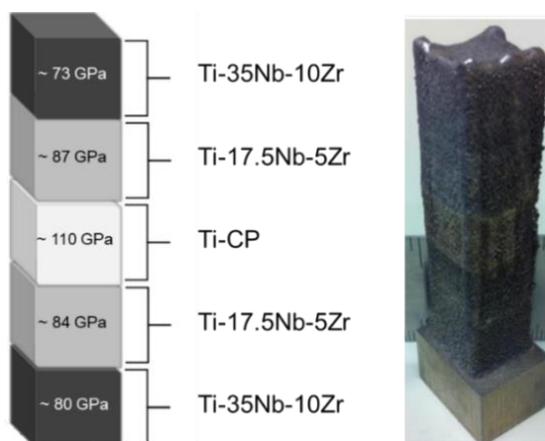
Dessa maneira, é interessante obter dispositivos de fixação de fratura óssea com elevada rigidez no local da fratura e rigidez reduzida, compatível com a de tecidos ósseos, nas extremidades do dispositivo. O material aplicado na fabricação desse tipo de dispositivo, com módulo de elasticidade variável, insere-se no conceito de materiais com gradiente de funcionalidade, ou *functionally graded materials (FGMs)* (Koizumi e Niino, 1995; Mehrali *et al.*, 2013; Sola, Bellucci e Cannillo, 2016). Essa classe de materiais é recente e permite a variação gradual de propriedades mecânicas ao longo da secção longitudinal e/ou transversal do dispositivo (Lima, D.D., 2015).

Como já citado, o emprego de implantes com gradientes de rigidez aparenta ser a solução para se minimizar os efeitos da introdução de materiais estranhos no sistema ósseo do paciente.

As tecnologias atualmente existentes para se obter gradientes de rigidez em dispositivos ortopédicos fabricados a partir de ligas de Ti podem ser classificadas em: (i) modulação da geometria do dispositivo visando modular tensões mecânicas ao longo de suas dimensões (Fice e Chandrashekar, 2012); (ii) processamento termomecânico seletivo da liga de Ti, resultando em variações microestruturais locais e, conseqüentemente, em alterações locais do módulo de elasticidade (Lopes, 2009) e (iii) variações locais da composição química da liga de Ti, resultando em variações microestruturais locais e, conseqüentemente, em alterações locais do módulo de elasticidade (Lima, D.D., 2015).

Lima, D.D., (2015) investigou a obtenção de pré-forma de placa de osteossíntese com gradiente de funcionalidade obtido por meio da alteração da composição química por manufatura aditiva de ligas do sistema Ti-Nb-Zr utilizando a técnica de *Laser Engineered Net Shaping* (LENS®). A composição química nominal e o respectivo módulo de elasticidade ao longo da pré-forma estão expostos na Figura 2.11.

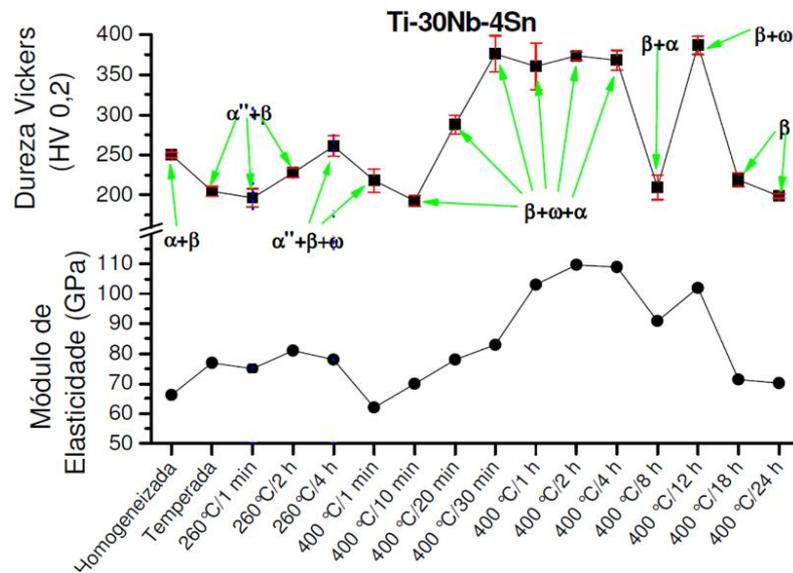
Figura 2.11 - (a) Composição química nominal e o respectivo módulo de elasticidade médio e (b) pré-forma obtida pelo processo de manufatura aditiva LENS®.



Fonte: Adaptado de Lima (2015).

Lopes (2009) investigou transformações de fase e comportamento mecânico da liga Ti-30Nb-4Sn com o intuito de avaliar a viabilidade de aplicação da liga em dispositivos implantáveis com gradiente de rigidez. A Figura 4.11 representa as respostas desta liga aos tratamentos térmicos empregados. Após o tratamento de solubilização, a liga Ti-30Nb-4Sn demonstrou baixo módulo de elasticidade. No entanto, o tratamento subsequente de envelhecimento a 400 °C por 2 horas resultou na precipitação da fase ω , incrementando o módulo de elasticidade em cerca de 40%.

Figura 2.12 - Efeito dos tratamentos térmicos na dureza e módulo de elasticidade da liga Ti-30Nb-4Sn.



Fonte: Adaptado de (Lopes, 2009b).

Como mencionado anteriormente, Lopes (2009) investigou o envelhecimento localizado em uma peça composta pela liga Ti-30Nb-4Sn, visando criar um componente com gradiente de módulo de elasticidade. O autor foi bem-sucedido na criação de um gradiente de propriedades mecânicas ao aplicar aquecimento em uma região específica de uma haste femoral, demonstrando a eficácia dessa tecnologia. No entanto, o estudo não explorou rotas alternativas de tratamento destinadas a modular as fases e as respectivas propriedades mecânicas resultantes, mantendo a ductilidade do material, nem avaliou o impacto nas tensões mecânicas do tecido ósseo.

Costa, da et al., (2023) propôs o uso de tratamento térmico a laser para solubilizar a superfície de ligas de titânio envelhecidas, obtendo uma camada de material com módulo de elasticidade inferior sem alterar o núcleo. A liga Ti-30Nb-1Fe não apresentou redução no módulo de elasticidade devido à formação da fase ω atômica, enquanto as ligas Ti-8Mo e Ti-8Mo-6Sn apresentaram a redução desejada, exibindo fases β e martensita α'' .

Os referidos estudos validaram a modulação da rigidez através de tratamentos térmicos seletivos, abrindo novas perspectivas para pesquisas futuras.

2.6 Avaliação Mecânica de Placas de Fixação de Fratura Óssea

A análise numérica é uma ferramenta indispensável na resolução de problemas envolvendo cálculo de deformações em componentes implantados, em particular, em implantes no tecido ósseo submetidos à ação de tensões mecânicas. Nesse caso, a avaliação de resultados pode ser realizada por meio do método dos elementos finitos (MEF). Essa ferramenta foi desenvolvida por (Courant, 1942) e permite determinar soluções aproximadas de equações diferenciais que regem um determinado fenômeno físico. O MEF é utilizado, por exemplo, na previsão de tensões mecânicas e deformações em geometrias complexas, com elevado grau de precisão. A qualidade dos resultados está diretamente relacionada à correta formulação computacional no tocante à geometria, às propriedades do material, às condições de contorno e às características da malha utilizada para representar o domínio do problema.

A aplicação do MEF na análise de estruturas e meios contínuos baseia-se na discretização do problema, ou seja, transforma um problema complexo na somatória de diversos problemas de menor complexidade (Pavanello, 1997). O MEF pode ser implementado usando diversas ferramentas computacionais, incluindo pacotes como CREO, ANSYS, SolidWorks e Inventor Nastran. No entanto, para as simulações com MEF são necessários como dados de entrada as propriedades físicas dos materiais. Portanto, para executar simulações mais acertivas uma cuidadosa avaliação experimental preliminar dos materiais deve ser feita.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Este estudo teve como principal objetivo identificar e avaliar diferentes rotas de tratamento térmico capazes de impor um gradiente de rigidez em placas da liga Ti-30Nb-4Sn. Para alcançar esse objetivo, foram analisadas diversas metodologias de tratamento térmico, com variações nos parâmetros relacionados à temperatura e ao tempo de tratamento. Essas variações permitiram compreender como cada condição específica influencia as propriedades mecânicas da liga, visando otimizar o processo e obter placas com gradientes de rigidez bem definidos. Essa otimização é fundamental para aplicações avançadas onde a variação controlada da rigidez pode oferecer vantagens significativas em termos de desempenho e funcionalidade do material.

Para atingir os objetivos mencionados, foram produzidos lingotes da liga Ti-30Nb-4Sn, que, posteriormente, passaram por tratamentos termomecânicos específicos. Esses tratamentos, junto com técnicas de caracterização, possibilitaram a avaliação e a aplicação de tratamentos térmicos seletivos. As amostras tratadas foram caracterizadas utilizando uma variedade de técnicas, incluindo análise térmica (DSC e dilatométrica), difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, ensaios de dureza, aferição de módulo de elasticidade por emissão acústica. Além disso, foram conduzidos ensaios de tração para compreender as propriedades mecânicas em regiões específicas da placa. Adicionalmente, foram desenvolvidas simulações mecânicas para analisar os carregamentos em um modelo simplificado de tecido ósseo sob diferentes regimes de rigidez.

Todos os métodos e equipamentos utilizados estão detalhadamente descritos nas seções específicas a seguir.

3.1 Preparação das amostras

A matéria-prima para a produção dos lingotes foi obtida a partir de diferentes precursores. Utilizou-se chapas de titânio (Ti C.P. – Titânio Brasil LTDA), blocos de nióbio (CBMM) e grânulos de estanho (Sigma-Aldrich), todos com pureza superior a 99,99%. Em etapas distintas, foram empregados titânio grau 1 e grau 2 para avaliar a diferença nas propriedades mecânicas resultantes em função dos níveis de oxigênio. Para minimizar a contaminação e a alteração dos níveis de oxigênio nos lingotes, os materiais foram decapados para remover óxidos superficiais. Pequenas lâminas de Ti foram imersas em uma solução ácida composta por ácido nítrico, ácido

fluorídrico e água, na proporção de 1:1:1. Já o Nb foi decapado em uma solução de ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fluorídrico e água, na proporção de 2:2:2:1, respectivamente. O Sn, por se apresentar em pequenos grânulos, não passou pelo processo de decapagem. Tanto o Ti quanto o Nb foram imersos nas respectivas soluções por aproximadamente 15 segundos. Após a imersão, as lâminas foram lavadas em água, banhadas em álcool e secas com fluxo de ar quente.

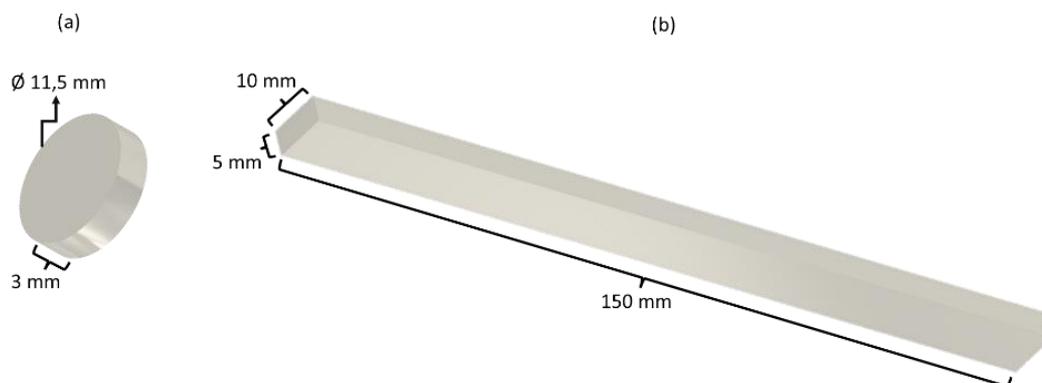
Posteriormente, os materiais foram pesados em balança semi-analítica (Gehaka, BK400II) para se obter lingotes de 150 g com as proporções em massa de 66 % de Ti, 30% de Nb e 4% de Sn. Em seguida, os materiais foram colocados em um cadinho de cobre refrigerado, acoplado à câmara de um forno à arco voltaico de eletrodo de tungstênio não-consumível para a fusão dos lingotes. Foram realizadas cinco purgas de 10 minutos cada, utilizando argônio (Ar) como gás de arraste, a fim de mitigar a presença de oxigênio. A pressão da câmara foi mantida em 0,8 bar. Para garantir a completa homogeneidade e fusão dos elementos, especialmente do Nb devido ao seu elevado ponto de fusão, foram realizadas 10 fusões completas em cada lado do lingote. Ao todo, foram produzidos 10 lingotes.

Após a fusão, os lingotes foram encapsulados em tubos de quartzo. A fim de propiciar uma atmosfera com baixos níveis de oxigênio, foram realizadas cinco purgas de 10 minutos cada mantendo a pressão máxima em 0,8 bar. Em seguida, os tubos de quartzo foram selados e submetidos a aquecimento a 1000 °C por um período de 24 horas em forno resistivo. Após o aquecimento, os tubos de quartzo foram resfriados dentro do próprio forno.

Posteriormente, para obter um perfil cilíndrico com diâmetro de 12,7 mm, os lingotes foram submetidos à forja rotativa a quente (1000 °C) em um equipamento SWAGER (FENN, 3F-4), seguidos de resfriamento em água. As barras cilíndricas resultantes foram então usinadas para remover a camada de oxidação superficial, reduzindo o diâmetro final para 11,5 mm.

As amostras destinadas à avaliação das transformações de fase e à avaliação da viabilidade das rotas de tratamento térmico localizado foram cortadas em máquina de corte de precisão Struers (Accutom - 10), resultando em amostras com 11,5 mm de diâmetro e 3 mm de espessura (Figura 3.1-a). Por outro lado, as placas utilizadas nos tratamentos térmicos localizados foram usinadas para corresponder ao perfil ilustrado na Figura 3.1-b.

Figura 3.1 - (a) amostras aplicadas à elucidação das transformações de fase e à avaliação da viabilidade das rotas de tratamento térmico localizado (b) amostras aplicadas em rotas de tratamentos térmicos localizados.



Fonte: elaboração própria.

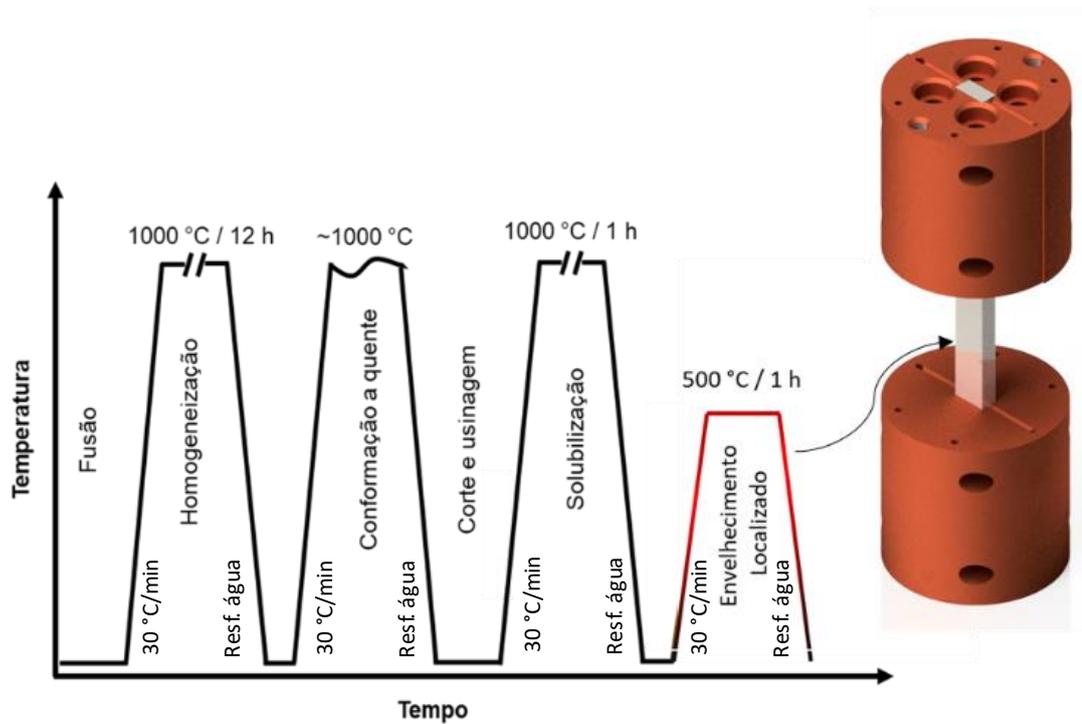
As amostras utilizadas para elucidar as transformações de fase e avaliar a viabilidade das rotas de tratamento térmico localizado foram submetidas a diferentes condições de tratamento térmico, alterando-se a taxa de aquecimento, a temperatura e o tempo de patamar, a atmosfera e a taxa de resfriamento. Para esses tratamentos, foram utilizados fornos resistivos com tubos de quartzo para controle da atmosfera, equipados com termopar tipo K e controlador de temperatura. Em condições específicas, descritas na seção seguinte, também foi utilizada uma mufla EDG (7000 10P) sem controle de atmosfera.

3.2 Rotas de tratamento térmico

As rotas de tratamentos térmicos localizados foram conduzidas em equipamento específico e as suas características são apresentadas na seção 4.2. Este dispositivo foi concebido com especificações detalhadas para permitir o envelhecimento na região central da placa, enquanto mantinha as áreas periféricas na condição solubilizada. A estratégia envolvia o resfriamento das extremidades da placa enquanto a porção central era aquecida utilizando um campo magnético gerado por uma fonte de indução e uma bobina.

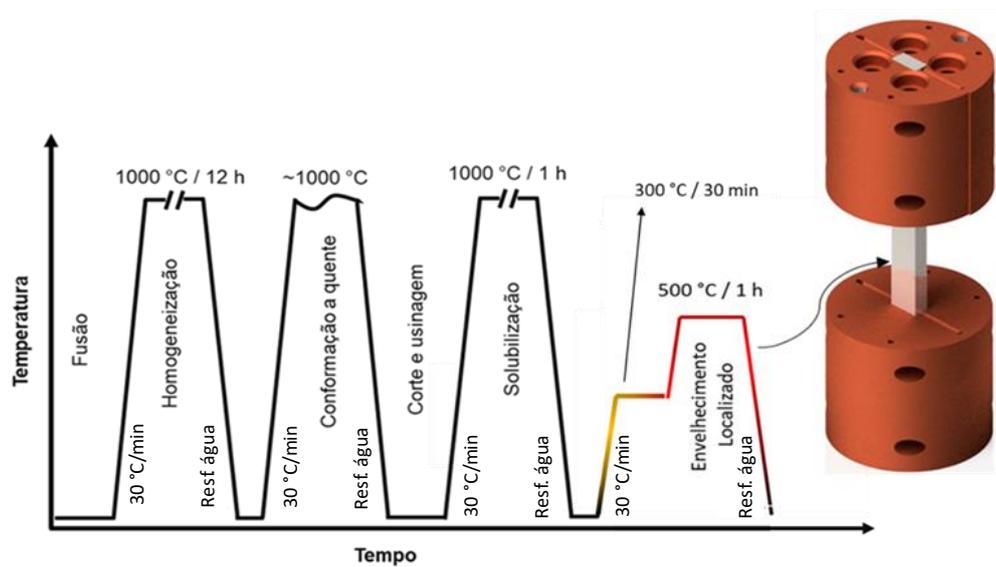
O desenvolvimento deste sistema possibilitou a implementação de rotas de tratamento térmico seletivo, visando otimizar as propriedades mecânicas das placas de osteossíntese. O objetivo era manter um elevado módulo de elasticidade na região central e propriedades inferiores nas áreas periféricas. As rotas específicas de tratamento térmico estão ilustradas nas Figura 3.2, Figura 3.3 e Figura 3.4

Figura 3.2- Primeira rota de tratamento térmico localizado e fixação da placa nos trocadores de calor.



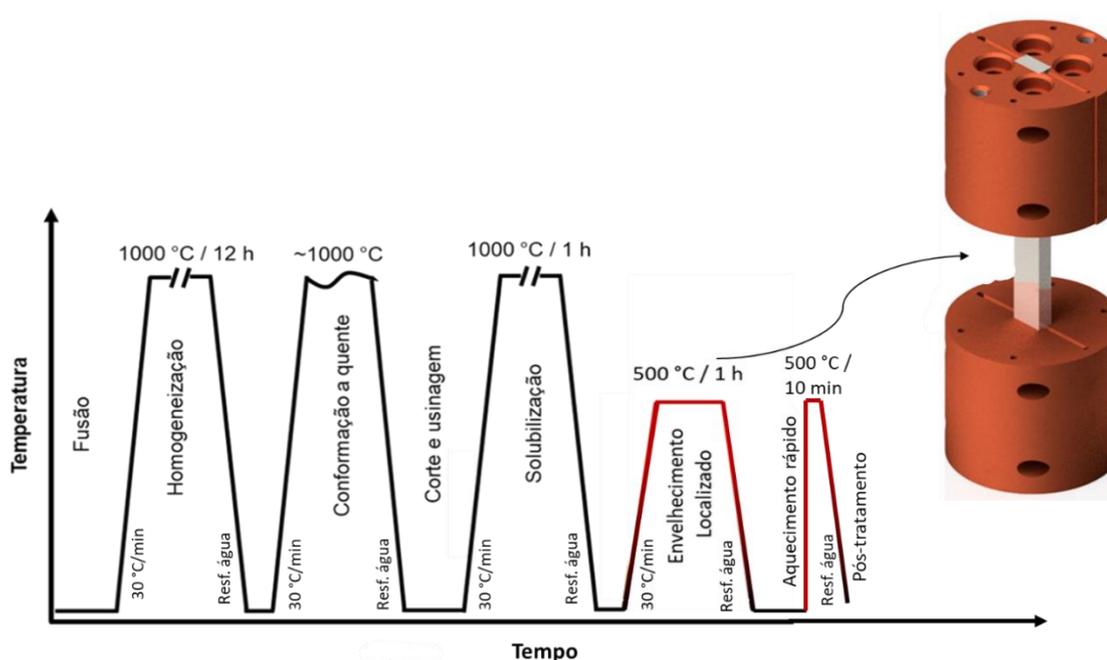
Fonte: elaboração própria.

Figura 3.3 - Segunda rota de tratamento térmico localizado e fixação da placa nos trocadores de calor.



Fonte: elaboração própria.

Figura 3.4 - Terceira rota de tratamento térmico localizado e fixação da placa nos trocadores de calor.



Fonte: elaboração própria.

3.3 Caracterização da liga Ti-30Nb-4Sn

A composição das amostras foi verificada por meio de espectroscopia de fluorescência de raio-X (FRX) em equipamento Shimadzu, modelo EXD-7000. Os teores dos elementos intersticiais O e N foram determinados por meio de analisador de O e N, modelo Leco TC400.

3.3.1 Análises térmicas.

As transformações de fases em função da temperatura foram avaliadas por ensaios de calorimetria exploratória diferencial (*Diferencial scanning calorimetry* - DSC) e dilatometria. Todas as amostras utilizadas nestes ensaios foram solubilizadas à 1000 °C por 1 hora, seguidas de resfriamento rápido em água. Os ensaios de DSC foram realizados em um equipamento NETZSCH STA 449F3, equipado com termopar tipo S (PtRh10-Pt) e cadinho de alumina (85 μl de Al_2O_3) em atmosfera de argônio (Ar) com uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} . A massa das amostras utilizadas no ensaio de DSC foi de 230 mg. A curva referente ao DSC foi o resultado da subtração do sinal bruto de análise pela linha base. A linha base foi projetada utilizando a ferramenta “Peak Analyzer” do software Origin (versão 2018). Foi empregado o

método referente a aplicação da segunda derivada a fim de encontrar 8 pontos (zeros) referentes a linha base. Posteriormente, os pontos foram interpolados utilizando o método de linhas suavizadas.

Nos ensaios de dilatométrica foi utilizado um analisador LINSEIS DIL L75 VS, equipado com termopar tipo S e haste de alumina. O equipamento foi operado em atmosfera de Ar com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até a temperatura máxima de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando-se carga de contato de 200 mN. As amostras utilizadas tinham um perfil cilíndrico de 20 mm de comprimento e 5 mm de diâmetro, obtidas pela usinagem dos lingotes.

3.3.2 Microscopia.

Amostras de diferentes condições foram embutidas em resina condutiva e identificadas. As superfícies das amostras foram lixadas sequencialmente com lixas de granulometria de 100, 220, 400, 800, 1200 e 1500. Em seguida, foram submetidas a um processo de limpeza em um equipamento de ultrassom Branson 220, utilizando uma solução de água e detergente líquido, durante 10 minutos. Após a limpeza, as amostras foram secas com um banho de álcool e ar quente.

O polimento foi realizado com uma solução de sílica e água oxigenada (10%), adequando o tempo conforme a necessidade de cada amostra. Para aquelas que seriam avaliadas com um detector de elétrons secundários, foi realizado um ataque químico com a solução de Kroll, composta por 65 ml de água destilada, 5 ml de ácido fluorídrico e 30 ml de ácido nítrico. As amostras que demandavam um polimento aprimorado foram preparadas em uma politriz vibratória Buehler (VibroMet 2).

As análises microestruturais foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) foram realizadas em diversos equipamentos. Análises que requeriam inferior magnificação foram conduzidas no microscópio Hitachi (TM – 1000) equipado com detector de elétrons retroespalhados (*Backscattered electrons - BSE*). Análises com magnificações intermediárias foram conduzidas em microscópio Zeiss (EVO MA15) operado a 20 kV com detectores de elétrons secundários (*Secondary electrons - SE*) e retroespalhados. Análises com elevada magnificação e maior resolução foram adquiridas no microscópio FEI (Inspect F50), localizado nas instalações do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM).

Para as análises por microscopia eletrônica de transmissão (MET), amostras com dimensões de 2 mm x 2 mm x 2 mm foram preparadas para a criação de lamelas ultrafinas utilizando o equipamento Thermo Fisher Scientific Helios NanoLab 660. As análises foram conduzidas no microscópio eletrônico de transmissão Talos F200C (Thermo Fisher Scientific), localizado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM).

3.3.3 Difração de raios X.

Para caracterização cristalográfica das fases presentes nas ligas Ti-30Nb-4Sn, foi empregada a técnica de difratometria de raios X, conduzidos em um equipamento Panalytical X-Pert Pro MPD, equipado com um detector PIXcel e radiação de Cu-K α ($\lambda = 1,540 \text{ \AA}$) com filtro de Ni. As análises empregaram fendas divergentes e convergentes de 1" e ½", respectivamente. Os parâmetros operacionais incluíram uma tensão de 45 kV, uma corrente de 30 mA e um intervalo angular de varredura de $30^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$.

As amostras foram lixadas até a granulometria 2000 e posicionadas em um suporte rotativo para minimizar os efeitos da textura do material. No caso das placas submetidas a tratamentos térmicos localizados, as análises foram realizadas com a amostra em posição fixa, sem rotação, devido às limitações geométricas. Para a referida condição foram realizadas 20 análises de DRX em cada placa com o intuito de criar um perfil completo da região tratada. A identificação das fases foi efetuada com o auxílio do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) e do software MAUD.

3.4 - Propriedades mecânicas

Diversas técnicas e equipamentos foram empregados para caracterizar as propriedades mecânicas das amostras submetidas a diferentes tratamentos térmicos. Destacam-se os ensaios de dureza Vickers, a determinação do módulo de elasticidade por emissão acústica e os ensaios de tração.

3.4.1 Medidas de dureza Vickers

As propriedades mecânicas foram inicialmente avaliadas por meio de ensaios de dureza Vickers, utilizando o equipamento Buehler 2100. As medições foram realizadas com carga de 500 gf aplicada por 15 segundos. Os valores médios de dureza foram calculados a partir de 10 medições para cada condição avaliada.

Neste ensaio, um penetrador de geometria piramidal com base quadrada foi pressionado contra o material, formando indentações cujas diagonais foram medidas com um microscópio óptico. A dureza foi então determinada utilizando a equação abaixo que relaciona as dimensões das diagonais das impressões à dureza do material.

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

3.4.2 Módulo de elasticidade

Para se determinar o módulo de elasticidade das amostras, foi aplicada a técnica de ultrassom, conforme especificado na norma ASTM E-494 (2021). Os ensaios foram conduzidos utilizando o equipamento Panametrics-NDT 5072 PR, que opera como um emissor-receptor de ondas, e transdutores de 5 MHz para ondas longitudinais e transversais.

No procedimento, um pulso ultrassônico é emitido pelos transdutores, percorrendo o material até encontrar uma descontinuidade ou o limite da espessura da peça. Este encontro provoca o retorno do sinal ao transdutor, acompanhado de certa perda ou atenuação de energia. Através de um osciloscópio, é possível medir o intervalo de tempo entre a emissão do pulso e o recebimento do eco, permitindo calcular a velocidade do som no material.

Com as velocidades das ondas longitudinais (V_l) e transversais (V_t) e a densidade (ρ) do material, determinada pelo método de Arquimedes, é possível calcular o coeficiente de Poisson (ν) e o módulo de elasticidade (E) utilizando as equações 3 e 4, respectivamente.

$$\text{Coeficiente de Poisson } [\nu] = \frac{1-2(V_t/V_l)^2}{2-2(V_t/V_l)^2} \quad \text{Equação 2}$$

$$\text{Módulo de elasticidade } [GPa] = \frac{V_l^2 \rho (1+\nu)(1-2\nu)}{1-\nu} \quad \text{Equação 3}$$

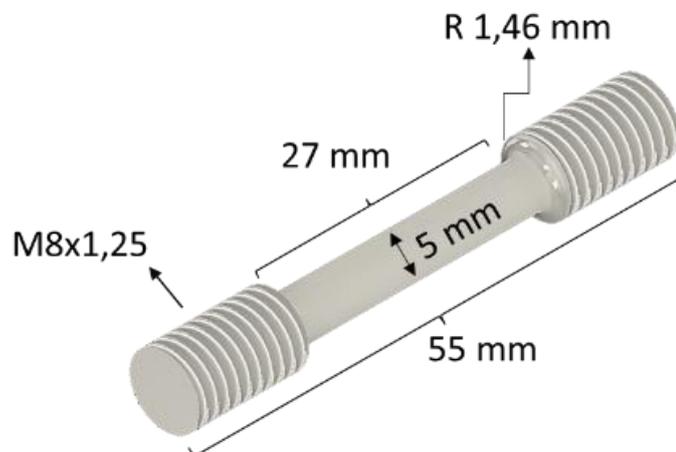
3.4.3 Ensaio de tração

Para a avaliação das propriedades de tração, foram selecionadas apenas as amostras que apresentavam conjuntos de fases e propriedades de módulo de elasticidade e dureza relevantes para compreender o perfil de propriedades mecânicas das placas com gradiente de rigidez.

A determinação do limite de escoamento, do limite de resistência à tração, do alongamento e do módulo de elasticidade foi realizada com base nos resultados de três ensaios para cada condição analisada, conforme a norma ASTM E8 (2024).

Os corpos de prova para os ensaios de tração foram usinados com um diâmetro útil de 5 mm, conforme ilustrado na Figura 3.12. Os ensaios foram conduzidos com taxa de deformação constante de 2 mm/min, utilizando o equipamento EMIC DL2000, com capacidade de 3.000 kgf. As análises fractográficas dos corpos de prova foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura, utilizando o microscópio Hitachi (TM – 1000).

Figura 3.5 - Representação dos corpos de prova de ensaio de tração.



Fonte: elaboração própria.

4. RESULTADOS E DISCUSSAO

Os resultados apresentados a seguir tratam da elucidação das transformações de fases na liga Ti-30Nb-4Sn, do desenvolvimento de um dispositivo para tratamento térmico localizado, da avaliação de três rotas de tratamentos térmicos seletivos, da investigação das propriedades mecânicas resultantes em regiões específicas e da simulação de placas de osteossíntese. Essas simulações foram realizadas por meio do método dos elementos finitos e incorporam gradientes de propriedades mecânicas obtidos por tratamentos térmicos seletivos.

4.1 Transformações de fases da liga Ti-30Nb-4Sn

Os lingotes aplicados na análise de transformações de fases e tratamentos térmicos localizados foram fundidos em forno a arco voltaico e homogeneizados pelo período de 24 horas em temperatura de 1000 °C em atmosfera inerte de argônio. As respectivas composições químicas foram aferidas pela técnica de fluorescência de raios X (FRX). O teor de elementos intersticiais (O e N) foi mensurado por espectrometria de infravermelho por combustão direta. Os resultados foram apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1- Composição química experimental em percentual mássico da liga Ti-30Nb-4Sn.

Amostras	Elemento				
	Ti	Nb	Sn	O	N
Ti-30Nb-4Sn	66,4 ± 0,4	29,6 ± 0,4	3,9 ± 0,1	0,12 ± 0,02	0,0099 ± 0,0004

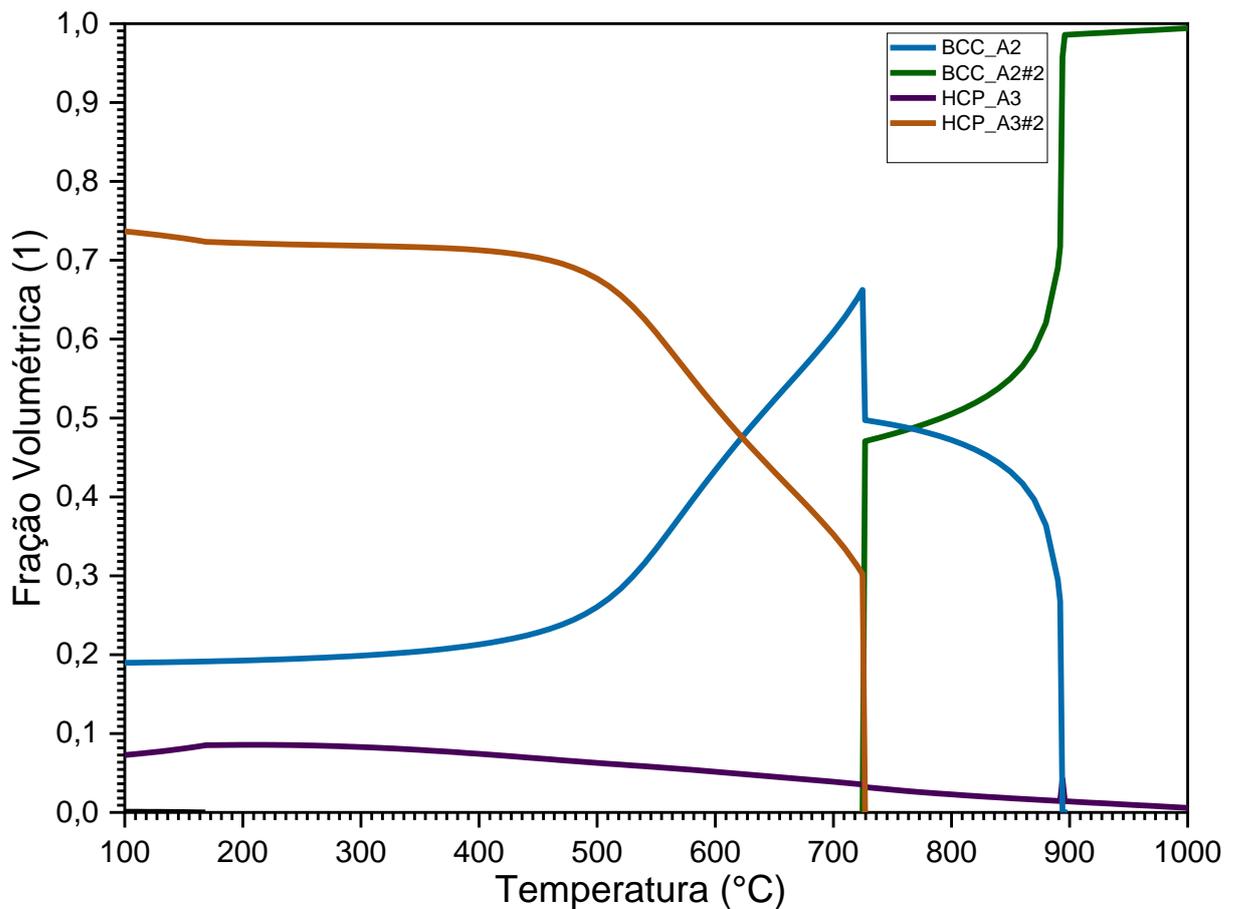
Fonte: Elaboração própria

Conforme evidenciado na Tabela 4.1, as composições estão em conformidade com os valores nominais e em consonância com os padrões estabelecidos pela ASTM F67 e ASTM 977 para ligas de titânio aplicadas em implantes cirúrgicos.

O cálculo de fração de fases foi realizado por meio do pacote computacional Thermo-Calc (versão 2022b, banco de dados TCTI4). As Figura 4.1 e Figura 4.2 exibem a fração volumétrica de fases no equilíbrio e fases metaestáveis da liga Ti-30Nb-4Sn, respectivamente. Cabe salientar que a simulação foi realizada usando o Thermo-Calc e a composição simulada refere-se aos valores aferidos por fluorescência de raio-X e espectrometria de infravermelho por combustão direta (Tabela 4.1)

A Figura 4.1 exibe as frações volumétricas das fases presentes no estado de equilíbrio em função de diferentes temperaturas. É possível observar duas fases HCP (α) e duas fases CCC (β), que diferem entre si em termos de composição elementar mássica. A temperatura β -transus ($\alpha \rightarrow \beta$) corresponde a 725 °C, resultado da decomposição completa da fase α , com baixo teor de Nb (HCP_A3#2), na fase β (BCC_A2#2), que também possui baixo teor de Nb. Na faixa de temperatura entre 725 °C e 895 °C, coexistem duas fases β , BCC_A2 (rica em Nb) e BCC_A2#2 (pobre em Nb). A 895 °C, as fases β se transformam completamente na fase BCC_A2#2, que apresenta, nessa temperatura, a composição nominal do sistema. A fase HCP_A2#2 refere-se à fase α estabilizada pela presença de oxigênio no sistema. Ou seja, a fase α rica em oxigênio apresenta a dissolução em temperaturas superiores a β -transus e possui baixa fração volumétrica.

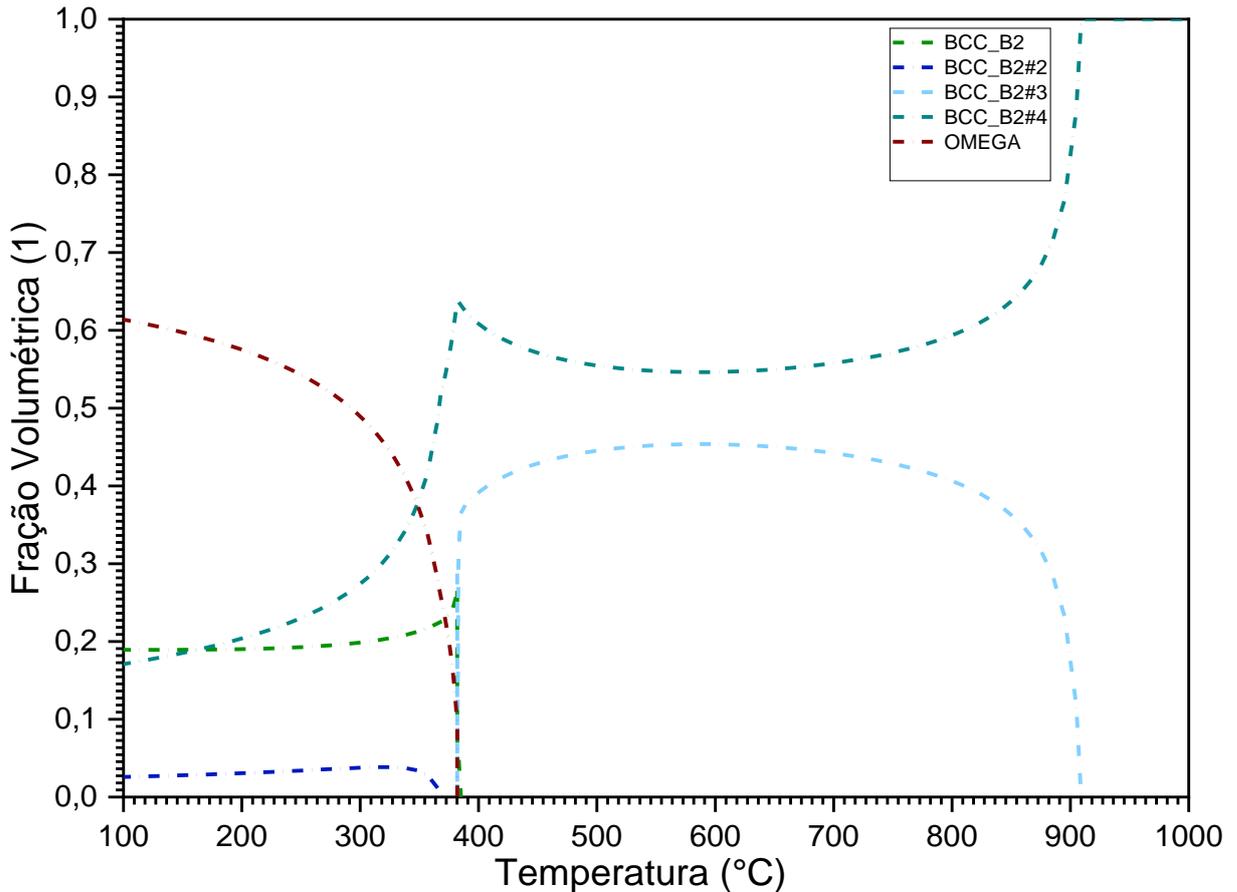
Figura 4.1 – Fração volumétrica de fases no equilíbrio da liga Ti-30Nb-4Sn (Thermo-Calc).



Fonte: elaboração própria

A Figura 4.2 exibe as fases metaestáveis do sistema avaliado. Neste cálculo, foram consideradas apenas a fase ω e β . Observa-se uma fase ω e quatro fases β que se diferem, também, pela composição elementar mássica. O diagrama apresentado revela a completa dissolução da fase ω na temperatura de 382 °C.

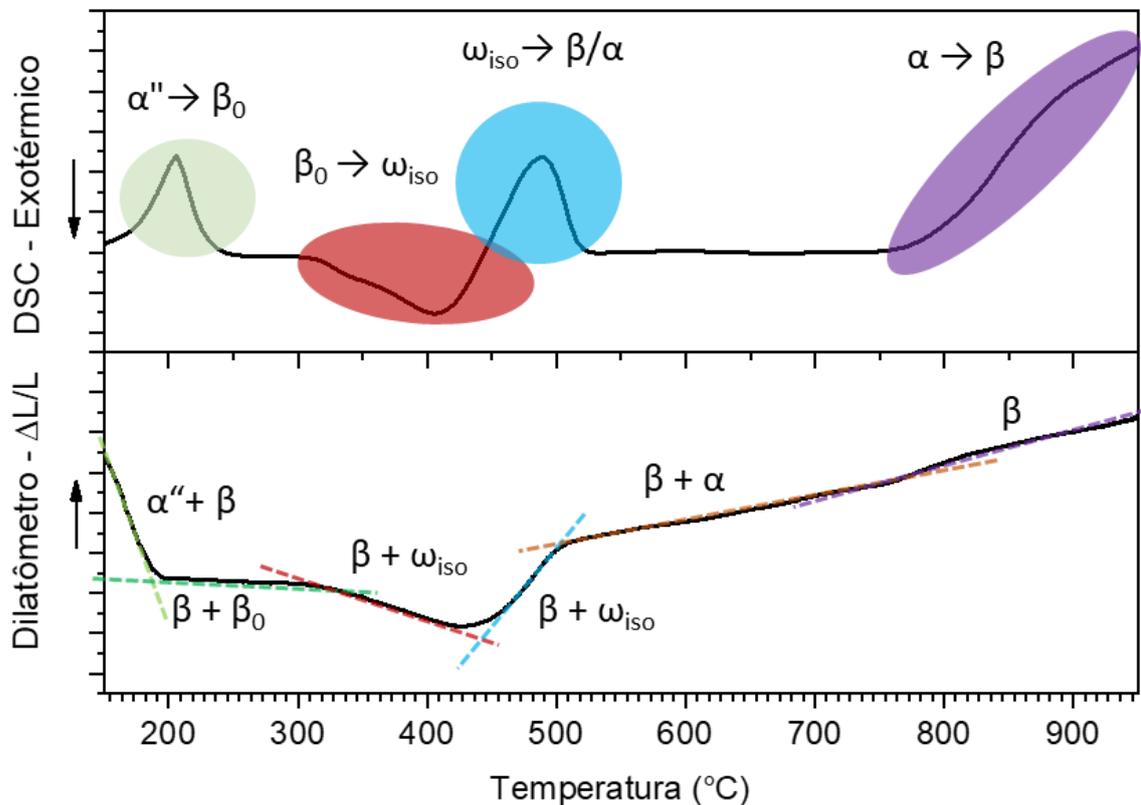
Figura 4.2 - Fração volumétrica de fases metaestáveis da liga Ti-30Nb-4Sn (Thermo-Calc).



Fonte: elaboração própria.

Os resultados dos cálculos dos diagramas de fases (Figura 4.1 e Figura 4.2) foram comparados às análises obtidas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e dilatometria. A Figura 4.3 exibe os resultados combinados da análise de DSC e dilatometria de amostras da liga Ti-30Nb-4Sn solubilizadas a 1000°C/1h, com o subsequente resfriamento rápido em água. A curva referente à dilatometria sofreu alteração na inclinação para melhor visualização do resultado. Cabe salientar que a curva de dilatometria foi avaliada a fim de obter-se as temperaturas de transformação de fases e não para determinações quantitativas de coeficientes de dilatação.

Figura 4.3 - DSC e dilatometria da liga Ti-30Nb4Sn



Fonte: elaboração própria.

A primeira transformação observada nos resultados de DSC da Figura 4.3 refere-se ao pico endotérmico de decomposição da martensita ($\alpha'' \rightarrow \beta$) à temperatura de 205 °C. Posteriormente, são apontados os picos exotérmicos e endotérmicos referentes à precipitação da fase ω_{iso} (295 °C) a partir de β_0 e à decomposição da fase ω_{iso} na fase β (486 °C), respectivamente. Sugere-se o início de um pico endotérmico à temperatura 745 °C referente à transformação $\alpha \rightarrow \beta$ (β - transus). A referida transformação foi constatada, também, na modelagem de fração de fases exibidas na Figura 4.1 que apresenta a decomposição de α em β na temperatura de 727 °C.

Não foi observado, na análise por DSC, o pico exotérmico relativo à precipitação da fase α . Entretanto, sabe-se que a precipitação da fase α é assistida pela precipitação/decomposição da fase ω_{iso} . Resultados obtidos por Balcerzak e Sass, (2007) e por Shi et al. (2019) indicam que as interfaces entre as fases ω_{iso}/β são propícias à nucleação da fase α . Shi et al. (2019) constataram também a existência de um valor crítico de tamanho de partícula ω no qual a nucleação da fase α intragranular ocorre pela interação entre o enriquecimento de soluto, a

interação elástica e a potência catalítica da interface ω_{iso}/β em função do tamanho da partícula da fase ω_{iso} . Pressupõem-se, portanto, a possível precipitação da fase α a partir da temperatura de 495 °C. Resultados obtidos por microscopia, por difração de raios X e avaliações de propriedade mecânicas, a serem apresentadas posteriormente, corroboram tal afirmação.

Os resultados obtidos por meio da técnica de dilatométrica (Figura 4.3) foram interpretados de maneira distinta dos obtidos por DSC. As regiões da curva de dilatométrica que mantinham a inclinação foram correlacionadas ao conjunto de fases presentes. Ou seja, partiu-se do pressuposto que um conjunto específico de fases sofre dilatação térmica linear específica. Entretanto, quando uma nova fase é formada ou decomposta, a taxa de deformação é alterada, pois o arranjo cristalino é alterado e a deformação se dá de maneira distinta, originando uma nova seção de reta com inclinação específica. Partindo dessa interpretação foi possível sugerir quais eram as fases presentes em cada região da curva de dilatométrica. Cabe pontuar que imagens de MEV e padrões de DRX corroboraram para tais conclusões.

A curva de dilatométrica da Figura 4.3, aliada às imagens de MEV/BSE e DRX apresentadas posteriormente, sugerem que a primeira seção da curva correlaciona-se à deformação do conjunto de fases $\alpha'' + \beta$. Salib et al. (2016) dissertam sobre a formação da fase α'' , martensita ortorrômbica, que precipita-se durante deformação plástica da fase β e resfriamento sob elevadas taxas após tratamento de solubilização, condição inicial da amostra submetida à análise de dilatométrica (solubilizada a 1000 °C e resfriada em água). A condição mencionada se mantém até a temperatura de 195 °C.

A segunda inclinação da Figura 4.3 sugere a coexistência de duas fases β ($\beta + \beta_0$) entre as temperaturas de 195 °C e 303 °C. A fase β_0 refere-se a fase CCC metaestável com baixa concentração de β estabilizadores precipitada a partir da decomposição da fase α'' (Lima, D D, 2015). A terceira inclinação, com início em 303 °C e fim em 435 °C, correlaciona-se à região com presença das fases $\beta + \omega_{iso}$. Essa região, a partir da comparação com os resultados de DSC e DRX, refere-se à região de precipitação da fase ω_{iso} . Entretanto, a quarta inclinação, refere-se a região de decomposição da fase ω_{iso} , que é completamente decomposta à temperatura de 502 °C. A quinta inclinação da análise de dilatométrica da Figura 4.3 sugere a faixa de coexistência das fases $\alpha + \beta$, que apresenta início em 502 °C e fim em 743 °C. Ou seja, a temperatura β transus foi constatada à temperatura de 743 °C.

As transformações de fases observadas nas análises de dilatométrica, calorimetria exploratória diferencial e modelagem de fases foram coerentes e coincidentes entre si. Entretanto, foi constatado uma diferença consideravelmente relevante entre as temperaturas de

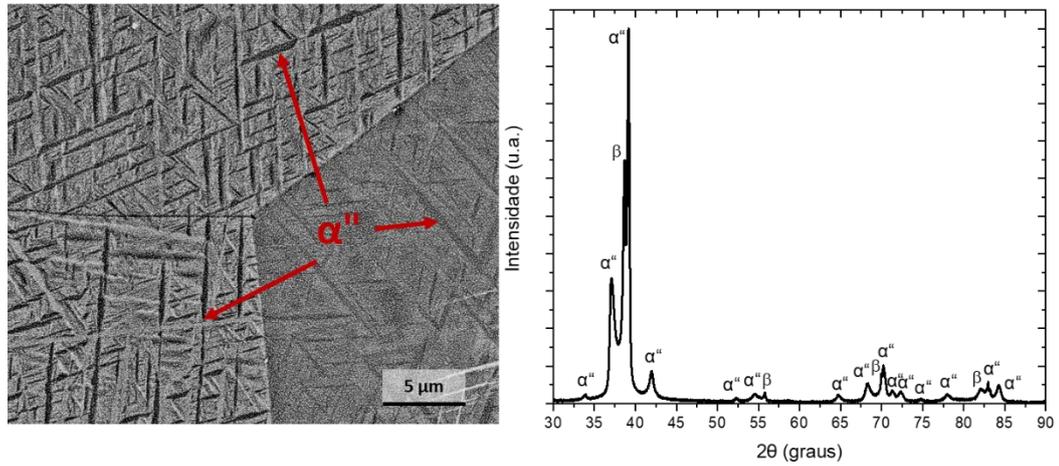
decomposição da fase ω_{iso} obtidas nas análises térmicas (~ 500 °C) e nos cálculos teóricos das fases metaestáveis (~ 380 °C). Esse fato correlaciona-se a deficiência do banco de dados do pacote computacional utilizado para simular o efeito inibidor do Sn na precipitação da fase ω_{iso} . De acordo com resultados obtidos por Lopes (2009), tal discrepância pode estar associada à presença de Sn na liga, pois esse elemento, apesar de ser considerado neutro, pode atuar como um elemento β estabilizador quando combinado com o Nb. Outra hipótese abordada refere-se à barreira atômica que o Sn pode apresentar e a possível dificuldade de difusão e, conseqüentemente, maior tempo e energia necessária para a transformação de fase. Ou seja, o Sn atrasa as transformações de fase, requisitando do sistema uma maior energia para que as transformações ocorram.

Com o objetivo de mitigar qualquer incoerência nas interpretações da modelagem de fases (Figura 4.1 e Figura 4.2) e análises térmicas (Figura 4.3) foram realizados tratamentos térmicos em diferentes temperaturas, a fim de correlacionar as fases presentes em diferentes temperaturas. Para isso foram avaliadas as micrografias, padrões de DRX, durezas e módulo de elasticidade. Cabe salientar que foram realizados tratamentos isotérmicos a fim de avaliar a decomposição das fases, em especial da fase ω .

Todos os tratamentos térmicos foram realizados com taxa de aquecimento de 10 °C/min, mesma taxa aplicada nas análises térmicas com permanência de 1 hora. As temperaturas de patamar foram de 1000 °C (Figura 4.4), 900 °C (Figura 4.5), 800 °C (Figura 4.6), 700 °C (Figura 4.7), 600 °C (Figura 4.8), 500 °C (Figura 4.9), 400 °C (Figura 4.10), 300 °C (Figura 4.11) e 200 °C (Figura 4.12). Após o tempo de patamar, as amostras foram resfriadas rapidamente em água. Destaca-se que todos os tratamentos foram realizados em atmosfera inerte de argônio.

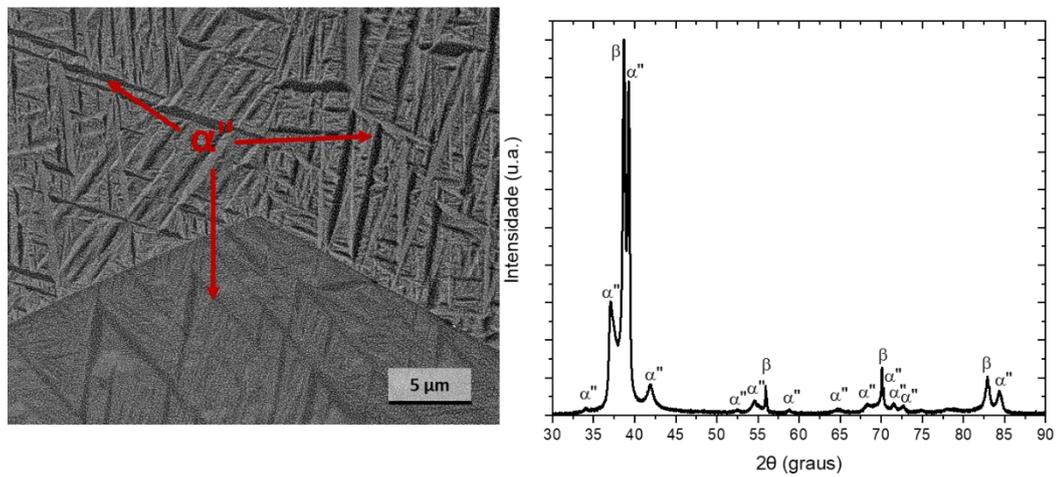
As Figura 4.4, Figura 4.5 e Figura 4.6 apresentam as micrografias e padrões de DRX das amostras solubilizadas a partir de temperatura superiores a β -transus (~ 725 °C). Contatou-se a presença de estruturas aciculares referentes à fase α'' e nos padrões de DRX foram observados picos das fases α'' e β em todas as amostras. Analisando as intensidades de picos dos padrões de DRX foi possível sugerir que a fração volumétrica da fase α'' foi superior em temperaturas de solubilização superiores. Ou seja, quanto maior a temperatura de solubilização maior a taxa de resfriamento e maior a fração volumétrica da fase α'' em temperatura ambiente, após resfriamento rápido.

Figura 4.4 – Micrografia (MEV/BSE) e padrão de difração da amostra aquecida (10 °C/min) a 1000 °C/1 h e resfriada em água.



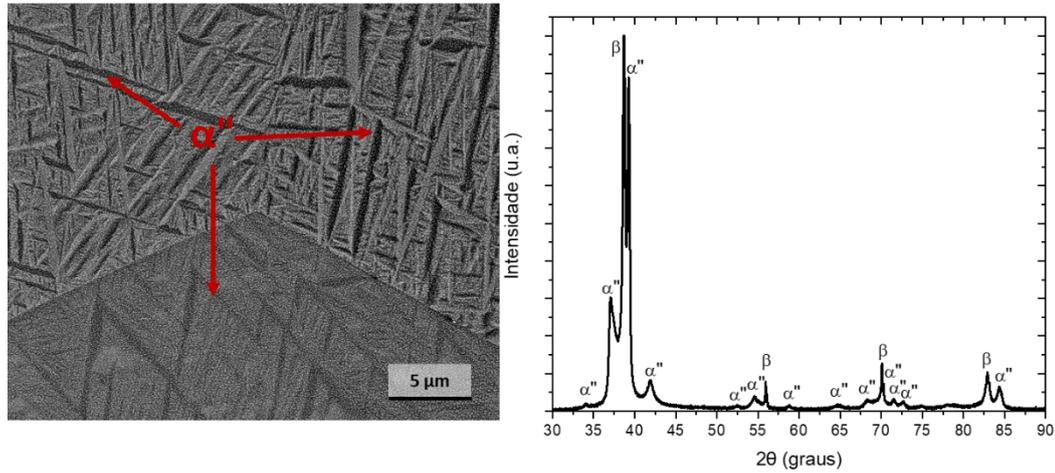
Fonte: elaboração própria.

Figura 4.5 – Micrografia (MEV/BSE) e padrão de difração da amostra aquecida (10 °C/min) a 900 °C/1 h e resfriada em água.



Fonte: elaboração própria.

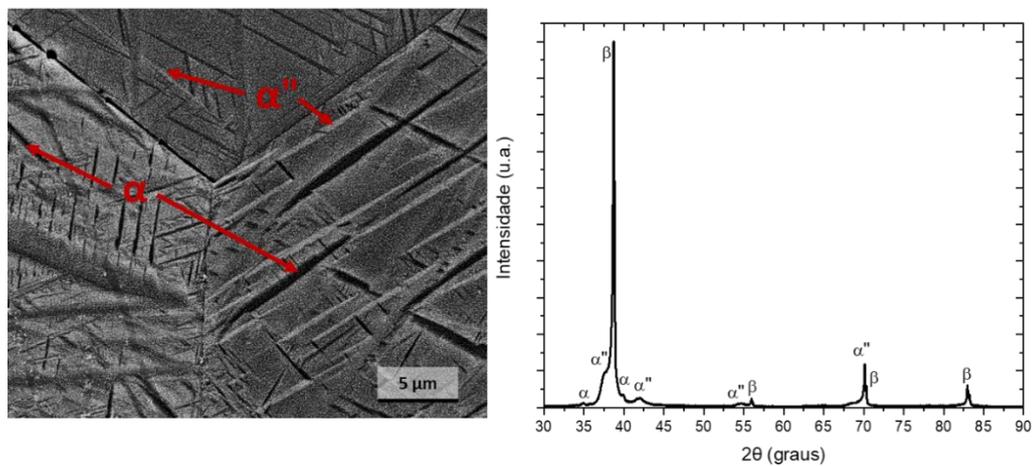
Figura 4.6 – Micrografia (MEV/BSE) e padrão de difração da amostra aquecida (10 °C/min) a 800 °C/1 h e resfriada em água.



Fonte: elaboração própria.

A Figura 4.7 apresenta a micrografia e o padrão de difração da amostra aquecida a 700 °C com o subsequente resfriamento rápido em água. Foram observadas estruturas aciculares referentes à fase α'' e possíveis estruturas indicativas da fase α , constatada nos padrões de DRX, confirmando as conclusões anteriores referentes à temperatura β -transus. Analisando o diagrama de fases no equilíbrio (Figura 4.1) foi possível verificar a baixa fração volumétrica da fase α próxima a temperatura β -transus.

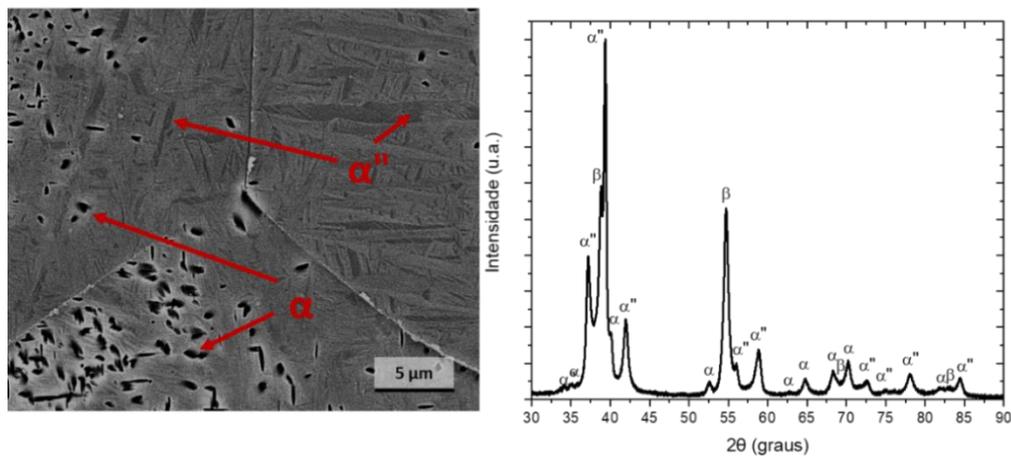
Figura 4.7 - Micrografia (MEV/BSE) e padrão de difração da amostra aquecida (10 °C/min) a 700 °C/1 h e resfriada em água.



Fonte: elaboração própria.

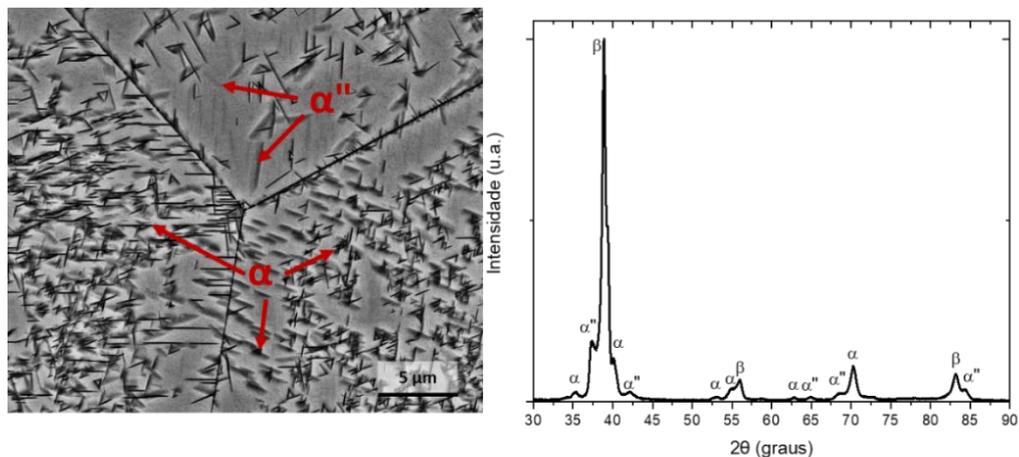
A Figura 4.8 apresenta a micrografia e padrão de DRX da amostra submetida ao tratamento isotérmico na temperatura de 600 °C com posterior resfriamento em água. Observa-se estruturas da fase α com morfologia globular dispersas no contorno e interior do grão. A Figura 4.9 apresenta, também, estruturas da fase α . Entretanto, essa exibe estruturas com morfologias aciculares refinadas no interior e contorno de grão, em concordância com a microestrutura esperada para a temperatura de 500 °C.

Figura 4.8 - Micrografia (MEV/BSE) e padrão de difração da amostra aquecida (10 °C/min) a 600 °C/1 h e resfriada em água.



Fonte: elaboração própria.

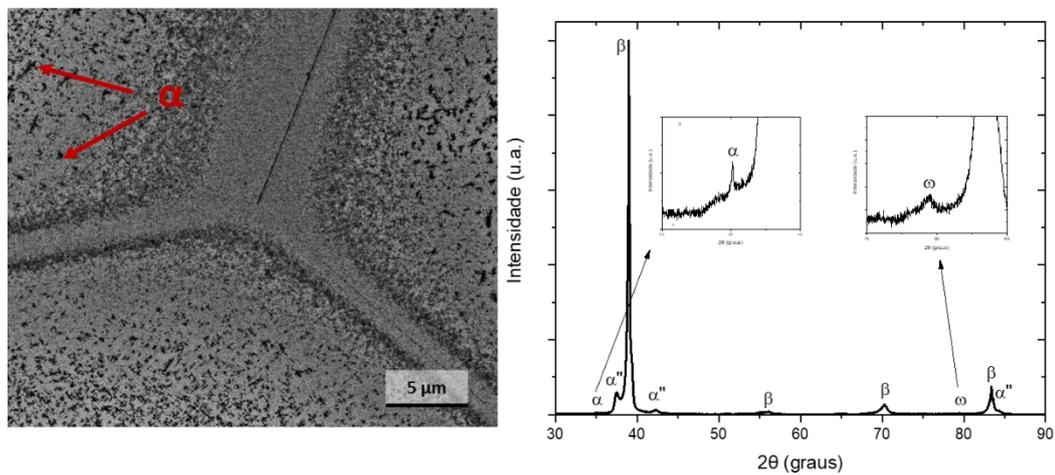
Figura 4.9 - Micrografia (MEV/BSE) e padrão de difração da amostra aquecida (10 °C/min) a 500 °C/1 h e resfriada em água.



Fonte: elaboração própria.

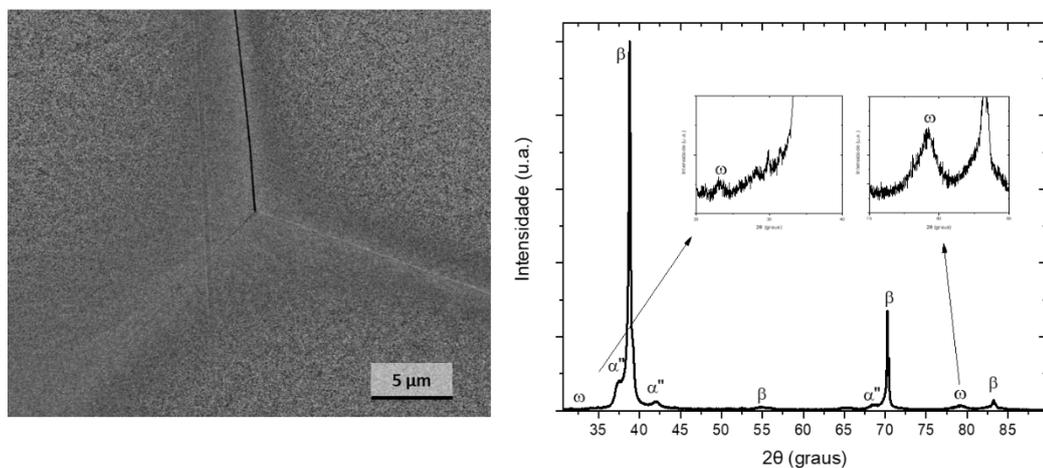
As Figura 4.10 e Figura 4.11 apresentam a micrografia e padrões de DRX das amostras submetidas ao tratamento isotérmico às temperaturas de 400 °C e 300 °C, respectivamente. Em ambas as amostras foram observados picos característicos da fase ω_{iso} nos padrões de DRX. A amostra submetida ao tratamento a 400 °C apresentou, também, baixa fração volumétrica da fase α .

Figura 4.10 - Micrografia (MEV/BSE) e padrão de difração da amostra aquecida (10 °C/min) a 400 °C/1 h e resfriada em água.



Fonte: elaboração própria.

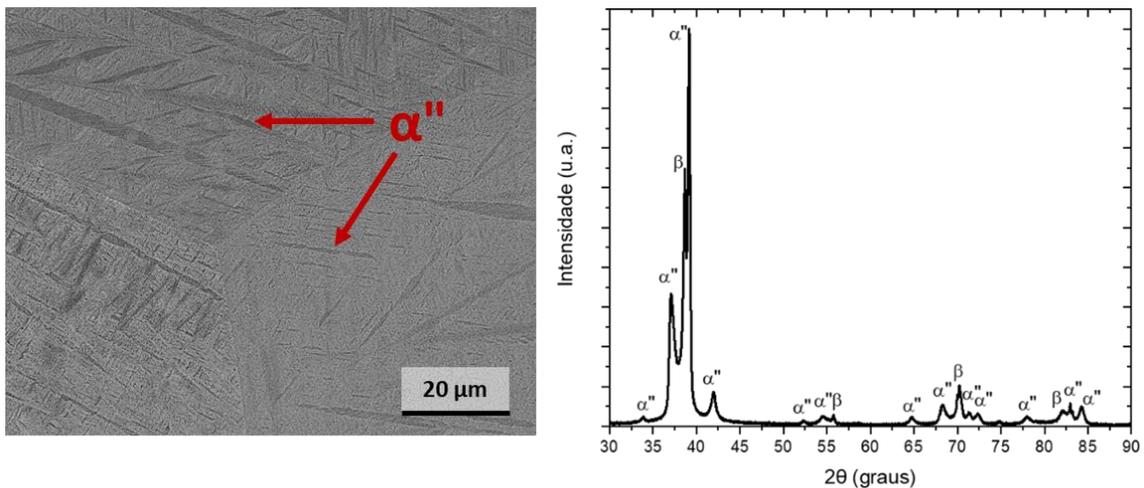
Figura 4.11 - Micrografia (MEV/BSE) e padrão de difração da amostra aquecida (10 °C/min) a 300 °C/1 h e resfriada em água.



Fonte: elaboração própria

A amostra da Figura 4.12 apresenta a micrografia e DRX da amostra submetida à temperatura de 200 °C pelo período de 1 hora com o subsequente resfriamento rápido em água. Observa-se a presença da fase α'' . Salienta-se que todas as amostras apresentadas anteriormente continham a fase α' devido a elevada taxa de resfriamento.

Figura 4.12 – Micrografia (MEV/BSE) e padrão de difração da amostra aquecida (10 °C/min) a 200 °C/1 h e resfriada em água.



Fonte: elaboração própria.

Com o intuito de correlacionar as propriedades mecânicas com as microestruturas obtidas nas avaliações de temperaturas de transformação de fases, foram realizadas análises de dureza Vickers e módulo de elasticidade por emissão acústica. Os dados referentes ao coeficiente de Poisson e densidade foram apresentados, também, na Tabela 4.2.

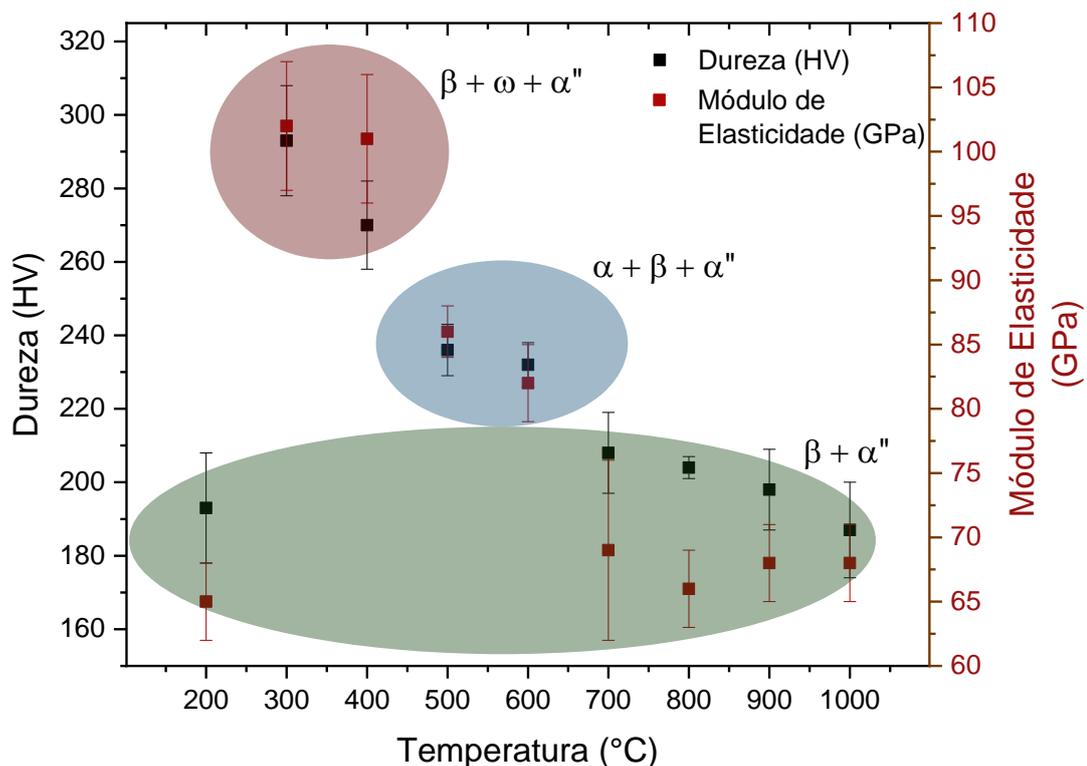
A Figura 4.13 correlaciona as propriedades mecânicas exibidas na Tabela 4.2 com as respectivas microestruturas obtidas em diferentes temperaturas de patamar. As fases α' e β apresentam baixa dureza e módulo de elasticidade. Entretanto, em temperaturas intermediárias (300 °C e 400 °C), há a precipitação da fase ω_{iso} , responsável por considerável incremento nos valores das propriedades avaliadas (dureza e módulo de elasticidade). Na temperatura de 500°C, há uma queda abrupta nos patamares de dureza e módulo de elasticidade devido à decomposição da fase ω_{iso} . Contudo, nessa temperatura, ocorre a precipitação da fase α que contribui no aumento dos patamares das propriedades avaliadas quando comparada as fases α' e β .

Tabela 4.2 – Propriedades mecânicas e densidade de amostras submetidas a tratamentos térmicos isotérmicos em diferentes temperaturas (taxa de aquecimento de 10 °C/min e resfriamento em água).

Temperatura de patamar (°C)	Dureza (HV)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Coefficiente de Poisson	Densidade (g/cm ³)
200	193 ± 15	65 ± 3	0,42 ± 0,01	5,43 ± 0,02
300	293 ± 15	102 ± 5	0,33 ± 0,02	5,39 ± 0,02
400	270 ± 12	101 ± 5	0,34 ± 0,02	5,42 ± 0,02
500	236 ± 7	86 ± 2	0,37 ± 0,01	5,40 ± 0,02
600	232 ± 6	82 ± 3	0,39 ± 0,01	5,42 ± 0,02
700	208 ± 11	69 ± 7	0,36 ± 0,01	5,44 ± 0,02
800	204 ± 3	66 ± 3	0,42 ± 0,01	5,44 ± 0,02
900	198 ± 11	68 ± 3	0,40 ± 0,01	5,43 ± 0,02
1000	187 ± 13	66 ± 3	0,41 ± 0,01	5,44 ± 0,02

Fonte: elaboração própria.

Figura 4.13 – Propriedades mecânicas de amostras tratadas termicamente em diferentes temperaturas pelo período de 1 hora e resfriadas em água.

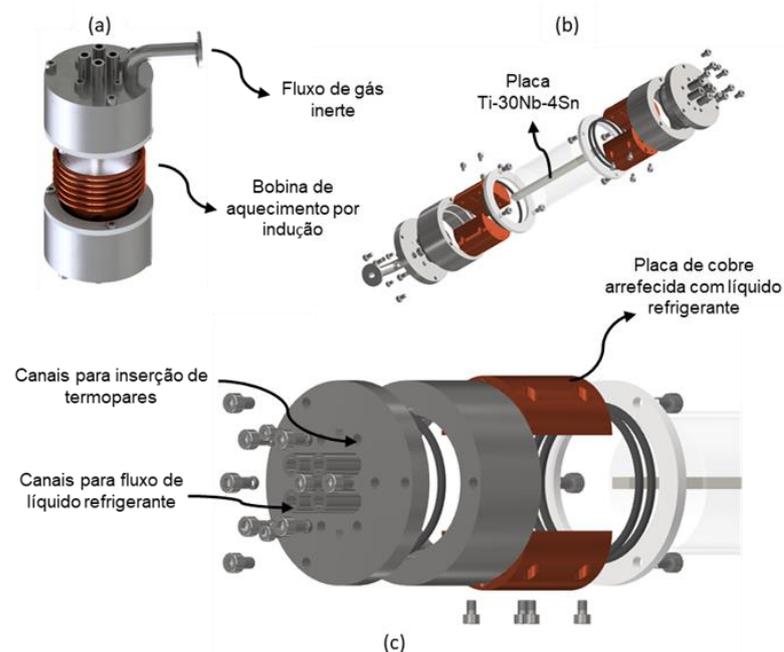


Fonte: elaboração própria.

4.2 Dispositivo de tratamento térmico localizado

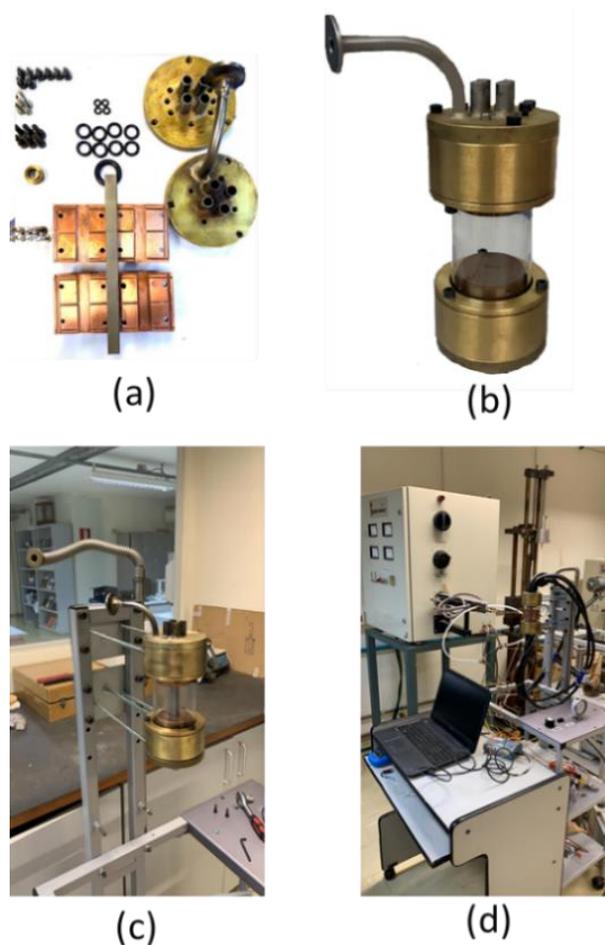
Desenvolveu-se um sistema que viabilizou as rotas de tratamento térmico localizado abordadas no tópico 4.3. O dispositivo de tratamento térmico de envelhecimento localizado foi concebido visando possibilitar o tratamento térmico de envelhecimento na região central da placa, mantendo as regiões periféricas da placa na condição solubilizada. Para alcançar o perfil desejado, foi adotada a estratégia de resfriar as extremidades de uma placa enquanto se aquece sua porção central. Esse aquecimento foi realizado utilizando-se um campo magnético gerado por uma fonte de indução e uma bobina. Quatro trocadores de calor de cobre, refrigerados por fluidos, foram fixados nas extremidades da placa e um sistema foi criado para controlar a atmosfera da placa submetida ao tratamento térmico. Foi utilizada uma bomba de vácuo e gases inertes (argônio e hélio) a fim de controlar a atmosfera e minimizar a difusão de oxigênio durante o aquecimento das placas. Termopares foram inseridos para monitorar o gradiente de temperatura na superfície da placa. O sistema apresenta a capacidade de instrumentar a placa com até oito termopares tipo K. Além disso, foi projetado para possibilitar o resfriamento da porção central em água, permitindo a rápida remoção de calor. Uma ilustração do sistema é apresentada na Figura 4.14 e sua respectiva montagem na Figura 4.15.

Figura 4.14 - Ilustração do sistema de tratamento térmico localizado. (a) conjunto montado, (b) vista explodida e (c) detalhe da vista explodida.



Fonte: elaboração própria.

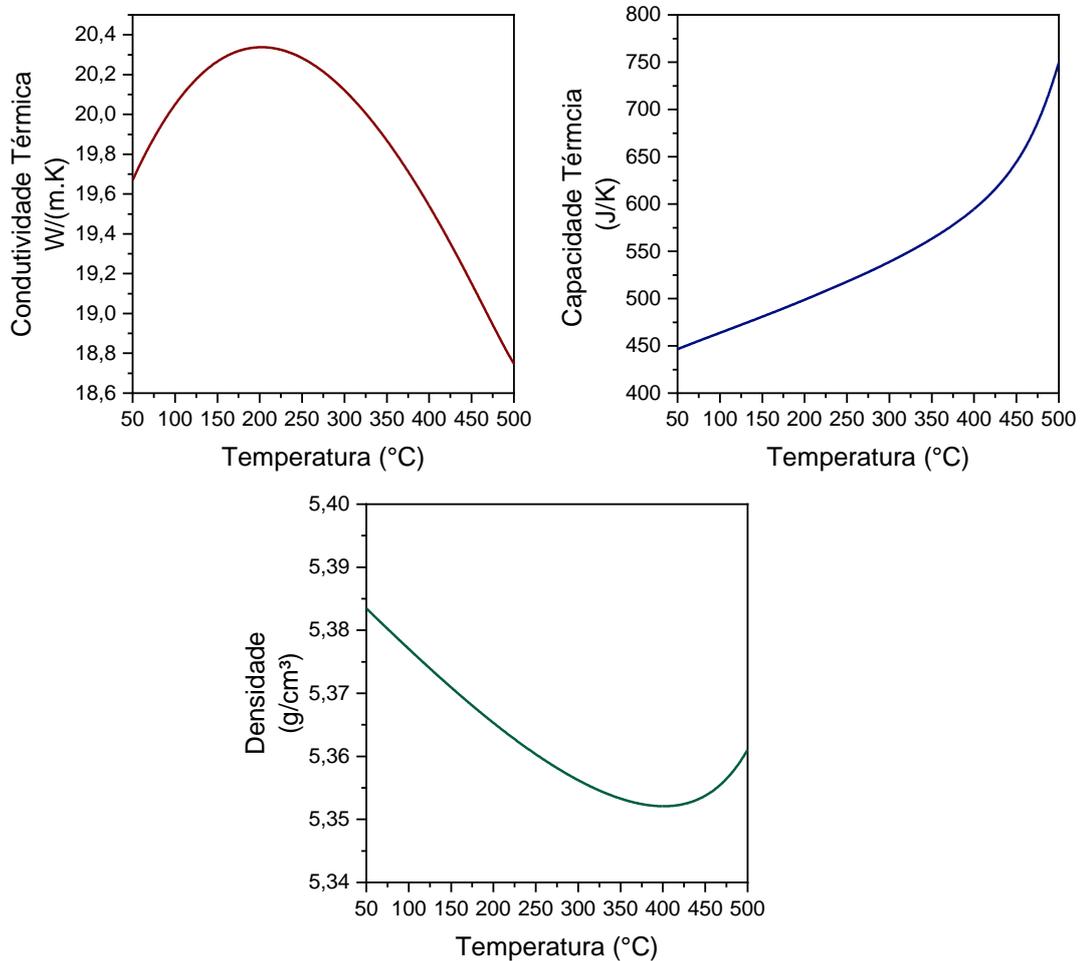
Figura 4.15 - Dispositivo de tratamento térmico localizado. (a) componentes, (b) dispositivo montado, (c) dispositivo montado e fixo na bancada e (d) sistema completo.



Fonte: elaboração própria.

Avaliações da resposta do dispositivo de tratamento térmico localizado foram conduzidas com o objetivo de otimizar o fluxo de fluido refrigerante, as taxas de aquecimento e resfriamento, bem como o perfil térmico e a aplicação de gás inerte. A fim de aprofundar as análises do perfil térmico e obter informações relevantes para tratamentos térmicos subsequentes, foi realizada simulação do perfil térmico de uma placa de Ti-30Nb-4Sn submetida ao tratamento térmico localizado e comparada com os testes experimentais. Os dados referentes à condutividade térmica, capacidade térmica e densidade foram obtidos através de simulações realizadas usando o pacote Thermo-Calc. (Figura 4.16).

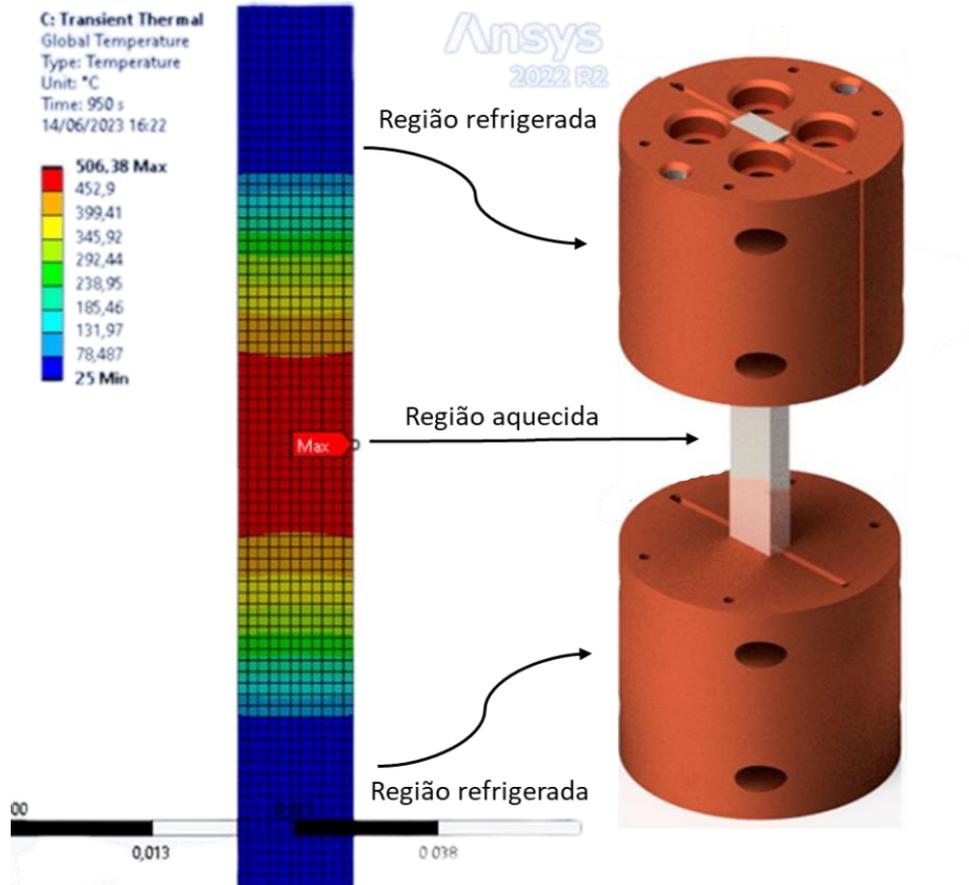
Figura 4.16 - Simulação da condutividade térmica, capacidade térmica e densidade da liga Ti-30Nb-4Sn em função da temperatura.



Fonte: elaboração própria.

Os resultados obtidos pela simulação no pacote Thermo-Calc possibilitaram a compreensão do perfil térmico no pacote Ansys. O ponto central (Max - Figura 4.17) foi mantido até a temperatura de aproximadamente 500°C, enquanto as regiões periféricas foram mantidas à temperatura ambiente. O sistema foi discretizado para elementos de 1 mm de comprimento e a região central, sujeita ao aquecimento, foi de 50 mm (Figura 4.17).

Figura 4.17 - Perfil térmico simulado da amostra Ti30Nb4Sn submetida ao tratamento térmico localizado.



Fonte: elaboração própria.

Ao se analisar os resultados apresentados na Figura 4.17, é possível deduzir que, se a temperatura máxima na região central exceder $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, sempre haverá uma faixa de temperatura favorável à precipitação da fase ω_{iso} . Em outras palavras, qualquer tratamento térmico localizado que tenha como objetivo a precipitação da fase α terá uma faixa de temperatura propícia para a formação da fase ω_{iso} . O comprimento dessa faixa pode variar dependendo da eficiência da troca de calor do sistema de refrigeração das regiões periféricas e da capacidade de geração de calor da fonte de indução (potência, frequência e impedância). No entanto, mesmo que seja pequena, essa faixa estará presente na placa submetida ao tratamento térmico localizado.

O desenvolvimento do sistema de tratamento térmico seletivo possibilitou a elaboração de rotas de tratamentos térmicos (seção 4.3) que apresentaram o propósito de otimizar as propriedades mecânicas de uma placa de osteossíntese a fim de manter a região central com elevado módulo de elasticidade e as regiões periféricas com inferior propriedade.

4.3 Rotas de tratamento térmico.

As rotas de tratamento térmico foram idealizadas e desenvolvidas considerando o perfil térmico do dispositivo de tratamento térmico localizado (conforme apontado na Figura 4.17) e as fases precipitadas durante o tratamento isotérmico em diferentes temperaturas, bem como suas respectivas propriedades mecânicas (conforme ilustrado na Figura 4.13).

A literatura relata a elevada fragilização de ligas de titânio com a precipitação da fase ω_{iso} após tratamentos de envelhecimento em temperaturas intermediárias por longos períodos (Ballor *et al.*, 2023). No entanto, devido às suas características composicionais e microestruturais, essa fase desempenha papel importante na precipitação da fase α e, conseqüentemente, na contribuição para as propriedades mecânicas das ligas.

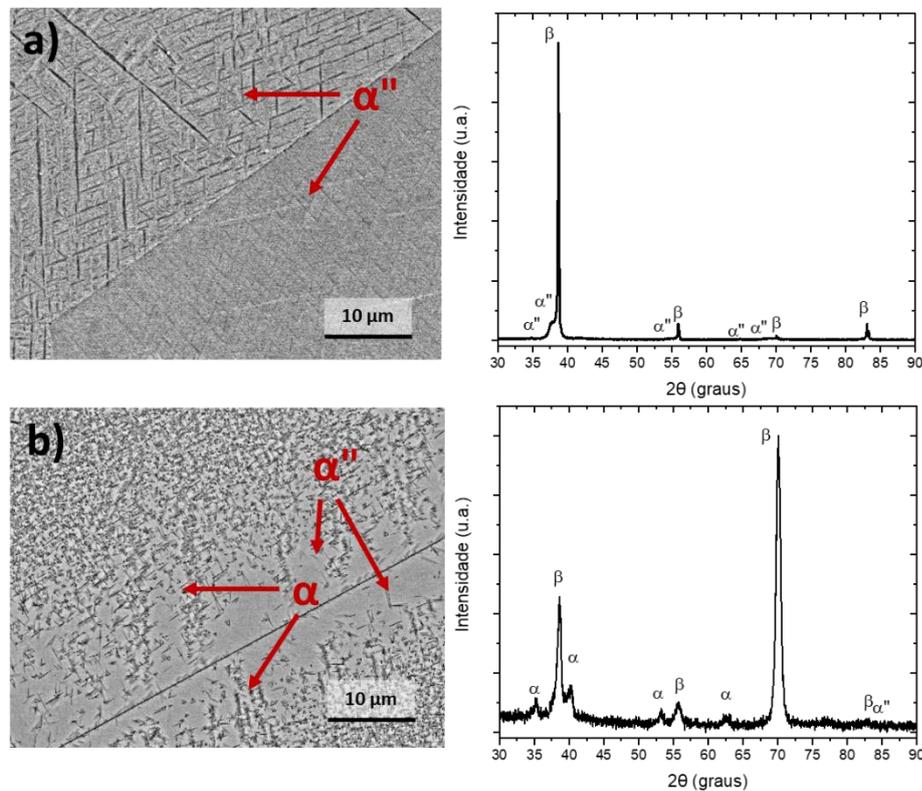
A primeira rota de tratamento térmico investigou a precipitação da fase α na região central da placa, mantendo as fases β e α'' nas regiões periféricas (Figura 3.2). No entanto, conforme indicado pela simulação do perfil térmico (Figura 4.17), observou-se a provável presença da fase ω_{iso} em uma região específica da placa, como discutido na seção anterior. A segunda rota de tratamento térmico avaliou pré-envelhecimento a temperaturas inferiores a 500 °C, visando a precipitação da fase ω , que poderia favorecer a precipitação da fase α durante o envelhecimento devido ao efeito de nucleação da fase ω_{iso} . A terceira rota de tratamento térmico localizado propõe um pós-tratamento térmico com o objetivo de reduzir a fração volumétrica da fase ω_{iso} , mantendo predominantemente a fase α na região central e as fases β e α'' nas regiões periféricas. Em todas as rotas de tratamento térmico, realizaram-se ensaios a temperaturas específicas em amostras cilíndricas com diâmetro de 10 mm e espessura de 3 mm, com o intuito de validar o tratamento térmico localizado na placa. Na sequência, as propriedades mecânicas foram avaliadas.

4.3.1 Primeira rota de tratamento térmico localizado.

A primeira rota de tratamento térmico localizado foi idealizada a partir dos estudos elaborados por Cremasco *et al.* (2012b), Lopes *et al.* (2009b) e Salvador *et al.* (2017). Nos seus referidos estudos, os autores abordaram, dentre outras análises, o efeito do tempo e da temperatura no envelhecimento de ligas do sistema TiNbSn. Os maiores níveis de módulo de elasticidade foram observados em temperaturas entre 350 °C e 400 °C por períodos de 1 a 4 horas. Nos referidos tratamentos térmicos foi observada a presença da fase ω_{iso} .

Com o objetivo de inibir a precipitação da fase ω_{iso} na região central e elevar o módulo de elasticidade através da precipitação da fase α , optou-se por realizar o envelhecimento a 500 °C por 1 hora, conforme indicado pela determinação da $\omega - solvus$ obtida através das análises térmicas (Figura 4.3). A partir das análises de DRX e das micrografias dos tratamentos isotérmicos concluiu-se que o envelhecimento a 500 °C por 1 hora, partindo de uma condição solubilizada, apresentou elevado potencial para impor um gradiente no módulo de elasticidade, sem promover uma fragilização advinda da fase ω_{iso} . Com o intuito de avaliar a influência da taxa de aquecimento no módulo de elasticidade e na dureza, foram examinadas amostras envelhecidas a 500 °C por 1 hora, com uma taxa de aquecimento de 30 °C/min (Figura 4.18). A Figura 4.18 apresenta a micrografia e o padrão de difração das amostras solubilizadas (1000 °C por 1 hora) e envelhecidas (500 °C por 1 hora) com taxa de aquecimento de 30 °C/min. Observou-se que a amostra solubilizada apresentou o mesmo conjunto de fases (β e α'') e a dureza e módulo de elasticidade foram 197 ± 7 HV e 62 ± 3 GPa, respectivamente. As fases e propriedades foram semelhantes às da amostra com taxa de aquecimento de 10 °C/min, considerando o desvio padrão. Já a amostra envelhecida a 500 °C por 1 hora com taxa de aquecimento de 30 °C/min apresentou as fases α e β , dureza de 250 ± 7 HV e módulo de elasticidade de 101 ± 6 GPa. Apesar da diferença entre as taxas de aquecimento, as propriedades avaliadas e morfologia da fase α não sofreram alteração relevantes quando comparadas ao tratamento com taxa de 10 °C/min.

Figura 4.18 – Micrografia (MEV/BSE - ER) e DRX da amostra (a) solubilizada a 1000 °C por 1 h com taxa de aquecimento de 30 °C/min e (b) 500 °C por 1 h com taxa de aquecimento de 30 °C/min

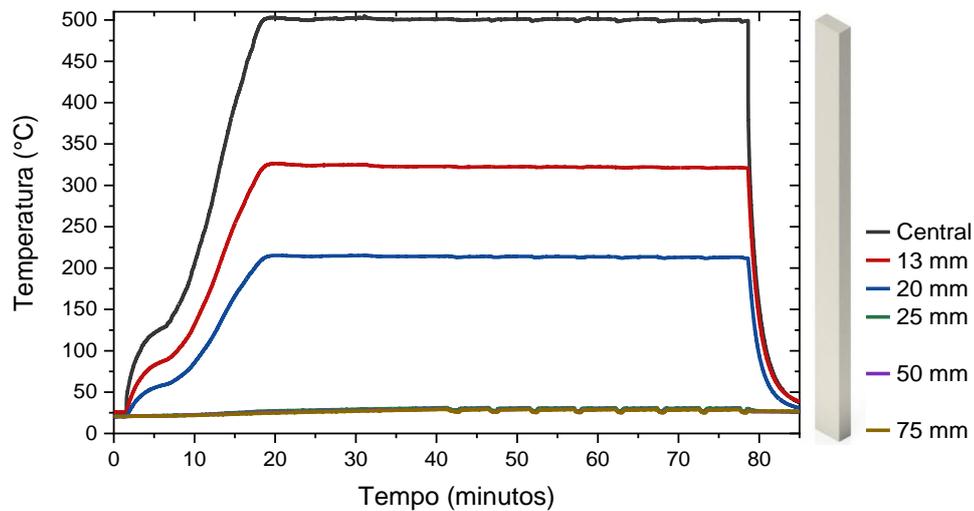


Fonte: elaboração própria.

Mello et al. (2018) avaliou a influência da taxa de aquecimento em tratamento de envelhecimento que objetivava a precipitação da fase α na liga Ti-35Nb e concluiu que a nucleação clássica da fase α assistida pela precipitação de ω não sofreu, também, influência. Concluindo, portanto, que a taxa de aquecimento de 30 °C/min foi provavelmente insuficiente para impedir a precipitação da fase ω_{iso} , e, conseqüentemente, não influenciou a precipitação da fase α assistida pela fase ω . Logo, optou-se por aplicar a taxa de aquecimento de 30 °C/min no tratamento térmico de envelhecimento localizado, conforme apresentado na Figura 3.2.

A placa, previamente solubilizada a 1000 °C por 1 hora e com o subsequente resfriamento água, foi fixada no sistema de tratamento térmico de envelhecimento localizado e os termopares foram soldados em regiões específicas da placa. Cinco purgas foram realizadas na câmara de controle de atmosfera com o intuito de mitigar a presença de oxigênio. A Figura apresenta o perfil térmico da placa durante todo o tratamento de envelhecimento.

Figura 4.18 - Perfil térmico da primeira rota de tratamento térmico.

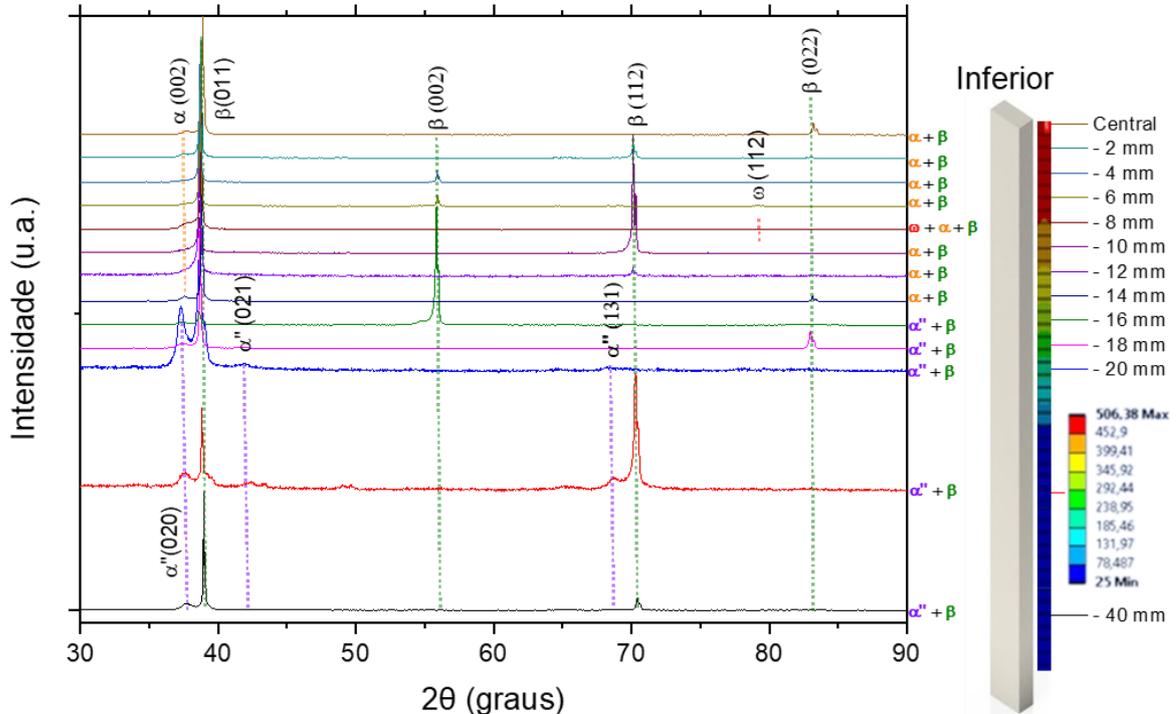


Fonte: elaboração própria.

Pode-se observar que a taxa de aquecimento após 150 °C foi linear a uma taxa de aproximadamente 28 °C / min. Após o aquecimento, o sistema manteve-se estável e a temperatura de patamar foi atingida (500 °C). A taxa de resfriamento foi de aproximadamente 250 °C / min.

Os padrões de DRX nas diferentes regiões da placa submetida ao tratamento térmico localizado pela primeira rota de tratamento térmico são apresentados na Figura 4.19. É importante salientar a relevância de avaliar esses padrões nas respectivas regiões, correlacionando-os com as temperaturas alcançadas durante o tratamento de envelhecimento e as fases esperadas. Devido à simetria térmica observada na placa submetida ao envelhecimento localizado, foram apresentados apenas os dados da seção inferior da placa.

Figura 4.19 - DRX da seção inferior da placa submetida a primeira rota de tratamento térmico localizado.

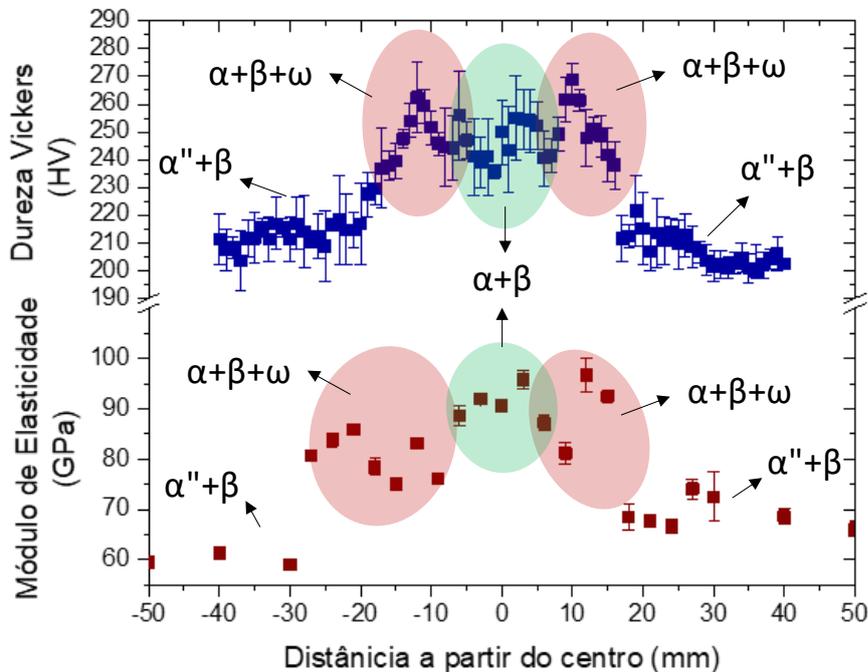


Fonte: elaboração própria.

A Figura 4.19 apresenta os difratogramas de raios X da placa revelando diferentes conjuntos de fases ao longo de seu comprimento, conforme a primeira rota de tratamento térmico localizado. Devido às características geométricas da placa, as análises de DRX foram realizadas sem rotacionar as amostras, o que justifica a elevada textura observada nos padrões. Na faixa de temperatura entre aproximadamente 500 °C e 340 °C, observou-se a presença das fases α e β . A uma distância de 8 mm a partir do centro da placa, constatou-se um pico correspondente à fase ω_{iso} . Ambas as observações estão de acordo com a análise prévia e com as previsões da literatura (Bönisch *et al.*, 2013b, 2017). Em temperaturas inferiores a 250 °C, foram detectadas as fases α'' e β , resultantes da solubilização prévia da placa.

Para avaliar o impacto da precipitação das fases α e ω_{iso} na seção central da placa, foram realizados ensaios de dureza Vickers e de módulo de elasticidade por emissão acústica em regiões específicas da placa. Os resultados de dureza, com quatro indentações em cada posição ao longo do comprimento, e módulo de elasticidade são apresentados na Figura 4.20.

Figura 4.20 - Dureza média e módulo de elasticidade médio na placa submetida a primeira rota de tratamento térmico.



Fonte: elaboração própria.

Observando-se Figura 4.20 é possível afirmar que o tratamento térmico apresentou efetividade na modulação das propriedades mecânicas. Ressalta-se que a seção central da placa, contendo as fases α , ω_{iso} e β , apresentou um acréscimo de até 60% nos níveis de dureza em comparação com as porções periféricas, que mantiveram as fases α'' e β da condição solubilizada inicial. Observou-se, de modo geral, que a dureza e o módulo de elasticidade na região central, entre as posições -15 mm e 15 mm, apresentaram acréscimo significativo em seus valores médios (Figura 4.20). Esse aumento está diretamente relacionado à presença das fases α e ω_{iso} , precipitadas durante o tratamento de envelhecimento na matriz de fase β . Essas regiões destacadas em vermelho apresentam níveis elevados de dureza e módulo de elasticidade, devido, possivelmente, ao aumento da fração volumétrica da fase ω_{iso} .

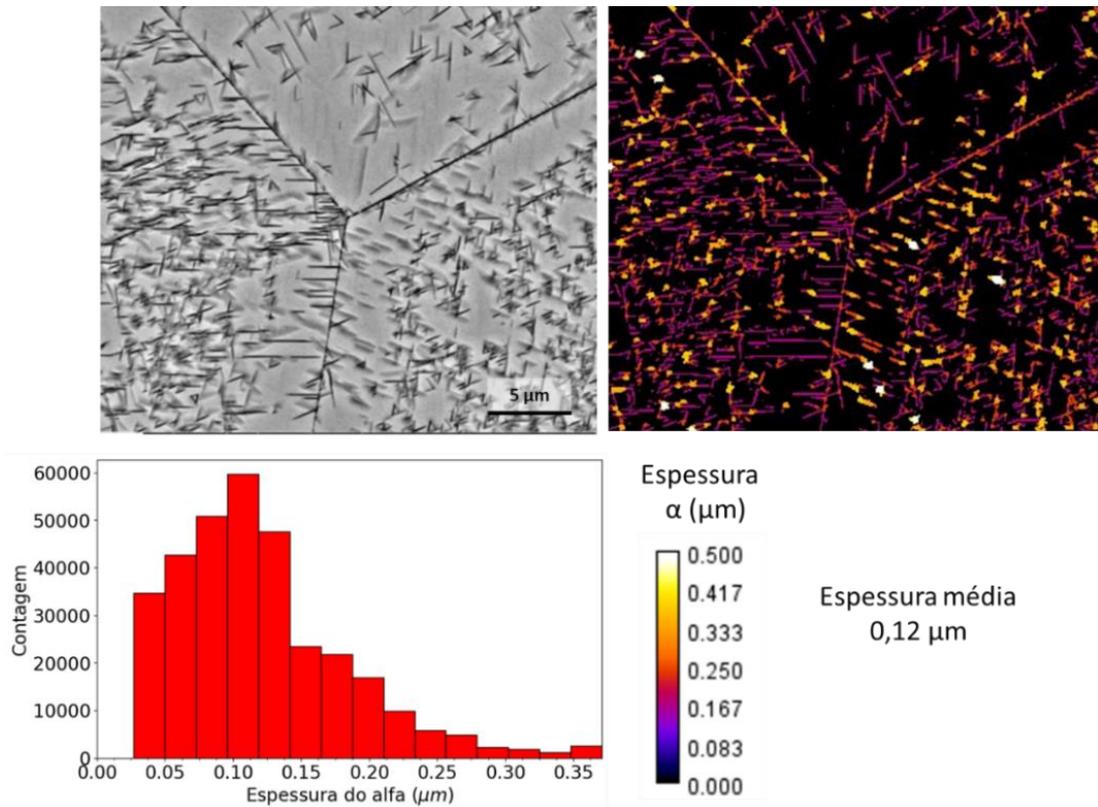
O envelhecimento localizado na seção central da placa, a 500 °C por 1 hora, resultou na precipitação predominante de fase α , resultado da proximidade com a temperatura ω -*solvus*. Afastando-se do centro, a temperatura decaiu, favorecendo o aumento da fração volumétrica da fase ω_{iso} . Tais fenômenos resultaram no perfil de comportamento mecânico observado, caracterizado por picos em regiões próximas ao centro e decaimento nos níveis de dureza e módulo de elasticidade nas regiões centrais e, mais acentuados, nas regiões periféricas da placa previamente solubilizada.

4.3.2 Segunda rota de tratamento térmico localizado.

A segunda rota de tratamento térmico localizado foi idealizada com o objetivo de ampliar o gradiente de rigidez entre a seção central e as regiões periféricas da placa. Lopes et al. (2011) avaliaram o efeito de um duplo envelhecimento em ligas do sistema Ti-Nb-Fe, visando aprimorar as propriedades mecânicas. Inicialmente, precipitou-se a fase ω_{iso} , seguida por um aumento de temperatura a fim de levar à precipitação da fase α refinada no interior e contorno dos grãos, nucleada pelos precipitados da fase ω_{iso} . Conforme citado anteriormente, Balcerzak et al. (2007) e Shi et al. (2019) concluíram que as interfaces entre as fases ω_{iso} e β são propícias à nucleação da fase α . Shi et al. (2019) também identificaram a existência de um tamanho crítico para as partículas de ω , no qual a nucleação da fase α intragranular ocorre devido à interação entre o enriquecimento de soluto, a interação elástica e a capacidade catalítica da interface ω_{iso}/β , dependendo do tamanho das partículas de ω .

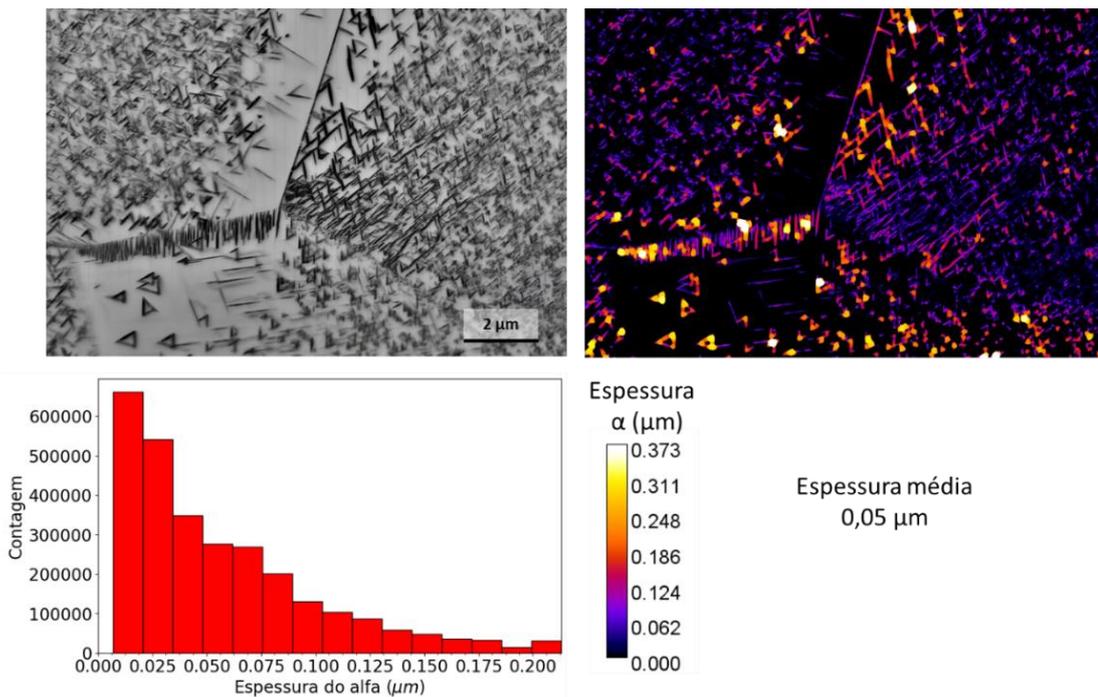
Com o objetivo de avaliar o efeito do duplo envelhecimento, foi implementada rota de tratamento térmico dividida em 3 etapas. Primeiramente, as amostras foram aquecidas a 1000 °C com uma taxa de aquecimento de 30 °C/min, mantidas nessa temperatura por 1 hora e resfriada rapidamente em água, caracterizando a amostra solubilizada. A partir desta amostra, foi realizado tratamento térmico de pré-envelhecimento, no qual a amostra foi aquecida até 300 °C a uma taxa de 30 °C/min, mantida nessa temperatura por 30 minutos e, em seguida, resfriada rapidamente em água. Posteriormente, a partir da amostra pré-envelhecida, foi realizado tratamento térmico de envelhecimento. Esse tratamento objetivou a decomposição da fase ω_{iso} e a subsequente precipitação da fase α . A amostra pré-envelhecida foi aquecida até 500 °C a uma taxa de 30 °C/min, mantida nessa temperatura por 1 hora e resfriada rapidamente em água. Adicionalmente, uma amostra foi envelhecida diretamente a 500 °C por 1 hora para permitir a avaliação da espessura da fase α . Os resultados dessas análises estão apresentados nas Figura 4.22 e Figura 4.21, respectivamente.

Figura 4.21 - Espessura da fase α após envelhecimento a 500 °C por 1 hora.



Fonte: elaboração própria.

Figura 4.22 - Espessura da fase α após duplo envelhecimento (300 °C por 30 minutos seguido de 500 °C por 1 hora).

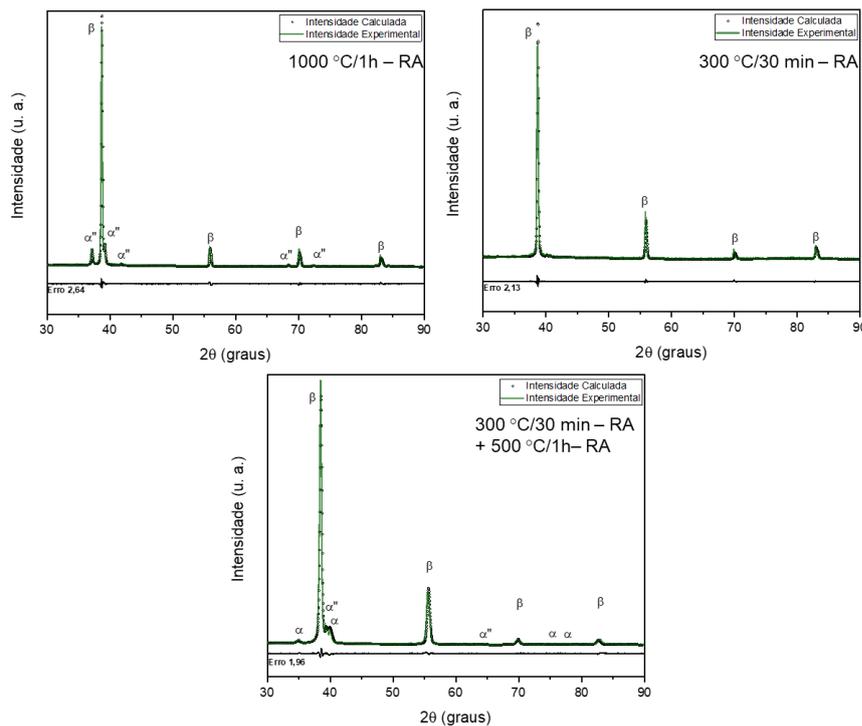


Fonte: elaboração própria.

Ao se analisar as Figura 4.21 e Figura 4.22, observa-se que o pré-envelhecimento foi eficaz no refino da fase α e na sua precipitação no interior dos grãos. A amostra envelhecida diretamente a 500 °C por 1 hora apresentou espessura média da fase α de 0,12 μm . Em contrapartida, a amostra submetida ao pré-envelhecimento a 300 °C por 30 minutos apresentou uma espessura média de 0,05 μm . Esses resultados indicam um potencial para a otimização das propriedades mecânicas da liga avaliada, permitindo a concepção de uma nova rota de processamento, conforme apresentado na Figura 3.3.

Objetivando aprofundar as análises, a Figura 4.23 apresenta os padrões de DRX das amostras tratadas termicamente. No difratograma (Figura 4.23) da amostra pré-envelhecida, observam-se apenas picos de difração referentes à fase β . Entretanto, ao considerar as análises de DSC (Figura 4.3) e as avaliações das propriedades mecânicas apresentadas em tópico posterior (seção 4.4), conclui-se que houve precipitação da fase ω_{iso} . A literatura aponta a limitação da técnica de difração de raios-X na detecção da fase ω_{iso} devido à morfologia e baixa fração volumétrica (Coakley *et al.*, 2017). . A Figura 4.23 exibe o difratograma de raios-X da amostra duplamente envelhecida, juntamente com seu refinamento de Rietveld. Esse procedimento revelou a presença das fases α , β e α'' .

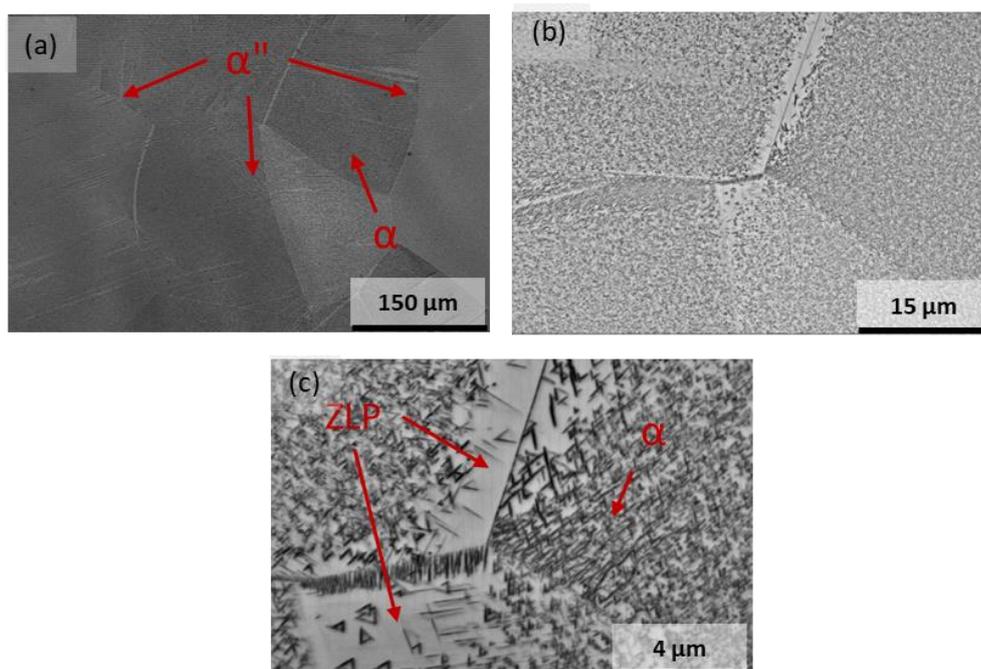
Figura 4.23 - DRX das amostras solubilizada, envelhecida a 300 °C por 30 minutos e duplamente envelhecida a 300 °C por 30 minutos e 500 °C por 1 hora.



Fonte: elaboração própria.

A fim de investigar a precipitação da fase α'' , foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV/BSE) das amostras envelhecidas (Figura 4.24) após o pré-envelhecimento. A amostra envelhecida após o pré-envelhecimento (Figura 4.24) apresenta as fases β , α e α'' , em concordância com os resultados de DRX obtidos para a mesma condição (Figura 4.23). Estudos de Mello et al. (2018), Salvador et al. (2016) e Zheng (2013b) observaram a formação da fase α'' , martensita ortorrômbica, decorrente de resfriamento rápido após tratamento de solubilização e durante a deformação plástica da fase β . Na Figura 4.24(a), as agulhas de martensita ortorrômbica partem de regiões próximas ao contorno de grão em direção ao centro do grão. Uma provável justificativa desse fenômeno refere-se ao elevado teor de soluto β estabilizador próximo ao contorno de grão, na região denominada zona livre de precipitação (ZLP) (Salvador, Camilo A.F. *et al.*, 2016). Os contornos de grãos atuam como agentes de nucleação da fase α , a qual tem baixa solubilidade de solutos. Logo, sua precipitação acarreta segregação acentuada de elementos β estabilizadores. As regiões próximas ao contorno apresentam intensa precipitação da fase α , intensificada pela presença da fase ω_{iso} . Regiões ricas em β estabilizadores têm baixa temperatura β -*transus*, tornando-se propícias à transformação martensítica durante o resfriamento rápido, fora do equilíbrio, o que leva à formação da fase α'' .

Figura 4.24 - Micrografias (MEV/BSE) da amostra envelhecida à 500°C/1h – RA após pré-envelhecimento à 300 °C/30min – RA (a) 500x, (b) 5000x e (c) 20000x.

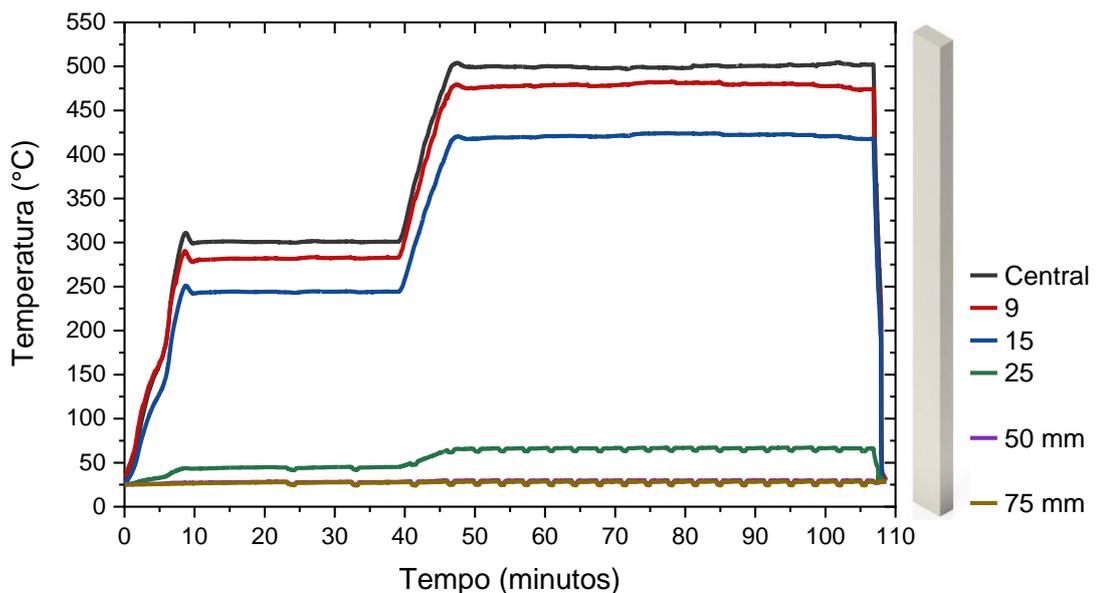


Fonte: elaboração própria.

Os valores de dureza foram aferidos nas três condições avaliadas. Na condição solubilizada, com taxa de aquecimento de 30 °C/min, a dureza foi de 192 ± 13 HV. Na amostra pré-envelhecida a 300 °C por 30 minutos, a dureza aumentou para 244 ± 11 HV devido à precipitação da fase ω_{iso} . Vale destacar que níveis superiores de dureza são observados após períodos prolongados de envelhecimento em temperaturas intermediárias, propícias à precipitação de ω_{iso} , como reportado nos estudos de Cremasco (2012b) e Lopes (2009b). Na amostra duplamente envelhecida a 300 °C por 30 minutos e 500 °C por 1 hora, a dureza foi de 240 ± 7 HV, atribuída exclusivamente à precipitação da fase α . Apesar de apresentar propriedade semelhante à amostra envelhecida diretamente a 500 °C pelo período de 1 hora optou-se por avaliar o comportamento do duplo envelhecimento na concepção de uma placa com gradiente de rigidez, de acordo com a rota de tratamento térmico da Figura 3.3.

Portanto, a partir dos resultados obtidos iniciou-se o processo de imposição da segunda rota de tratamento térmico. A placa foi fixada no sistema de tratamento térmico de envelhecimento seletivo e os termopares foram soldados em regiões específicas da placa (Figura 4.25). Cinco purgas foram realizadas na câmara de controle de atmosfera com o intuito de mitigar a presença de oxigênio. A Figura 4.25 apresenta o perfil térmico da placa durante o tratamento de envelhecimento localizado.

Figura 4.25 - Perfil térmico da segunda rota de tratamento térmico.

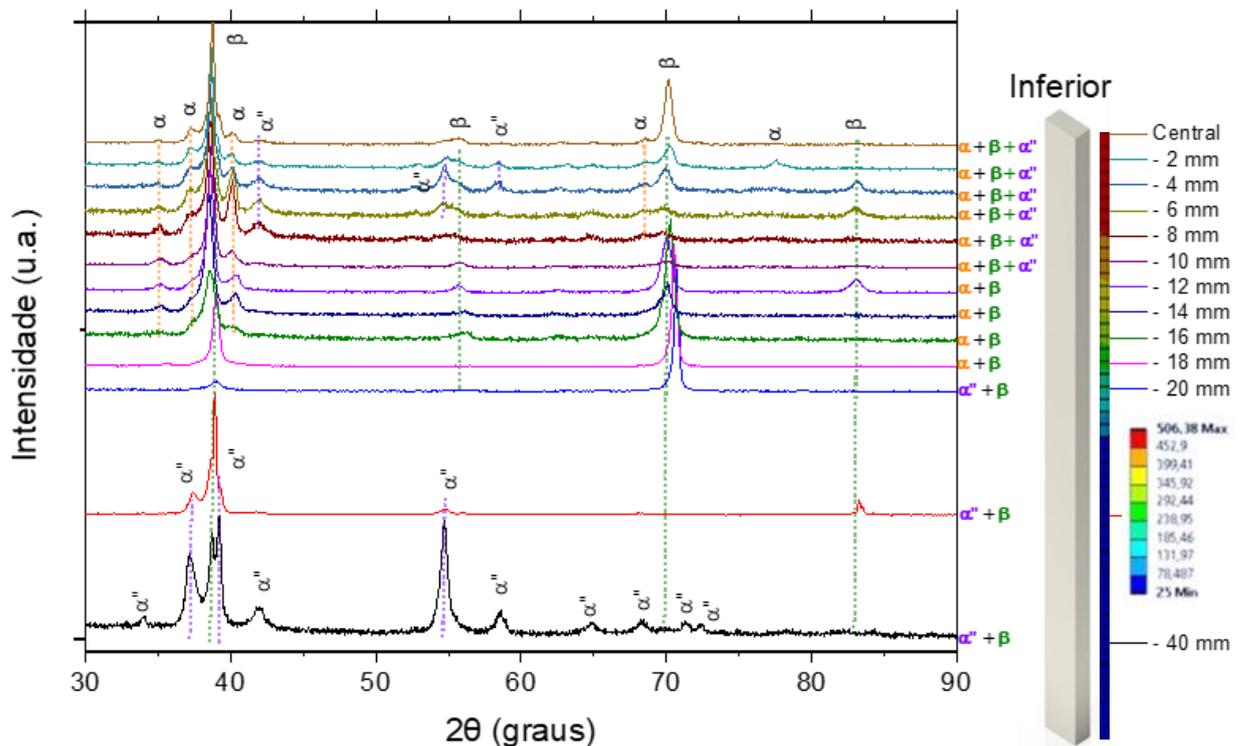


Fonte: elaboração própria.

Pode-se observar que a taxa de aquecimento após a temperatura de 150 °C foi linear a uma taxa de aproximadamente 31 °C/min. Após o aquecimento, o sistema manteve-se estável nas temperaturas de patamar (300 °C e 500 °C). A taxa de resfriamento foi de aproximadamente 250 °C/min.

Os padrões de DRX obtidos em diferentes regiões da placa submetida ao tratamento térmico localizado oriunda da segunda rota são apresentados na Figura 4.26. Cabe salientar a importância de avaliar tais padrões e as devidas regiões, correlacionando-as à temperatura alcançada no tratamento térmico de envelhecimento e as fases esperadas a partir da análise obtidas na seção 4.1.

Figura 4.26 - DRX da seção inferior da placa submetida a primeira rota de tratamento térmico localizado.



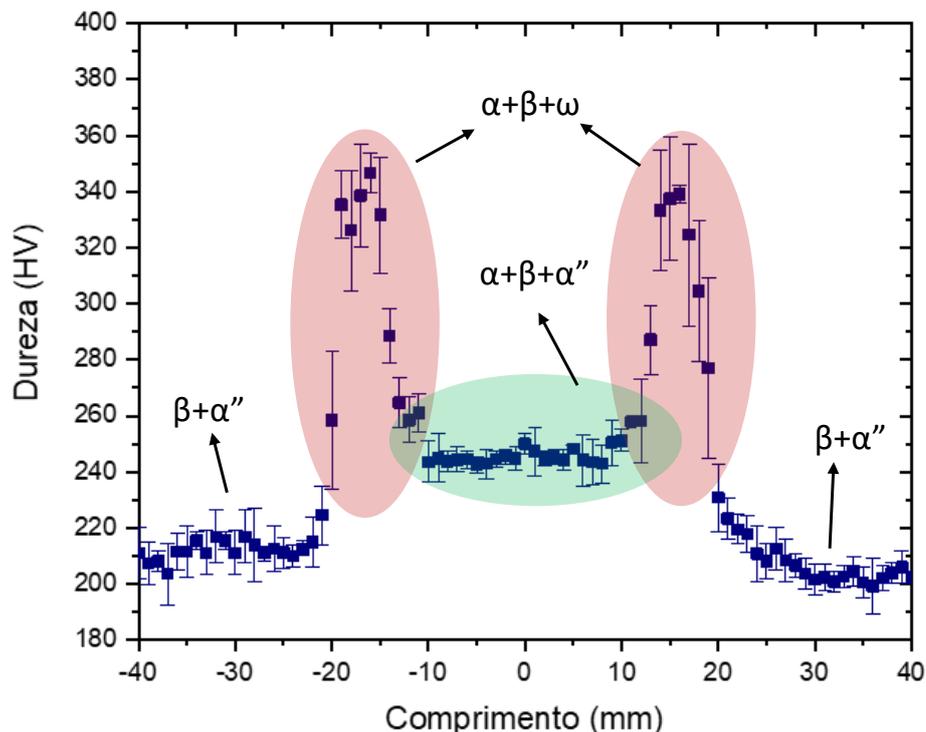
Fonte: elaboração própria.

Analisando-se os padrões de DRX da Figura 4.26, pode-se constatar que as regiões periféricas (superior a 20 mm) apresentaram as fases do material solubilizado, exibindo, portanto, picos da fase estável β e da fase metaestável α'' . Como salientado anteriormente, sabe-se que a fase α'' pode ocorrer após deformações da fase β e após rápido resfriamento da amostra (NAG, 2008a).

Os padrões de DRX realizados na região central (inferior a 10 mm) apresentaram picos das fases β , α e α'' , como esperado pela análise de DRX e MEV/BSE da amostra tratada nessa condição, conforme apresentado na Figura 4.23 e Figura 4.24, respectivamente. Observa-se a possível transformação reversa da fase metaestável martensítica α'' na fase estável β (DRX referente a posição 12 mm) em temperatura aproximada de 220 °C.

Na sequência, determinou-se a dureza ao longo da amostra submetida ao tratamento térmico seletivo, conforme exibe a Figura 4.27. Pode-se observar que na região de aproximadamente ± 16 mm houve acréscimo considerável da dureza. O valor de dureza alcançado e a temperatura que essa região estava sujeita (~ 350 °C) possibilita intuir que essa região apresenta, possivelmente, elevada concentração de precipitados da fase ω_{iso} . A região central apresentou um decréscimo da dureza que se justifica pela precipitação da fase α'' e a decomposição completa da fase ω_{iso} .

Figura 4.27 - Média da dureza na placa submetida ao terceiro tratamento térmico seletivo.



Fonte: elaboração própria.

Pode-se observar que a dureza na região central, entre as posições -10 mm e 10 mm, apresentou nível de dureza inferior (Figura 4.27). Pressupõe-se que esse fato está relacionado à baixa fração volumétrica da fase ω_{iso} e a presença da fase α'' precipitada durante o rápido

resfriamento a partir da elevada concentração de β estabilizador na zona livre de precipitação. A região destacada em vermelho apresenta níveis elevados de dureza referentes à precipitação da fase α e, especialmente, da fase ω_{iso} . Posteriormente, em ambas as direções, há queda nos níveis de dureza. Essa observação pode ser justificada pela provável redução na fração volumétrica dessa fase devido à queda de temperatura, conforme revelado na caracterização das amostras envelhecidas separadamente. O perfil constatado, com notáveis incrementos nos níveis de dureza nas proximidades do centro da amostra, apresenta-se como promissor quando combinado a geometrias otimizadas.

4.3.3 Terceira rota de tratamento térmico localizado.

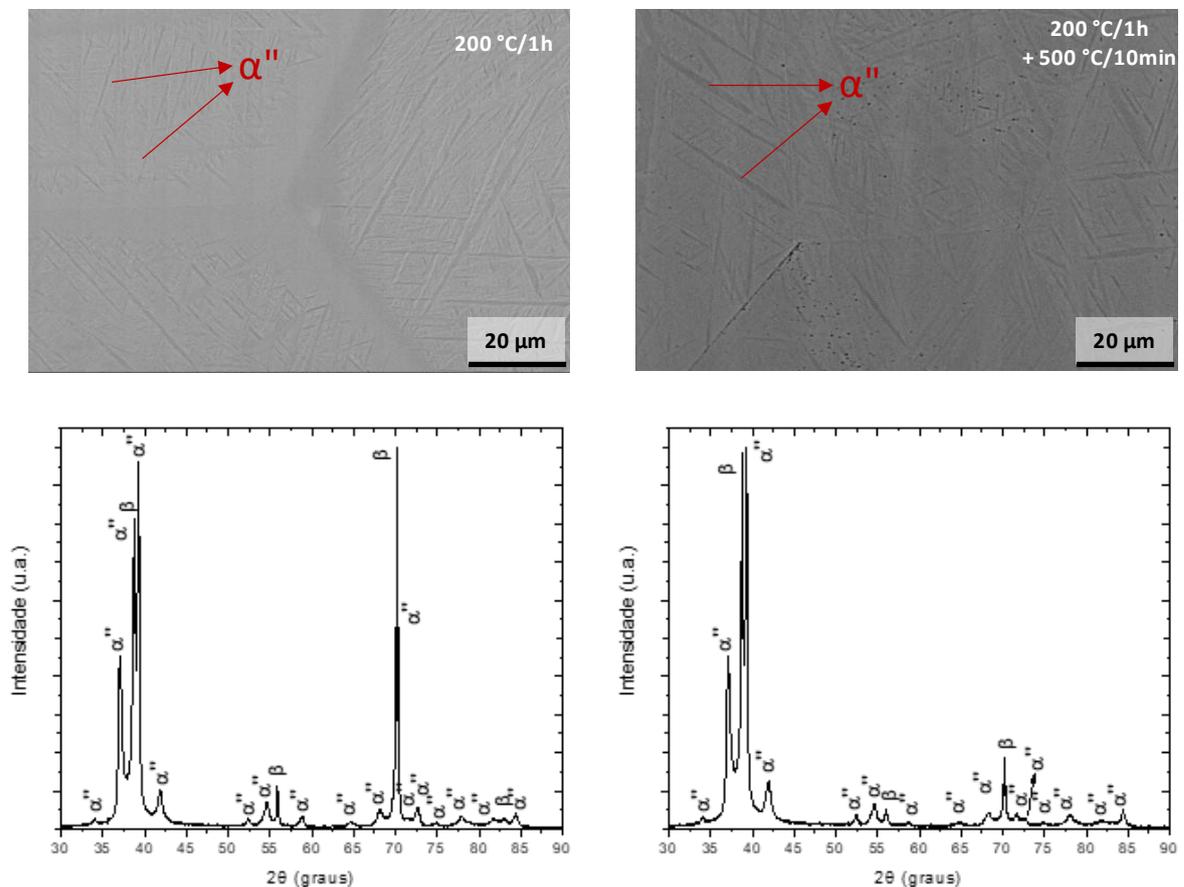
As primeiras duas abordagens de tratamento térmico localizado foram eficazes na concepção de gradientes de rigidez. No entanto, em ambas as estratégias, a presença da fase ω_{iso} em regiões próximas ao centro da amostra resultou em aumentos da dureza e do módulo de elasticidade. Como indicado pelos resultados do perfil térmico na Figura 4.17, tratamentos em temperaturas superiores a 300 °C na região central, que objetivam a precipitação da fase α , favorecem a precipitação da fase ω_{iso} devido ao gradiente térmico. A extensão desse gradiente de temperatura que propicia a precipitação da fase ω_{iso} depende da eficácia do aquecimento e do resfriamento. No entanto, mesmo que seja reduzida, uma determinada área sempre estará presente na placa tratada.

Com o objetivo de inibir a possível fragilização do material pela precipitação da fase ω_{iso} em regiões específicas submetidas a tratamento térmico localizado, enquanto mantem-se baixa fração volumétrica da fase α nas regiões solubilizadas, conservando-se o gradiente de rigidez, uma nova rota de processamento térmico é proposta (Figura 3.3). Essa rota consiste em aplicar a primeira rota de processamento e, na sequência, aquecer rapidamente toda a amostra até a temperatura de decomposição da fase ω_{iso} (500 °C) por 10 minutos, com o objetivo de garantir homogeneidade térmica e evitar uma precipitação excessiva da fase α nas seções periféricas.

Neste contexto, investigou-se a resposta do pós-tratamento térmico em uma placa submetida a tratamento térmico localizado e para verificar os efeitos em cada região da placa, amostras cilíndricas (\varnothing 10 mm) foram tratadas separadamente. Nas amostras cilíndricas a varredura de temperaturas abrangeu de 200 °C a 500 °C, além de amostras solubilizadas a 1000 °C, todas com taxa de aquecimento de 30 °C/min.

A Figura 4.28 apresenta os resultados das análises de MEV/BSE e DRX da amostra aquecida a 200 °C por 1 hora e, posteriormente, da amostra submetida ao tratamento a 500 °C por 10 minutos. Observou-se a presença das fases martensita α'' e β em ambas as amostras, sem picos referentes às fases α ou ω . No entanto, nas análises de MEV/BSE da amostra tratada a 500 °C por 10 minutos, foram constatadas pequenas estruturas indicativas da possível precipitação da fase α , embora, se presente, apresenta baixa fração volumétrica.

Figura 4.28 - MEV/BSE e DRX das amostras: (a) aquecida a 200 °C/1 h e resfriada em água e (b) pós-tratamento térmico a 500 °C/10 min com resfriamento ao ar

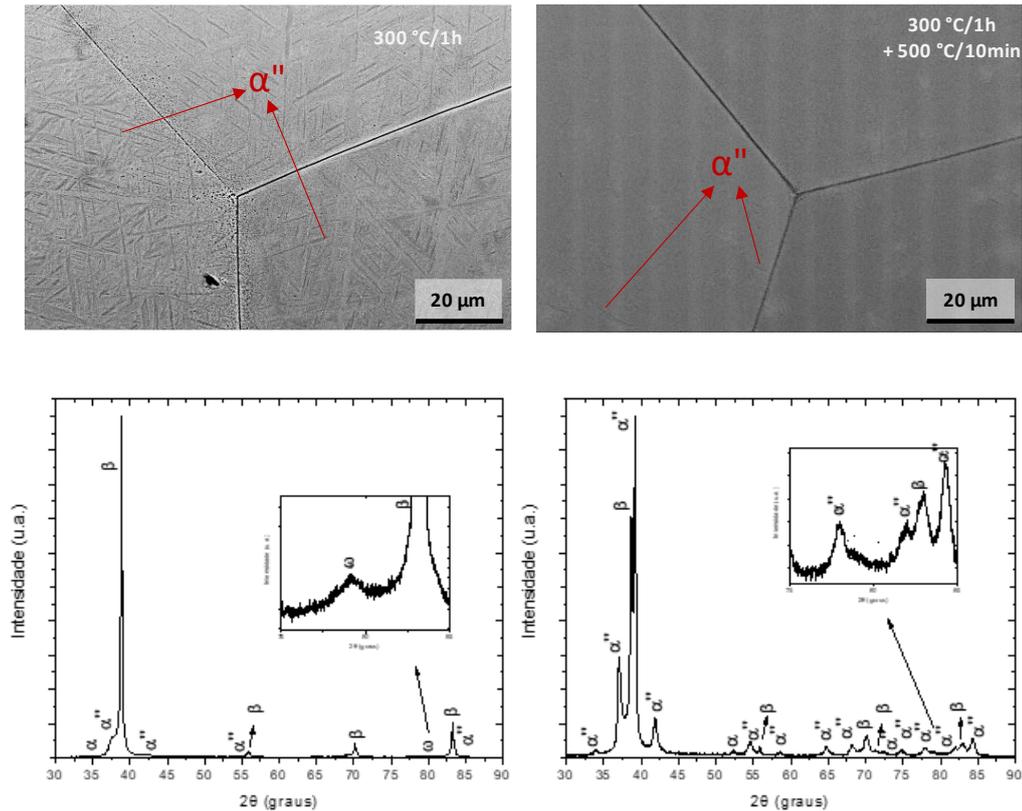


Fonte: elaboração própria.

A Figura 4.29 apresenta os resultados de DRX e MEV/BSE para duas amostras distintas: uma aquecida a 300 °C por 1 hora e resfriada em água, e outra submetida a um pós-tratamento térmico a 500 °C por 10 minutos. Na amostra sem o pós-tratamento, foi observado um pico característico no ângulo 2θ de 79,7°, indicativo da presença da fase ω_{iso} . Por outro lado, na

amostra submetida ao pós-tratamento térmico, esse pico distintivo não foi identificado, sugerindo a possível decomposição ou diminuição da fração volumétrica da fase ω_{iso} .

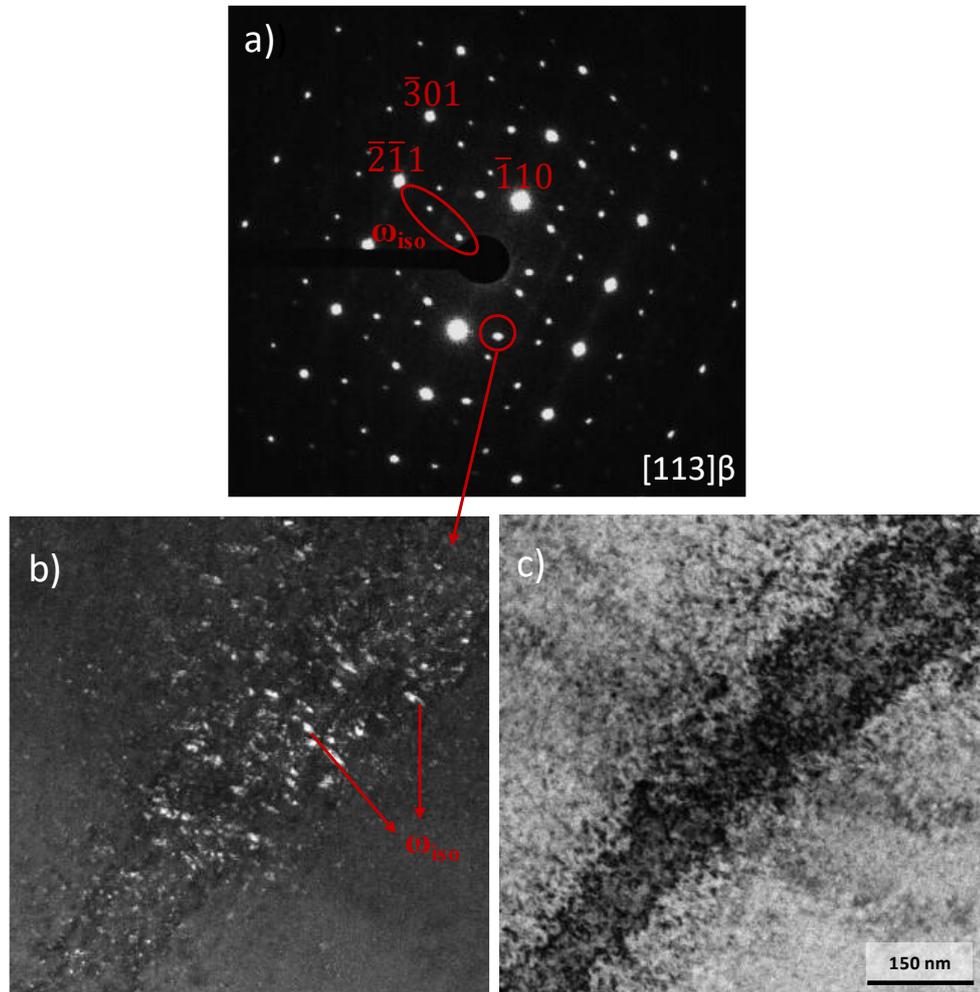
Figura 4.29 - MEV/BSE e DRX da (a) amostra aquecida (10 °C/min) a 300 °C/1 h e resfriada em água e (b) pós-tratamento térmico da amostra aquecida rapidamente a 500 °C/10 min e resfriamento ao ar.



Fonte: elaboração própria.

A fim de validar criteriosamente o pós-tratamento térmico foram conduzidas análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) com o intuito de identificar a presença da fase ω_{iso} ou sua possível decomposição. A Figura 4.30-a apresenta o padrão de difração de elétrons da matriz β no eixo de zona [113] na amostra envelhecida a 300 °C pelo período de 1 hora, onde constatou-se a presença da fase ω_{iso} . A referida observação foi constada nos pontos de difração difusos localizados a 1/3 e 2/3 da distância entre o feixe transmitido e a reflexão ($\bar{2}\bar{1}1$) da fase β (Ballor *et al.*, 2023; Campo *et al.*, 2016). A Figura 4.30-b apresenta micrografia obtida por MET de campo escuro do *spot* identificado na figura, exibindo as partículas globulares e refinadas da fase ω_{iso} dispersas homogeneamente na matriz de fase β .

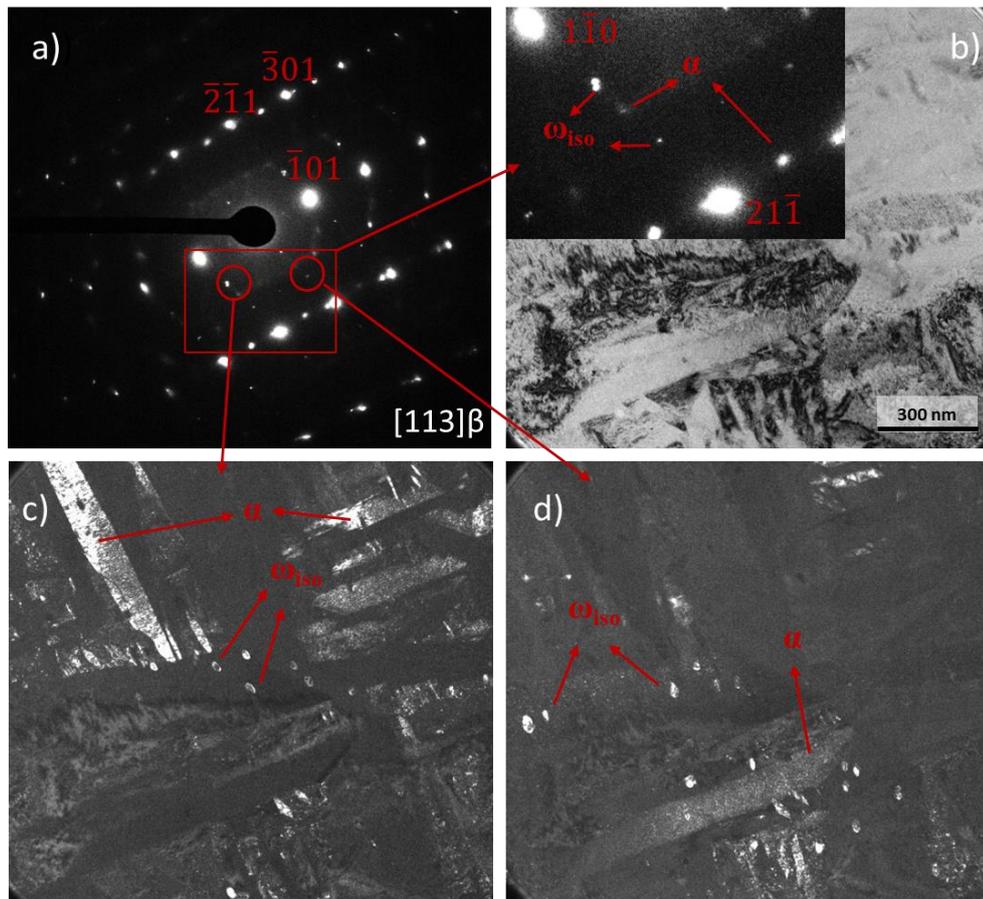
Figura 4.30 – a) padrão de difração de área selecionada (*Selected Area Diffraction Pattern - SADP*) do eixo de zona [113] da matriz de fase β , b) micrografia TEM (campo escuro) e c) campo claro da amostra envelhecida a 300 °C por 1 hora.



Fonte: elaboração própria.

A Figura 4.31-a apresenta o padrão de difração da matriz β no eixo de zona [113] onde constatou-se a presença da fase ω_{iso} e da fase α na amostra envelhecida a 300 °C por 1 hora e submetida ao pós-tratamento de 500 °C pelo período de 10 minutos. Foram observados pontos de difração localizados a 1/2 da distância entre as reflexões da fase β , característicos da fase α (Plaine, Silva, Da e Bolfarini, 2018), além dos pontos de difração difusos situados a 1/3 e 2/3 da distância, típicos da fase ω no eixo de zona [113].

Figura 4.31 - a) padrão de difração de área selecionada (SADP) do eixo de zona [113] da matriz de fase β , b) micrografia TEM (campo escuro) e c/d) micrografia de TEM (campo claro) – amostra envelhecida a 300 °C por 1 hora, taxa de aquecimento de 30 °C/min e resfriada em água com pós-tratamento a 500 °C por 10 minutos, taxa de aquecimento de 30 °C/min e resfriada em água.

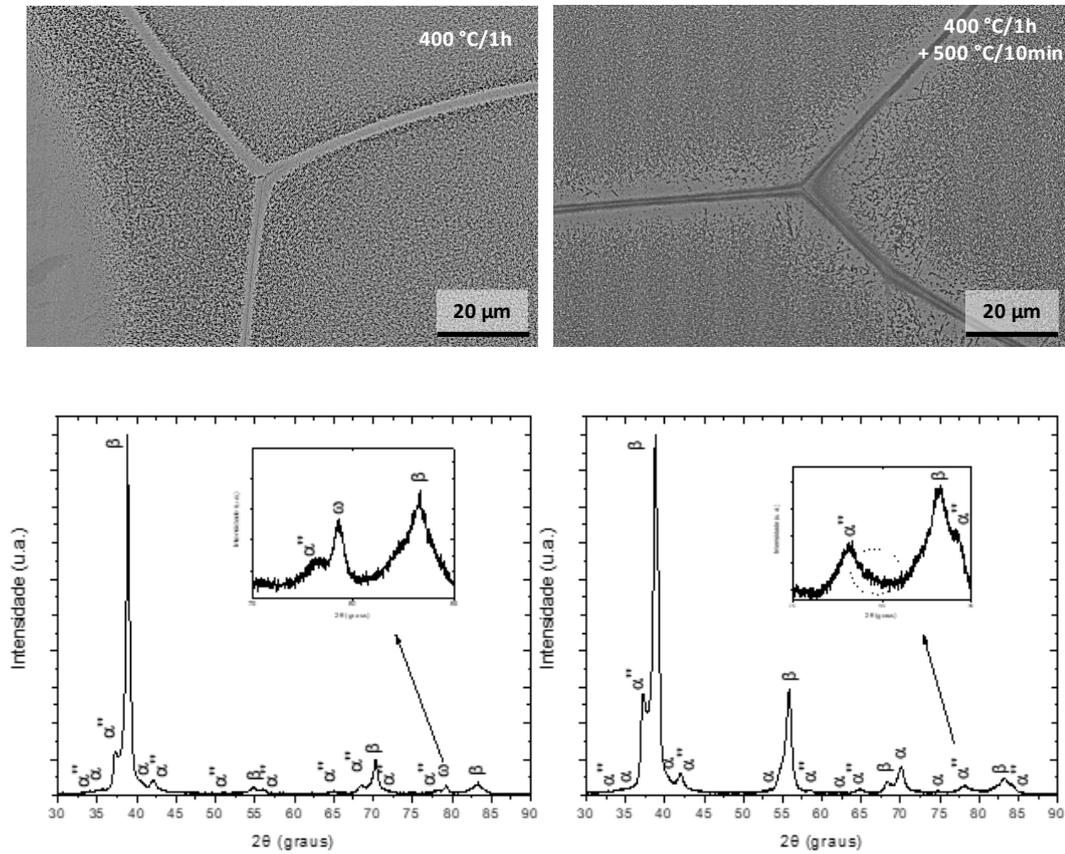


Fonte: elaboração própria.

As Figura 4.31-c e Figura 4.31-d apresentam as micrografias TEM de campo escuro dos *spots* identificados na Figura 4.31-a, exibindo as partículas globulares da fase ω_{iso} com elevado tamanho e em baixa fração volumétrica, acompanhados da presença de lamelas da fase α oriunda, possivelmente, de nucleação clássica de α assistida por ω .

A Figura 4.32 também ilustra a possível decomposição da fase ω_{iso} na amostra que passou pelo pós-tratamento térmico a 500 °C por 10 minutos, após ter sido aquecida a 400 °C por 1 hora e resfriada em água. Foi observada a atenuação do pico da fase ω e um aumento na fração volumétrica da fase α no interior do grão, que na amostra sem o pós-tratamento, estava predominantemente presente nos contornos de grão.

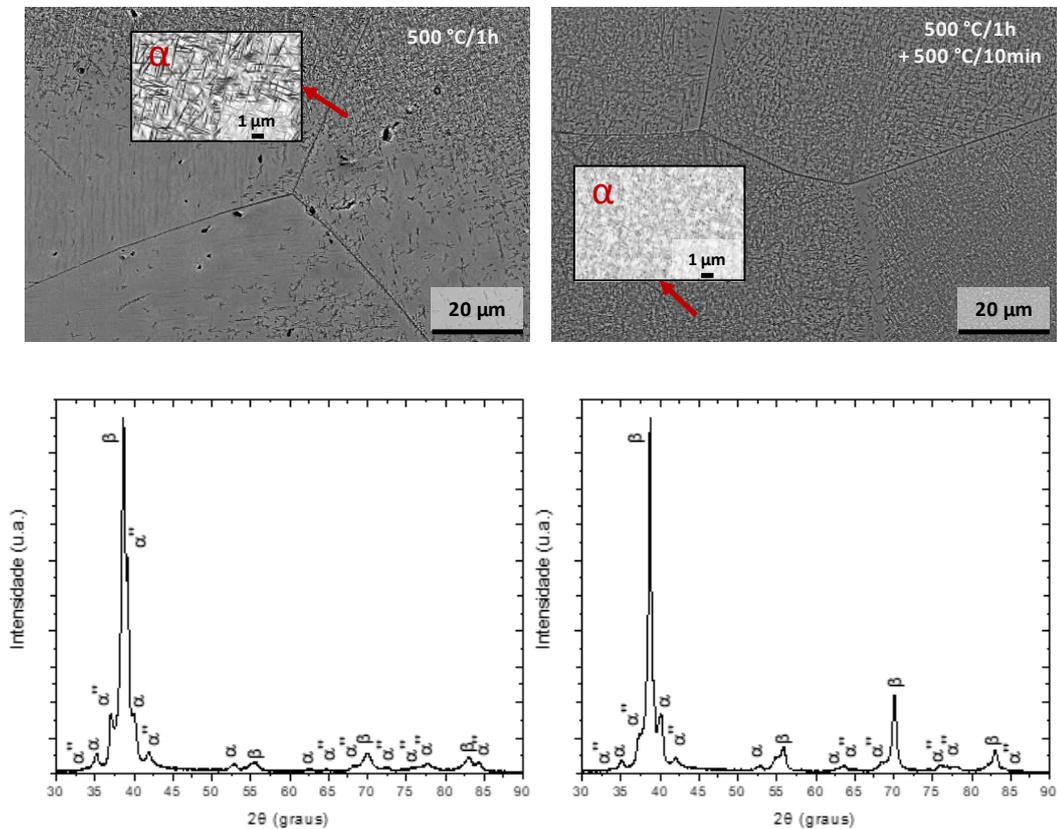
Figura 4.32 – MEV/BSE - BSE e DRX da (a) amostra aquecida (10 °C/min) a 400 °C/1 h e resfriada em água e (b) pós-tratamento térmico da amostra aquecida rapidamente a 500 °C/10 min e resfriamento ao ar.



Fonte: elaboração própria.

A Figura 4.33 exibe os resultados de difração de raios X e MEV/BSE da amostra que foi aquecida a 500 °C por 1 hora e, em seguida, submetida a um rápido aquecimento adicional a 500 °C por mais 10 minutos. Nessa figura, é possível observar o esperado aumento na fração volumétrica da fase α e um aumento na largura da estrutura acicular.

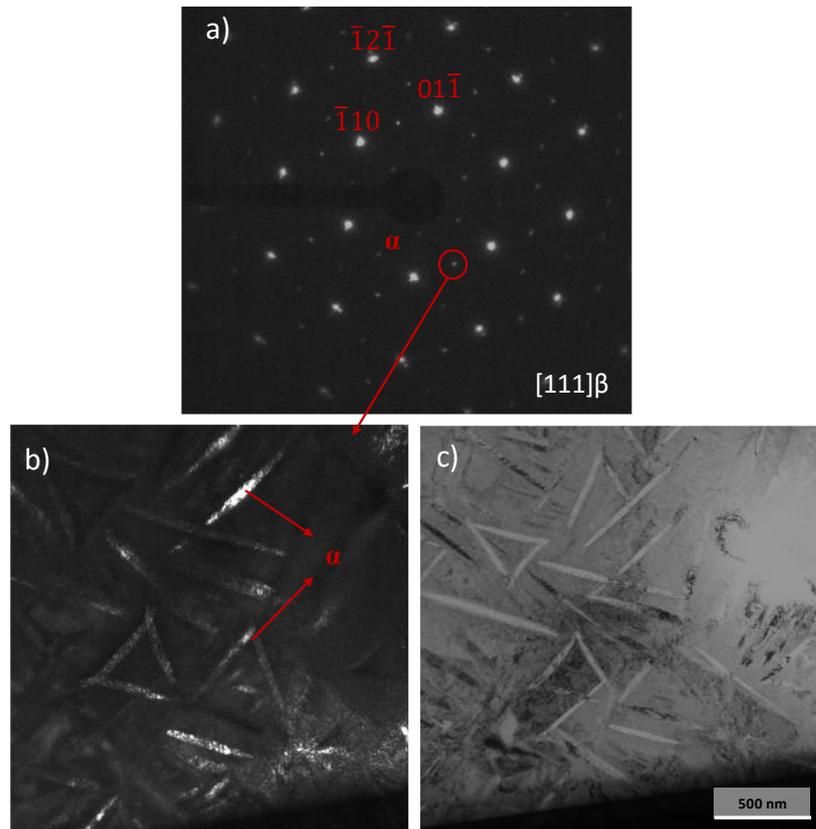
Figura 4.33 – MEV/BSE e DRX da (a) amostra aquecida (10 °C/min) a 500 °C/1 h e resfriada em água e (b) pós-tratamento térmico da amostra aquecida rapidamente a 500 °C/10 min e resfriamento ao ar.



Fonte: elaboração própria.

Adicionalmente, com o intuito de avaliar a completa decomposição da fase ω_{iso} , foram realizadas análises por microscopia eletrônica de transmissão da amostra envelhecida a 500 °C pelo período de 1 hora, taxa de aquecimento de 30 °C/min e resfriamento em água. A Figura 4.34-a apresenta o padrão de difração do eixo de zona [111] da matriz β , onde foram observados pontos de difração situados a 1/2 distância entre os *spots* de difração $(\bar{1}10)$ e $(01\bar{1})$ da fase β . Já a Figura 4.34-b apresenta a micrografia TEM de campo escuro do *spot* característico da fase α indicado na figura. Observou-se a presença de agulhas da fase α dispersas homogeneamente na matriz. Nenhuma evidência da fase ω foi constatada, permitindo concluir que a temperatura de 500 °C decompõe completamente a fase ω_{iso} .

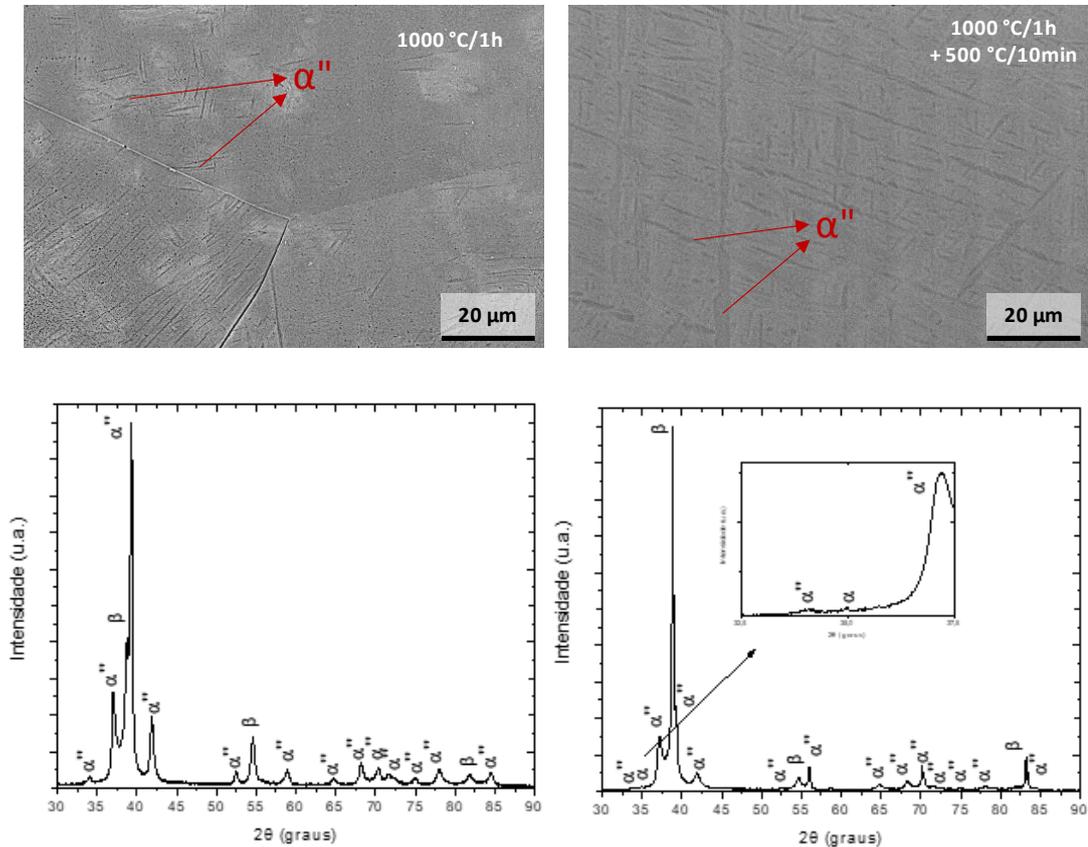
Figura 4.34 - a) padrão de difração de área selecionada (SADP) do eixo de zona $[111]$ da matriz de fase β , b) micrografia TEM (campo escuro) e c) micrografia de TEM (campo claro) – amostra envelhecida a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora, taxa de aquecimento de $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e resfriada em água.



Fonte: elaboração própria.

A Figura 4.35 apresenta os resultados de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV/BSE) da amostra solubilizada a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora e da amostra que passou pelo pós-tratamento térmico. Em ambas as amostras, observa-se a presença das fases α'' e β , com um aumento na espessura da estrutura acicular da fase α'' na amostra submetida ao pós-tratamento térmico. No padrão de DRX da amostra submetida ao pós-tratamento, foi identificado um pico de baixa intensidade correspondente à fase α no ângulo 2θ de $35,1^{\circ}$.

Figura 4.35 – Microestrutura (MEV/BSE) e difração de raio X da (a) amostra aquecida (10 °C/min) a 1000 °C/1 h e resfriada em água e (b) pós-tratamento térmico da amostra aquecida rapidamente a 500 °C/10 min e resfriamento ao ar.

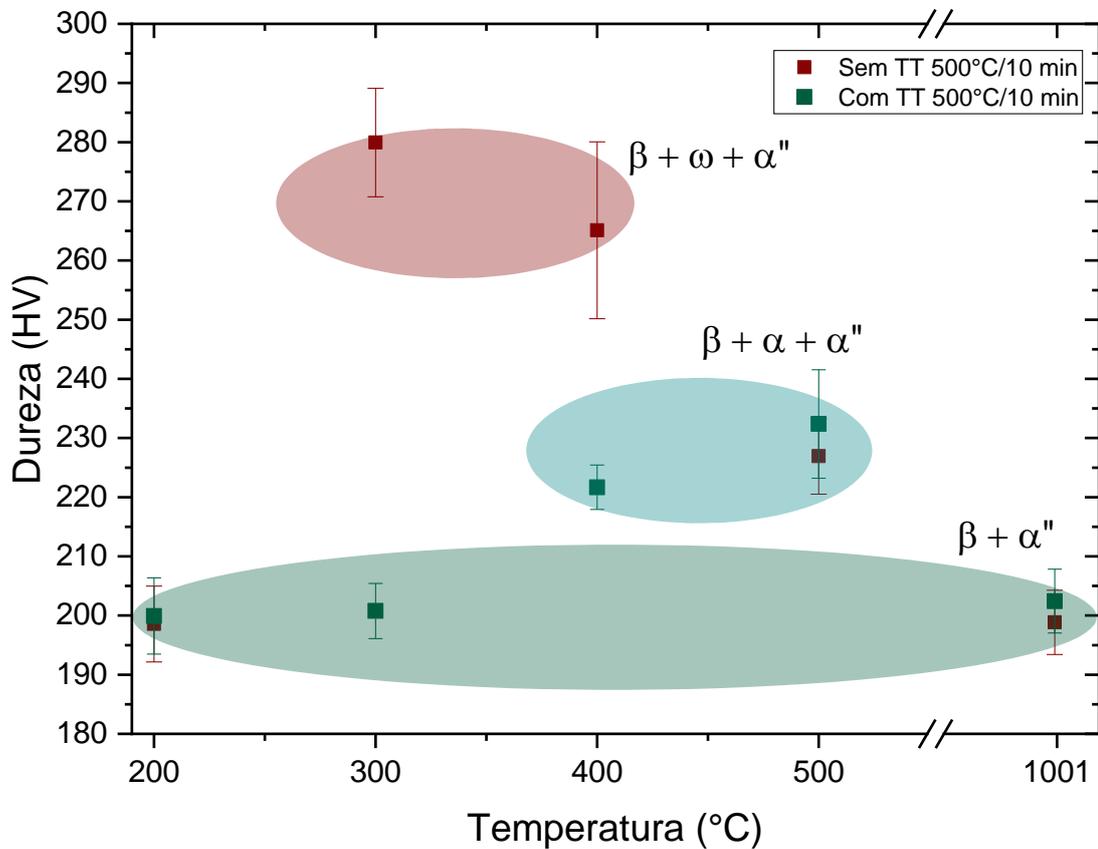


Fonte: elaboração própria.

O pós-tratamento térmico realizado a 500 °C por 10 minutos resultou na decomposição acentuada da fase ω_{iso} , aumento da fração volumétrica da fase α e manutenção da predominância das fases α'' e β nas regiões solubilizadas. No entanto, essas regiões solubilizadas apresentaram baixa fração volumétrica da fase α . Portanto, tornou-se necessário avaliar as propriedades mecânicas, como a dureza (Figura 4.36).

Observou-se que as amostras contendo a fase ω_{iso} apresentaram valores de dureza situados entre 260 HV e 280 HV. Por sua vez, nas amostras com precipitados da fase α , a faixa de dureza variou de 225 HV a 245 HV. Nas amostras em que a fase α'' da martensita estava presente na matriz da fase β , a dureza situou-se entre 195 HV e 205 HV.

Figura 4.36 – Comparação da dureza (HV) entre as amostras antes e após o pós-tratamento térmico a 500 °C, com permanência de 10 minutos e resfriamento em água.



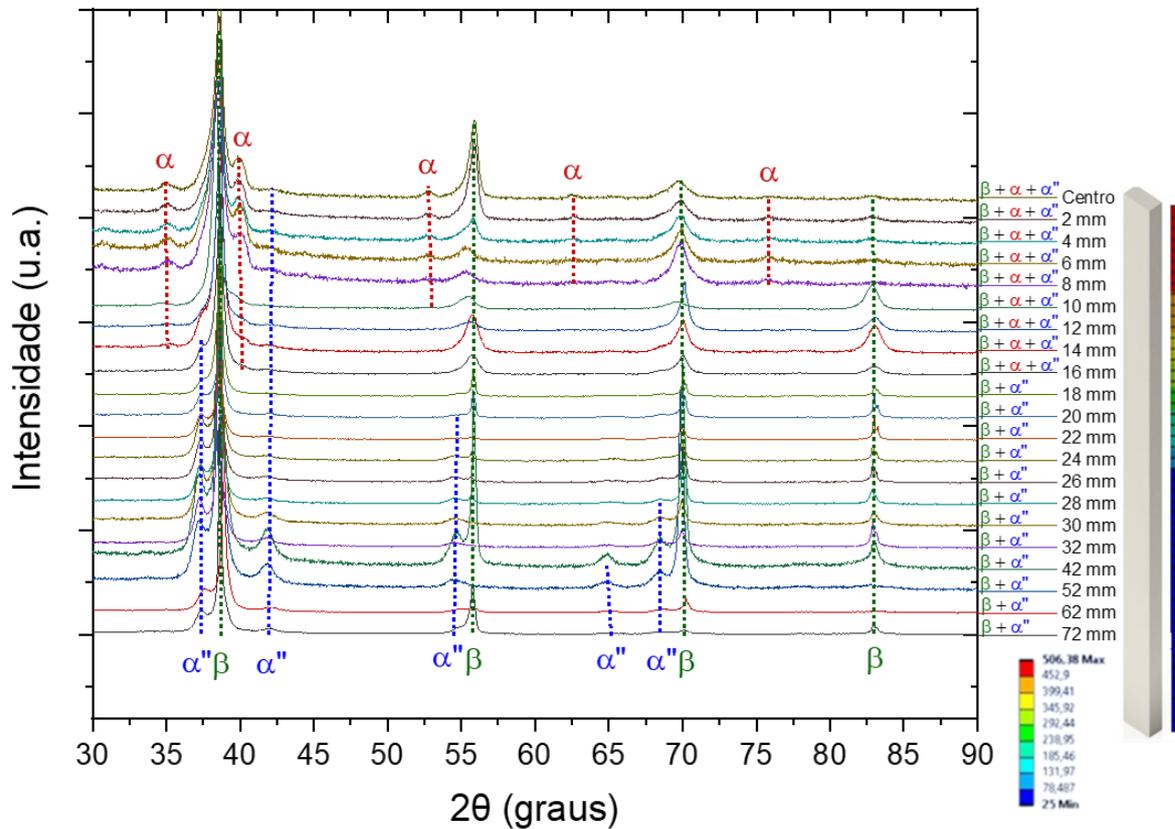
Fonte: elaboração própria.

A maior variação entre as propriedades mecânicas foi alcançada nas amostras solubilizadas e as amostras que apresentavam a fase ω_{iso} (aproximadamente 35% de acréscimo na dureza). Entretanto, o gradiente alcançado entre as amostras solubilizadas e as amostras que apresentavam elevada fração volumétrica da fase α foi significativo (aproximadamente 15% de acréscimo no valor de dureza).

Com o objetivo de avaliar o desempenho da terceira rota de tratamento térmico proposta (Figura 3.4), foi conduzido o tratamento térmico localizado e, posteriormente, o pós-tratamento térmico em toda a placa, por meio de um rápido aquecimento a 500 °C durante 10 minutos.

A placa foi fixada no sistema de tratamento térmico seletivo, e termopares foram soldados em regiões específicas da placa (Figura 4.27). Para minimizar a presença de oxigênio, foram realizadas cinco purgas na câmara de controle de atmosfera. Os resultados obtidos por meio da análise de difração de raios-X (DRX) e ensaios de dureza são apresentados nas Figura 4.37 e Figura 4.38, respectivamente.

Figura 4.37- Padrões de DRX em diferentes regiões da placa submetida a terceira rota de tratamento térmico.

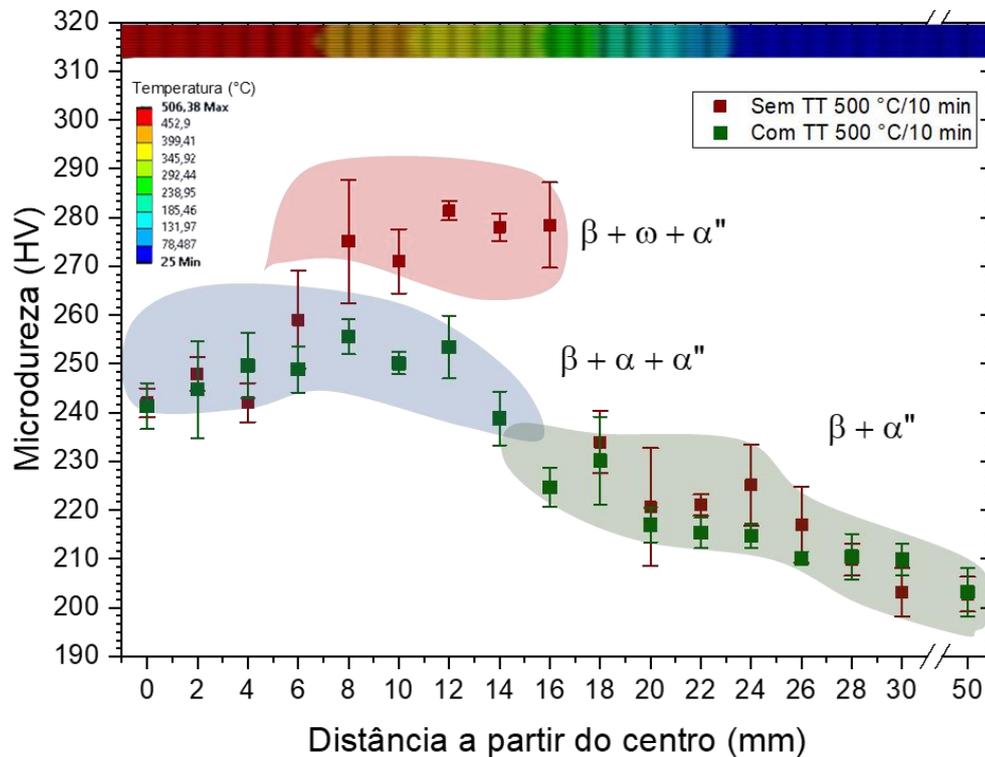


Fonte: elaboração própria.

Os padrões de DRX apresentados na Figura 4.37 corroboram os resultados obtidos nas amostras tratadas individualmente em diferentes temperaturas. Não foram observados picos correspondentes à fase ω_{iso} nas regiões submetidas a temperaturas favoráveis à precipitação, indicando que o tratamento térmico de decomposição dessa fase foi efetivo. Na faixa entre a posição central e 16 mm, a placa exibiu as fases α , β e α'' , enquanto nas regiões periféricas, localizadas além dos 16 mm, foram identificadas as fases α'' e β .

Após a realização do tratamento térmico localizado e do subsequente tratamento rápido de decomposição da fase ω_{iso} , foram realizadas medições de dureza para obter os valores correspondentes. Os resultados estão apresentados na Figura 4.38, a qual também foi relacionada ao perfil térmico simulado do tratamento térmico localizado.

Figura 4.38 - Dureza e perfil térmico em diferentes regiões da placa submetida a terceira rota de tratamento térmico.



Fonte: elaboração própria.

O gráfico exibido na Figura 4.38 reforça a discussão acerca da eficácia do pós-tratamento térmico (Figura 3.4) na decomposição da fase ω_{iso} . Na região central da amostra, que passou pelo tratamento térmico localizado, foi observada dureza de aproximadamente 250 HV até um comprimento de 5 mm a partir do centro, devido à presença da fase α . Além dessa distância, houve aumento significativo na dureza, atingindo 280 HV, devido à precipitação da fase ω , que se estendeu até 17 mm do centro da placa. Posteriormente, na região solubilizada, a dureza da amostra foi de aproximadamente 210 HV (fases β e α'').

A curva que representa a placa submetida ao tratamento de decomposição da fase ω_{iso} revelou uma dureza média de 250 HV a partir do centro da amostra até uma distância de 15 mm, considerando o centro como ponto de referência. Após essa distância, a região solubilizada ($\beta + \alpha''$) apresentou valor médio de dureza de 210 HV.

É possível observar que a rota de tratamento térmico proposta obteve êxito na inibição da influência fase ω_{iso} nas propriedades mecânicas. Apesar da notável diminuição nos valores de dureza, a presença da fase α resultou em gradiente na propriedade de dureza da ordem de 40 HV, correspondendo a um aumento aproximado de 15%.

4.4 Avaliação das propriedades mecânicas.

Com o intuito de avaliar as propriedades mecânicas da liga Ti-30Nb-4Sn, foram conduzidos ensaios de tração em diferentes condições de tratamentos térmicos. Com o objetivo de modular as propriedades mecânicas, foi também analisada a influência da fração de oxigênio das amostras e seus respectivos impactos nas propriedades mecânicas resultantes.

Todos os lingotes utilizados nos ensaios de tração foram preparados por fusão em forno a arco voltaico sob atmosfera inerte de argônio, empregando precursores distintos. Para modular os níveis de oxigênio, foram utilizados Ti grau 1 e Ti grau 2 (ASTM B265 – 20a, 2020). A apresentação dos resultados foi dividida em três seções: a seção 4.4.1 apresenta resultados dos materiais com baixa concentração de oxigênio, a seção 4.4.2 exhibe os resultados para níveis intermediários de oxigênio, e a seção 4.4.3 detalha os resultados para frações superiores de oxigênio.

As composições químicas foram determinadas utilizando-se a técnica de fluorescência de raio-X (FRX) e espectrometria de infravermelho por combustão direta. Os resultados são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Composição química experimental em percentual mássico da liga Ti-30Nb-4Sn para ensaios de tração.

Amostras - seção	Elemento				
	Ti	Nb	Sn	O	N
Ti-30Nb-4Sn - 4.4.1	66,4 ± 0,4	29,6 ± 0,4	3,9 ± 0,1	0,063 ± 0,003	0,054 ± 0,004
Ti-30Nb-4Sn - 4.4.2	66,2 ± 0,5	30,0 ± 0,4	3,8 ± 0,1	0,166 ± 0,003	0,11 ± 0,02
Ti-30Nb-4Sn - 4.4.3	66,4 ± 0,6	28,6 ± 0,3	3,8 ± 0,4	0,21 ± 0,01	0,229 ± 0,002

Fonte: elaboração própria.

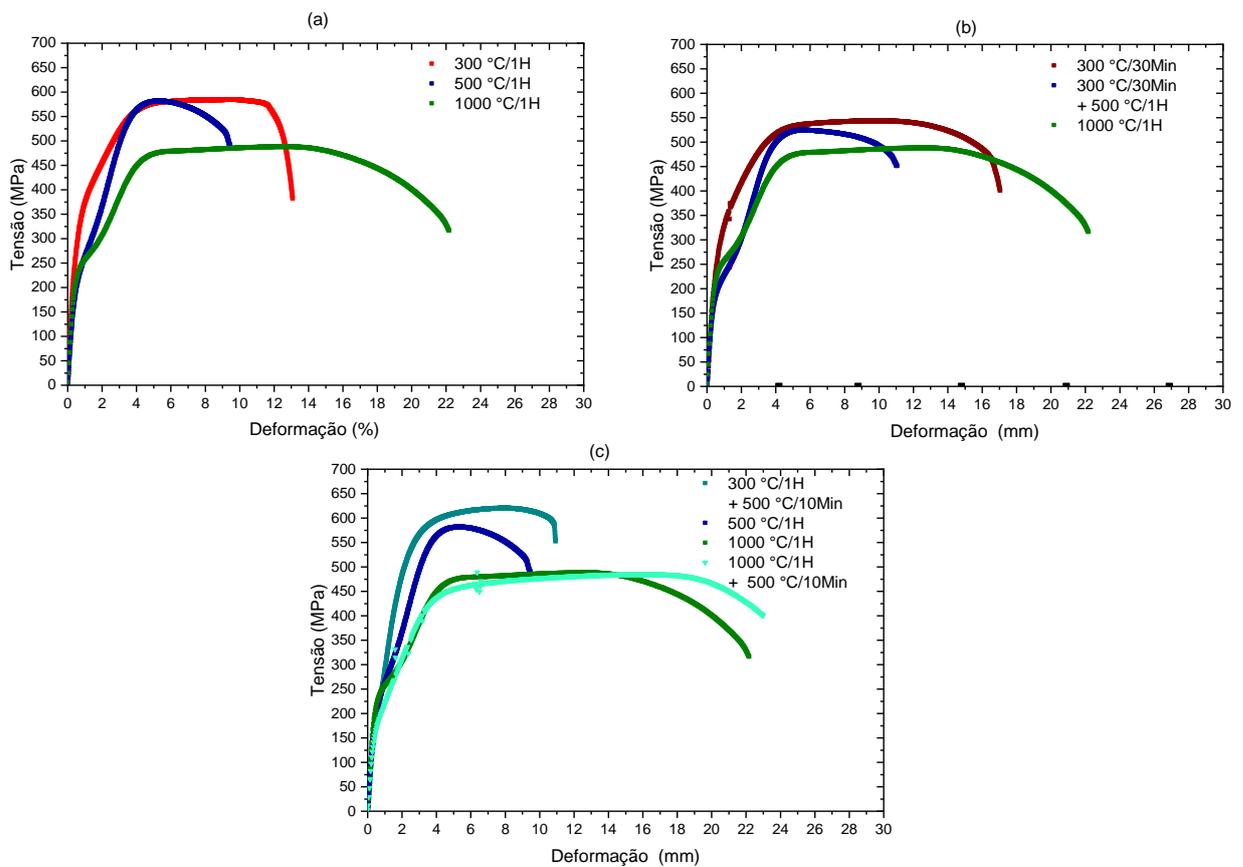
As composições medidas estão em conformidade com os valores teóricos esperados. Foram alcançados diferentes níveis de oxigênio e nitrogênio.

4.4.1 Propriedades mecânicas das ligas com baixo teor de oxigênio.

Ensaio de tração foram conduzidos conforme a norma ASTM E8-2024, sob condições específicas de tratamento térmico. Para compreender o comportamento mecânico em regiões específicas das amostras submetidas a tratamentos térmicos localizados, foram realizados

tratamentos isotérmicos em diferentes temperaturas para amostras selecionadas. Três ensaios foram executados para cada condição, e as curvas características resultantes são apresentadas na Figura 4.39. Para facilitar a comparação, as curvas de tração foram divididas em três representações, e algumas foram repetidas para melhor visualização e análise comparativa.

Figura 4.39 - Curvas características de tensão-deformação em condições específicas de tratamento térmico.



Fonte: elaboração própria.

As curvas apresentadas na Figura 4.39 tiveram suas propriedades mecânicas avaliadas e os resultados são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Propriedades mecânicas adquiridas das curvas da Figura 4.42.

Tratamento Térmico	Módulo de elasticidade (GPa)	Limite de escoamento 0,2% (MPa)	Limite de resistência à tração (MPa)	Alongamento (%)
1000 °C / 1 h	55 ± 5	225 ± 9	488 ± 9	25 ± 4
500 °C / 1 h	60 ± 3	215 ± 15	582 ± 3	10 ± 1
300 °C / 30 min	58 ± 11	280 ± 38	543 ± 18	19 ± 4
300 °C / 1 h	64 ± 6	313 ± 5	587 ± 6	14 ± 2
300 °C / 30 min + 500 °C / 1 h	57 ± 14	194 ± 2	541 ± 1	14 ± 4
300 °C / 1 h + 500 °C / 10 min	62 ± 6	236 ± 44	622 ± 21	13 ± 2
1000 °C / 1 h + 500 °C / 10 min	50 ± 1	179 ± 32	484 ± 21	26 ± 1

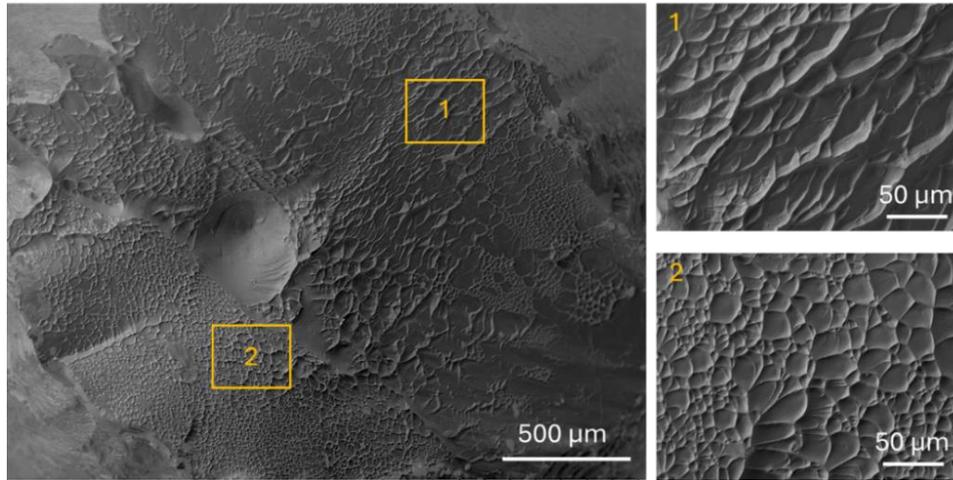
Fonte: elaboração própria.

Todas as curvas apresentaram coerência entre si, exibindo níveis de desvio padrão relativo inferiores a 10% para as análises realizadas, exceto nas amostras submetidas a tratamentos isotérmicos a 300 °C, que resultaram na precipitação da fase ω . Esse comportamento é justificado pela sensibilidade das amostras à presença de oxigênio (Chou e Marquis, 2019a).

Pressupõe-se que, em amostras com baixo teor de oxigênio, a precipitação da fase ω_{iso} e a subsequente precipitação da fase α durante o aquecimento a 500 °C foram retardadas, resultando em partículas embrionárias e uma baixa fração volumétrica dessas fases, o que influenciou significativamente as propriedades avaliadas. Ressalta-se que a concentração média de oxigênio nas amostras submetidas a tratamentos térmicos localizados era de aproximadamente 0,12% em peso (Tabela 4.1), cerca de metade do valor observado nas amostras utilizadas nesta seção.

A análise da curva representativa da amostra solubilizada a 1000 °C por 1 hora e resfriada em água (Figura 4.39-a) revelou alongamento acentuado, baixo limite de resistência ao escoamento e baixo módulo de elasticidade. Adicionalmente, foi identificada uma inflexão próxima à tensão de 300 MPa, indicando uma transformação de fase associada à precipitação da fase α'' , resultante da precipitação por deformação (SALIB *et al.*, 2016b). A Figura 4.40 ilustra a fractografia do corpo de prova de tração fraturado, pertencente à amostra com a mesma condição de tratamento térmico. Foram observados micromecanismos de fratura por *dimples* de dimensões elevadas, característicos de uma fratura dúctil, em coerência com as propriedades aferidas e as curvas características obtidas. Estes *dimples* indicam fratura por microvazios, onde as cavidades formadas se coalescem durante o processo de deformação, resultando em uma superfície de fratura rugosa e típica de materiais que exibem comportamento dúctil (Barbosa, 2021)

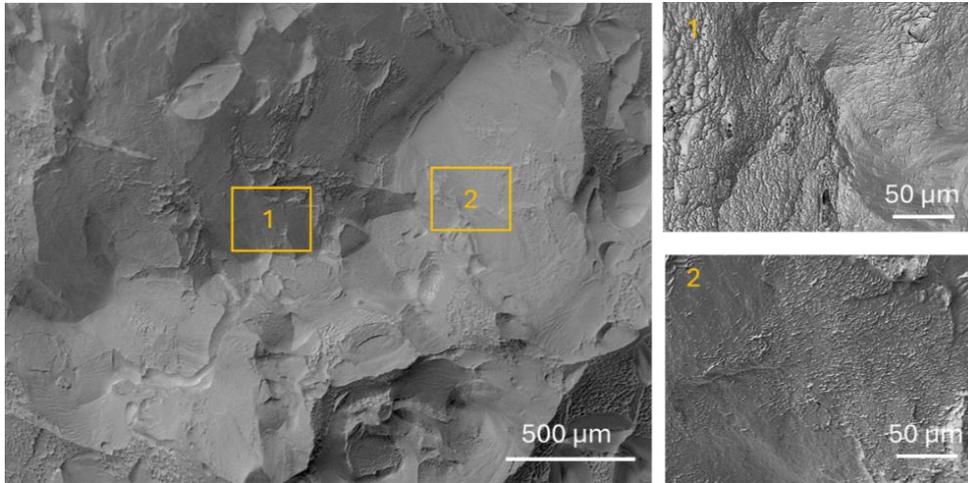
Figura 4.40 - Fractografia do corpo de prova de tração ($0,063 \pm 0,003$ % em peso de oxigênio) submetido ao tratamento térmico de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora e resfriamento em água.



Fonte: elaboração própria.

A Figura 4.39-a apresenta a curva característica da amostra envelhecida a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora, seguida de resfriamento em água. Esta amostra exibiu módulo de elasticidade semelhante ao da amostra solubilizada a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora. Contudo, houve uma acentuada diminuição do alongamento e um aumento da tensão máxima de resistência à tração. Esperava-se que, na condição de tratamento térmico mencionado, ocorresse uma elevada precipitação da fase α , resultando em um aumento significativo no módulo de elasticidade e, também, no limite de resistência ao escoamento. No entanto, as propriedades mecânicas observadas estão em consonância com o baixo teor de oxigênio nas amostras, o que retardou a precipitação da fase α , reduzindo a quantidade dessa fase e, conseqüentemente, alterando suas propriedades mecânicas em regime elástico. Na Figura 4.41, foram observados micromecanismos de fratura caracterizados por *dimples* e fratura transgranular.

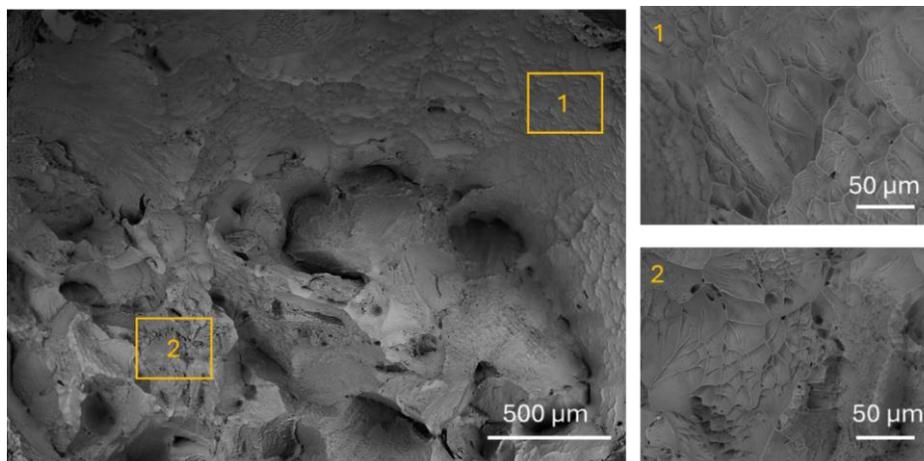
Figura 4.41 - Fractografia do corpo de prova de tração ($0,063 \pm 0,003$ % em peso de oxigênio) submetido ao tratamento térmico de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora e resfriamento em água.



Fonte: elaboração própria.

A Figura 4.39b apresenta a curva representativa de tensão versus deformação da amostra envelhecida previamente a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos. Observou-se diminuição no alongamento e aumento no módulo de elasticidade e na tensão de resistência ao escoamento, quando comparada com a amostra da condição solubilizada. No entanto, essas amostras apresentaram desvio padrão relativo elevado em relação ao módulo de elasticidade, fenômeno atribuído à sensibilidade dos níveis de oxigênio das amostras. Na Figura 4.46, são observados micromecanismos de fratura dúctil caracterizados por *dimples*.

Figura 4.42 - Fractografia do corpo de prova de tração ($0,063 \pm 0,003$ % em peso de oxigênio) submetido ao tratamento térmico de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos.

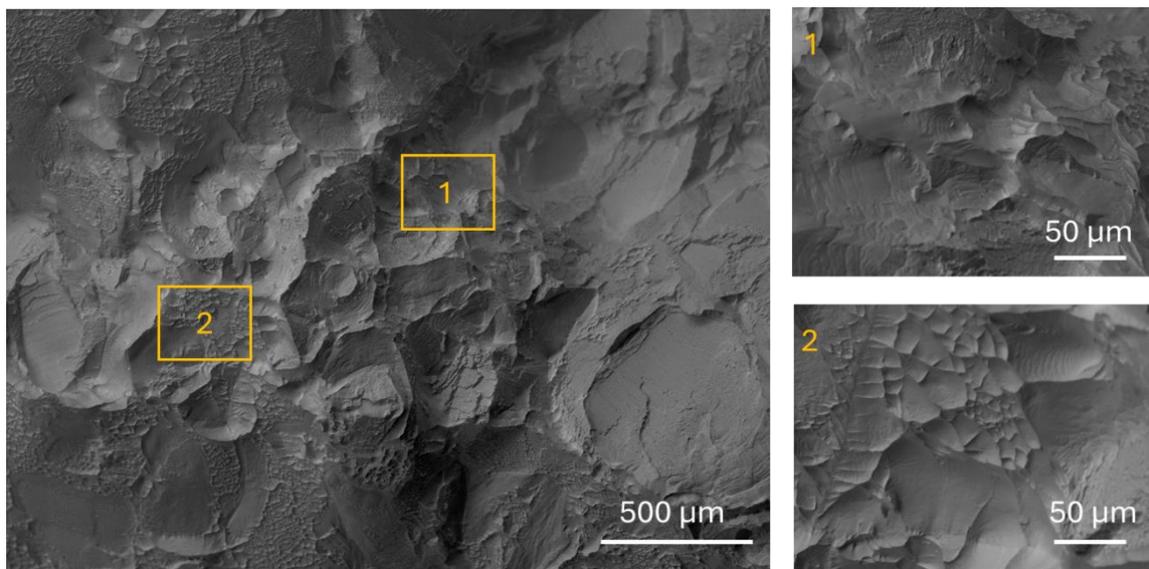


Fonte: elaboração própria.

A Figura 4.39-a apresenta a curva tensão versus deformação representativa dos vários ensaios da amostra envelhecida a 300 °C por 1 hora. Observa-se acréscimo nos valores de módulo de elasticidade, limite de resistência a tração e limite de escoamento. Entretanto, um aspecto intrigante observado foi o elevado alongamento nas referidas amostras. Embora seja amplamente aceito que a fase ω_{iso} promove fragilização, Enzinger et al. (2023b) avaliaram a influência do oxigênio nos mecanismos de precipitação da fase ω_{iso} no sistema Ti-V. Os autores concluíram que baixos teores de oxigênio favorecem o mecanismo de formação da fase ω sem difusão (atérmico), ao mesmo tempo em que retardam tanto o mecanismo de formação da fase ω com difusão (isotérmico) quanto o processo de transformação da fase ω para a fase α .

Na Figura 4.43 são observados micromecanismos de fratura misto caracterizados por *dimples* e fratura transgranular.

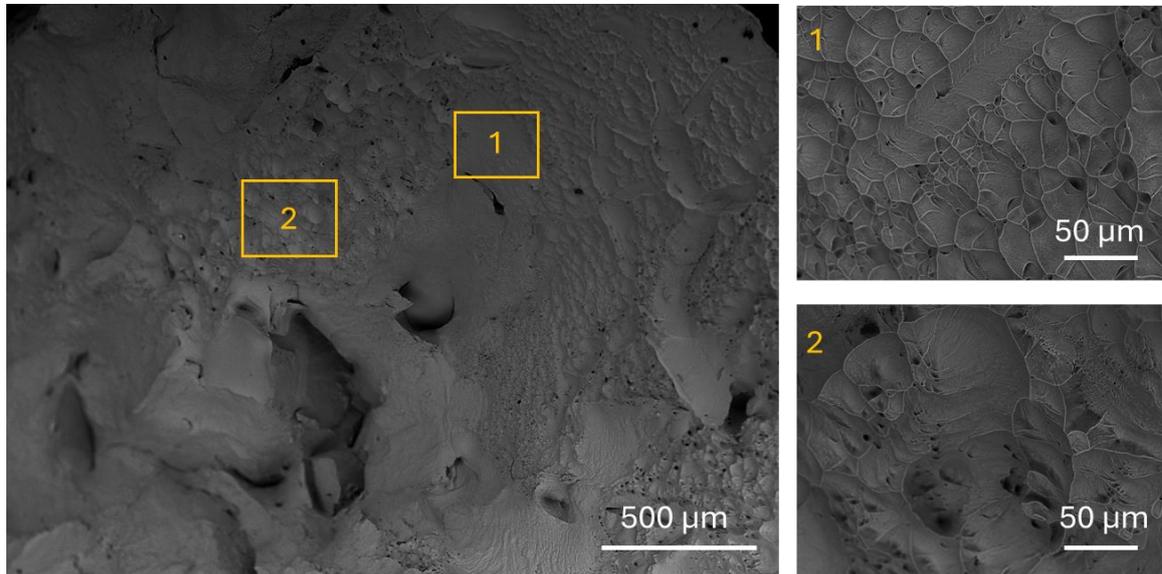
Figura 4.43 - Fractografia do corpo de prova de tração ($0,063 \pm 0,003$ % em peso de oxigênio) submetido ao tratamento térmico de 300 °C por 1 hora.



Fonte: elaboração própria.

A Figura 4.42b apresenta a curva característica do ensaio de tração da amostra submetida a um tratamento de envelhecimento a 300 °C por 30 minutos, seguido de aquecimento a 500 °C por 1 hora. Observa-se que o módulo de elasticidade e o limite de resistência ao escoamento são semelhantes, considerando o desvio padrão relativo, a aqueles da amostra envelhecida diretamente a 500 °C por 1 hora. No entanto, o limite de resistência à tração é superior, enquanto o alongamento é inferior. A Figura 4.44 apresentou micromecanismos de fratura dúctil caracterizados por *dimples*.

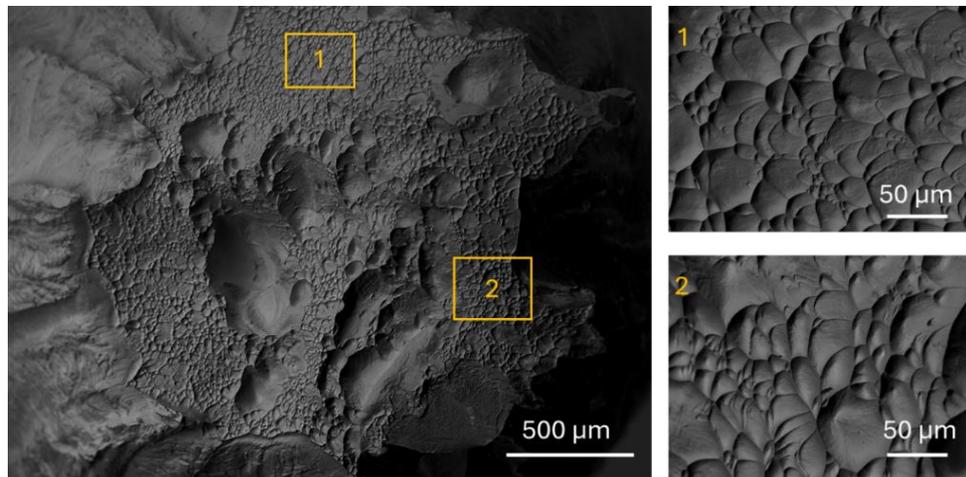
Figura 4.44 -Fractografia do corpo de prova de tração ($0,063 \pm 0,003$ % em peso de oxigênio) submetido ao tratamento térmico de 300 °C por 30 minutos e aquecimento a 500 °C por 1 hora.



Fonte: elaboração própria.

A Figura 4.39c apresenta a curva característica do ensaio de tração da amostra que foi submetida a tratamento de envelhecimento inicial a 300 °C por 30 minutos, seguido de um aquecimento adicional a 500 °C por 10 minutos, com o objetivo de decompor a possível fase ω . Todas as propriedades analisadas são comparáveis às da amostra envelhecida diretamente a 500 °C por 1 hora. Isso sugere que o tratamento foi eficaz na decomposição da fase ω e na precipitação da fase α , conforme indicado pelas propriedades mecânicas avaliadas. Conforme a Figura 4.45 expõe, a amostra apresenta micromecanismos de fratura dúctil caracterizados por *dimples*.

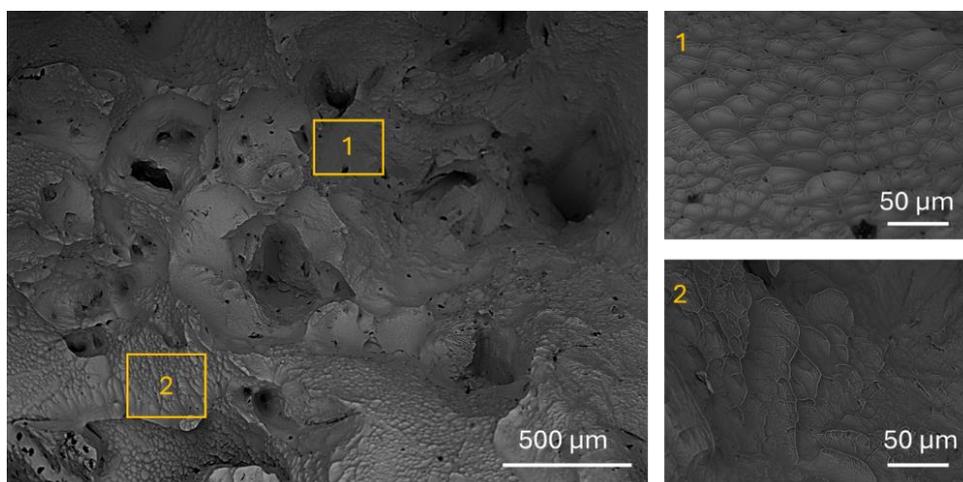
Figura 4.45 - Fractografia do corpo de prova de tração ($0,063 \pm 0,003$ % em peso de oxigênio) submetido ao tratamento térmico de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora e aquecimento a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 10 minutos.



Fonte: elaboração própria.

A Figura 4.39c apresenta a curva representativa do ensaio de tração da amostra que foi solubilizada a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora, seguida de aquecimento rápido a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 10 minutos. Observa-se que as propriedades mecânicas foram semelhantes às das amostras apenas solubilizadas. Esses resultados sugerem que o pós-tratamento térmico de 10 minutos não levou à precipitação de fração significativa da fase α e, portanto, não influenciou de forma substancial o comportamento mecânico. A Figura 4.45 exhibe *dimples* característicos de fratura dúctil.

Figura 4.46 - Fractografia do corpo de prova de tração ($0,063 \pm 0,003$ % em peso de oxigênio) submetido ao tratamento térmico de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora e aquecimento a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 10 minutos.

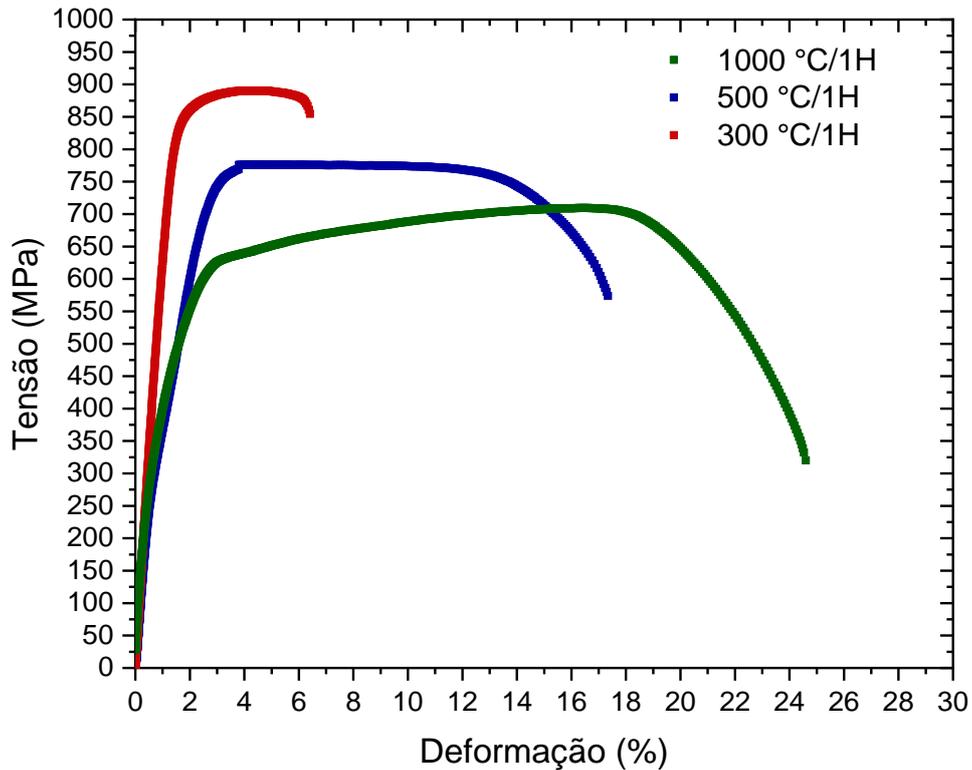


Fonte: elaboração própria.

4.4.2 Propriedades mecânicas das ligas com teores intermediários de oxigênio.

Ensaio de tração, conforme a norma ASTM E8-2024, foram conduzidos sob três condições de tratamento térmico que apresentaram maior potencial de otimização das propriedades mecânicas e de precipitação de fases. Ou seja, foram realizados tratamentos isotérmicos em diferentes temperaturas para amostras selecionadas. Ressalta-se que, nesta seção, foram avaliadas amostras com níveis intermediários de oxigênio ($0,166 \pm 0,003$). As curvas características resultantes são apresentadas na Figura 4.47.

Figura 4.47 - Curvas características de tensão-deformação em condições específicas de tratamento térmico e níveis intermediários de oxigênio.



Fonte: elaboração própria.

As propriedades mecânicas obtidas a partir das curvas apresentadas na Figura 4.47 estão detalhadas na Tabela 4.5. Esta tabela permite análise comparativa entre os diferentes tratamentos térmicos aplicados.

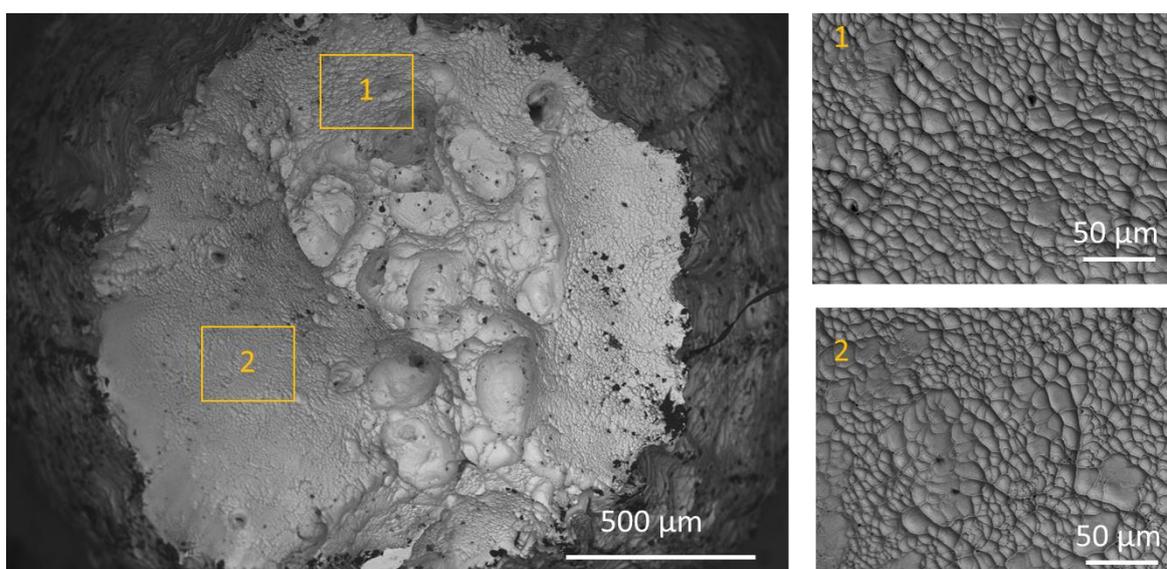
Tabela 4.5 - Propriedades mecânicas adquiridas das curvas da Figura 4.51.

Tratamento Térmico	Módulo de elasticidade (GPa)	Limite de escoamento (MPa)	Limite de resistência à tração (MPa)	Alongamento (%)
1000 °C / 1 h	55 ± 1	305 ± 9	708 ± 17	25 ± 2
500 °C / 1 h	54 ± 5	331 ± 5	779 ± 14	17 ± 4
300 °C / 1 h	67 ± 7	774 ± 19	893 ± 7	6 ± 2

Fonte: elaboração própria.

Ao se analisar a curva da Figura 4.47 e os dados da Tabela 4.5, conclui-se que os comportamentos mecânicos das amostras tratadas termicamente são altamente sensíveis à fração de oxigênio presente na liga, especialmente quando comparadas com amostras de baixa fração de oxigênio. Comparando-se as amostras de baixo teor de oxigênio, com as amostras de teores intermediários, foi observado incremento significativo na tensão limite de escoamento e na tensão máxima de tração. Esse fenômeno é atribuído ao oxigênio em solução sólida na matriz β da amostra solubilizada (Chou e Marquis, 2019b). As amostras solubilizadas a 1000 °C por 1 hora apresentaram elevada ductilidade e baixa resistência mecânica em comparação com os demais tratamentos térmicos. A fractografia da Figura 4.48 apresenta elevada deformação plástica caracterizada pela presença de *dimples*.

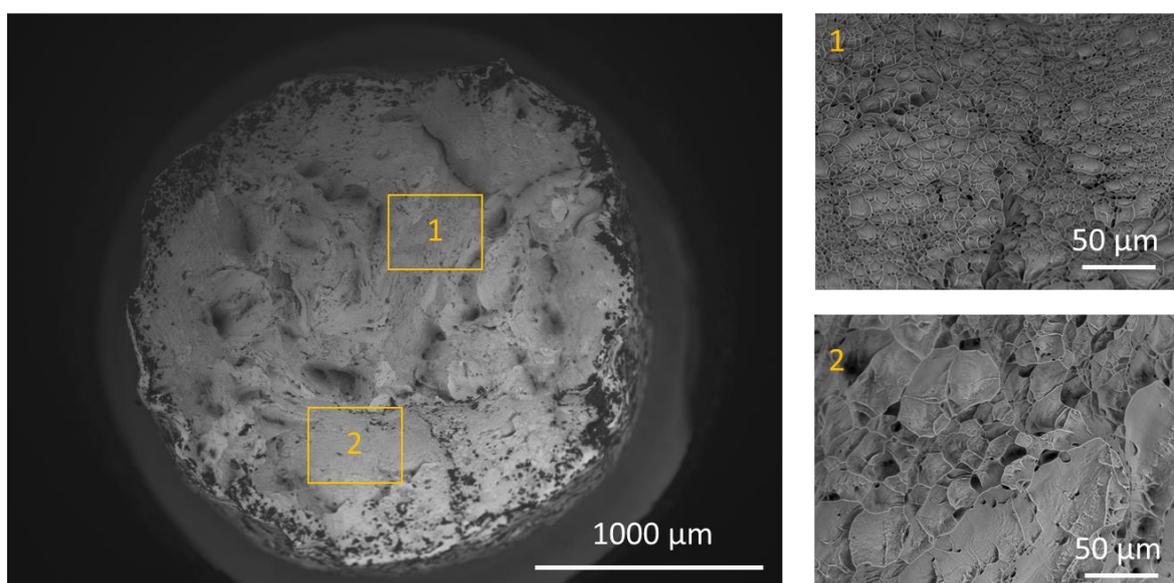
Figura 4.48 - Fractografia do corpo de prova de tração (0,166 ± 0,003 % em peso de oxigênio) submetido ao tratamento térmico de 1000 °C por 1 hora e resfriamento em água.



Fonte: elaboração própria.

A amostra envelhecida a 500 °C por 1 hora (Figura 4.49) apresenta comportamento similar àquela submetida ao mesmo tratamento, embora apresentasse inferior concentração de oxigênio. Entretanto, houve aumento nos valores dos níveis de tensão limite de escoamento e tensão máxima à tração. Este fenômeno também foi observado na amostra solubilizada a 1000 °C por 1 hora. Na Figura 4.49, pode-se observar a fractografia da amostra envelhecida a 500 °C por 1 hora, onde se destacam os *dimples* característicos de uma fratura dúctil.

Figura 4.49 - Fractografia do corpo de prova de tração ($0,166 \pm 0,003$ % em peso de oxigênio) submetido ao tratamento térmico de 500 °C por 1 hora e resfriamento em água.

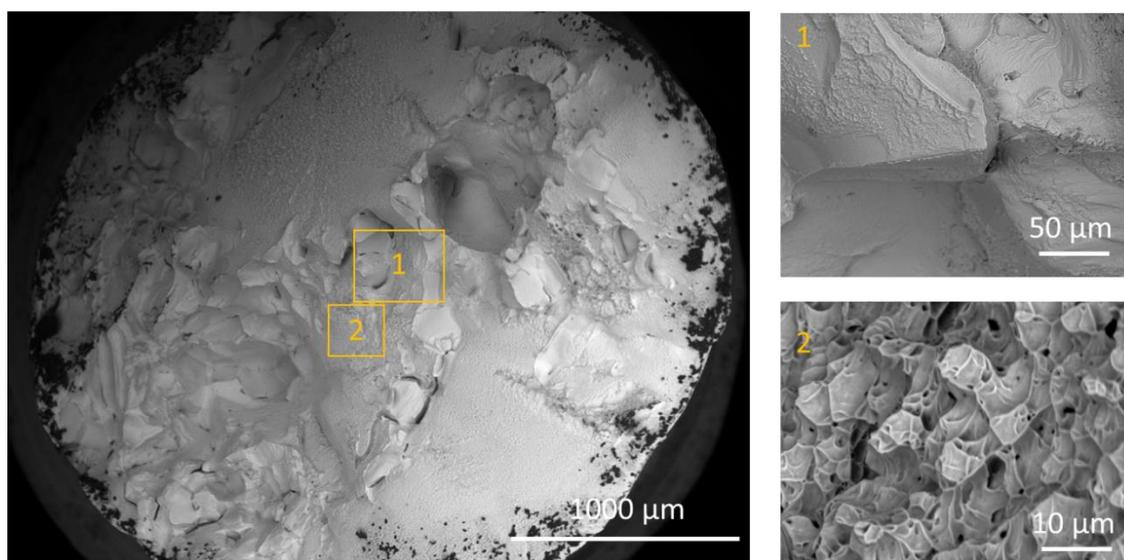


Fonte: elaboração própria.

A amostra envelhecida a 300 °C por 1 hora (conforme exibido na Tabela 4.5) apresentou aumento significativo no módulo de elasticidade e na tensão limite de escoamento, mas diminuição acentuada no alongamento ($6 \pm 2\%$) em comparação com a amostra solubilizada, que possuía níveis semelhantes de oxigênio. Acredita-se que essa diminuição seja resultado do aumento nos níveis de oxigênio, o que cria condições favoráveis para a precipitação da fase ω_{iso} . Entretanto, estudos anteriores já relataram a presença da fase ω_{iso} em amostras que apresentavam mecanismo de fratura dúctil em tratamentos isotérmicos de curta duração, como os observados nas amostras mencionadas. Os autores atribuem tal fenômeno ao tamanho nanométrico da fase ω e à baixa segregação, que não causaram alteração significativa na composição da matriz β (Plaine, Silva, Da e Bolfarini, 2018). Wu et al. (2024) realizaram tratamento térmico isotérmico semelhante (300 °C por 1 hora com resfriamento em água) na

liga β metaestável Ti5553. Os autores constataram a presença da fase ω nanométrica dispersa na matriz β e elevado alongamento das amostras submetidas a ensaios de tração ($13 \pm 3\%$). A análise fractográfica da Figura 4.50 exibe características de fratura semi-frágil, onde são observados micromecanismos mistos de *dimples* e marcas de clivagem.

Figura 4.50 - Fractografia do corpo de prova de tração ($0,166 \pm 0,003$ % em peso de oxigênio) submetido ao tratamento térmico de 300 °C por 1 hora e resfriamento em água.

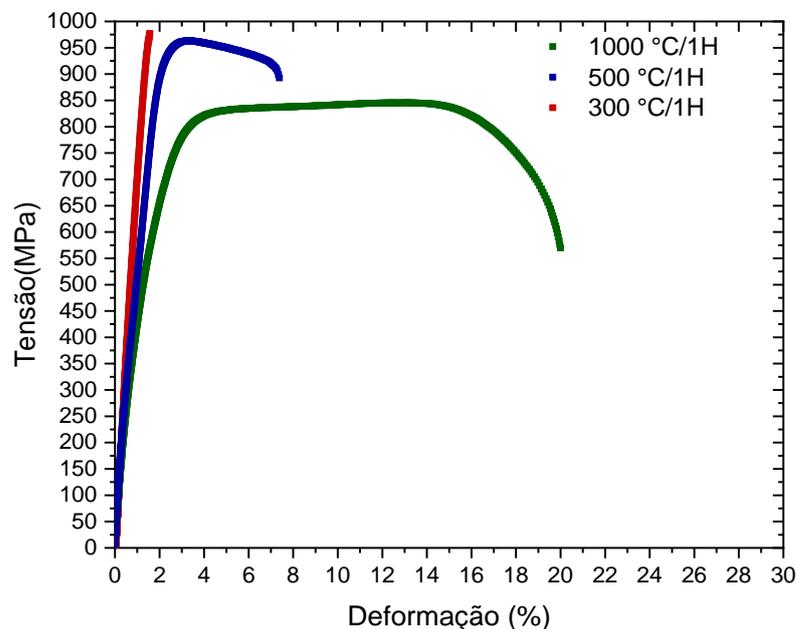


Fonte: elaboração própria.

4.4.3 Propriedades mecânicas das ligas com elevado teor de oxigênio.

As três condições de tratamento térmico anteriormente examinadas foram igualmente exploradas sob uma concentração ainda mais elevada de oxigênio ($0,21 \pm 0,01$ %, em peso). As curvas representativas dos ensaios de tração nas condições solubilizada (verde), envelhecidas a 300 °C (vermelho) e a 500 °C (azul), ambas por 1 hora, estão exibidas na Figura 4.51. As propriedades mecânicas aferidas das curvas da Figura 4.51 são apresentadas na Tabela 4.6.

Figura 4.51 - Curvas características de tensão-deformação em condições específicas de tratamento térmico e níveis elevados de oxigênio ($0,21 \pm 0,01$ %, em peso).



Fonte: elaboração própria.

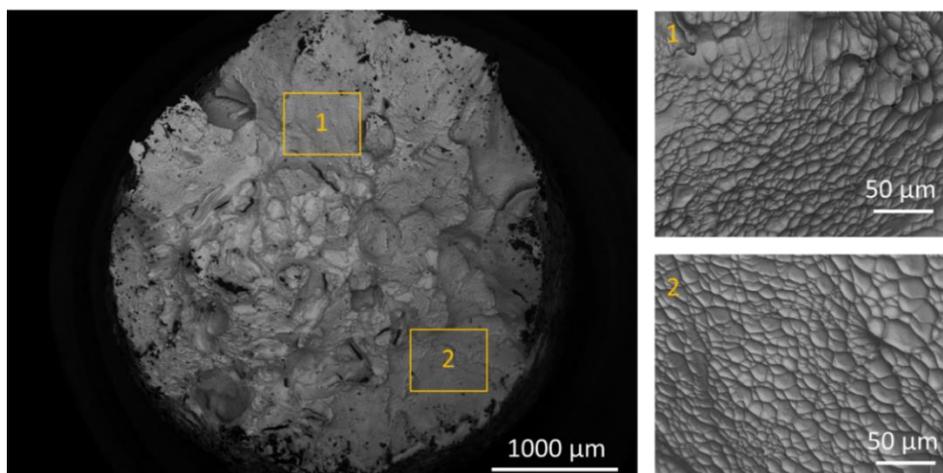
Tabela 4.6 - Propriedades mecânicas adquiridas das curvas da Figura 4.51.

Tratamento Térmico	Módulo de elasticidade (GPa)	Limite de escoamento 0,2 % (MPa)	Limite de resistência à tração (MPa)	Alongamento (%)
1000 °C / 1 h	54 ± 2	394 ± 7	846 ± 11	20 ± 4
500 °C / 1 h	63 ± 3	443 ± 4	968 ± 16	7,5 ± 2
300 °C / 1 h	80 ± 5	867 ± 24	978 ± 8	1,6 ± 1

Fonte: elaboração própria.

Na curva correspondente ao ensaio de tração da amostra solubilizada a 1000 °C por 1 hora, com subsequente resfriamento em água (Figura 4.51), observou-se notável ductilidade (20 ± 4 %), além de aumento considerável nas tensões limite de escoamento e máxima, acompanhado de módulo de elasticidade relativamente baixo. Esses resultados estão em consonância com a literatura e evidenciam a influência dos níveis de oxigênio nas propriedades mecânicas, conforme discutido anteriormente (Chou e Marquis, 2019b). A análise fractográfica da Figura 4.52 ilustra a superfície de fratura da amostra solubilizada a 1000 °C por 1 hora, na qual foram identificados *dimples* característicos de fratura dúctil.

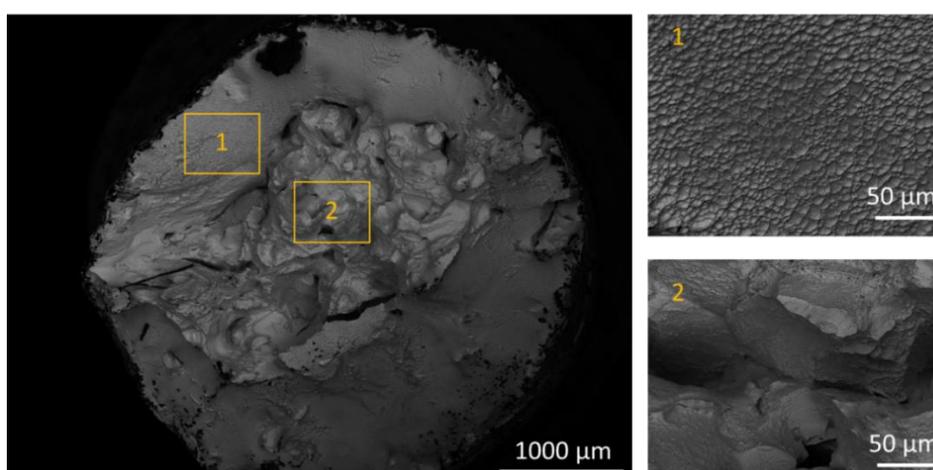
Figura 4.52 - Fractografia do corpo de prova de tração ($0,21 \pm 0,01$ % em peso de oxigênio) submetido ao tratamento térmico de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora e resfriamento em água



Fonte: elaboração própria.

Já na amostra envelhecida a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora, com teores elevados de oxigênio observou-se notável aumento no módulo de elasticidade, bem como nas tensões limite de escoamento e máxima em comparação com a amostra solubilizada com os mesmos níveis de oxigênio, e em relação à amostra submetida às mesmas condições de tratamento térmico, mas com concentração inferior de oxigênio. No entanto, foi observado um alongamento consideravelmente inferior às condições mencionadas (solubilizada). Na Figura 4.53, são apresentadas características de uma fratura semi-frágil, onde são observados micromecanismos mistos de *dimples* e marcas de clivagem.

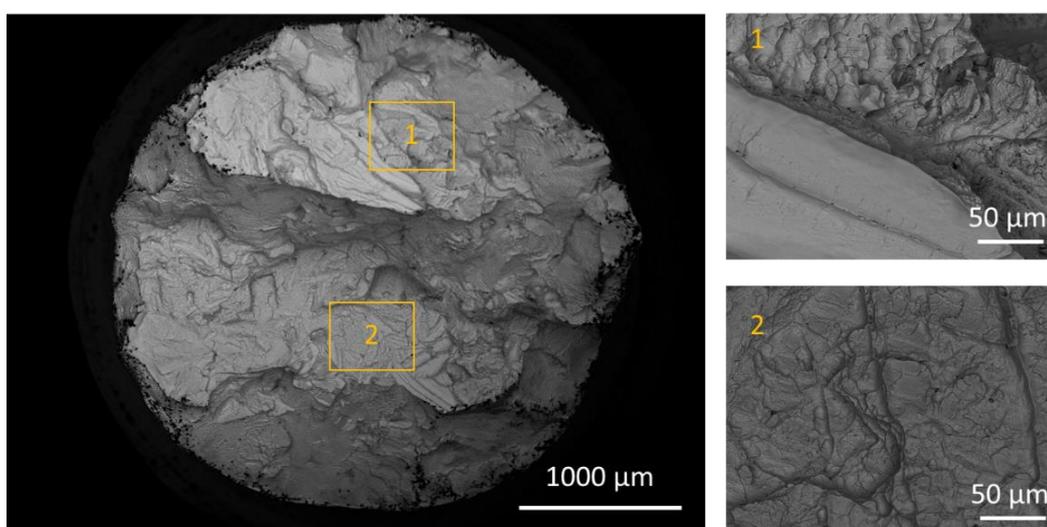
Figura 4.53 - Fractografia do corpo de prova de ($0,21 \pm 0,01$ % em peso de oxigênio) submetido ao tratamento térmico de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora e resfriamento em água.



Fonte: elaboração própria.

Na amostra envelhecida a 300 °C por 1 hora, seguida de resfriamento em água, nota-se significativo aumento do módulo de elasticidade (48 %) e redução do alongamento (92 %), conforme evidenciado na Tabela 4.6. A Figura 4.54 ilustra a fractografia da amostra sob essa mesma condição, em consonância com as propriedades observadas. Nota-se indícios de uma fratura frágil, caracterizada pela presença de marcas de clivagem.

Figura 4.54 - Fractografia do corpo de prova de tração ($0,21 \pm 0,01$ % em peso de oxigênio) submetido ao tratamento térmico de 300 °C por 1 hora e resfriamento em água.



Fonte: elaboração própria.

Analisando-se os resultados, conclui-se, portanto, que a precipitação da fase α e ω_{iso} são substancialmente afetadas pela concentração de oxigênio, como apontado pela literatura (Chou e Marquis, 2019b; Enzinger *et al.*, 2023b). As amostras com níveis superiores de oxigênio ($0,21 \pm 0,01$ % em peso de oxigênio) são mais susceptíveis a tratamentos térmicos no que concerne ao comportamento mecânico, quando comparadas às amostras de baixo teor de oxigênio.

Por meio dos resultados dos ensaios de tração é possível inferir que, com níveis reduzidos de oxigênio (0,006 % em massa), uma rota de tratamento térmico viável seria o envelhecimento seletivo com temperatura máxima de 300 °C por 1 hora, seguido de resfriamento em água. Nessas condições, a amostra apresentou precipitação da fase ω_{iso} , elevando o módulo de elasticidade sem resultar em fragilização significativa.

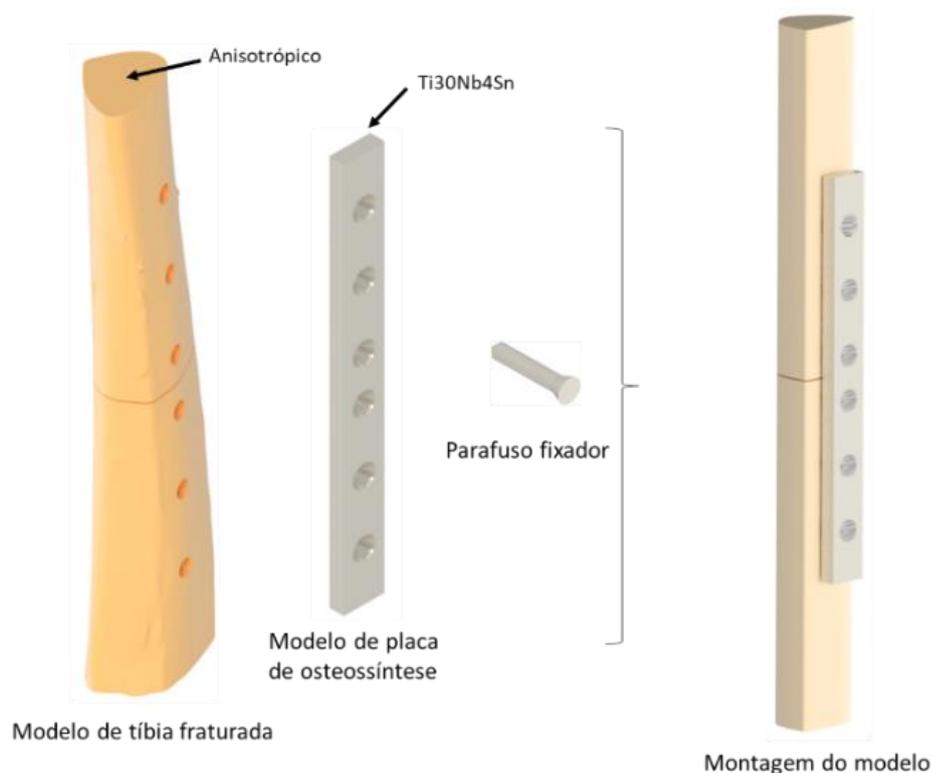
4.5 Simulações mecânicas.

Com o objetivo de avaliar o comportamento mecânico de uma placa de osteossíntese a partir de propriedades mecânicas obtidas experimentalmente, realizou-se análise da resposta mecânica de um modelo de tecido ósseo fraturado por meio do método de elementos finitos aplicando-se o pacote Ansys. Nessa análise, considerou-se a estabilização do tecido ósseo por placas de osteossíntese, levando em conta a presença ou ausência de um gradiente de propriedades mecânicas.

Inicialmente, foi criado um modelo de tíbia com fratura transversal, utilizando materiais disponíveis em bancos de pacote de desenhos auxiliado por computador (CAD). O objetivo desse modelo era o de representar o tecido ósseo com uma camada externa de aproximadamente 1 mm com comportamento mecânico de tecido ósseo cortical, enquanto o interior possuía comportamento mecânico de tecido trabecular. Essas informações e dados foram obtidas por meio de revisão bibliográfica detalhada, destacando-se os trabalhos de Joshi et al. (2021) e Levadnyi et al. (2021).

Em uma etapa subsequente, foi desenvolvido modelo simplificado de placa de osteossíntese, baseado em referências de modelos comerciais existentes, porém com geometria simplificada. A fixação da placa foi realizada ao modelo ósseo por meio de parafusos, também baseados em modelos comerciais. Os trabalhos de (Chang et al., 2019; Kaman, Celik and Karakuzu, 2014) forneceram informações relevantes sobre a geometria e fixação dos parafusos no modelo desenvolvido. Na Figura 4.55 são exibidos os modelos individuais e o conjunto montado, os quais foram submetidos à análise por meio de elementos finitos.

Figura 4.55 - Modelo de tíbia fraturada, placa de osteossíntese e parafusos.

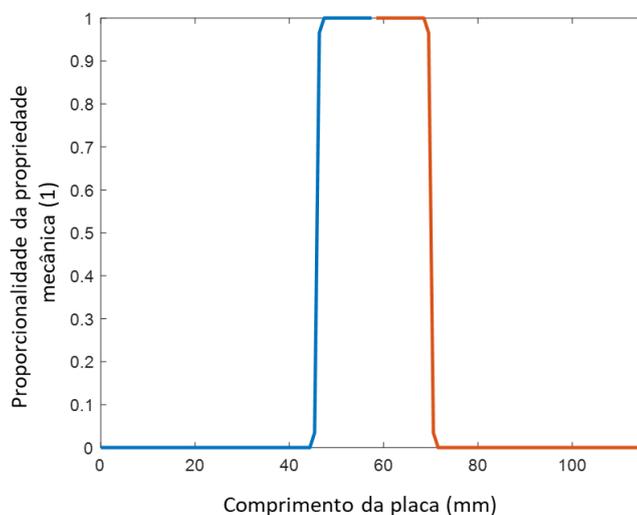


Fonte: elaboração própria.

Nessa simulação, considerou que o tecido ósseo exibe gradiente de comportamento mecânico, o que foi simulado por meio da montagem de dois corpos com restrições fixas. O corpo externo apresentava módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson superiores ao corpo interno, resultando na formação de região cortical e região trabecular no tecido ósseo, respectivamente.

A imposição do perfil de comportamento mecânico específico à placa de osteossíntese exigiu a criação e execução de programa auxiliar que possibilitou a discretização do corpo. Essa ferramenta foi essencial para gerar nós durante a aplicação do pacote Ansys, a fim de criar regiões que discretizaram a placa de forma adequada. Para tal tarefa foi utilizado o pacote MatLab. Cada elemento de malha inserido em cada um dos planos, formados pelos nós, possuía comportamento mecânico específico, que segue função determinada, resultando no perfil de comportamento mecânico. Vale ressaltar que o perfil de propriedades mecânicas pode ser alterado simplesmente modificando a equação correspondente ao perfil. A Figura 4.56 ilustra o perfil genérico aplicado à placa de osteossíntese, resultante da discretização realizada por meio do programa desenvolvido.

Figura 4.56 - Discretização das propriedades mecânicas em função da posição

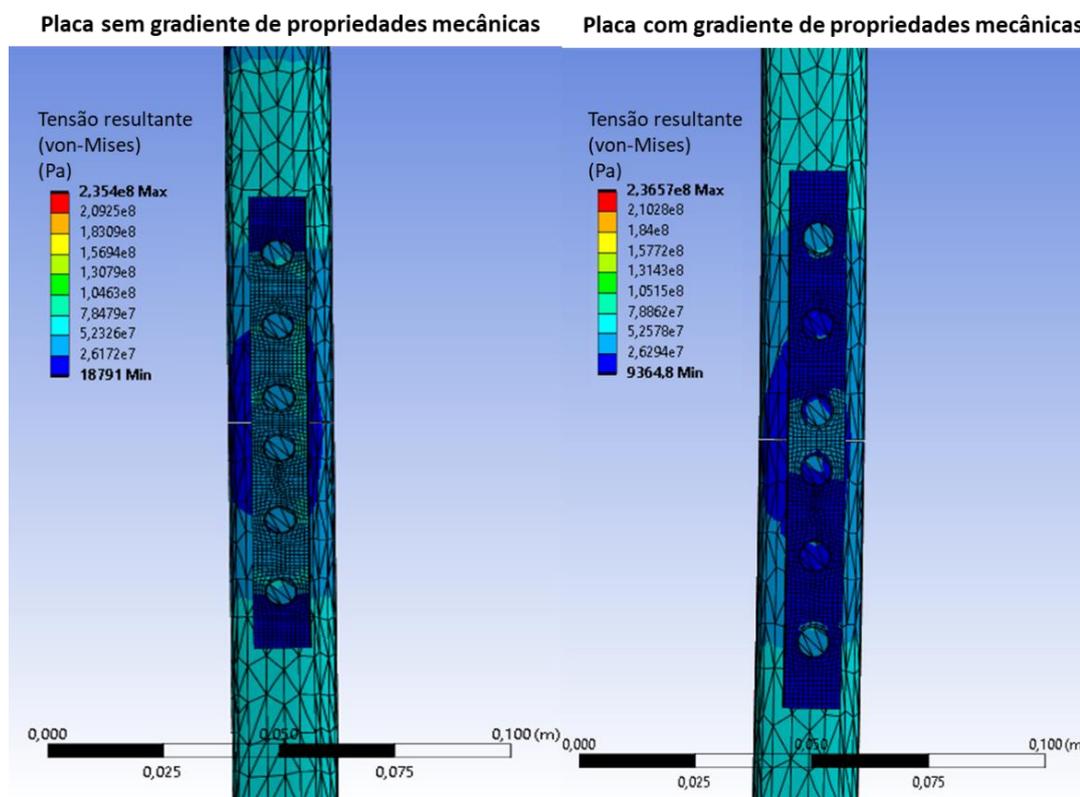


Fonte: elaboração própria.

Com o objetivo de avaliar a resposta do tecido ósseo e do conjunto fixado por placa de osteossíntese, considerando a presença ou ausência de gradientes de comportamentos mecânicos, quando submetido a força axial de compressão, foram conduzidas análises por meio do método de elementos finitos. A carga axial aplicada de compressão foi de 2 kN (Nazer, Al *et al.*, 2008). Os resultados foram apresentados nas Figura 4.57 a Figura 4.60.

O objetivo deste estudo e a criação do modelo de elementos finitos foi viabilizar uma investigação aprofundada sobre a geometria, posicionamento das placas de osteossíntese e amplitude dos efeitos do gradiente de rigidez em placas de osteossíntese, visando amplificar os efeitos do acionamento mecânico em placas com o gradiente de propriedades mecânicas.

Figura 4.57 - Tensão resultante (von Mises) do conjunto tíbia/placa, considerando a presença ou ausência do gradiente de propriedades mecânicas.

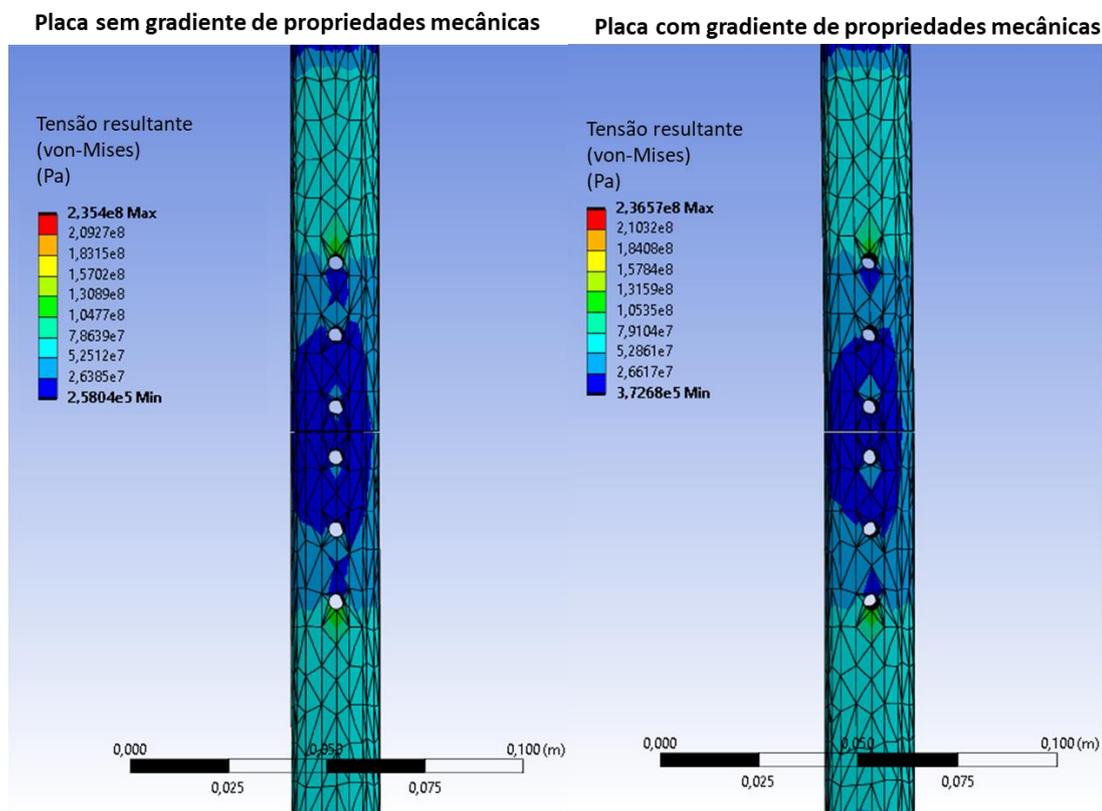


Fonte: elaboração própria.

A Figura 4.57 exibe as tensões resultantes de von-Mises na vista frontal do conjunto carregado axialmente. Observa-se que a placa que não dispõe do gradiente de propriedades mecânicas apresenta distribuição homogênea das tensões resultantes em todo o seu comprimento. Ou seja, a placa é carregada com tensões em patamares semelhantes. Como a rigidez da placa é superior ao tecido ósseo sugere-se que ocorre o efeito de blindagens mecânicas do tecido ósseo. No entanto, no caso da placa com gradiente de propriedades mecânicas, as tensões resultantes se concentram na região de maior rigidez. Isso permite que as tensões mecânicas sejam transmitidas efetivamente para o tecido onde a placa está fixada.

A Figura 4.58 apresenta as tensões resultantes de von-Mises do modelo de tecido ósseo na vista posterior.

Figura 4.58 -Tensão resultante (von Mises) do modelo de tíbia, considerando a presença ou ausência do gradiente de propriedades mecânicas.

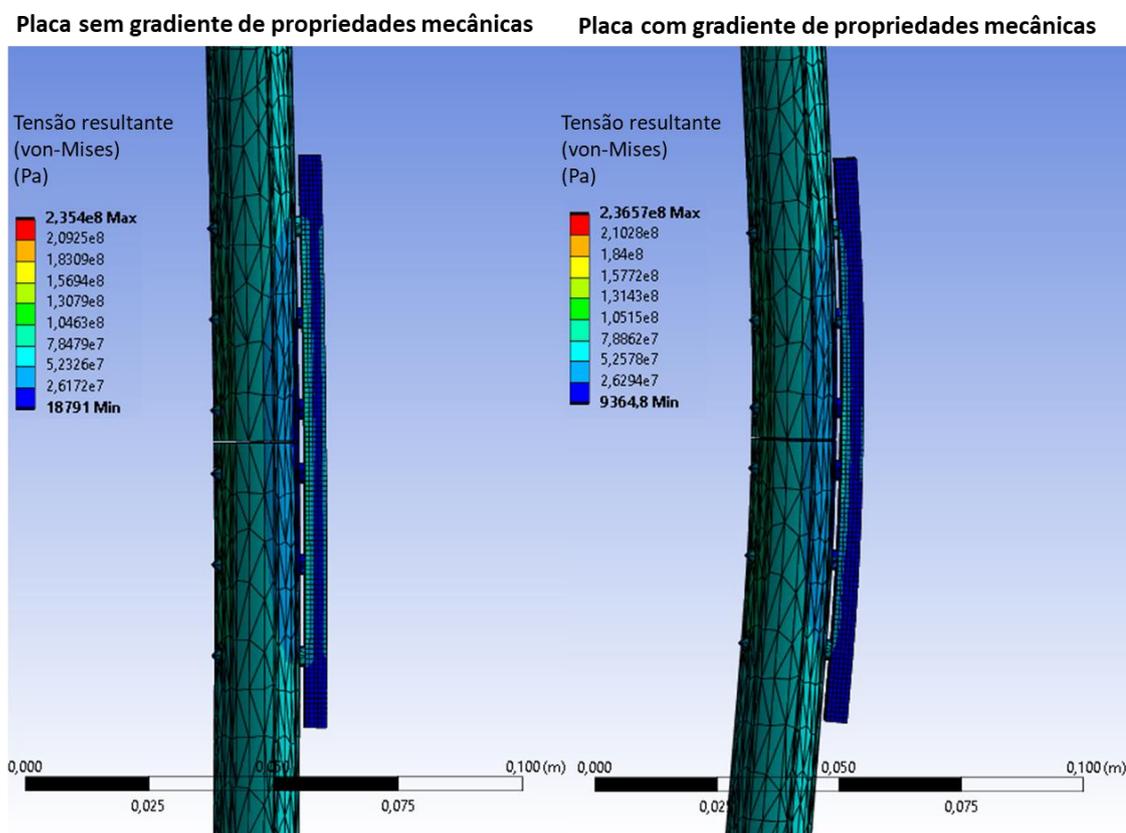


Fonte: elaboração própria.

Ao se analisar as simulações apresentadas na Figura 4.58, é observado que a distribuição das tensões resultantes é semelhante em ambos os casos. No entanto, os níveis mínimos de tensão são significativamente maiores na placa com gradiente de rigidez. Esse fato sugere que o tecido ósseo está sujeito a níveis mais elevados de tensão, resultando em ativação mecânica nas regiões onde, na placa sem gradiente, ocorria blindagem de tensão mecânica que poderia ocasionar efeitos deletérios ao tecido ósseo e comprometer a eficácia da placa de osteossíntese.

A Figura 4.59 apresenta a vista lateral do conjunto na simulação que avaliou as tensões resultantes de von-Mises.

Figura 4.59 - Tensão resultante (von Mises) do modelo de tíbia, considerando a presença ou ausência do gradiente de propriedades mecânicas (vista lateral).

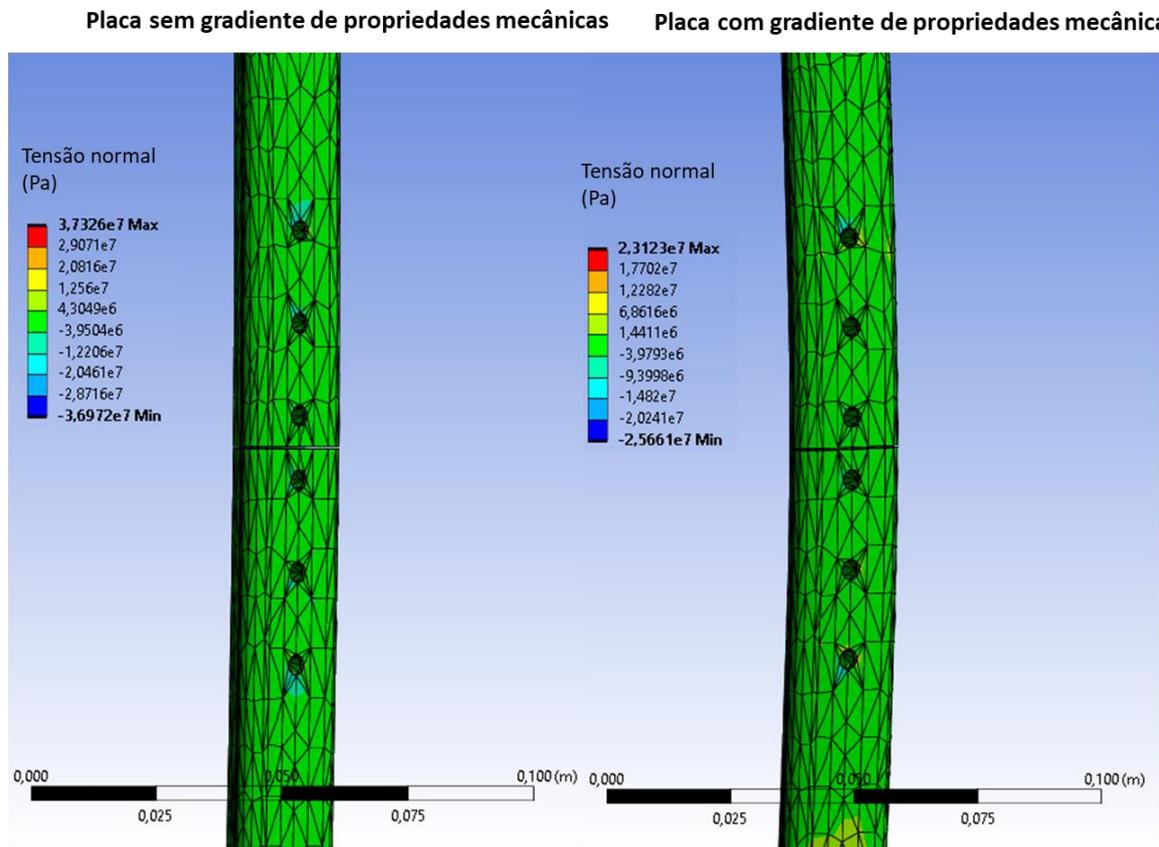


Fonte: elaboração própria.

Na Figura 4.59, pode-se observar que a placa de osteossíntese desprovida de gradiente de propriedades mecânicas permaneceu inalterada, sem apresentar o efeito mecânico presente na placa com gradiente de propriedades mecânicas. Esse fenômeno pode ser comparado à flambagem. No entanto, ao observar a Figura 4.60, que mostra as tensões normais, não são identificados pontos de acúmulo de tensões que caracterizem o referido efeito.

No entanto, é possível observar que o tecido no conjunto que possui a placa com gradiente de rigidez está sujeito a deformações e tensões benéficas para a saúde do tecido ósseo. A região adjacente à fratura mantém sua rigidez e apresenta potencial de favorecer a consolidação óssea do local fraturado.

Figura 4.60 - Tensão resultante do modelo de tíbia, considerando a presença ou ausência do gradiente de propriedades mecânicas.



Fonte: elaboração própria.

5. CONCLUSÕES E FUTUROS TRABALHOS

5.1 Conclusões

O presente trabalho teve como meta investigar a produção de placas de fixação óssea com gradientes de comportamento mecânico. Para tanto, foram propostas diferentes rotas de tratamento térmicos seletivos que viabilizaram a imposição de gradientes de rigidez. Os resultados obtidos também foram avaliados a partir da simulação numérica do comportamento mecânico dessas placas em serviço. Nesse contexto foi possível concluir que:

1. Ligas β metaestáveis, em especial do sistema TiNbSn, são altamente sensíveis a tratamentos térmicos e, conseqüentemente, suscetíveis a modulação das propriedades mecânica. Considerando aquecimento com taxa fixa de 10 °C/min, a decomposição da martensita ($\alpha'' \rightarrow \beta$) ocorre a 205 °C, seguida pela precipitação da fase ω_{iso} a partir de β_0 a 295 °C e sua decomposição para α a temperatura de 486 °C. A transformação $\alpha \rightarrow \beta$ (β -transus) foi constatada a 727 °C.
2. As amostras que apresentaram as fases β e α'' apresentam módulo de elasticidade inferior, aproximadamente de 70 GPa, quando comparadas às regiões onde ocorreu a precipitação de α , com cerca de 85 GPa, e $\alpha + \omega_{iso}$, aproximadamente 100 GPa.
3. O dispositivo de tratamento localizado desenvolvido revelou-se eficaz na aplicação de gradientes térmicos durante o processo de envelhecimento em áreas específicas da placa. Foi possível manter as regiões periféricas em estado solubilizado, ao mesmo tempo em que modulou-se o comportamento mecânico na seção central da placa por meio do tratamento de envelhecimento.
4. A primeira rota de tratamento térmico seletivo mostrou-se eficiente ao estabelecer gradiente de rigidez na placa, com a precipitação da fase α na região central e a manutenção das fases $\beta + \alpha''$ nas regiões periféricas. Notadamente, observou-se um significativo aumento da dureza e módulo de elasticidade em áreas próximas ao centro, em temperaturas próximas a 300 °C, atribuído à precipitação da fase ω_{iso} , resultando em incremento de 58% na dureza.
5. A segunda rota de tratamento térmico seletivo também estabeleceu gradiente de rigidez. Observou-se que baixos tempos de envelhecimento a 300 °C permite a precipitação da fase ω embrionária que não contribuiu significativamente para o aumento da dureza e módulo de elasticidade por meio do refinamento da fase α . No entanto, o perfil

observado, com incrementos substanciais nos níveis de dureza em áreas próximas ao centro da amostra, apresenta-se como promissora quando combinado com geometrias otimizadas.

6. A terceira abordagem de tratamento térmico seletivo demonstrou eficiência ao estabelecer gradiente de rigidez, mitigando o impacto do comportamento mecânico influenciado pela fase ω_{iso} . Após o tratamento inicial, foi aplicado ciclo de pós-tratamento térmico a 500 °C por 10 minutos, visando decompor a fase ω_{iso} em α na região central, enquanto as regiões periféricas foram mantidas sem a precipitação da fase α . Este procedimento resultou em gradiente de rigidez com patamar bem definido na região central, diminuindo gradualmente em direção às extremidades. Contudo, a diferença de dureza entre o centro e as extremidades foi de aproximadamente 15%.
7. Os ensaios de tração realizados em amostras com diferentes teores de oxigênio ampliaram o debate para novas abordagens em tratamentos térmicos, com controle preciso dos níveis de oxigênio. Amostras com baixas concentrações de oxigênio revelaram a formação da fase ω_{iso} , caracterizada por elevada ductilidade. Em contraste, nas amostras com altas concentrações de oxigênio, as variações nos tratamentos tiveram um impacto mais significativo no comportamento mecânico. Contudo, as amostras que apresentaram a fase ω_{iso} também evidenciaram fraturas com micromecanismos de deformação frágeis e baixo alongamento.
8. A simulação das tensões e deformações no sistema simplificado, composto pela tíbia e uma placa com gradiente de propriedades mecânicas, ofereceu informações pertinentes sobre as linhas de tensão e as áreas mais solicitadas. Um destaque relevante foi a comparação entre a placa com gradiente de comportamento mecânico e aquela sem tal gradiente. Verificou-se que as tensões foram melhor distribuídas nas regiões periféricas da fratura, o que se apresenta como uma abordagem promissora para mitigar o efeito de blindagem das tensões mecânicas no tecido ósseo.

5.2 Trabalhos futuros

- Avaliação da resistência à corrosão e funcionalização da superfície de placas com gradiente de rigidez obtidas por tratamentos térmicos seletivos;
- Implementação de tratamentos térmicos seletivos em amostras fabricadas por manufatura aditiva, que exibem gradientes composicionais, visando alcançar propriedades mecânicas superiores e elevada resistência.
- Avaliar o comportamento em fadiga de ligas que apresentam gradiente de rigidez pela imposição de tratamentos térmicos seletivos.

Referências

- AHN, A. C.; GRODZINSKY, A. J. Relevance of collagen piezoelectricity to “Wolff’s Law”: A critical review. **Medical Engineering and Physics**, v. 31, n. 7, p. 733–741, 2009.
- ALEIXO, G. T.; CONTIERI, R.; CARAM, R.; CREMASCO, A.; LOPES, E. S. N.; AFONSO, C. R. M. Effects of Cooling Rate and Sn Addition on the Microstructure of Ti-Nb-Sn Alloys. **Solid State Phenomena**, v. 172–174, n. February 2015, p. 190–195, 2011.
- ASTM – American Society for testing Materials. **B265 – 20a Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Strip, Sheet, and Plate 1**. In: Annual Book of ASTM Standards, 2020.
- BALCERZAK, A. T.; SASS, S. L. The formation of the ω phase in Ti-Nb alloys. **Metallurgical Transactions**, v. 3, n. 6, p. 1601–1605, 2007.
- BALLOR, J. A.; LI, T.; PRIMA, F.; BOEHLERT, C. J.; DEVARAJ, A. A review of the metastable omega phase in beta titanium alloys: the phase transformation mechanisms and its effect on mechanical properties. **International Materials Reviews**, 2022.
- BANERJEE, D.; WILLIAMS, J. C. Perspectives on titanium science and technology. **Acta Materialia**, v. 61, n. 3, p. 844–879, 2013.
- BANERJEE, S.; MUKHOPADHYAY, P. **Phase Transformations: Examples from Titanium and Zirconium Alloys**. Elsevier, 2007.
- BARBOSA, C. **Fundamentos Da análise Fractográfica de Falhas de Materias Metálicas**. Editora Edgard Blucher Ltda, 2021.
- BÖNISCH, M.; CALIN, M.; WAITZ, T.; PANIGRAHI, A.; ZEHETBAUER, M.; GEBERT, A.; SKROTZKI, W.; ECKERT, J. Thermal stability and phase transformations of martensitic Ti-Nb alloys. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 14, n. 5, 2013.
- BÖNISCH, M.; PANIGRAHI, A.; CALIN, M.; WAITZ, T.; ZEHETBAUER, M.; SKROTZKI, W.; ECKERT, J. Thermal stability and latent heat of Nb-rich martensitic Ti-Nb alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 697, p. 300–309, 2017.
- CALLISTER, W.; RETHWISCH, D. **Ciência e engenharia de materiais 4**. 2018.
- CAMPO, K. N.; ANDRADE, D. R.; OPINI, V. C.; MELLO, M. G.; LOPES, E. S. N.; CARAM, R. On the hardenability of Nb-modified metastable beta Ti-5553 alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 667, p. 211–218, 15 maio 2016.
- CHANG, C. W.; CHEN, Y. N.; LI, C. T.; CHUNG, C. R.; TSENG, C. C.; CHANG, C. H.; PENG, Y. TE. Biomechanical investigation of tibial tubercle osteotomy fixed with various screw configurations. **Injury**, v. 50, n. 2, p. 263–271, 2019.

CHOU, K.; MARQUIS, E. A. Oxygen effects on ω and α phase transformations in a metastable β Ti–Nb alloy. **Acta Materialia**, v. 181, p. 367–376, 1 dez. 2019a.

CLAES, L.; WILKE, H.-J.; AUGAT, P.; RÜBENACKER, S.; MARGEVICIUS, K. Effect of dynamization on gap healing of diaphyseal fractures under external fixation. **Clinical Biomechanics**, v. 10, n. 5, p. 227–234, 1995.

COAKLEY, J.; SEONG, B. S.; DYE, D.; OHNUMA, M. Isothermal omega kinetics in beta-titanium alloys. **Philosophical Magazine Letters**, v. 97, n. 3, p. 83–91, 4 mar. 2017.

COSTA, F. H. DA; SALLICA-LEVA, E.; MELLO, M. G.; AMIGÓ, V.; CARAM, R.; FOGAGNOLO, J. B. Stiffness and hardness gradients obtained by laser surface treatment of aged β -Ti alloys: The role of ω phase. **Surface and Coatings Technology**, v. 467, n. June, 2023.

COURANT, R. Variational Methods for the Solution of Problems of Equilibrium and Vibrations. **Bulletin of American Mathematical Society**, 1942.

CREMASCO, A. Deformação Plástica a frio , Transformações de Fases e Propriedades Mecânicas de Ligas Ti- Nb-Sn para Uso Biomédico Deformação Plástica a frio , Transformação de Fases e Propriedades Mecânicas de Ligas Ti- Nb-Sn para Uso Biomédico. p. 276, 2012.

DANGELO, J. G.; FATTINI, C. A. **Anatomia humana - sistêmica e segmentar**. Terceira E ed. São Paulo: Atheneu, 2011a.

DEVARAJ, A.; NAG, S.; SRINIVASAN, R.; WILLIAMS, R. E. A.; BANERJEE, S.; BANERJEE, R.; FRASER, H. L. Experimental evidence of concurrent compositional and structural instabilities leading to α precipitation in titanium-molybdenum alloys. **Acta Materialia**, v. 60, p. 596–609, 2012.

DUNCAN, R. L.; TURNER, C. H. Mechanotransduction and the Functional Response of Bone to Mechanical Strain. **Calcified Tissue International**, v. 57, n. 5, p. 344–358, 1995.

EISENBARTH, E.; VELTEN, D.; MÜLLER, M.; THULL, R.; BREME, J. Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys. **Biomaterials**, v. 25, n. 26, p. 5705–5713, 2004.

EMSLEY, J. **An A-Z Guide to the Elements**. 2001.

ENZINGER, R. J.; LUCKABAUER, M.; OKAMOTO, N. L.; ICHITSUBO, T.; SPRENGEL, W.; WÜRSCHUM, R. Influence of Oxygen on the Kinetics of Omega and Alpha Phase Formation in Beta Ti–V. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 54, n. 2, p. 473–486, 2023.

FICE, J.; CHANDRASHEKAR, N. Tapered Fracture Fixation Plate Reduces Bone Stress Shielding: a Computational Study. **Journal of Mechanics in Medicine and Biology**, v. 12, n. 04, p. 1250072, 2012.

FROST, H. M. Bone's Mechanostat: A 2003 Update. **THE ANATOMICAL RECORD**, p. 1081–1101, 2003.

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, n. 3, p. 397–425, 2009.

GRAAFF, K. M. VAN DE. **Anatomía humana**. Sixth Edit ed. Manole, 2003.

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 & Engineering A**, v. 441, p. 112–118, 2006.

HON, Y. H.; WANG, J. Y.; PAN, Y. N. Composition/phase structure and properties of titanium-niobium alloys. **Materials Transactions**, v. 44, n. 11, p. 2384–2390, 2003.

HUANG, Z. W. Ordered ω phases in a 4Zr-4Nb-containing TiAl-based alloy. **Acta Materialia**, v. 56, n. 8, p. 1689–1700, 2008.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Censo Demográfico 2022 População por idade e sexo Pessoas de 60 anos ou mais de idade**. Brasília, DF: IBGE, 2022.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Acidentes, violência, doenças transmissíveis, atividade sexual, características do trabalho e apoio social**. Brasília, DF: IBGE, 2019.

JOSHI, J.; MANRAL, A. R.; MAURYA, S.; VISHNOI, M. Biomechanical analysis of human tibia bone based on FEA. **Materials Today: Proceedings**, v. 44, p. 1711–1717, 2021.

JOSHI, V. A. **Titanium alloys: An atlas of Structures and Fracture Features**. 1. ed. CRC Press, 2006.

KAMAN, M. O.; CELIK, N.; KARAKUZU, S. Numerical Stress Analysis of the Plates Used to Treat the Tibia Bone Fracture. **Journal of Applied Mathematics and Physics**, v. 02, n. 06, p. 304–309, 2014.

KLEIN-NULEND, J.; BAKKER, A. D.; BACABAC, R. G.; VATSA, A.; WEINBAUM, S. Mechanosensation and transduction in osteocytes. **Bone**, v. 54, n. 2, p. 182–190, 2013.

KOIZUMI, M.; NIINO, M. KOIZUMI1995.pdf. *Em*: **Functionally graded materials**. Springer, 1995. p. 19–21.

LEVADNYI, I.; AWREJCEWICZ, J.; ZHANG, Y.; GU, Y. Comparison of femur strain under different loading scenarios: Experimental testing. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine**, v. 235, n. 1, p. 17–27, 2021.

LIMA, D.D. **Obtenção e Caracterização de Materiais com Gradientes Funcionais para Aplicação em Ortopedia**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2015.

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. **Correlação entre transformações de fases e comportamento mecânico de ligas Ti-Nb-Sn e sua aplicação na concepção de implantes ortopédicos com propriedades otimizadas**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2009.

LUTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. **Titanium : Engineering Materials and Processes**. Springer, 2007a. v. 2

MAESHIMA, T.; USHIMARU, S.; YAMAUCHI, K.; NISHIDA, M. Effect of heat treatment on shape memory effect and superelasticity in Ti-Mo-Sn alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 438–440, n. SPEC. ISS., p. 844–847, 2006.

MAJUMDAR, P.; SINGH, S. B.; CHAKRABORTY, M. Elastic modulus of biomedical titanium alloys by nano-indentation and ultrasonic techniques-A comparative study. **Materials Science and Engineering A**, v. 489, n. 1–2, p. 419–425, 2008.

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

MANTRI, S. A.; DASARI, S.; SHARMA, A.; ZHENG, Y.; FRASER, H. L.; BANERJEE, R. Role of Aluminum rejection from isothermal ω precipitates on the formation of α precipitates in the metastable β -titanium alloy Ti-10V-2Fe-3Al. **Scripta Materialia**, v. 234, n. April, p. 115565, 2023.

MATSUMOTO, H.; WATANABE, S.; MASAHASHI, N.; HANADA, S. Composition dependence of Young's modulus in Ti-V, Ti-Nb, and Ti-V-Sn alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 37, n. 11, p. 3239–3249, 2006.

MEHRALI, MEHDI; SHIRAZI, F. S.; MEHRALI, MOHAMMAD; METSELAAR, H. S. C.; KADRI, N. A. BIN; OSMAN, N. A. A. Dental implants from functionally graded

materials. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 101, n. 10, p. 3046–3057, 2013.

MELLO, M. G.; DAINESE, B. P.; CARAM, R.; CREMASCO, A. Influence of heating rate and aging temperature on omega and alpha phase precipitation in Ti–35Nb alloy. **Materials Characterization**, v. 145, p. 268–276, 1 nov. 2018.

MELLO, M. G. DE. Mecanismos de precipitação de fase α em ligas do sistema Ti-Mo. **Tese de doutorado**, 2018.

NAG, S. **Influence of Beta Instabilities on the Early Stages of**. Columbus: The Ohio State University, 2008.

NAZER, R. AL; RANTALAINEN, T.; HEINONEN, A.; SIEVÄNEN, H.; MIKKOLA, A. Flexible multibody simulation approach in the analysis of tibial strain during walking. **Journal of Biomechanics**, v. 41, n. 5, p. 1036–1043, 2008.

NIINOMI, M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 4, n. 5, p. 445–454, 2003.

PAVANELLO, R. **Introdução ao método dos elementos finitos**. 1997.

PETERS, M.; HEMPTENMACHER, J.; KUMPFERT, J.; LEYENS, C. **Structure and Properties of Titanium and Titanium Alloys**. 2003.

PHILIP A. SCHWEITZER, P. E. **METALLIC MATERIALS Physics, Mechanical and Corrosion Properties**. [s.l: s.n.].

PING, D. H.; CUI, C. Y.; YIN, F. X.; YAMABE-MITARAI, Y. TEM investigations on martensite in a Ti-Nb-based shape memory alloy. **Scripta Materialia**, v. 54, n. 7, p. 1305–1310, 2006.

PLAINE, A. H.; SILVA, M. R. DA; BOLFARINI, C. Effect of thermo-mechanical treatments on the microstructure and mechanical properties of the metastable β -type Ti-35Nb-7Zr-5Ta alloy. **Materials Research**, v. 22, n. 1, 2018.

RACK, H. J.; QAZI, J. I. Titanium alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 26, n. 8, p. 1269–1277, 2006.

ROSA, N.; SIMOES, R.; MAGALHÃES, F. D.; MARQUES, A. T. From mechanical stimulus to bone formation: A review. **Medical Engineering and Physics**, v. 37, n. 8, p. 719–728, 2015.

SALIB, M.; TEIXEIRA, J.; GERMAIN, L.; DENAND, B.; GEY, N.; AEBY-GAUTIER. Influence of α precipitation at β/β grain boundaries on α microtexture in a β metastable titanium

alloy with and without previous deformation. **Proceedings of the 13th World Conference on Titanium**, p. 409–414, 2016a.

Influence of α precipitation at β/β grain boundaries on α microtexture in a β metastable titanium alloy with and without previous deformation. **Proceedings of the 13th World Conference on Titanium**, p. 409–414, 2016b.

SALVADOR, CAMILO A F; LOPES, E. S. N.; OSPINA, C. A.; CARAM, R. Orthorhombic martensite formation upon aging in a Ti-30Nb-4Sn alloy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 183, p. 238–246, 2016.

SALVADOR, C. A. F.; OPINI, V. C.; LOPES, E. S. N.; CARAM, R. Microstructure evolution of Ti–30Nb–(4Sn) alloys during classical and step-quench aging heat treatments. **Materials Science and Technology (United Kingdom)**, v. 33, n. 4, p. 400–407, 2017.

SEMLITISCH, M.; STAUB, F.; WEBER, H. Titanium-Aluminium-Niobium Alloy, Development for Biocompatible, High Strength Surgical Implants. **Biomedizinische Technik**, p. 4–9, 1985.

SHI, R.; ZHENG, Y.; BANERJEE, R.; FRASER, H. L.; WANG, Y. ω -Assisted α nucleation in a metastable β titanium alloy. **Scripta Materialia**, v. 171, p. 62–66, 2019.

SOLA, A.; BELLUCCI, D.; CANNILLO, V. Functionally graded materials for orthopedic applications – an update on design and manufacturing. **Biotechnology Advances**, v. 34, n. 5, p. 504–531, 2016.

WANG, B.; LIU, Z.; GAO, Y.; ZHANG, S.; WANG, X. Microstructural evolution during aging of Ti-10V-2Fe-3Al titanium alloy. **Journal of University of Science and Technology Beijing: Mineral Metallurgy Materials (Eng Ed)**, v. 14, n. 4, p. 335–340, 2007.

WILLIAMS, D. F. On the mechanisms of biocompatibility. **Biomaterials**, v. 29, n. 20, p. 2941–2953, 2008.

ZARKADES, A.; R., L. F. **The Science, Technology and Application of Titanium**. Oxford: Pergamon Press, 1970.

ZHENG, Y. Nucleation Mechanisms of Refined Alpha Microstructure in Beta Titanium Alloys. n. May, p. 211, 2013.