

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

YURI RESENDE FONSECA

CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS TI-43NB E TI-30NB-8ZR

**Rio de Janeiro
2016**

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

YURI RESENDE FONSECA

CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS TI-43NB E TI-30NB-8ZR

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para o título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Carlos Nelson Elias, D.C.
Daniel Jogaib Fernandes, D.C.

Rio de Janeiro
2016

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

YURI RESENDE FONSECA

CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS TI-43NB E TI-30NB-8ZR

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientadores: Prof. Carlos Nelson Elias, D.C.
Daniel Jogaib Fernandes, D.C.

Aprovada em 26 de janeiro de 2016 pela seguinte Banca Examinadora:

Prof. Carlos Nelson Elias – D.C. do IME – Presidente

Daniel Jogaib Fernandes – D.C. do IME

Prof. Luiz Henrique Almeida – D.C da COPPE

Profa. Anderson dos Santos Paula – D.C. do IME

Prof Paulo Cesar Dahia Ducos – D.C. do IME

Rio de Janeiro
2016

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Militar de Engenharia não só pela oportunidade do estudo, mas também pela formação pessoal que irá me acompanhar por toda vida.

Ao Prof. Elias por toda sua dedicação, orientação e exemplo de profissional que representa para mim.

Aos técnicos e amigos de laboratório Joel e Leonardo pela ajuda na realização dos ensaios e ao secretário Hector pelo suporte em diversos momentos.

Ao Daniel e Prof^a Andersan, pelas orientações e discussões ao longo do desenvolvimento do trabalho.

Aos amigos de IME Heraldo, Ramon e Leonardo Emiliano que foram fundamentais no desenvolvimento desse trabalho.

Aos demais colegas de pós-graduação pelas experiências e momentos compartilhados na instituição.

A minha namorada pelo incentivo e apoio em momentos difíceis.

Aos meus avós, madrinha, irmã e ao amigo João, de certa forma todos vocês foram fundamentais para viabilizar minha estadia e dedicação integral aos estudos nesse período tão importante em minha vida.

Principalmente aos meus pais pela ajuda e apoio incondicional durante essa jornada.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS.....	9
1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVO	13
3. JUSTIFICATIVA.....	14
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
4.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS	15
4.2. ESTABILIDADE DAS FASES NAS LIGAS DE TI	19
4.3. TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA NAS LIGAS DE Ti	27
4.4. PROCESSAMENTO TERMOMECÂNICO DAS LIGAS DE Ti	35
4.5. BIOCOMPATIBILIDADE.....	49
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	60
5.1. MATERIAIS	60
5.2. PREPARO DOS CORPOS DE PROVA	60
5.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	61
5.3.1. MICROSCOPIA ÓPTICA	61
5.3.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA.....	62
5.3.3. ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA	62
5.3.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	62
5.3.5. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.....	63
5.3.6. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA.....	63
5.3.7. DILATOMETRIA	64
5.4. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS	64
5.4.1. ENSAIO DE COMPRESSÃO	64
5.4.2. ENSAIO DE MICRODUREZA	65
5.4.3. MÓDULO DE ELASTICIDADE POR ULTRASOM.....	65
5.5. TRATAMENTO ESTATÍSTICO	66
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	67
6.1. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	67
6.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	67
6.3. MICROSCOPIA ÓPTICA	69
6.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	70
6.5. EDS.....	73
6.6. ENSAIO DE COMPRESSÃO	76
6.7. DUREZA	80
6.8. MÓDULO DE ELASTICIDADE POR ULTRASOM.....	82

6.9. DSC	83
6.10. DILATOMETRIA	85
7. CONCLUSÕES	89
8. BIBLIOGRAFIA.....	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1-Estruturas alotrópicas do titânio.....	16
Figura 4.2 - Diagrama binário Ti-Nb.....	20
Figura 4.3 - Diagrama binário Nb-Zr.....	21
Figura 4.4 - Diagrama binário Ti-Zr.....	21
Figura 4.5 - Diagrama ternário Ti-Nb-Zr 843K.....	22
Figura 4.6 - DSC e TG do Ti e TiNbZr.....	22
Figura 4.7 - CTE e DSC do Ti e TiNbZr.....	23
Figura 4.8 - a) Diagrama ternário para várias isotermas; b) Diagrama ternário destacando composição equiatômica em relação ao Nb e Zr.....	24
Figura 4.9 - Influência da adição de Zr na temperatura de transf de fase.....	25
Figura 4.10 - a) 5% Mo, grãos grandes e estrutura HC; b) 10% Mo, estrutura HC com precipitados CCC em forma de agulhas; c) 15% Mo, estrutura CCC; d) 20% Mo, estrutura CCC.....	27
Figura 4.11 - Diagrama de EMF e superelasticidade.....	28
Figura 4.12 - Diagrama de fases NiTi.....	29
Figura 4.13 - Comparação das curvas de tensão / def sob tração e sob comp.....	30
Figura 4.14 - Efeito Memória de Forma Ti-20Nb e Ti-23Nb (% at).....	31
Figura 4.15 - Efeito superelasticidade Ti-Nb e Ni-Ti.....	32
Figura 4.16 - Tensão / Deformação em função do percent de zircônio (%at) ..	33
Figura 4.17 - DRX para diversas composições da liga Ti-Nb-Zr.....	34
Figura 4.18 - a) Efeito Memória de Forma; b) Efeito Superelasticidade.....	34
Figura 4.19 - Microestruturas diversas e respectivos ensaios de tração.....	37
Figura 4.20 - Micrografia obtida por MEV de ligas TiNb, a) 14% Nb; b) 18% Nb; c) 22% Nb; d) 26% Nb; e) 30% Nb; f) 34% Nb; g) 36% Nb; h) 40% Nb (%wt) .	38
Figura 4.21 - Variação do módulo de elasticidade (a) e da resistência a tração (b) em função da concentração de Nb.....	39
Figura 4.22 - Imagens obtidas por MEV, liga de Ti-Nb-Zr com precipitados α ” em forma dendrítica.....	40
Figura 4.23 - Fases identificadas para liga Ti-25Nb (%wt) para diversas temperaturas.....	41
Figura 4.24 - Imagens de MEV para liga de Ti-25Nb (a) fundida; (b) Tratamento térmico 200°C; (c) Tratamento térmico 400°C; (d) Tratamento térmico 600°C .	42
Figura 4.25 - Gráfico tensão (S) - Tamanho de grão devido a deformação (d) - Temperatura de tratamento térmico (t).....	44
Figura 4.26 - DRX liga Ti-20Nb-20Zr para diversas temperaturas.....	47
Figura 4.27 - Módulo de Elasticidade para diversas ligas em implantes.....	50
Figura 4.28 - Imagens de Raios - x das tibias de coelho após cirurgia.....	51
Figura 4.29 - Módulo de elasticidade após diferentes tipos de tratamento.....	52
Figura 4.30 - (a) NR método; (b) MTT método.....	53
Figura 4.31 - Potenciais de ruptura Ti cp, Ti-26Nb e Ni-49,2Ti (%at).....	54
Figura 4.32 - Teste de citotoxicidade Ti cp, Ti-26Nb e Ni-49,2Ti (%at).....	54
Figura 4.33 - Contagem de: (a) Osteocalcina; (b) Osteonectina; (c) Fibronectina; (d) TGF- β	57
Figura 4.34 - Adesão e espalhamento de fibroblastos.....	59
Figura 4.35 - Resultados de molhabilidade.....	59
Figura 6.1 - Difração liga Ti-43Nb.....	68
Figura 6.2 – Difração da liga Ti-30Nb-8Zr.....	69
Figura 6.3 - Microscopia óptica Ti-43Nb.....	70

Figura 6.4 - Microscopia óptica Ti-30Nb-8Zr.	70
Figura 6.5 – Estrutura Ti-43Nb aumento de 100x.	71
Figura 6.6 - Estrutura Ti-43Nb aumento de 500x.	71
Figura 6.7 - Estrutura Ti-43Nb aumento de 1000x.	72
Figura 6.8 - Estrutura Ti-30Nb-8Zr aumento de 1000x.....	72
Figura 6.9 - Estrutura Ti-30Nb-8Zr aumento de 15000x.....	73
Figura 6.10 - Região utilizada para EDS na liga Ti-43Nb.....	73
Figura 6.11 - Espectro EDS Ti-43Nb.....	74
Figura 6.12 - Região utilizada para EDS na liga Ti-30Nb-8Zr.	74
Figura 6.13 - Espectro EDS Ti-30Nb-8Zr.	75
Figura 6.14 - Curva tensão x deformação verdadeira.	76
Figura 6.15 - Ajuste encruamento cpTi grau 4.	79
Figura 6.16 - Ajuste encruamento Ti-43Nb.	79
Figura 6.17 - Ajuste encruamento Ti-30Nb-8Zr.....	79
Figura 6.18 - Endentação cpTi grau 4.	81
Figura 6.19 - Endentação Ti-43Nb.	81
Figura 6.20 - Endentação Ti-30Nb-8Zr.....	82
Figura 6.21 – Curva obtida no DSC durante o aquecimento da liga Ti-43Nb... 84	
Figura 6.22 - DSC aquecimento Ti-30Nb-8Zr.....	85
Figura 6.23 – Curva obtida durante o aquecimento Ti-43Nb e cpTi grau 4. Dilatometria e CTE.	86
Figura 6.24 – Curva obtida durante o resfriamento Ti-43Nb e cpTi grau 4. Dilatometria e CTE.	86
Figura 6.25 – Curva obtida durante o aquecimento Ti-30Nb-8Zr e cpTi, Dilatometria e CTE.	87
Figura 6.26 – Curva obtida durante o resfriamento Ti-30Nb-8Zr e cpTi, Dilatometria e CTE.	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Composição titânio CP.....	16
Tabela 4.2 - Propriedades das ligas de Ti.....	18
Tabela 4.3 - Propriedades mecânicas das ligas Ti-Mo para diferentes comp .	26
Tabela 4.4 - Propriedades da liga NiTi.....	30
Tabela 4.5 - Composições das ligas de Ti-Cu-Ni(Fe,Co)-Sn-Nb(Ta) (% at).....	36
Tabela 4.6 - Propriedades mecânicas ligas A até D.....	36
Tabela 4.7 - Parâmetros de rede e temperaturas β - <i>transus</i>	45
Tabela 4.8 - Tratamentos térmicos realizados	45
Tabela 4.9 – Envelhecimentos realizados e fases observadas	46
Tabela 4.10 – Ligas de Ti-Nb submetidas a tratamento térmico	48
Tabela 4.11 - Liberação de íons.....	54
Tabela 4.12 - Resumo estudos TiZr	56
Tabela 5.1-Dimensões corpos de prova.....	61
Tabela 6.1- Composições químicas das ligas determinada por FRX.....	67
Tabela 6.2 - Análise por EDS liga Ti-43Nb.....	74
Tabela 6.3 - Análise EDS liga Ti-30Nb-8Zr.	75
Tabela 6.4 – Dados obtidos nos ensaios de compressão cpTi grau 4.	76
Tabela 6.5 - Dados obtidos nos ensaios de compressão da liga Ti-43Nb.....	77
Tabela 6.6 - Dados obtidos nos ensaios de compressão da liga Ti-30Nb-8Zr.	77
Tabela 6.7 - Microdureza Vickers das ligas.....	80
Tabela 6.8 - Resumo análise de variância.	81
Tabela 6.9 - Módulo de Elasticidade por ultrassom.	82

RESUMO

Os biomateriais metálicos estão sujeitos a ambientes severos, como exposição a fluídos corpóreos altamente corrosivos e sujeitos a grandes esforços mecânicos. Diante desse cenário as ligas de titânio, como o titânio comercialmente puro, o Ti-6Al-4V e NiTi apresentam desempenho superior em relação a outros biomateriais metálicos em algumas aplicações. No entanto, um grande inconveniente dessas ligas é a possibilidade de eliminar íons tóxicos para o organismo durante o processo de corrosão e o alto módulo de elasticidade que gera o fenômeno denominado de *stress shielding*. Para diminuir o módulo de elasticidade, melhorar o desempenho mecânico e evitar a liberação de íons tóxicos, as ligas de Ti- β ou *quasi- β* com elementos de liga como Nb, Zr, Ta e/ou Mo surgem como alternativa de desenvolvimento e aplicação. No presente trabalho avaliou-se as ligas Ti-43Nb e Ti-30Nb-8Zr em relação a sua microestrutura, propriedades mecânicas e estabilidade de fases. Os resultados encontrados foram comparados com as do titânio comercialmente puro grau 4. Os resultados mostraram que a liga Ti-43Nb analisada possui grão equiaxiais uniformemente distribuídos com matriz β e sem a presença de precipitados. A liga Ti-30Nb-8Zr apresenta grãos equiaxiais uniformemente distribuídos com presença de fase martensítica α'' . A liga Ti-30Nb-8Zr possui maior resistência a compressão em relação ao Ti-43Nb e cpTi grau 4 e módulo de elasticidade de 83GPa. A liga Ti-43Nb apresenta maior ductilidade e menor módulo de elasticidade das três (64 GPa). A liga Ti-30Nb-8Zr apresentou microdureza estatisticamente superior ao cpTi grau 4, que por sua vez foi superior ao Ti-43Nb. As análises térmicas por DSC, dilatométrica e análise do coeficiente de expansão térmica mostraram que ambas as ligas estão sujeitas a transformações martensíticas. Foi observado também a decomposição da fase martensítica α'' da liga Ti-30Nb-8Zr em duas etapas, primeiro em uma fase intermediária ω e posteriormente em β . O coeficiente de encruamento levantado empiricamente para as duas ligas analisadas e para o cpTi grau 4 são similares.

ABSTRACT

Metallic biomaterials are subject to harsh conditions, including highly corrosive bodily fluids and great mechanical stress. In these settings the titanium alloy (such as commercially pure titanium - Ti-6Al-4V & NiTi) have superior performance in relation to other metallic biomaterials. A great drawback of such alloys is the high Young's modulus, generating stress shielding and the possibility of release of toxic ions to the organism during corrosion. Aiming to decrease the elastic modulus, to improve the mechanical performance and to avoid the release of toxic ions, Ti- β or *quasi*- β alloys compound of elements such as Ti, Nb, Zr, Ta and/or Mo come up as alternatives in developing and application. The present work has evaluated Ti-43Nb e Ti-30Nb-8Zr in relation to microstructure, mechanical properties and phase stability. The results were compared with those from commercially pure titanium (cpTi) grade 4. The results showed that the Ti-43Nb alloy is composed of equiaxial grains uniformly distributed in a β matrix and without the presence of precipitates; the Ti-30Nb-8Zr alloy presents equiaxial grains uniformly distributed with presence of martensitic phase α'' . The Ti-30Nb-8Zr alloy shows greater resistance to compression in relation to Ti-43Nb e cpTi grade 4 and an elastic modulus of 83GPa. The Ti-43Nb alloy presents higher ductility and lower elastic modulus between the materials tested (64 GPa). The hardness of the Ti-30Nb-8Zr alloy is statistically higher to cpTi grade 4, both superior to Ti-43Nb. The thermal analysis by DSC, dilatometry and thermal expansion coefficient analysis showed that both alloys are subjected to martensitic transformations. It was also observed the decomposition of the martensitic phase α'' of Ti-30Nb-8Zr alloy in two stages, first in an intermediary ω phase and posteriorly in β phase. The strain hardening coefficient empirically found for both alloys was similar to cpTi grade 4.

1. INTRODUÇÃO

O titânio e suas ligas são empregados como materiais estruturais desde 1952. São bastante atrativos já que possuem alta relação entre sua resistência mecânica e peso, além da excelente resistência à corrosão. No entanto, possuem algumas desvantagens, como custo elevado em comparação aos metais mais comuns como, por exemplo, o aço. O maior custo deve-se principalmente ao processo de manufatura. Dado esse aspecto negativo, o titânio se sobressai em algumas áreas de aplicação, principalmente nas que exigem alta tecnologia, como na indústria aeroespacial, automotiva, química, de alimentos e como biomaterial.

As ligas de titânio são classificadas com base em sua microestrutura como ligas do tipo α , β , $\alpha+\beta$, quase α ou quase β ., O presente trabalho tem como objetivo caracterizar dois novos tipos de ligas de Ti- β , uma liga do sistema binário Ti-Nb (Ti-43Nb, %wt) e uma liga do sistema ternário Ti-Nb-Zr (Ti-30Nb-8Zr, %wt).

Ligas do tipo β tem recebido grande atenção da indústria e da comunidade científica nos últimos anos devido a sua grande capacidade de responder a tratamentos termomecânicos, além de possuírem capacidade de sofrer deformação superior às ligas comumente utilizadas pela indústria, esses aspectos serão abordados ao longo de todo o texto.

Embora o objetivo seja estudar o comportamento dessas duas ligas do tipo β , na revisão bibliográfica serão abordados também outros tipos de liga de Ti para efeito de comparação das propriedades de interesse.

2. OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho foi caracterizar e analisar as propriedades mecânicas e a estabilidade das fases das ligas Ti-30Nb-8Zr e Ti-43Nb através de ensaios mecânicos, químicos, térmicos e comparar com as propriedades do titânio comercialmente puro grau 4.

3. JUSTIFICATIVA

As ligas Ti-Nb e Ti-Nb-Zr são ligas em desenvolvimento tanto na área industrial quanto acadêmica. Somente algumas ligas desses dois sistemas são comerciais, destacando-se a Ti-13Nb-13Zr. O crescente número de pesquisas com as ligas Ti- β está intimamente ligado à modernização de técnicas de processamento e desenvolvimento da área de Ciência dos Materiais e nesse cenário os dois sistemas citados despertam atenção.

Apesar do crescente número de trabalhos sobre os sistemas Ti-Nb e Ti-Nb-Zr, poucas pesquisas foram realizadas com as ligas empregadas no presente trabalho. Como ilustração, a busca no Google Scholar para a liga Ti-6Al-4V, mostra que existem mais de 59.000 trabalhos publicados. No entanto, ao buscar a liga Ti-50Nb (similar a uma das ligas estudadas) somente 50 trabalhos são retornados e 8 trabalhos são retornados ao buscar Ti-30Nb-8Zr, demonstrando relevância em relação a contribuição acadêmica do estudo em questão.

A revisão bibliográfica sobre as ligas dos sistemas Ti-Nb e Ti-Nb-Zr mostram que existe um grande potencial de aplicação, principalmente no que tange à necessidade das ligas com efeito memória de forma ou superelasticidade. Além disto, estes sistemas apresentam alternativa viável para substituição da liga Ti-6Al-4V e Ni-Ti para aplicações biomédicas por se tratarem de ligas contendo elementos de alta biocompatibilidade quando comparado aos outros biomateriais metálicos.

O presente trabalho servirá como fundamentação prática e teórica para novas pesquisas, como a análise da influência do tratamento termomecânico nas propriedades das ligas. Tal tema surge naturalmente uma vez que as ligas analisadas são sensíveis a esse tipo de tratamento, logo os resultados aqui encontrados servirão de referência para uma série de trabalhos futuros em diversas áreas de interesse, tanto no IME quanto em outras instituições.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O titânio é um metal de transição encontrado em diversos minerais como o rutilo e a ilmenita e é abundante na crosta terrestre. A principal rota para obter o titânio é a partir do processo de Kroll concebido na década de 30 e que consiste em associar o $TiCl_4$ com o cálcio.

Devido a suas propriedades mecânicas e baixa densidade quando comparado com outros metais, o titânio despertou grande interesse industrial. As ligas de titânio podem apresentar resistências mecânicas semelhantes ao aço com a vantagem de ter menor densidade ($4,51 \text{ g/cm}^3$). Essas características fazem com que o titânio e suas ligas sejam amplamente utilizados em diversos seguimentos industriais, como aeroespacial, geração de energia, petroquímico, automotivo e até mesmo na indústria médica e odontológica. (RACK, 2006).

A temperatura ambiente o titânio puro apresenta estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) denominada α . Com aquecimento acima de 883°C a estrutura passa a ser cúbica de corpo centrado (CCC), denominada β . Diferentemente da maioria dos metais HC, o titânio pode sofrer grandes deformações a frio, inclusive acima de 90%. A explicação para esse fenômeno está na relação entre os parâmetros da rede cristalina “c” e “a” da estrutura cristalina HC do titânio, que é de 1,587. Esse valor está abaixo do valor teórico de 1,633 para os metais hexagonais compactos, facilitando assim a ocorrência de deslizamentos de planos cristalográficos. O magnésio puro, por exemplo, que possui proporção c/a de 1,624, não pode sofrer deformações a frio superiores a 50% sem fraturar (SMITH, 1993). Na Figura 4.1 é possível observar as estruturas alotrópicas do Ti e seus respectivos parâmetros de rede.

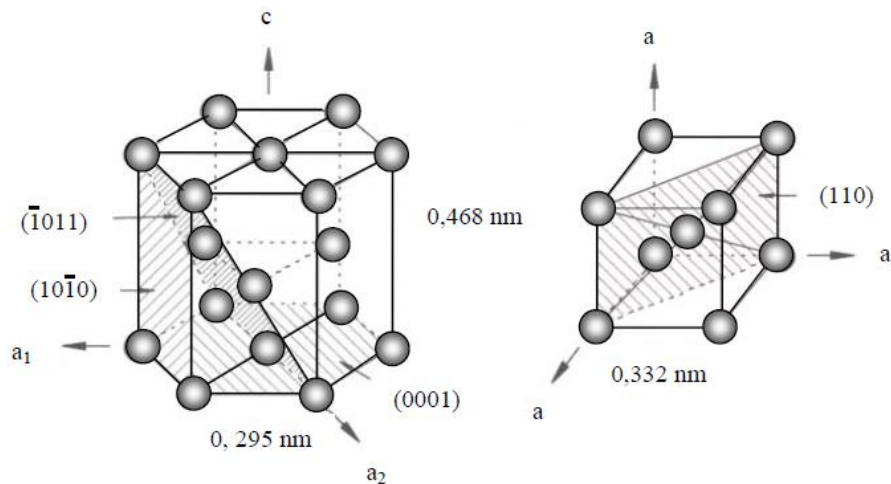


Figura 4.1-Estruturas alotrópicas do titânio (adaptado de LEYENS et al., 2003)

O Ti e suas ligas são classificados em graus com base na sua composição química. Com base nos percentuais de elementos intersticiais, o titânio comercialmente puro (cpTi) é classificado em grau de 1 a 4. Uma pequena variação dos intersticiais é suficiente para provocar grandes alterações nas propriedades mecânicas do titânio. Na Tabela 4.1 são mostradas as composições químicas e as classificações do Ti cp.

Tabela 4.1 -Composição titânio CP (Norma ASTM F67).

Elemento	Grau 1	Grau 2	Grau 3	Grau 4
Nitrogênio	0,03	0,03	0,05	0,05
Carbono	0,1	0,1	0,1	0,1
Hidrogênio	0,125	0,125	0,125	0,125
Ferro	0,2	0,3	0,3	0,5
Oxigênio	0,18	0,25	0,35	0,4
Titânio	balanço	balanço	balanço	balanço

De uma maneira geral os elementos de ligas adicionados ao titânio podem ser classificados em função de sua influência na transformação alotrópica. Os elementos de liga que alteram a temperatura de transição da fase α para fase β são classificados como β -estabilizadores (para baixo) ou α -estabilizadores (para cima). Os elementos de liga também que promovem a transformação eutectóide são chamados de β -estabilizador eutectóide. Com base na microestrutura a temperatura ambiente, as ligas são classificadas como titânio- α (ou quase- α), titânio- β (ou quase- β) titânio-($\alpha+\beta$) (WILLIAMS, 2003).

As ligas de titânio α possuem propriedades observadas em outras ligas com estrutura HC. Não apresentam, por exemplo, sensibilidade à transição dúctil-frágil, podendo ser utilizadas em baixa temperatura. Não respondem significativamente a tratamentos térmicos, possuem alto limite de escoamento, boa resistência mecânica mesmo em elevadas temperaturas e alto módulo de elasticidade. (LEYENS, 2003).

Conforme mencionado anteriormente, os elementos de liga β -estabilizadores, quando adicionados em grande quantidade, diminuem significativamente a temperatura de transformação alotrópica permitindo que a fase CCC do titânio fique metaestável ou até mesmo estável na temperatura ambiente. Esse tipo de liga é muito sensível a tratamentos térmicos e várias pesquisas vem sendo desenvolvidas para analisar as propriedades mecânicas e a microestrutura dessas ligas após diversos tipos de tratamentos (KARASEVSKAYA, 2003).

Por apresentarem baixo módulo de elasticidade, as ligas de titânio β são de grande interesse para aplicações médicas e odontológicas. Uma das desvantagens na utilização de materiais metálicos como implantes está na diferença do módulo de elasticidade entre a liga e o tecido ósseo. Quanto maior a diferença entre os módulos de elasticidade, maior a possibilidade de gerar um fenômeno chamado *stress shielding*, o qual induz a reabsorção óssea local e compromete o funcionamento da prótese (NIINOMI, 2008). Esse e outros aspectos serão tratados com maiores detalhes nas seções posteriores.

As ligas de titânio ($\alpha + \beta$) combinam boas propriedades mecânicas com ótimo balanço das características das fases α e β . Essas ligas respondem de maneira significativa aos tratamentos térmicos que geram uma grande possibilidade de combinações de microestruturas e propriedades mecânicas diferentes. Apesar de não possuírem limite de resistência à fratura com mesma grandeza que as ligas titânio α , elas não apresentam as desvantagens apresentadas por essas ligas e possuem maior ductilidade e trabalhabilidade.

A principal liga de titânio ($\alpha + \beta$), é a liga Ti-6Al-4V. Esta liga foi inicialmente desenvolvida para a indústria aeroespacial mas, é aplicada na indústria automotiva e com modificações na composição química como implantes médicos e odontológicos. (LEYENS, 2003). Devido a sua grande importância

comercial, essa liga, juntamente com o cpTi grau 4, serão utilizados como comparação com demais ligas ao longo de todo trabalho.

Na Tabela 4.2 são apresentadas algumas propriedades mecânicas e comparações entre as ligas α , β e ($\alpha + \beta$).

Tabela 4.2 - Propriedades das ligas de Ti (NIINOMI, 1998).

Fase	Materiais	σ_r (MPa)	σ_e (MPa)	ϵ (%)	E (GPa)
α	Ti grau 1	240	170	24	102,7
	Ti grau 2	345	275	20	102,7
	Ti grau 3	450	380	18	103,4
	Ti grau 4	550	485	15	104,1
$\alpha+\beta$	Ti-6Al-4V	895-930	825-869	06-10	110-114
	Ti-6Al-4V ELI	860-965	795-875	06-10	101-110
	Ti-6Al-7Nb	900-1050	880-950	8.1-15	114
	Ti-5Al-2,5Fe	1020	895	15	112
β	Ti-13Nb-13Zr	973-1037	836-908	10-16	79-84
	Ti-12Mo-6Zr-2Fe	1060-1100	1000-1060	18-22	74-85
	Ti-15Mo	874	544	21	78
	Ti-15Mo-5Zr-3Al	852-1100	838-1060	18-25	80
	Ti-15Mo-2.8Nb-0,2Si	979-999	945-987	16-18	83
	Ti-35.3Nb-5.1Ta-7,1Zr	596,7	547,1	19	55
	Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr	911	864	13,2	80

Nós tópicos seguintes serão abordados as características mecânicas, microestruturais e a biocompatibilidade do cpTi e de suas ligas. Um enfoque maior será dado para as ligas do tipo β , em especial do Ti-Nb e Ti-Nb-Zr. No entanto, outras ligas amplamente utilizadas, como o Ti-6Al-4V, e o Nitinol, assim como outras ligas do tipo β , também serão abordados na revisão bibliográfica para comparação, contextualização e verificação do estado da arte atual.

4.2. ESTABILIDADE DAS FASES NAS LIGAS DE TI

O desenvolvimento das ligas de Ti para aplicação biomédica e com boas propriedades mecânicas tem focado parte de sua atenção no aprimoramento das ligas Ti-Nb e Ti-Nb-Zr. Estas ligas despertam interesse especial pois o nióbio é reconhecidamente um estabilizador da fase β , implicando em menor módulo de elasticidade que as ligas tipo α como o cpTi grau 4 e as ligas tipo $\alpha + \beta$, como o Ti-6Al-4V.

Além de serem formadas exclusivamente por elementos considerados biocompatíveis (HAO, 2002), outra motivação para o desenvolvimento dessas ligas está na possibilidade de alterar substancialmente a microestrutura das ligas do tipo β através de tratamento térmico ou trabalho a frio.

Os sistemas binários Ti-Nb, Ti-Zr e Nb-Zr podem ser encontrados com relativa facilidade na literatura, embora exista diferença entre as referências em função do modelo termodinâmico utilizado para calculá-los. Na Figura 4.2 é possível verificar que de fato o nióbio é um elemento que apresenta forte capacidade de estabilizar a estrutura β do titânio, além de aumentar a temperatura de fusão da liga.

Sabe-se que as ligas de titânio β quando resfriadas podem formar fases martensíticas α' (HC) e α'' (ortorrômbica). Além disso, é possível através de uma transformação atérmica ou até mesmo térmica (por envelhecimento) que a fase β dê origem a fase ω , normalmente responsável por um aumento na fragilidade das ligas de titânio (GEETHA *et al.*, 2004, WANG *et al.*, 2007). Essas fases metaestáveis não são apresentadas na maioria dos diagramas de equilíbrio. No entanto, o entendimento do diagrama ternário para diversas faixas de temperatura ajuda a planejar os tratamentos térmicos de maneira adequada para reprimir ou estimular o aparecimento dessas fases, dependendo da aplicação desejada. A seção posterior irá explorar a influência do tratamento térmico na estabilidade dessas fases metaestáveis.

Nas Figura 4.2 a Figura 4.4 são mostrados os diagramas binários Ti-Nb, Nb-Zr e Ti-Zr, respectivamente. Também pode-se observar no diagrama ternário exposto na Figura 4.5 que existe uma grande possibilidade de variação de

composições química capaz de estabilizar a fase β , o que gera diversas possibilidades de projetos de ligas.

Gasik et al. (2009) realizou ensaios com a liga Ti-13Nb-13Zr para verificar a confiabilidade dos cálculos teóricos usados na obtenção do diagrama ternário. Estes pesquisadores realizaram análises de DSC, TG, CTE com diferentes taxas de aquecimento e resfriamento e compararam com o cpTi. A partir dos resultados foi possível identificar as transformações de fase e projetar o diagrama ternário da liga. Os resultados principais obtidos com esses ensaios são apresentados na Figura 4.6 e Figura 4.7 .

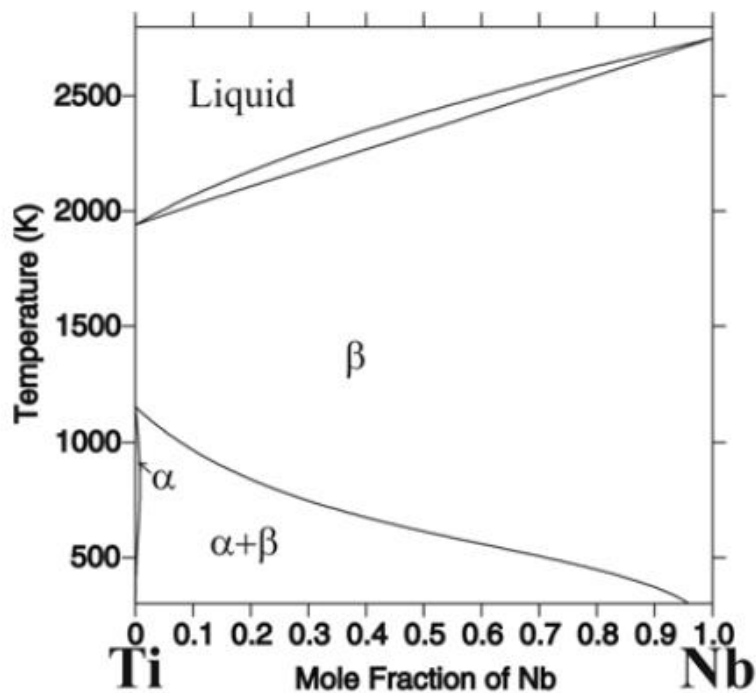


Figura 4.2 - Diagrama binário Ti-Nb (KUMAR *et al.*, 1994)

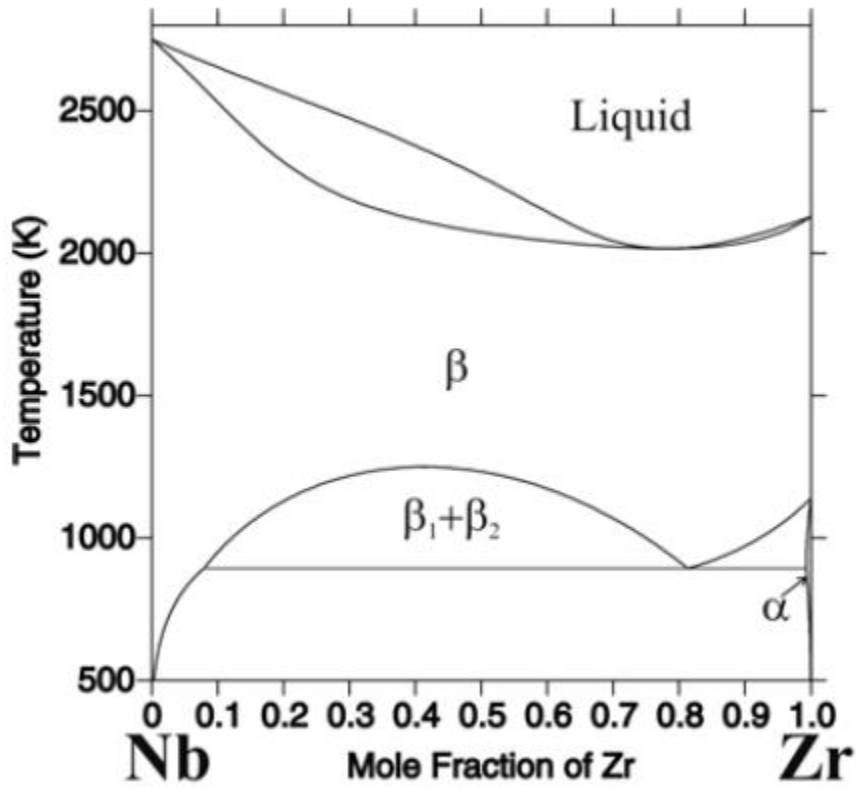


Figura 4.3 - Diagrama binário Nb-Zr (GUILLERMET, 1991).

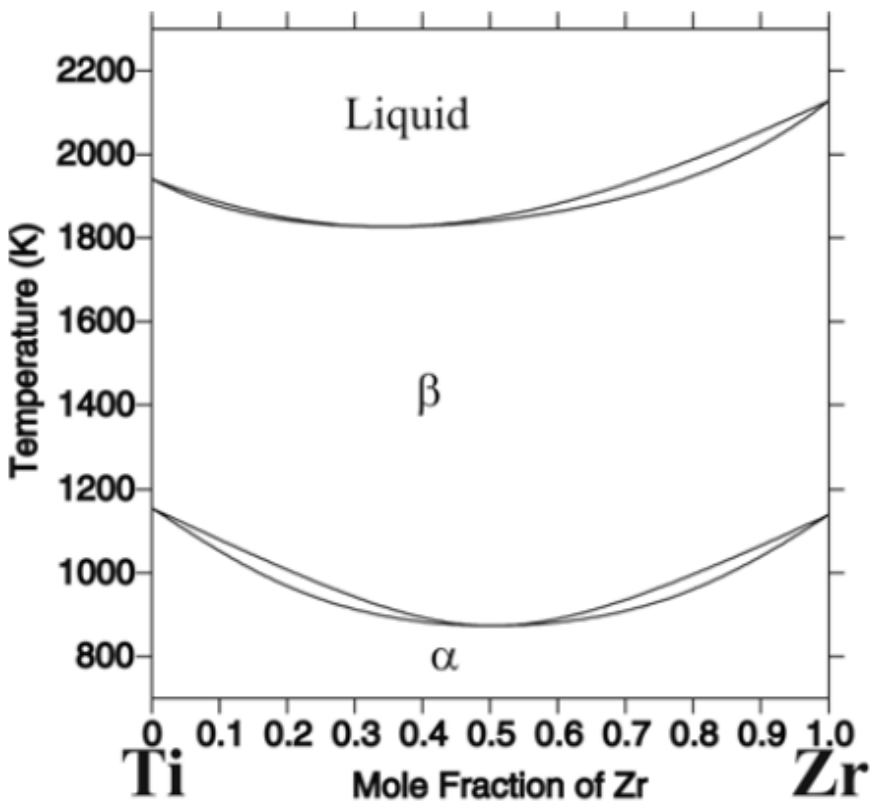


Figura 4.4 - Diagrama binário Ti-Zr (KUMAR, *et al.*, 1994).

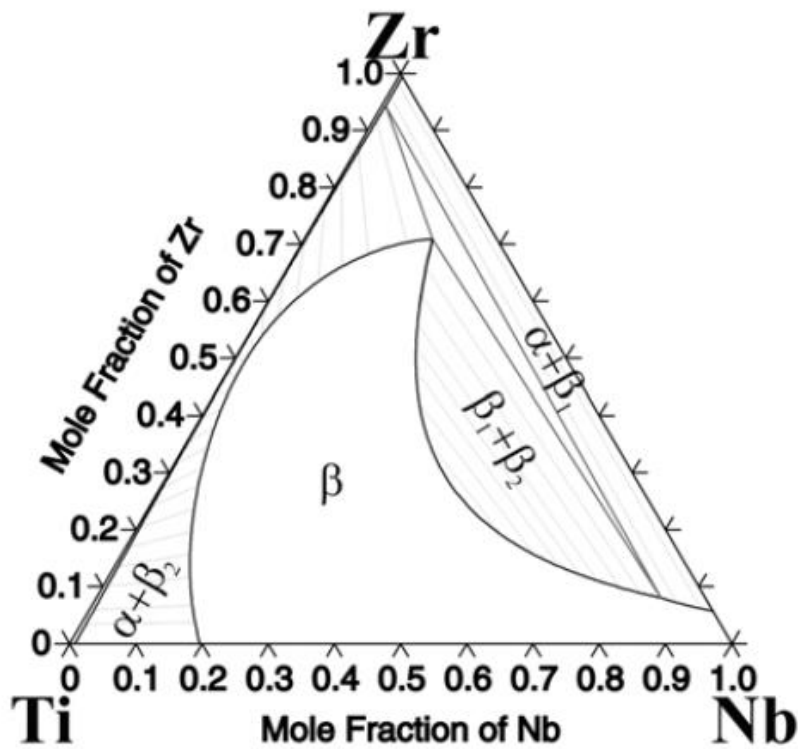


Figura 4.5 - Diagrama ternário Ti-Nb-Zr 843K (TOKUNAGA, *et al.*, 2007).

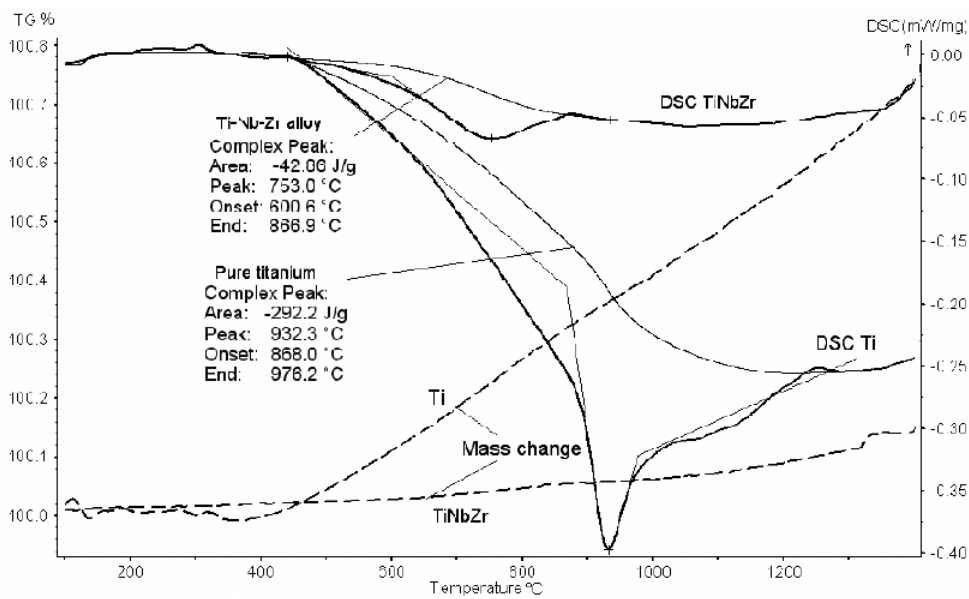


Figura 4.6 - DSC e TG do Ti e TiNbZr (GASIK, *et al.* 2009).

Pela curva de DSC mostrado na Figura 4.6 é possível identificar as temperaturas das reações de oxidação do cpTi acima de 500 °C. Estas reações de oxidação não são encontradas na liga de Ti-13Nb-13Zr. Também é visível a transformação de fase α - β do titânio puro a partir de 850°C em alta taxa de

transformação. No entanto, para o Ti-Nb-Zr, apesar de ser possível identificar o início da oxidação em aproximadamente 600°C, a taxa de transformação é lenta (GASIK et al 2009).

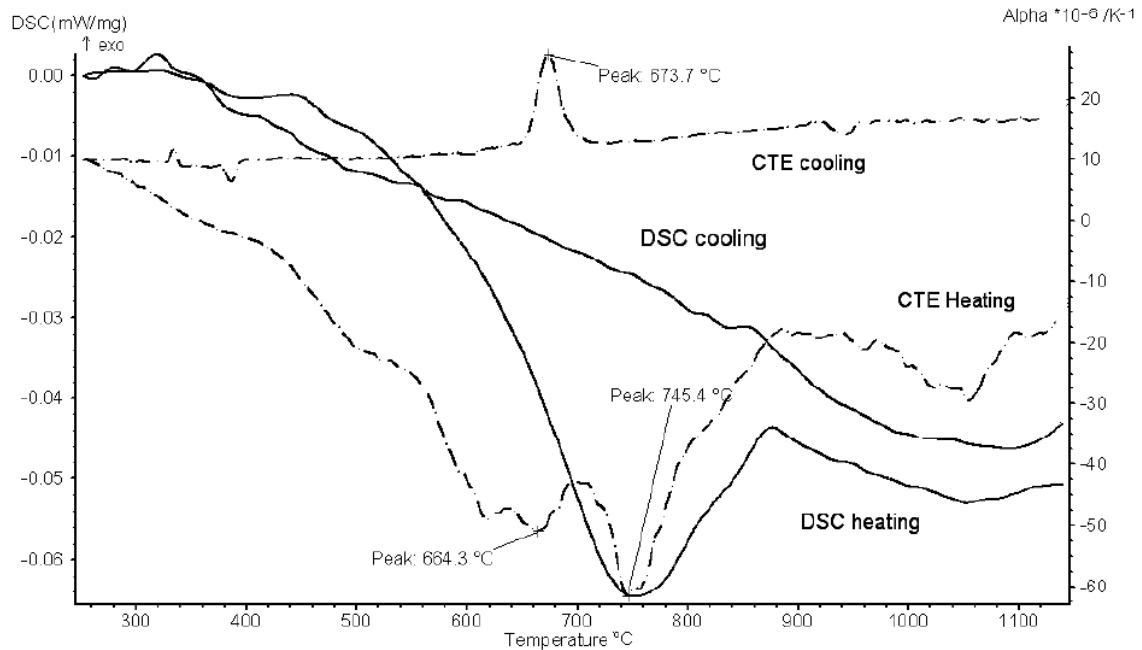


Figura 4.7 - CTE e DSC do Ti e TiNbZr (GASIK et al., 2009).

Através da análise do coeficiente de expansão térmica (em inglês CTE) e DSC da liga de Ti-Nb-Zr (Figura 4.7), ficou evidente os picos de transformação α - β tanto no aquecimento quanto no resfriamento (transformação inversa). Depois de levantados os resultados experimentais, o diagrama teórico das fases foi calculado para ligas Ti em função da proporção Ti/(Nb+Zr) e utilizado para comparar e confirmar as temperaturas de transição. Os dados encontrados foram correspondentes aos teóricos calculados por Tokunaga et al (2007). Na Figura 4.8 é mostrado o diagrama calculado por Gasik et al (2009), destacando em pontilhado a linha com proporção Nb/Zr igual a um.

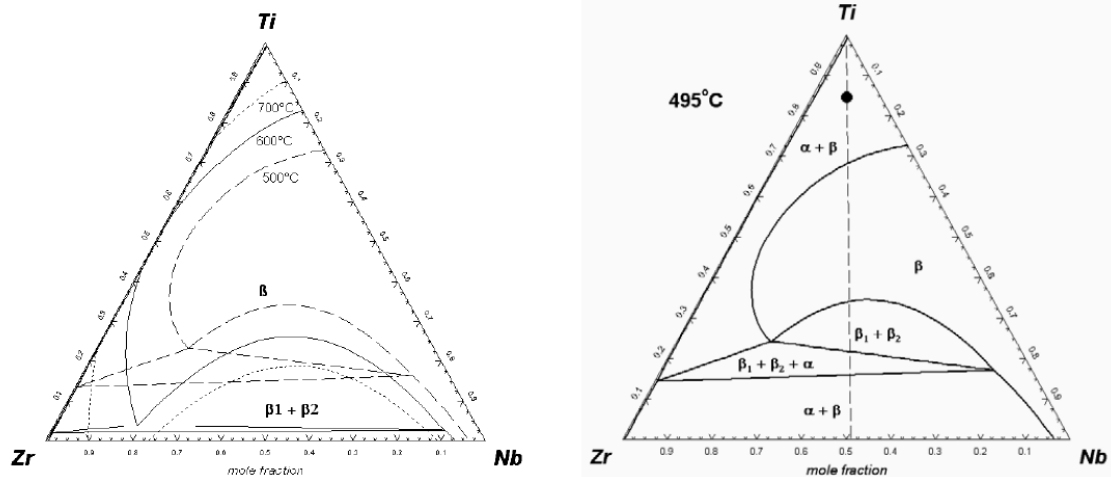


Figura 4.8 - a) Diagrama ternário para várias isotermas; b) Diagrama ternário destacando composição equiatômica em relação ao Nb e Zr (GASIK *et al.*, 2009).

Apesar do zircônio não ser considerado um elemento β estabilizador, a adição de zircônio na liga de Ti-Nb contribui para a estabilização da fase β . Zhou *et al* (2009) observaram o efeito da adição de Zr em ligas de Ti-25Nb com percentuais de Zr variando de 0 até 6 (at%). As conclusões sobre a influencia da adição de zircônio foram diferentes da obtidas por Sun *et al.* (2011). Nesse último foi destacada a influência na diminuição da temperatura de início da transformação martensítica M_s mas não foi detectada a influência em relação a temperatura β -transus.

Ficou evidente a influência do zircônio na diminuição da temperatura de transformação β da liga Ti-Nb-Zr. Possivelmente, esta influencia é devido ao maior tamanho atômico do zircônio que leva ao aumento do parâmetro de rede da estrutura cristalina. Uma atenção especial deve ser dada ao fato de que o efeito de adição de zircônio não é constante, a taxa da variação da temperatura de transição diminui a medida que aumentamos a quantidade de zircônio. Na Figura 4.9 são mostradas as temperaturas de transformação obtidos por Zhou *et al* (2009):

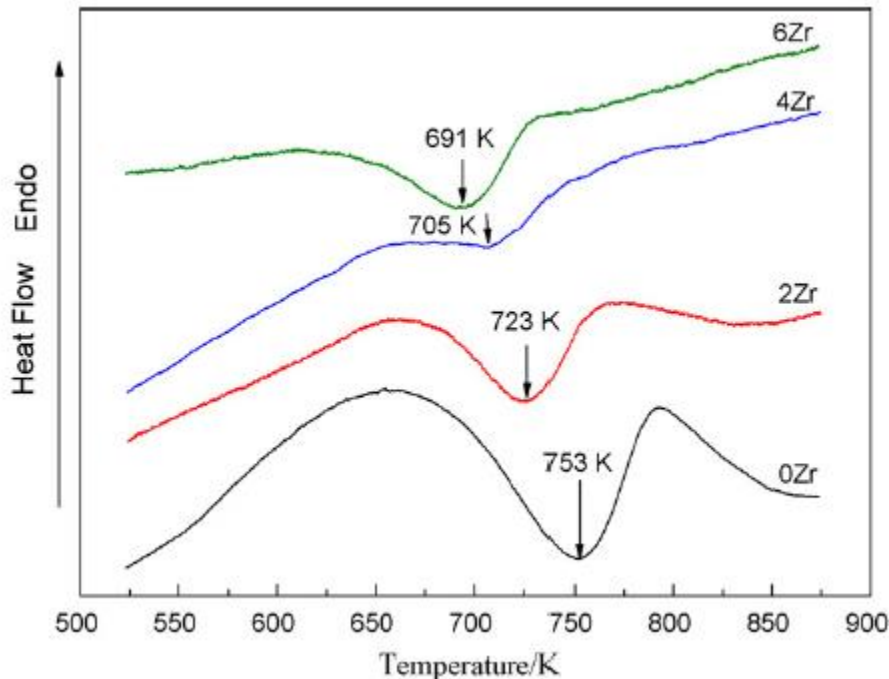


Figura 4.9 - Influência da adição de Zr na temperatura de transf de fase (ZHOU *et al.*, 2009).

Através da análise das fases por DRX e análise da microestrutura por MET, Zhou *et al* (2009) verificaram também que a adição de zircônio acima de 4% foi suficiente para que a temperatura de transição martensítica M_s fique abaixo da temperatura ambiente, ocorrendo somente o efeito da superelasticidade não sendo evidenciado a memória de forma. Para as ligas com percentual de Zr abaixo de 4% foi possível identificar a fase α'' (martensítica) na temperatura ambiente. Kim *et al* (2005) constataram o aumento médio de 38K para a temperatura M_s com a adição de 1% de Zr na liga. Esse resultado está de acordo com o encontrado por Zhou *et al* (2009).

Também foi reportado por Zhou *et al* (2009) que com o aumento da adição de zircônio diminui-se a ductilidade da liga e altera o módulo de elasticidade nas ligas de Ti-Nb-Zr. Um menor módulo de elasticidade obtido nos ensaios de tração e/ou compressão, pode ser observado devido as transformações martensíticas no material. Uma interpretação pouco cuidadosa pode atribuir um módulo de elasticidade menor as fases do material por conta da superelasticidade. Na próxima seção serão tratadas em maiores detalhes as transformações martensíticas em ligas de Ti, notadamente no Nitinol e na liga Ti-Nb além da influência da adição de Zr.

Outro elemento utilizado no desenvolvimento das ligas Ti- β , principalmente para aplicações como biomateriais, é o molibdênio. A motivação do estudo do sistema binário Ti-Mo reside no fato de que as alternativas propostas para substituição da liga Ti-6Al-4V, como por exemplo Ti-6Al-7Nb, apesar de não possuírem o vanádio e apresentarem propriedades mecânicas muito similares, contém alumínio, que também é tóxico e está associado ao desenvolvimento do mal de Alzheimer além de possuírem alto módulo de elasticidade conforme mostrado na Tabela 4.2.

Ho *et al.* (1999) estudaram as propriedades mecânicas das ligas contendo molibdênio e mostraram que esse sistema binário é promissor. Chen *et al.* (2006) analisaram a microestrutura e as propriedades mecânicas destas ligas com composições que variavam de 5 até 20% de molibdênio em peso. As ligas foram obtidas por fundição e não foi feita nenhuma menção a têmpera ou outro tratamento térmico. O aumento da quantidade de molibdênio está diretamente associado a fração de fase β presente, como consequência observou-se à diminuição do módulo de elasticidade além de aumentar consideravelmente a ductilidade. No entanto, foi observada perda de resistência à compressão. O resumo dos resultados encontrados está apresentado na Tabela 4.3:

Tabela 4.3 - Propriedades mecânicas das ligas Ti-Mo para diferentes comp (CHEN, et al., 2006).

Mo (% peso)	Dureza Vickers, HV	Resistência a Compressão (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Taxa de Compressão (%)
5	441	1876	30,4	10,5
10	451	1636	29,8	22,5
15	381	1560	26,7	34,1
20	392	1546	27	35,8

Para composição de 5% de Mo em peso, não foi possível estabilizar a fase β na temperatura ambiente, para composição de 10% a microestrutura apresentou agulhas de precipitados β na matriz e somente a fase β foi encontrada para composição de 15 e 20% de Mo. A Figura 4.10 mostra a microestrutura encontrada e a análise de DRX confirmou os resultados esperados.

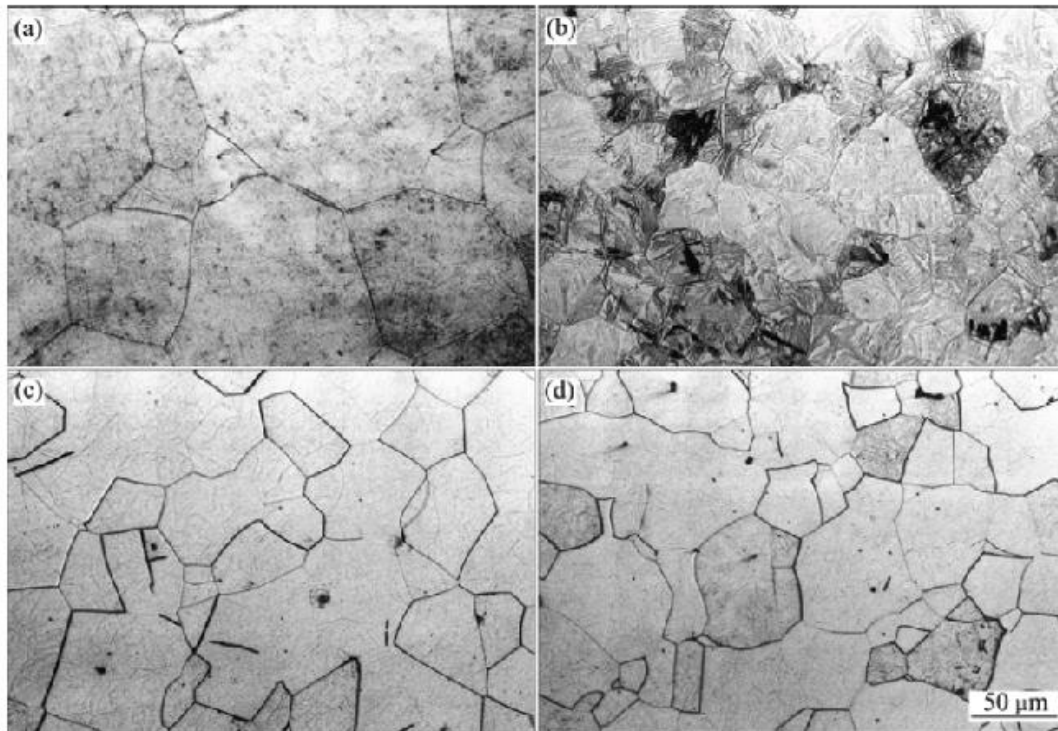


Figura 4.10 - a) 5% Mo, grãos grandes e estrutura HC; b) 10% Mo, estrutura HC com precipitados CCC em forma de agulhas; c) 15% Mo, estrutura CCC; d) 20% Mo, estrutura CCC (CHEN *et al.*, 2006).

Chen *et al.* (2006) realizaram também ensaios de desgaste para cada uma das 4 composições. O melhor resultado (com menor taxa de desgaste) foi obtido para a liga com 10% de Mo. É possível inferir que os precipitados da fase β na matriz α realmente aumentam a dureza, o que implica na redução do desgaste.

4.3. TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA NAS LIGAS DE Ti

A transformação martensítica é uma transformação de fase onde não ocorre difusão e é proveniente de alterações na rede cristalina do material. Essa transformação tem início quando a temperatura atinge valores abaixo da temperatura de transformação e por isso é considerado uma transformação atérmica (PAULA, 2006). Esse efeito foi constatado primeiro nos aços, onde altas taxas de resfriamento não permitem que transformações difusionais de longo alcance ocorram fazendo com que a estrutura cúbica de corpo centrado (CFC)

do aço se transforme em uma estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC) através de um “achatamento” dos planos atômicos.

Em algumas ligas, essa transformação induzida por deformação é termoelástica e reversível, ou seja, ao aumentar a temperatura é possível induzir uma transformação reversa, caracterizando o Efeito Memória de Forma (EMF). Além do EMF essas ligas também apresentam um comportamento denominado pseudoelasticidade ou superelasticidade, sendo capazes de obter grande recuperação após uma deformação não linear sob tensão. (PAULA, 2006).

O esboço mostrado na Figura 4.11 facilita a explicação do efeito memória de forma e da superelasticidade. Abaixo de uma temperatura M_s o material possui fase martensítica mesmo sem sofrer tensão crítica para a formação da mesma. Nesse estágio uma deformação permanente permanece mesmo após remoção da carga aplicada. No entanto, caso seja aquecido acima de uma temperatura (A_f) a liga recupera sua forma inicial. Esse efeito é chamado memória de forma (EMF). Caso o material esteja acima da temperatura A_f , a transformação martensítica só é estável sob aplicação direta de uma tensão superior a tensão crítica para indução de transformação martensítica. Caso a tensão seja removida, o material recupera novamente a fase inicial. Esse fenômeno é chamado superelasticidade. Na região de interseção do EMF e da superelasticidade temos o chamado efeito borracha, onde temos a atuação simultânea dos dois fenômenos (PAULA, 2006).

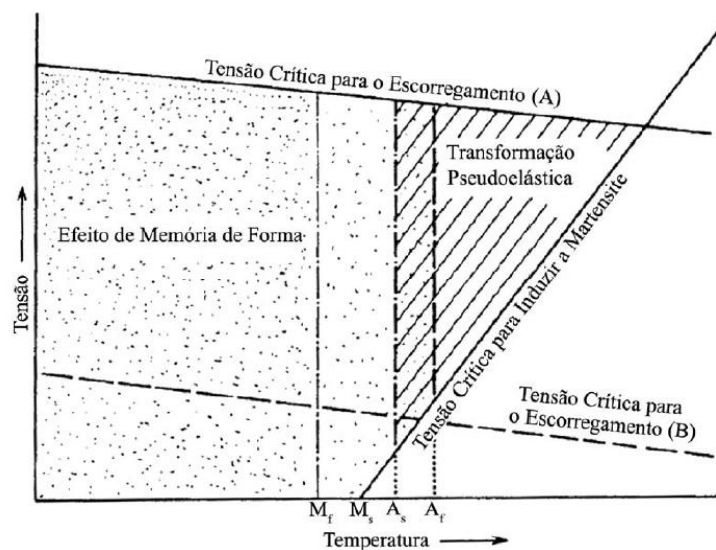


Figura 4.11 - Diagrama de EMF e superelasticidade (OTSUKA, 1998).

Notadamente, a liga binária Ni-Ti (50% Ni, 50% Ti) conhecida como Nitinol, possui vasta aplicação por conta de suas características de EMF e superelasticidade. O diagrama de fase binário dessa liga (Figura 4.12) é bastante complexo e muitos são os detalhes a serem observados na precipitação de fases principalmente na composição equiatômica, justamente a mais utilizada comercialmente.

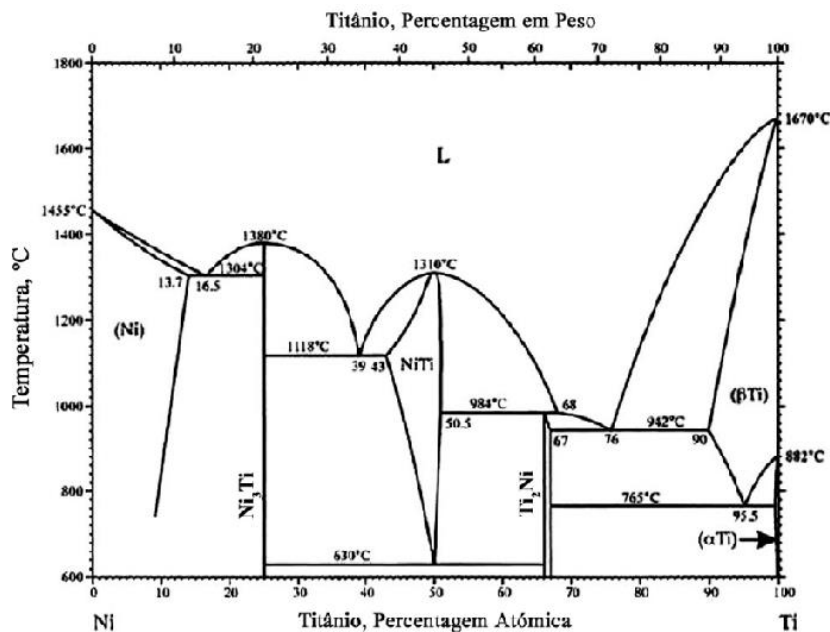


Figura 4.12 - Diagrama de fases NiTi (ASTM, 2000).

Para ligas que apresentam EMF e superelasticidade é de grande importância a determinação detalhada das temperaturas de transição e caracterização da recuperação de forma. Ao alterar a temperatura ou tensões aplicadas sobre a liga, mudanças de fase irão ocorrer e consequentemente o material irá sofrer mudanças significativas tanto estruturais quanto microestruturais. As transformações de fase alteram as propriedades físicas e mecânicas da liga, tais como resistividade, condutividade, viscosidade, módulo de Young, tensões crítica, dentre outros aspectos (PAULA 2006). Um resumo de algumas propriedades mecânicas da fase martensítica e fase austenítica do Nitinol é mostrado na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Propriedades da liga NiTi (OTSUKA, 1998).

Propriedades	Austenita	Martensita
Módulo de Young (GPa)	~83	28 a 41
Tensão de escoamento (MPa)	195 a 690	70 a 140
Resistência a tração - recozido (MPa)	895	
Resistência a tração - encruado (MPa)	1900	
Deformação máxima - recozido (%)	25 a 50%	
Deformação máxima - encruado (%)	5 a 10%	
Coefficiente de Poisson	0,33	

Possivelmente, as ligas de Ti-Nb, assim como o Nitinol, se comportem de maneira diferente sob tração ou compressão. Na Figura 4.13 são mostrados exemplos desse fenômeno na liga Ni-Ti. Não foram encontrados trabalhos que discutam esse comportamento em ligas de Ti-Nb.

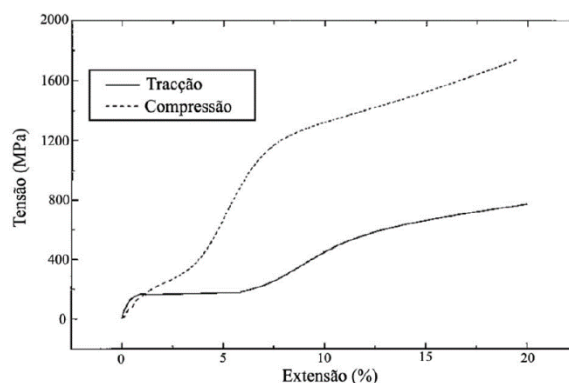


Figura 4.13 - Comparação das curvas de tensão / def sob tração e sob compr (LIU *et al.*, 1998).

Apesar da liga de Nitinol apresentar propriedades adequadas, ela possui grandes quantidades de níquel. Esta característica é indesejada para aplicação como biomaterial já que ao sofrer corrosão no ambiente corpóreo, a liberação de Ni induz reações não desejadas, essa questão será tratada com maiores detalhes na seção 4.5. Este problema de composição para aplicação como biomaterial é uma das motivações do estudo das transformações martensíticas das ligas de titânio contendo outros elementos, como por exemplo, nióbio.

Conforme relatado por Kim *et al.* (2004) e Kim *et al.* (2006) a transformação martensítica ocorre nas ligas de Ti-Nb com transformação da fase β para fase α' (hexagonal compacta) ou α'' (ortorrômbica de corpo centrado) após rápido resfriamento. Além disso sabe-se que a temperatura de formação da martensita (M_s) aumenta com a diminuição do percentual de Nb. A temperatura M_s é maior

que a temperatura ambiente quando a quantidade de Nb é inferior a 25,5 (at. %). Quando a liga Ti-Nb possui somente a fase α'' é possível identificar o efeito memória de forma após remoção de carga e reaquecimento acima de A_f , causando a transformação reversa (TOBE *et al.*, 2013).

Tobe *et al.*, (2013) analisaram a memória de forma para as ligas de Ti-20Nb e Ti-23Nb (at%). Mostra-se na Figura 4.14 a recuperação da deformação após aplicar deformação de 2,5% e aquecimento até 600K. esta temperatura é maior que A_f , conforme relatado por Kim *et al.* (2004).

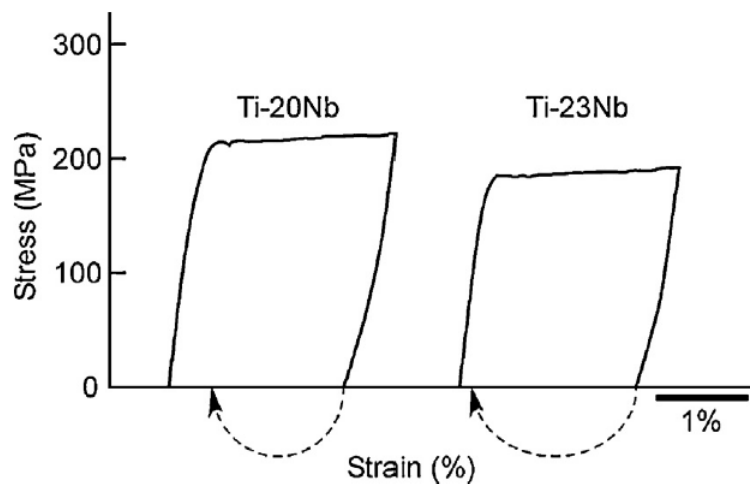


Figura 4.14 - Efeito Memória de Forma Ti-20Nb e Ti-23Nb (% at) (TOBE *et al.*, 2013).

Observa-se que o limite de escoamento é maior para a liga com menor quantidade de nióbio, no entanto a recuperação por EMF, marcada na linha pontilhada, foi menor.

Kim *et al.* (2004) esperavam que o EMF fosse maior na liga com menor quantidade de nióbio. A explicação para essa diferença é devido ao maior limite de escoamento da liga de Ti-23Nb em relação a liga de Ti-20Nb já que a deformação plástica ocorre mais facilmente na liga com maior capacidade de reorientação das variantes martensíticas sob tensão, justamente a liga Ti-20Nb. A liga Ti-20Nb apresentou maior tensão de reorientação martensítica devido a maior capacidade de deformação por maclagem.

Os dados da Figura 4.15 permitem comparar o efeito da superelasticidade das ligas de Ti-Nb com a Ni-Ti. Apesar da maior tensão necessária para ocorrer transformação da fase martensítica na fase austenítica, observa-se maior recuperação na liga de Ti-Nb.

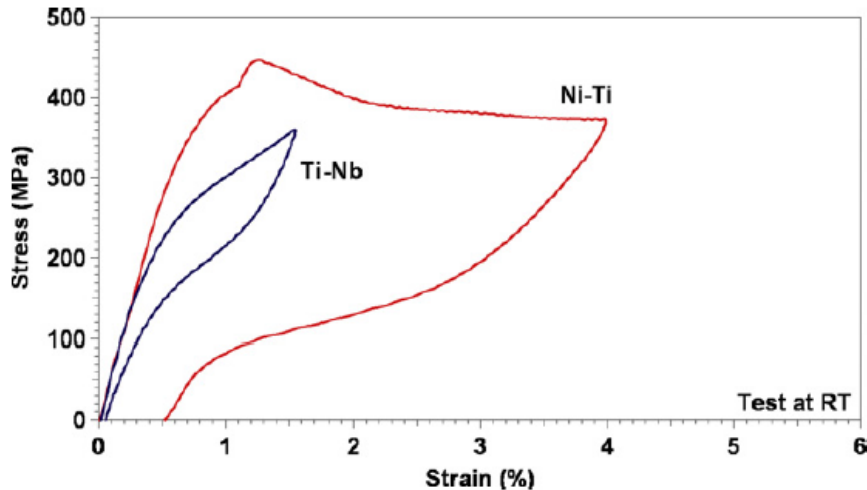


Figura 4.15 - Efeito superelasticidade Ti-Nb e Ni-Ti (KIM *et al.*, 2006).

O efeito da adição de zircônio nas ligas de Ti-Nb foi estudado por Kim *et al* (2005). As ligas de Ti-22Nb-(2-8)Zr (at%) foram ensaiadas e os principais resultados são apresentados a seguir. Conforme relatado na seção anterior, a adição de Zr ajuda na diminuição da temperatura M_s e a liga Ti-22Nb-4Zr apresenta M_s próximo da temperatura ambiente. Foi constatado também aumento do limite de escoamento para as ligas de Ti-Nb com zircônio, fator atribuído ao Zr distribuído como solução sólida na liga, dificultando a propagação de discordâncias.

Outro resultado importante destacado por Kim *et al* (2005) que corrobora com o encontrado por Zhou *et al* (2009) é a diminuição da ductilidade da liga em função da adição de Zr. No entanto, mesmo com diminuição da ductilidade, de uma maneira geral a liga apresenta boa capacidade de deformação. Na Figura 4.16 são mostrados os resultados para tensão/deformação em função do percentual de Zr:

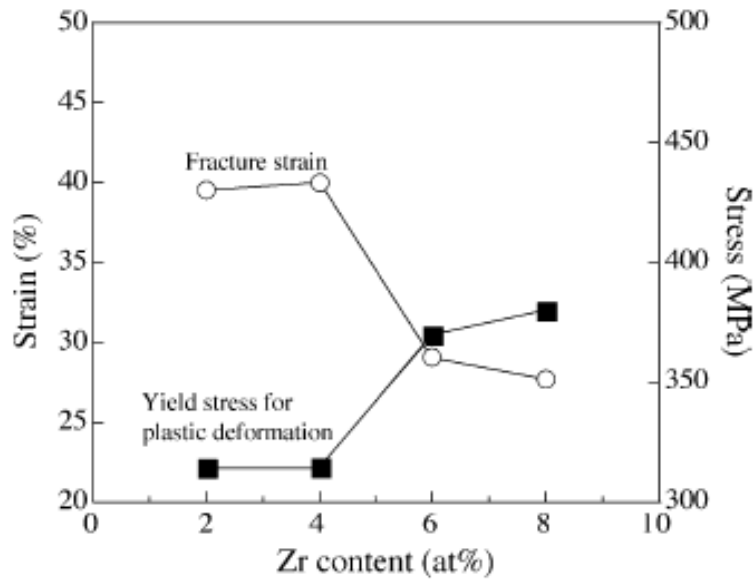


Figura 4.16 - Tensão / Deformação em função do percentual de zircônio (%at) (KIM *et al.*, 2005).

Com relação à microestrutura do material na temperatura ambiente, para as ligas com percentuais de Zr inferiores a 4% é possível identificar a fase martensítica α'' , para composições de Zr de 4 até 8% somente a fase β está presente (KIM *et al* 2005). Não foi identificada fase α na microestrutura. O tratamento térmico decompõe a fase α'' em $\alpha+\beta$ e possivelmente na fase ω dependendo da temperatura do tratamento (WANG *et al* 2007). Os resultados obtidos por DRX em Kim *et al.*, (2005) são apresentados na Figura 4.17 e mostram as fases encontradas na análise da microestrutura em função da concentração de Zr.

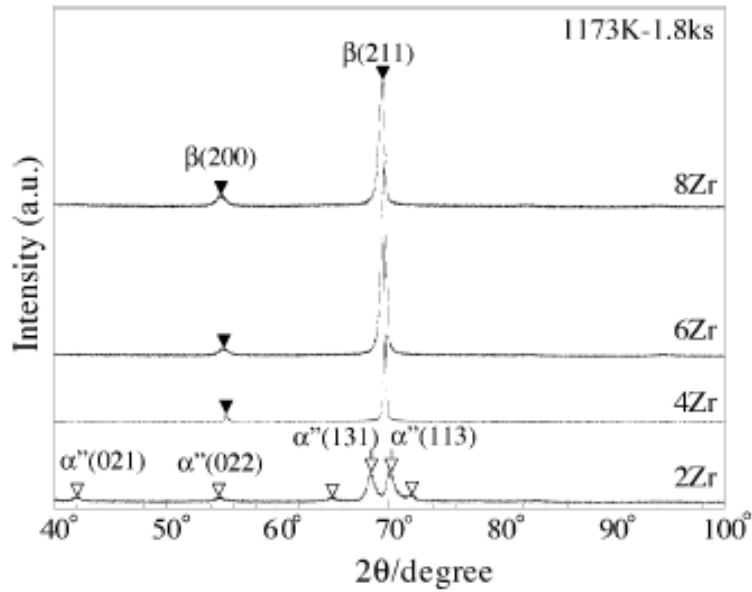


Figura 4.17 - DRX para diversas composições da liga Ti-Nb-Zr (KIM *et al.*, 2005).

Na Figura 4.18.a está representado as curvas de deformação e recuperação para as ligas Ti-22Nb-4Zr e Ti-22Nb-6Zr na temperatura ambiente após deformação de 2,5% e aquecimento acima da temperatura A_f para cada ciclo. Está indicada também a recuperação da liga após o aquecimento (setas escuras) e o limite de escoamento (setas brancas).

Foi possível observar que a liga Ti-22Nb-4Zr apresenta memória de forma na temperatura ambiente. O limite de escoamento diminui consideravelmente após o primeiro ciclo e depois se mantém constante. A tensão no ponto de deformação de 2,5% aumenta a medida que os ciclos se repetem, isso pode ser explicado pela precipitação de fase ω já que a temperatura acima de A_f está em torno de 500 °C, causando decomposição de α'' em ω (KIM *et al* 2005). Mostra-se na Figura 4.18.b a superelasticidade da liga Ti-22Nb-6Zr.

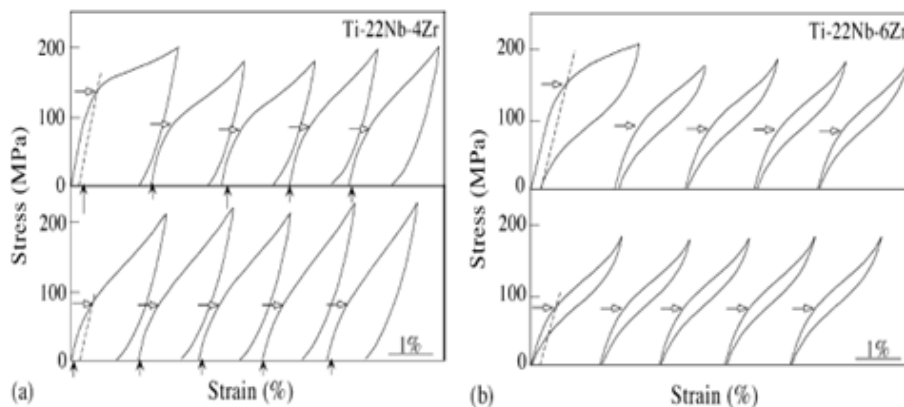


Figura 4.18 - a) Efeito Memória de Forma; b) Efeito Superelasticidade (KIM *et al.*, 2005).

4.4. PROCESSAMENTO TERMOMECÂNICO DAS LIGAS DE Ti

Um dos grandes desafios no projeto de ligas de titânio está em obter boa ductilidade com boas propriedades mecânicas. Na área biomédica, há interesse em obter ligas com baixo módulo de Young. A fase α (HC) está associada a boas propriedades mecânicas e elevado módulo de Young (100 – 120 GPa) e a fase β (CCC) está associada a baixo módulo de Young (60-80 GPa), maior conformabilidade devido ao grande número de planos de deslizamento, e propriedades mecânicas de tração/compressão, dureza e resistência ao desgaste inferiores as ligas α . As ligas de titânio $\alpha + \beta$ possuem características mais próximas a matriz α (NIINOMI 2002).

De uma maneira geral, o trabalho a frio e os tratamentos térmicos para aumentar as propriedades mecânicas da fase β acarretam em um aumento significativo do módulo de elasticidade e diminuem a ductilidade. Como exceção podemos citar a classe dos tratamentos classificados como deformação plástica severa (*Several Plastic Deformation - SPD*). Através da SPD é possível controlar o tamanho de grão do material para obtenção de melhores propriedades mecânicas.

Uma alternativa para obtenção de microestrutura nanométrica ou submicrocristalina e que não envolve processamento mecânico está no projeto das ligas quitenárias. Com esta ligas é possível obter uma nanoestrutura de matriz α responsável por boas características mecânicas com precipitados micrométricos da fase β . Estas características diminuem o módulo de elasticidade, aumentam a capacidade de conformação e trabalhabilidade. O grande desafio no desenvolvimento dessas ligas se dá no controle do tamanho dos precipitados.

Inoue (2000) cita que se três regras empíricas forem seguidas é possível aumentar significativamente a nucleação, suprimir o crescimento de grãos e estabilizar a liga quando submetida a altas taxas de resfriamento gerando assim a matriz nanoestruturada. As três regras são as seguintes:

- A liga deve ser formada por multicomponentes;
- Os elementos devem possuir diferenças significativas de tamanho atômico;

- Os elementos de liga quando em misturas devem ter efeitos diferentes quando isolados.

Seguindo essa estratégia de projeto de ligas, Hagiwara (2006) estudou os resultados obtidos para as ligas listadas na Tabela 4.5:

Tabela 4.5 - Composições das ligas de Ti-Cu-Ni(Fe,Co)-Sn-Nb(Ta) (% at) (HAGIWARA, 2006).

Liga	Ti	Cu	Ni	Fe	Co	Sn	Ta	Nb
A	60	14	12	-	-	4	10	-
B	60	14	12	-	-	4	-	10
C	65	12	-	10	-	3	-	10
D	65	11	-	-	9	3	-	12

É de se esperar que o tântalo e o nióbio atuem como β – estabilizadores. Observou-se que durante o resfriamento, inicialmente ocorre a precipitação da fase β como pequenas estruturas dendríticas. Com a continuação do resfriamento é observada uma reação eutética com a presença do titânio- β alternada com um composto intermetálico γ -TiCu de proporções nanométricas e alta resistência mecânica. A ductilidade é compensada pela precipitação dendrítica da fase β (HAGIWARA, 2006).

De fato, observando os resultados encontrados nos ensaios tração/compressão é possível observar que as ligas apresentaram bom comportamento em termos de resistência mecânica aliada a boa ductilidade e baixo módulo de elasticidade. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Propriedades mecânicas ligas A até D (HAGIWARA, 2006).

Ligas	Estado	E (GPa)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_{max} (MPa)	ϵ_p (%)
Compressão						
A	ϕ 3 mm	73	1525	2,3	2282	6
	fund. Arco	71	1037	1,7	2196	16,5
B	ϕ 3 mm	66	1312	2,2	2401	14,5
	fund. Arco	59	1052	2,1	2345	21,3
C	fund. Arco	67	1167	2	1730	16,6
D	fund. Arco	68	980	1,6	1440	16,2
Tensão						
B	ϕ 2 mm	40	1150	3,2	1350	2,8
	ϕ 10 mm	40	680	1,9	1070	2,8

Mostra-se na Figura 4.19 a microestrutura. Pode-se observar matriz com granulação ultrafina e os precipitados dendríticos para as diversas composições:

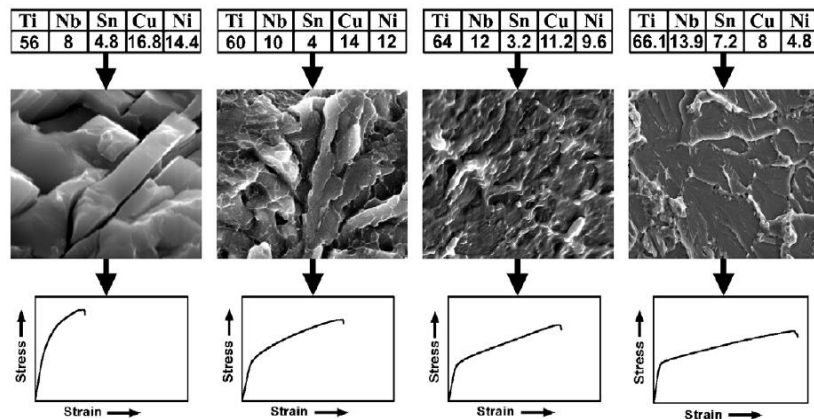


Figura 4.19 - Microestruturas diversas e respectivos ensaios de tração (HAGIWARA, 2006).

É possível verificar que, conforme esperado, maiores quantidades de nióbio levam a uma maior ductilidade e perda de resistência mecânica. A maior quantidade de Ni+Cu reduz a ductilidade e aumenta a resistência mecânica.

Apesar das ligas de Ni-Ti serem muito utilizadas como biomaterial, vale ressaltar que a presença de Ni não é interessante para aplicações como biomateriais e que as ligas C e D que não contém Ni e apresentam baixas quantidades de Fe e Co (tolerados pelo organismo em pequenas quantidades) apresentaram resultados satisfatórios conforme apresentado anteriormente na Tabela 4.6 (HAGIWARA 2006).

Tratando-se exclusivamente de ligas de Ti-Nb, sabe-se que aumentando a quantidade de Nb aumenta-se também a presença da fase β . Até 14% em peso de Nb, temos a presença majoritária de Ti α e ao chegar à composição de aproximadamente 35% em peso, somente a fase β está presente na microestrutura (HON *et al.* 2003). Esses resultados assim como a microestrutura correspondente estão evidenciados na Figura 4.20, as imagens foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Também está associada à estabilização da fase β a precipitação da fase meta-estável ω , essa fase HC, aparece esporadicamente a partir do resfriamento rápido de ligas Ti-Nb conforme já havia sido mencionado (WILLIAMS *et al.*, 1973). Essa precipitação está intimamente relacionada com a temperatura dos tratamentos realizados e com a composição de elementos como Nióbio e Zircônio conforme será discutido a diante.

Variando a composição das ligas de Ti-Nb de 14 até 40%, Hon *et al* (2003) verificaram que os limites de escoamento e de resistência a tração aumentam com a adição de nióbio até 34% e reduzem com teores de até 40% devido a presença da fase β . O aumento mais acentuado no limite de resistência a tração e limite de escoamento de 30 até 34% foi associado à precipitação da fase ω para essas composições.

A precipitação da fase ω foi responsável também pelo aumento do módulo de elasticidade da liga na composição de 30 a 34%, uma vez que era esperada uma diminuição gradativa com a adição de nióbio caso não ocorresse nenhuma precipitação. O módulo de elasticidade volta a reduzir posteriormente, pois quantidades de nióbio superiores a 34% foram suficientes para impedir a precipitação de fase ω (HON *et al* 2003). Os resultados obtidos são mostrados na Figura 4.21 (a) e (b).

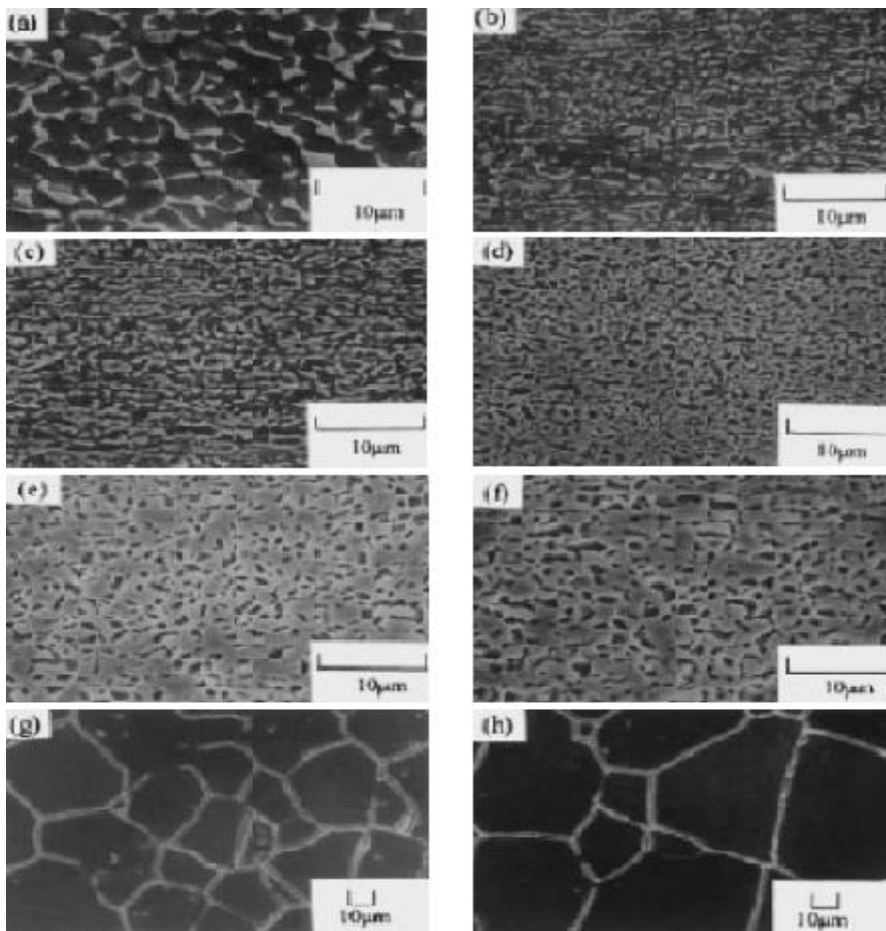


Figura 4.20 - Micrografia obtida por MEV de ligas TiNb, a) 14% Nb; b) 18% Nb; c) 22% Nb; d) 26% Nb; e) 30% Nb; f) 34% Nb; g) 36% Nb; h) 40% Nb (%wt) (HON *et al.*, 2003).

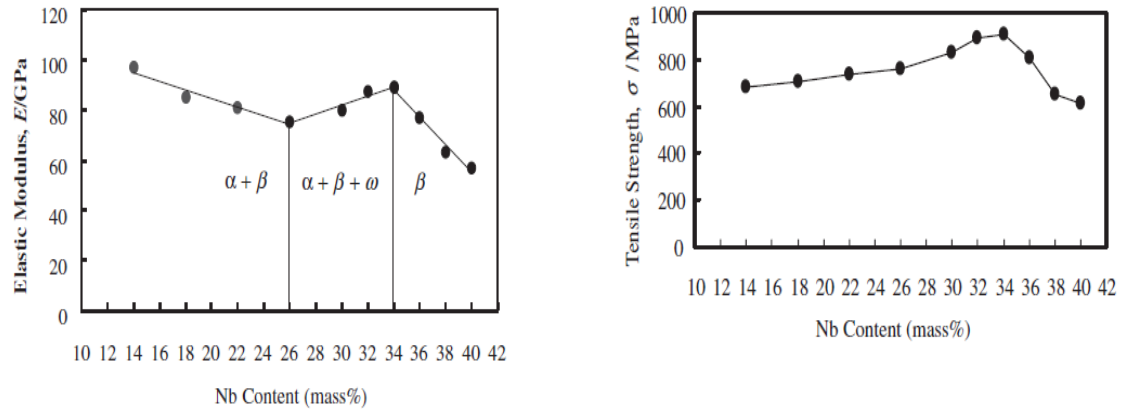


Figura 4.21 - Variação do módulo de elasticidade (a) e da resistência a tração (b) em função da concentração de Nb (HON *et al.*, 2003).

Abdel-Hady *et al.* (2007) comenta que apesar do Zr não ser um elemento β estabilizador, a adição de zircônio em ligas de titânio β ajuda a suprimir a precipitação da fase ω , a qual é indesejável quando o objetivo é obter uma liga com baixo módulo de elasticidade. Vale ressaltar que apesar de alguns estudos demonstrarem que a fase ω pode ajudar a elevar propriedades mecânicas, deve-se buscar esse efeito através de outros tratamentos ou estratégias que não aumentem o módulo de elasticidade.

Grib *et al.* (2014) ressaltam que o Zr por possuir raio atômico superior ao Nb e Ti, as ligas de Ti-Nb-Zr possuem maior parâmetro de rede que as ligas Ti-Nb. Esta diferença de parâmetro de rede ajuda a diminuir o módulo de elasticidade, altamente correlacionado com as características de ligação atômica da liga.

Ao analisar as ligas de Ti-(50-x)Zr-xNb com (x) variando de 15 a 17% (%at), Grib *et al.* (2014) verificaram que a quantidade de nióbio é inversamente relacionada com a estabilidade da transformação $\beta \rightarrow \alpha''$, onde a fase α'' ortorrômbica é resultante da transformação martensítica ocorrida durante o resfriamento e está associada ao aparecimento da fase ω .

O aparecimento de precipitados α'' , assim como os precipitados ω , aumentam as propriedades mecânicas como dureza, resistência a tração e módulo de elasticidade. O alto módulo de elasticidade não é desejado para ligas do tipo β aplicadas como biomaterial (GRIB *et al.* 2014). Na Figura 4.22 está demonstrado os precipitados α'' na forma de estruturas dendríticas para liga Ti-36,6Zr-15,9Nb (%at).

Grib *et al.* (2014) verificaram que as precipitações de α'' são dissolvidas na temperatura de 180 até 360 °C. Os precipitados da fase α ocorrem nessas ligas

de 430-520 °C e voltam a se estabilizar na fase β de 590 – 610 °C. No estudo também foi demonstrado experimentalmente que para ligas que possuem proporção (Zr+Nb)/Ti semelhantes, a temperatura de transição para fase β será menor na liga que possuir maior proporção Nb/Zr (%at).

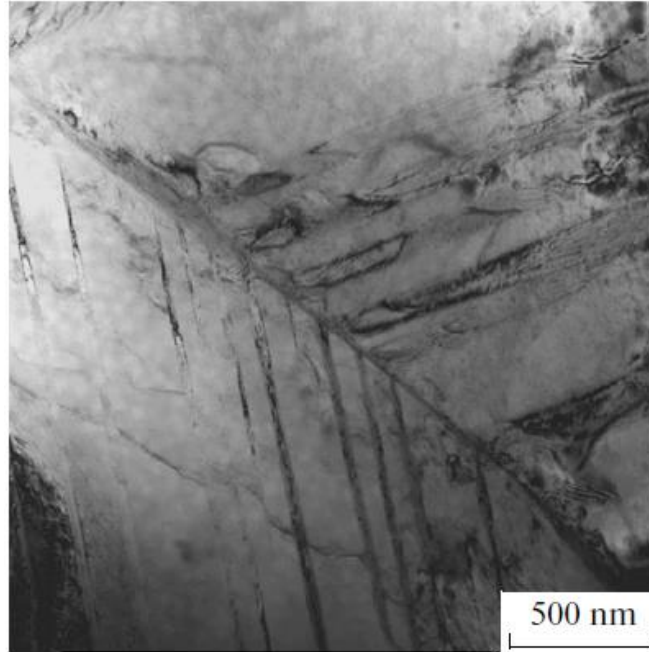


Figura 4.22 - Imagens obtidas por MEV, liga de Ti-Nb-Zr com precipitados α'' em forma dendrítica (GRIB *et al.*, 2014).

CreMASCO *et al* (2011) também estudaram a influência do processamento térmico das ligas Ti-Nb e sua correlação com precipitação da fase ω . A liga de Ti-25Nb (%wt) foi estudada após rápido resfriamento e envelhecimento em 200, 400 e 600 °C. Para essa composição, a temperatura M_s de estabilidade da fase β é acima da temperatura ambiente, estabilizando-se conseqüentemente como α'' (martensítica) (CREMASCO *et al* 2011). Vale ressaltar que taxas lentas de resfriamento levam a precipitação da fase α (HC).

É sabido que o envelhecimento de ligas com fase metaestável α'' gera decomposição dessa fase em $\beta+\alpha$ (WANG *et al* 2007) mas que eventualmente pode aparecer precipitação da fase ω normalmente indesejável dependendo da temperatura de envelhecimento (PRIMA *et al* 2006).

Uma análise por DRX e a comparação com a dureza demonstrou que as ligas resfriadas rapidamente possuíam apenas fase metaestável martensítica α'' . Após o tratamento térmico de 200 °C nenhuma mudança perceptível foi observada na microscopia óptica. No entanto, a análise por DRX demonstrou o

início da decomposição da fase martensítica em fase ω . (CREMASCO *et al* 2011).

Em 400 °C observa-se que a fase ω serve de início para nucleação da fase α (HC) conforme relatado por Wang *et al* (2007). Para o tratamento em 600 °C foi observada a decomposição de α'' em $\alpha+\beta$ conforme esperado. Inesperadamente, foi identificada uma pequena presença da fase α'' . Uma vez que a temperatura β *transus* para essa composição se encontrava abaixo da temperatura de envelhecimento. Não era esperada a formação de fase martensítica após a decomposição ocorrida no envelhecimento. Provavelmente, a segregação de Nb na microestrutura provocou em algumas regiões a diminuição da temperatura de transição M_s para valores inferiores a 600 °C mas não o suficiente para ficar abaixo da temperatura ambiente. Consequentemente, durante o resfriamento relativamente rápido após o envelhecimento alguma transformação martensítica pode ter ocorrido novamente. (CREMASCO *et al* 2011). Na Figura 4.23 são apresentados os espectros obtidos na DRX.

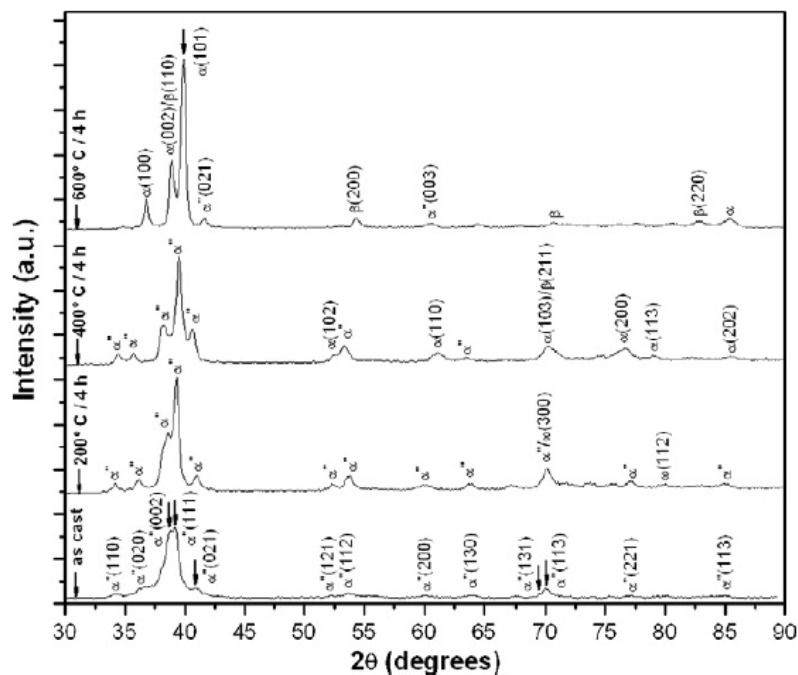


Figura 4.23 - Fases identificadas para liga Ti-25Nb (%wt) para diversas temperaturas (CREMASCO *et al.*, 2011).

A comparação com os ensaios de dureza foi consistente com a análise por DRX e com os resultados de outros autores. Constatou-se que a precipitação da fase ω aumenta a dureza e a fragilidade. A decomposição em maiores quantidades de fase β causa significativa diminuição de dureza e aumento de

ductilidade. As imagens obtidas por microscopia eletrônica mostram os precipitados e decomposições de fases dentro da matriz β obtida durante o processo de fundição da liga (Figura 4.24).

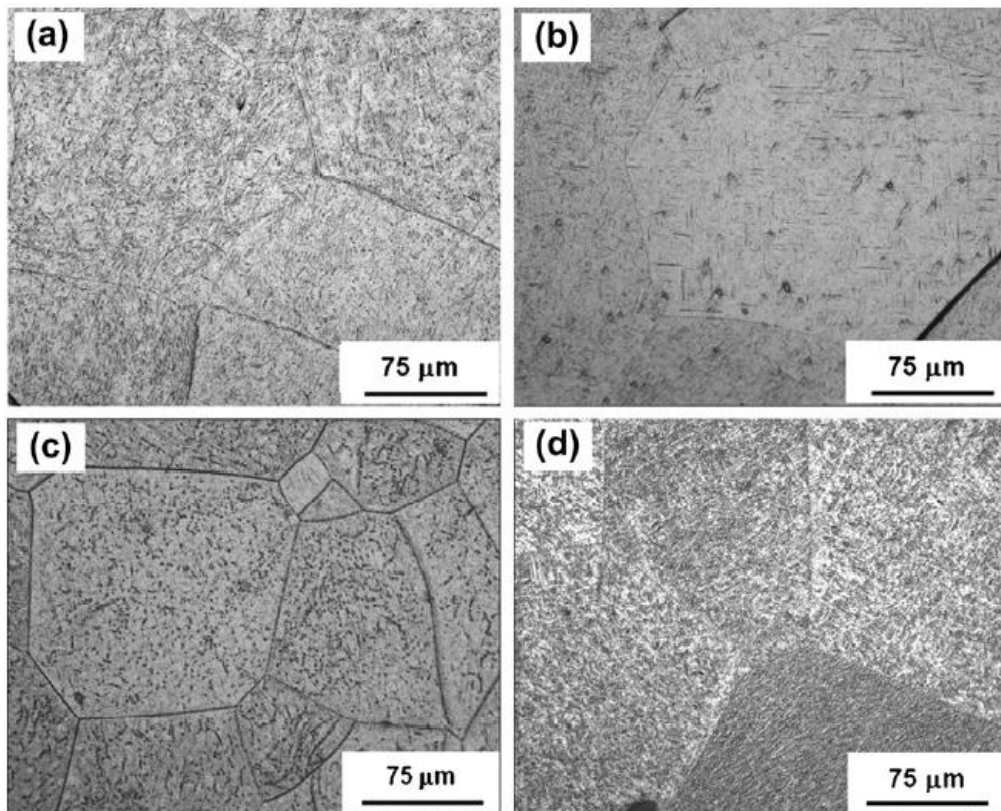


Figura 4.24 - Imagens de MEV para liga de Ti-25Nb (a) fundida; (b) Tratamento térmico 200°C; (c) Tratamento térmico 400°C; (d) Tratamento térmico 600°C (CREMASCO *et al.*, 2011).

No início dessa seção foi citado como alternativa para melhorar as propriedades mecânicas de ligas de Ti processamentos do tipo SPD. Stolyarov *et al* (2003) apresentou os resultados de deformação a frio após aplicação de Equal Channel Angular Pressing (ECAP) no Ti puro e comparou suas propriedades mecânicas com o Ti-6Al-4V.

Sabe-se que o cpTi apresenta estrutura HC, que apesar de possuir boa capacidade de deformação em relação a outros metais HC devida a proporção a/c da sua estrutura cristalina, normalmente não é susceptível ao ECAP na temperatura ambiente, sendo necessário realizar em temperatura mais elevada para aumentar a trabalhabilidade (STOLYAROV *et al.* 2003). É possível que as ligas de Ti- β , por apresentarem estrutura CCC, possam passar pelo processamento ECAP na temperatura ambiente.

O ECAP realizado na temperatura de 450 °C produziu uma microestrutura com tamanhos de grão de tamanho médio (300 nm) e apesar de ter aumentado significativamente a resistência mecânica na ordem de 68%, o cpTi ainda possuía propriedades inferiores a liga Ti-6Al-4V antes da deformação a frio (STOLYAROV *et al* 2003).

Após a deformação a frio (35, 55 e 75%) foi possível identificar por microscopia eletrônica de transmissão (MET) uma maior densidade de discordâncias além de uma diminuição e alongamento dos grãos manométricos. O limite de escoamento e o limite de resistência a tração foram aumentados significativamente superando a liga Ti-6Al-4V. Foi realizado recozimento em algumas temperaturas para verificar a estabilidade da microestrutura. Recozimento em 300 °C promoveu aumento da ductilidade com pouca redução das propriedades mecânicas de resistência à tração. O recozimento a temperaturas inferiores a 400 °C não promoveu aumento significativo do tamanho de grão (STOLYAROV *et al* 2003).

Salischev *et al* (2006) estudaram a formação de microestrutura submicrocristalina (SMC) ou até mesmo nanoestrutura (NC) através do processamento conhecido como *uniform forging* ou *abc deformation*. Esse processo foi desenvolvido pelo Institute for Problems of Superplasticity of Metals of the Russian Academy of Sciences uma vez que o *Equal Channel Angular Pressing* (ECAP), técnica de processamento muito utilizada para obtenção de microestrutura SMC ou NC não é viável para obtenção de produtos em escala comercial. A técnica foi aplicada em cpTi grau 1 e Ti-6Al-4V.

Observou-se que a microestrutura SMC com tamanho de grão menor que 1 µm é formada no cpTi grau 1 com aplicação da técnica na temperatura inferior a 550 °C. Para a liga Ti-6Al-4V a temperatura é de 650 °C. O cpTi possui um ponto de inflexão no gráfico tensão – tamanho de grão devido a deformação para uma determinada temperatura, o que indica alteração do mecanismo de nucleação de novos grãos durante a formação da microestrutura. Essa inflexão não existe na liga Ti-6Al-4V conforme pode ser observado na Figura 4.25 (SALISHCHEV *et al* 2006).

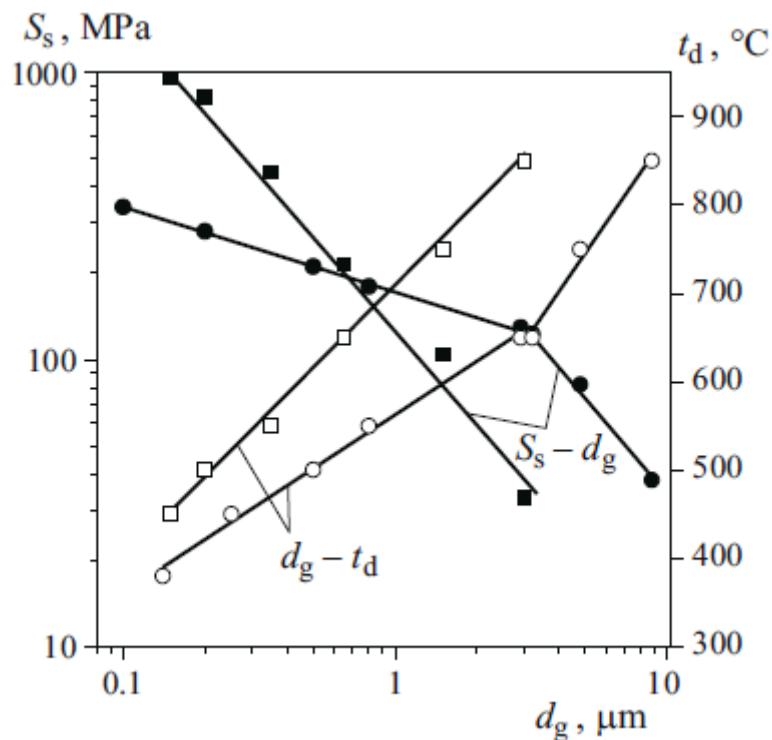


Figura 4.25 - Gráfico tensão (S) - Tamanho de grão devido a deformação (d) - Temperatura de tratamento térmico (t) (SALISCHEV *et al* 2006).

A formação de microestrutura SMC promoveu aumento substancial do limite de resistência à tração (380 para 810 Mpa), limite de resistência à fadiga (290 para 360 MPa) e pouca diminuição na ductilidade (29 para 20%). Com aplicação de deformação a frio as características de resistência aumentaram em 50%. Para a liga Ti-6Al-4V o limite de resistência a tração aumentou de 1050 para 1300 MPa e o limite de resistência a fadiga de 580 para 690 MPa mantendo-se a ductilidade, demonstrando os benefícios de uma estrutura submicrocristalina em relação a uma microestrutura microcristalina.

Geetha *et al.* (2004) estudou o efeito do processamento térmico em ligas de Ti-13Nb-13Zr, Ti-20Nb-13Zr e Ti-20Nb-20Zr (%wt). As ligas foram obtidas por fundição em forno de arco voltaico e passaram por processo de laminação a quente. A liga de Ti-13Nb-13Zr foi laminada na temperatura de 680 °C e as demais ligas laminadas em 800 °C e novamente em 620 °C. Para as três ligas, a estrutura obtida foi de uma matriz β com precipitados de fase α tanto equiaxiais quanto alongados, sendo uma estrutura típica esperada para materiais trabalhados (Geetha *et al* 2004). Na Tabela 4.7 estão apresentados os

parâmetros das estruturas cristlinas. Fica evidente o aumento no parâmetro de rede em função da adição de Zr, o que condiz com a discussão da seção 3.2.

Tabela 4.7 - Parâmetros de rede e temperaturas β -*transus* (GEETHA *et al.*, 2004)

Liga	Fase α (Å)		Fase β (Å)	B - <i>transus</i> ($^{\circ}$ C)	
	a	c	a	Experimental	Teórico
1) Ti-13Nb-13Zr	2,965	4,728	3,294	735	-
2) Ti-20Nb-13Zr	2,97	4,729	3,307	695 +-10	692
3) Ti-20Nb-20Zr	2,979	4,761	3,326	665 +-10	662

As ligas foram solubilizadas acima da temperatura β *transus*. Esse valor de temperatura foi estimado teoricamente pela *Yolton's Formula* e conferidos experimentalmente. Na Tabela 4.8 são mostradas as diversas fases observadas após vários tipos de resfriamento.

Tabela 4.8 - Tratamentos térmicos realizados (GEETHA *et al.*, 2004)

Tratamentos	Fases Observadas		
	Ti-13Nb-13Zr	Ti-20Nb-13Zr	Ti-20Nb-20Zr
760 $^{\circ}$ C/1h+WQ	α'	α', α'', β	α', α'', β
760 $^{\circ}$ C/1h+AC	α	-	-
760 $^{\circ}$ C/1h+FC	α, β	α, β	α, β
β ST WQ+500 $^{\circ}$ C/4h+WQ	α, β	α, β	α, β
β ST WQ+550 $^{\circ}$ C/4h+WQ	α, β	α, β	α, β
β ST WQ+600 $^{\circ}$ C/4h+WQ	α, β	α, β	α, β
β ST AC+550 $^{\circ}$ C/4h+WQ	α, β	-	-
β ST FC+550 $^{\circ}$ C/4h+WQ	α, β	α, β	α, β
β ST WQ+400 $^{\circ}$ C/4h+WQ	α, β	α'', β	ω, α, β

Observa-se que para a composição Ti-13Nb-13Zr somente a fase martensítica α' foi observada após tempera. Para as ligas com maior concentração de Nb foram observadas as fases α'' , α' e β . A presença de elemento β -estabilizador favorece o aparecimento da fase martensítica ortorrômbica α'' . Para os resfriamentos com menores taxas não é possível observar a presença de fases martensíticas e somente as fases α e β são observadas (GEETHA *et al* 2004). Fica evidente também que a proporção de Nb menor ou igual a 20 (wt%) não é suficiente para estabilizar somente a fase β na temperatura ambiente. Foi demonstrada também a forte correlação do aumento do parâmetro de rede em função do aumento da presença de Zr conforme já mencionado anteriormente.

Foi realizado também solubilização na temperatura de estabilidade $\alpha+\beta$ e novamente foram realizados diversos tipos de resfriamento. As fases encontradas são mostradas na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Envelhecimentos realizados e fases observadas (GEETHA *et al* 2004).

Tratamentos	Fases Observadas		
	Ti-13Nb-13Zr	Ti-20Nb-13Zr	Ti-20Nb-20Zr
680°C/1h+WQ	α', α'', β	α', α'', β	α, β
680°C/1h+AC	α', α'', β	α', α'', β	α, β
680°C/1h+FC	α, β	-	-
$\alpha+\beta$ ST WQ+500°C/4h AC	α, β	-	-
$\alpha+\beta$ ST WQ+550°C/4h AC	α, β	α, β	α, β
$\alpha+\beta$ ST WQ+600°C/4h AC	α, β	-	-
$\alpha+\beta$ ST AC+550°C/4h AC	α, β	α, β	α, β
$\alpha+\beta$ FC AC+550°C/4h AC	α, β	-	-

Observou-se que para resfriamento rápido a fase β induz o aparecimento das fases martensíticas α' e α'' nas composições Ti-13Nb-13Zr e Ti-20Nb-13Zr. Para a liga de Ti-20Nb-20Zr não foi identificada a fase martensítica. Portanto, pode-se dizer que a maior quantidade de Zr ajuda a diminuir a temperatura M_s de transformação martensítica, fazendo com que se encontre abaixo da temperatura ambiente para essa liga (GEETHA *et al* 2004). Esses resultados foram confirmados experimentalmente, conforme comentado na seção 3.2 por Zhou *et al* (2009) e Sun *et al* (2011).

Quanto menor a taxa de resfriamento maior a concentração preferencial de nióbio na fase β . Portanto, maior a probabilidade de se formar α'' ao invés de α' . Acima de uma determinada quantidade de nióbio preferencialmente solubilizado na fase β , pode ser possível que ela fique estabilizada na temperatura ambiente (GEETHA *et al* 2004).

Ao analisar o efeito do envelhecimento em alta temperatura (600 °C) nas ligas que sofreram tratamento acima da temperatura β -transus, foi observado que ocorre precipitação da fase α e que essa nucleação ocorre preferencialmente nos contornos de grãos. Para os corpos de prova que sofreram tratamento na temperatura $\alpha+\beta$, o envelhecimento a alta temperatura causou a transformação da fase martensítica α'' em $\alpha+\beta$ e β , desaparecendo durante o envelhecimento para as três composições (GEETHA *et al* 2004).

Durante envelhecimento na liga Ti-13Nb-13Zr a baixa temperatura (400 °C), toda fase martensítica α' foi transformada em fase $\alpha+\beta$ (GEETHA *et al* 2004). Após o envelhecimento das ligas Ti-20Nb-13Zr a baixa temperatura foi possível identificar a presença da fase martensítica α'' juntamente com fases α e β . A presença da fase martensítica é justificada pela presença de fase β na temperatura de 400 °C que se transforma em fase martensítica α'' durante o resfriamento após o envelhecimento. Na liga Ti-20Nb-20Zr foi evidenciada também a presença de fase metaestável ω durante o envelhecimento a baixa temperatura. Essa precipitação é decorrente a maior concentração de Nb e Zr na fase β (GEETHA *et al* 2004). Na Figura 4.26 mostra-se o difratograma das ligas envelhecidas a baixa temperatura que permitiu a identificação da fase ω .

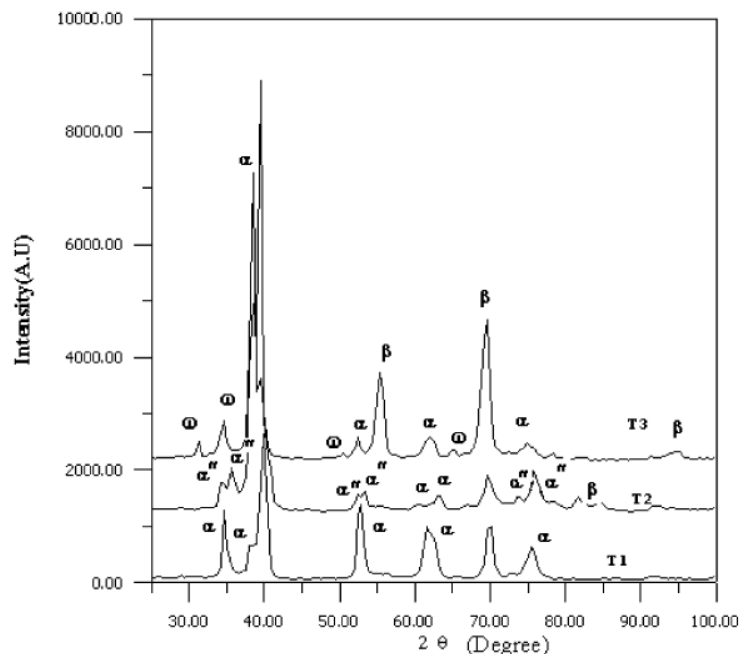


Figura 4.26 - DRX liga Ti-20Nb-20Zr para diversas temperaturas (GEETHA *et al* 2004).

Processamentos termomecânicos também podem ser usados para modificar as propriedades de memória de forma ou superelasticidade das ligas Ti-Nb. Li *et al* (2008) refinaram os grãos em ligas de Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn (wt%) através de deformação severa na temperatura de 200 °C obtendo uma liga que combinasse bom limite de resistência a tração e recuperação máxima de aproximadamente 3% (LI *et al* 2008).

Recentemente, outra técnica conhecida como recristalização *Flash*, vem sendo utilizada para alterar as propriedades de memória de forma e superelasticidade, combinando com boas propriedades mecânicas. Esse

processo trata-se de um tratamento térmico muito curto em amostras com alta deformação a frio. Esse tipo de tratamento tem sucesso em apresentar tamanhos de grão de aproximadamente 1 μm com precipitados nanométricos de fase α e ω na matriz β (SUN *et al* 2011).

Sun *et al* (2011) estudaram o efeito da recristalização *Flash* em ligas de Ti-26Nb e Ti-20Nb-6Zr (%at) e analisaram o efeito da adição de Zr na resposta do material ao tratamento térmico. As amostras sofreram deformação a frio da ordem de 90% e foram submetidas a temperatura de 600 $^{\circ}\text{C}$ por 360 s.

A deformação a frio produziu na liga ternária uma microestrutura mais uniforme comparada com a liga binária. A microestrutura ($\beta+\alpha''$) produzida antes da recristalização *flash* apresenta pouca ductilidade. Como esperado o tratamento induziu a recristalização da matriz β em grãos em torno de 1 μm com precipitados nanométricos de α e ω . A recristalização foi completa somente na liga ternária. O tratamento aumentou consideravelmente a ductilidade das duas ligas e promoveu recuperações totais de deformação de aproximadamente 3% além de aumentar a tensão crítica para transformação, que ficou em aproximadamente 410 MPa (SUN *et al* 2011).

Na Tabela 4.10 é apresentado o resumo do efeito de superelasticidade e as tensões críticas para ligas de Ti-Nb submetidas a diferentes tipos de tratamento.

Tabela 4.10 – Ligas de Ti-Nb submetidas a tratamento térmico (Adaptado SUN *et al* 2011).

Liga	Tratamento Térmico	Taxa de recuperação máxima (%)- deformação aplicada (%) - e tensão (MPa)	Taxa de recuperação de 3% e tensão aplicada (MPa)	Recuperação completa (%)	Referências
Ti-26Nb	ST/1173K/1800s	49%-4%-430	60%(207)	<1,5	Kim et al 2004
Ti-26Nb	AG/873K/600s	58%-4%-534	73%(211)	<1,5	Kim et al 2006
Ti-26Nb	FT/873K/360s	77%-3%-628	77%(628)	<2	Sun et al 2011
Ti-27Nb	AG/973K/1800s	69%-3,5%-437	77%(387)	<1,5	Kim et al 2006
Ti-26Nb-6Zr	ST/1143K/1800s	71%-3,5%-527	80%(486)	<2	Sun et al 2011
Ti-26Nb-6Zr	FT/873K/360s	91%-3,5%-628	100%(578)	<3,5	Sun et al 2011
Ti-26Nb-6Zr	ST/1173K/1800s	88%-4%-285	95%(222)	<1,5	Kim et al 2005
Ti-22Nb-6Ta	ST/1173K/1800s	58%-3,6%-436	60%(400)	<1,5	Miyazaki et al 2006
Ti-18Nb-3Mo	AG/973K/1800s	85%-4%-462	96%(401)	<1,5	Al Zain et al 2010

4.5. BIOCOMPATIBILIDADE

Os biomateriais metálicos são amplamente utilizados pela medicina e odontologia para substituição de diversos tipos de tecidos. Esse mercado está em constante crescimento devido à evolução tecnológica e envelhecimento da população e tem despertado cada vez mais interesse acadêmico e industrial.

Devido a suas boas propriedades mecânicas e flexibilidade de produção, os metais são utilizados na fabricação de próteses de quadril, *stents* coronários, implantes dentários, próteses de joelho, placas ósseas e parafusos, próteses de coluna, calota craniana, dentre outras aplicações (PARK, et al. 2004).

Os principais metais utilizados como biomateriais são o aço inoxidável, ligas de cobalto e ligas de titânio. Dentre essas o titânio possui uma posição de destaque devido suas boas propriedades mecânicas, mas principalmente por sua capacidade de resistência a corrosão quando em contato com fluidos corpóreos e por suas características de biocompatibilidade superiores a demais metais, como baixa reação alérgica e melhor biocompatibilidade entre as demais ligas metálicas utilizadas (NIINOMI, 2003).

Ligas como o aço inoxidável e Co-Cr liberam íons de cobalto, cromo e níquel no organismo, esses íons causam reações adversas muito fortes, como reações alérgicas, dermatites e são consideradas até mesmo carcinogênicas. Estudos de Okazaki *et al.* (2005) demonstram problemas de biocompatibilidade dessas ligas devido a presença desses íons tanto em *Simulated Body Fluid* (SBF) quanto em testes com animais. Em casos extremos, ligas de aço inoxidável como, por exemplo, o 316L pode causar grandes reações adversas que levam a metalose. Ligas de Ni-Ti, muito usadas pelo EMF estão associadas a problemas de toxicidade (PUTTERS *et al.* 1992) e também a carcinogênese (COOGAN *et al.* 1989).

Das ligas de titânio, o cpTi grau 4 e a liga Ti-6Al-4V são as mais utilizadas como biomateriais. A liga Ti-6Al-4V foi desenvolvida primeiramente para a indústria aeronáutica. Sua aplicação como biomaterial tem o inconveniente de possuir elementos como o alumínio e vanádio, fundamentais para microestrutura desejada, mas que ao sofrer o processo de corrosão quando submetido ao ambiente corpóreo, liberam íons de alumínio e vanádio que estão associados a

respostas imunológicas e adversas do tecido local (LI et al. 2010). Além disso, a liga de Ti-6Al-4V possui módulo de elasticidade de 100-120 GPa, muito superior ao módulo de elasticidade do osso de 10-30 MPa, causando reabsorção óssea local, fenômeno conhecido como *Stress Shielding*. (HAGIWARA, 2005).

O cpTi grau 4, por não possuir íons tóxicos ao organismo e possuir boas propriedades mecânicas é considerado o *Gold Standard* atual. Esta liga responde bem aos tratamentos de superfície normalmente empregados para aumentar a biocompatibilidade (SPENCER et al. 1999). No entanto, assim como na liga Ti-6Al-4V, possui alto módulo de elasticidade (>100MPa) quando comparado ao osso (GEETHA et al. 2009).

Uma das principais motivações no desenvolvimento das ligas de titânio tipo β é a expectativa em desenvolver uma liga que possua boas propriedades mecânicas, módulo de elasticidade mais próximo do osso e da possibilidade de trabalhar com elementos β -estabilizadores não tóxicos ao organismo. Na Figura 4.27 a seguir seguem a comparação do módulo de elasticidade de diversas ligas aplicadas como implantes.

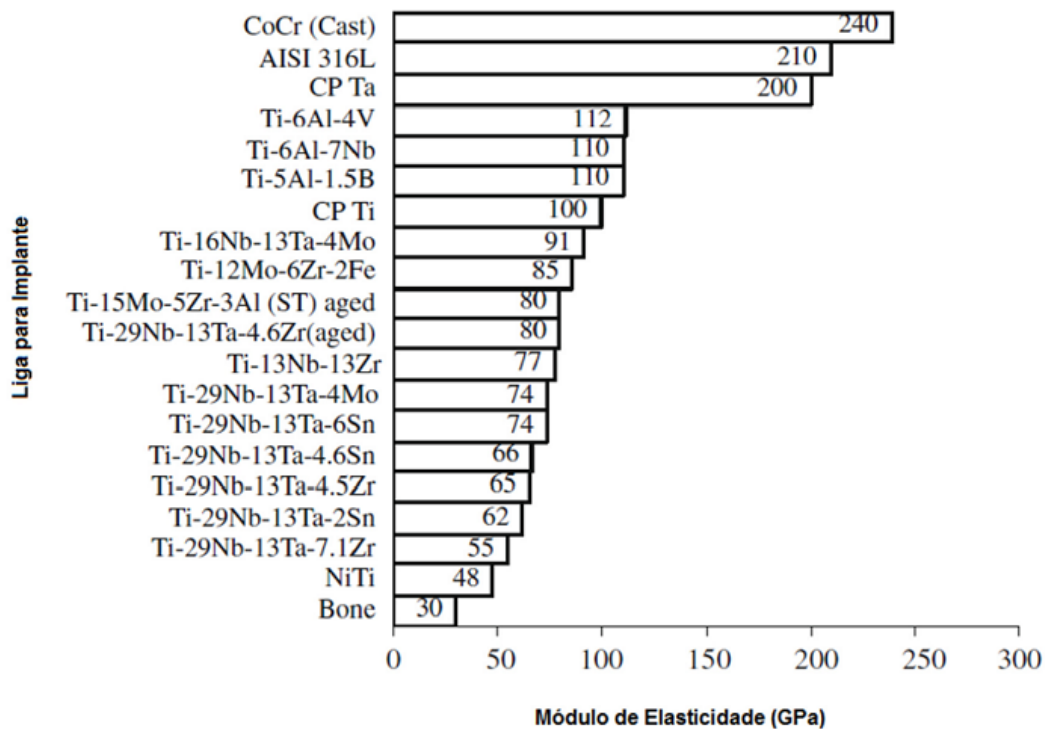


Figura 4.27 - Módulo de Elasticidade para diversas ligas em implantes (GEETHA et al., 2009).

De maneira a confirmar o benefício de utilizar ligas com baixo módulo de elasticidade, diversos trabalhos foram desenvolvidos ao longo dos últimos anos estabelecendo um consenso na literatura a respeito do tema. Como exemplo

podemos citar Hatori *et al.* (2002). Foi induzida fratura na tíbia de coelhos e ligas de Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr, Ti-6Al-4V ELI ou SUS 316L foram utilizadas para fixar a fratura. A remodelação óssea, recuperação óssea e atrofia foram analisadas por raios-X de duas até 24 semanas. Os resultados mostrados na Figura 4.28 abaixo mostram que a recuperação e remodelação óssea na liga com menor módulo de elasticidade foi substancialmente melhor que na liga com maior módulo de elasticidade (SUS 316L).

As setas nas Figuras 3.a, 3.b e 3.c mostram que para as ligas de menor módulo de elasticidade, o calo ósseo indicado pelas setas na quarta semana, foram decrescendo gradualmente até desaparecerem na décima semana, o autor relata que a recuperação com a liga Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr foi superior a da liga Ti-6Al-4V ELI. No caso do aço inoxidável SUS 316L observou-se uma piora no quadro e inclusive foi relatado uma suspeita de reabsorção óssea após a vigésima semana indicado pela linha tracejada. (HATTORI *et al.* 2002).

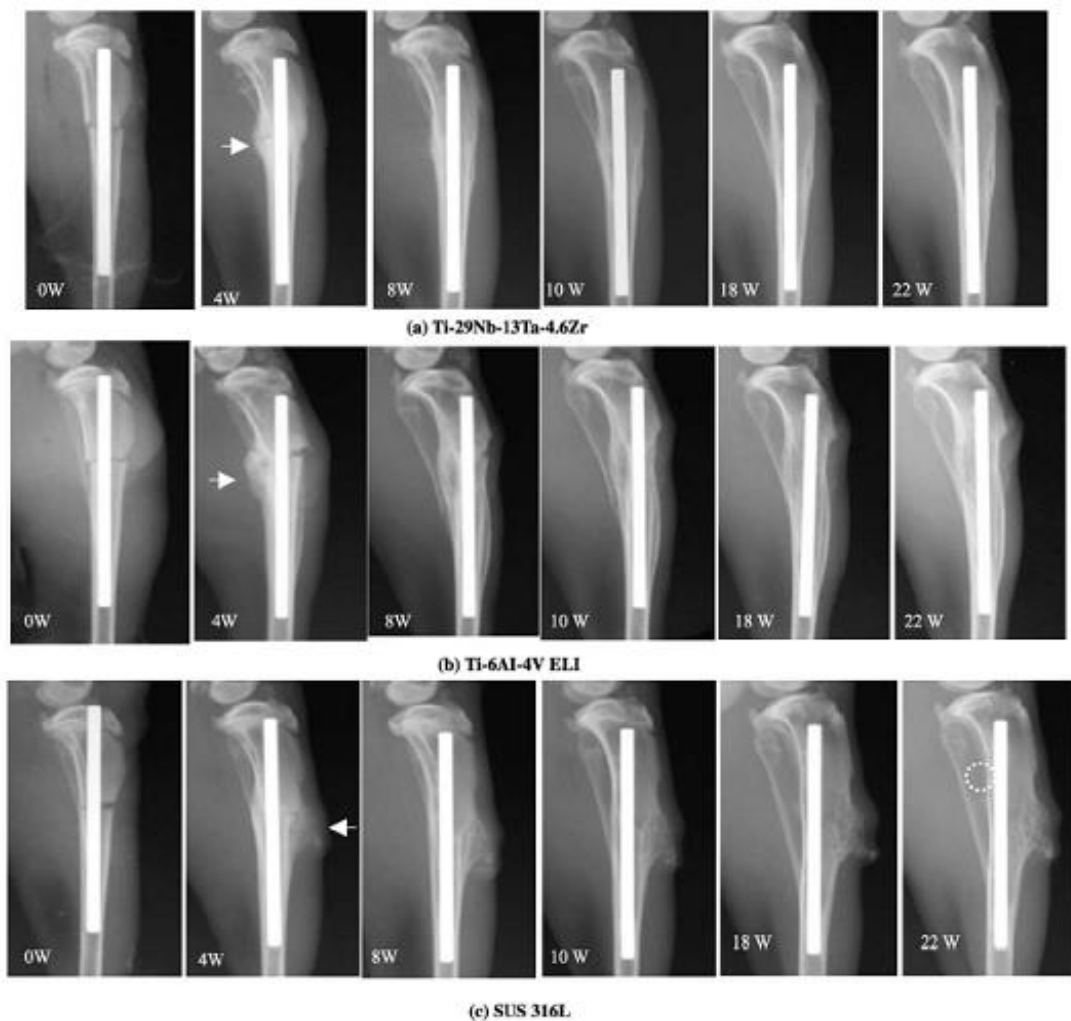


Figura 4.28 - Imagens de Raios - x das tibias de coelho após cirurgia (HATTORI *et al.*, 2002).

Niinomi (2003) comparou o módulo de elasticidade das ligas titânio β (Ti-13Nb-13Zr e Ti-25Nb-13Ta-4.6Zr) com Ti-6Al-4V ELI. As ligas tipo- β foram divididas em dois grupos, uma que sofreu trabalho a frio para melhorar as propriedades mecânicas por encruamento e outra que após o trabalho a frio passou por um tratamento térmico de envelhecimento em temperaturas de 300 até 400 °C por 259 ks. Como era de se esperar o tratamento térmico altera substancialmente a microestrutura das ligas tipo- β . Foi constatado que para as duas ligas β o tratamento térmico aumentou o módulo de elasticidade, mas que ainda assim se encontravam abaixo do Ti-6Al-4V ELI (ver Figura 4.29). Conforme comentado na seção anterior, essa alteração deve-se a precipitação das fases α e ω após o envelhecimento.

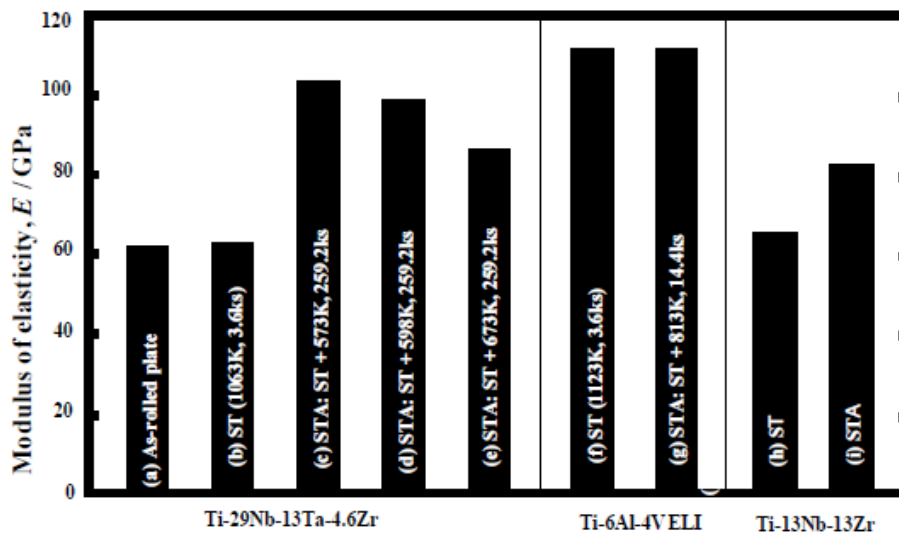


Figura 4.29 - Módulo de elasticidade após diferentes tipos de tratamento (NIINOMI,2003).

A citotoxicidade da liga Ti-25Nb-13Ta-4.6Zr foi testada e comparada com a do cpTi grau 4 e Ti-6Al-4V com contagem células L929 em soluções filtradas e não filtradas no período de 7 e 24 dias. Os resultados apresentados na Figura 4.30 indicam que essa liga tipo β possui biocompatibilidade similar ao cpTi e superior ao Ti-6Al-4V. Portanto, é bastante promissora para uso como biomaterial e reforçando a importância das ligas de baixo módulo de elasticidade, em especial do tipo β (NIINOMI 2003).

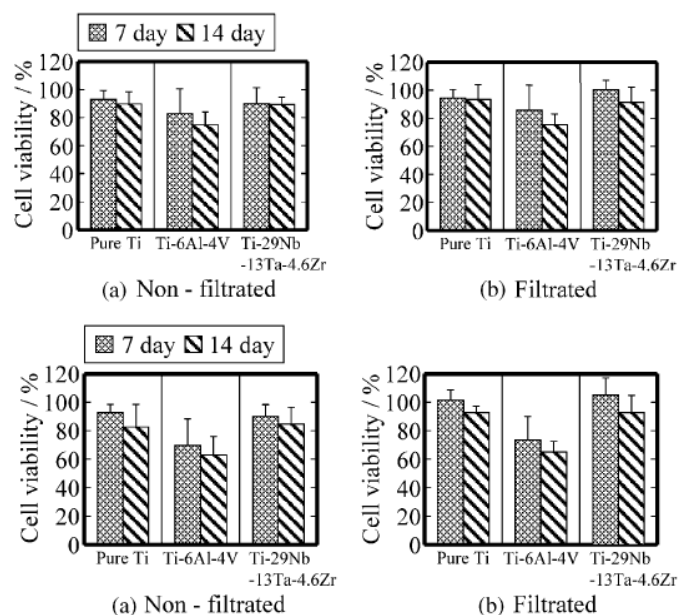


Figura 4.30 - (a) NR método; (b) MTT método (NIIOMI, 2003).

Na seção 4.3 foi analisado o potencial do desenvolvimento de ligas de Ti-Nb com EMF para substituição do Nitinol no que diz respeito a aplicações biomédicas. As principais motivações estão na ausência de níquel, expectativa de melhor trabalhabilidade e possível aumento da resistência a corrosão quando expostos a fluidos corpóreos decorrentes da ausência de óxido de níquel.

Em geral, é de se esperar que as ligas de NiTi possuam como camada passiva somente o óxido TiO_2 e que, portanto, seria tão biocompatível quanto o Ti puro. No entanto, os estudos mostram que quando submetidos a ambientes corrosivos, como por exemplo fluidos corpóreos ou a cargas dinâmicas, o risco de exposição de camadas rica em níquel aumenta consideravelmente (RIEPE, 2002), (PALMAZ, 2002).

McMahon *et al.* (2012) compararam os resultados de corrosão e biocompatibilidade das ligas NiTi (49.2%at Ti) e TiNb (26% at Nb). O ensaio de corrosão e o teste de citotoxicidade com células osteoblásticas NIH 3T3. As ligas foram obtidas por fundição dos elementos puros em forno de arco voltaico. A análise por DRX mostrou que ambas as ligas se encontravam em fase austenítica.

O ensaio de corrosão mostrou que a liga de TiNb apresenta resistência a corrosão similar ao cpTi, ambos superiores a liga de NiTi que apresentou potencial de ruptura em torno de 400mV (MCMAHON *et al.* 2012) conforme pode ser observado Figura 4.31:

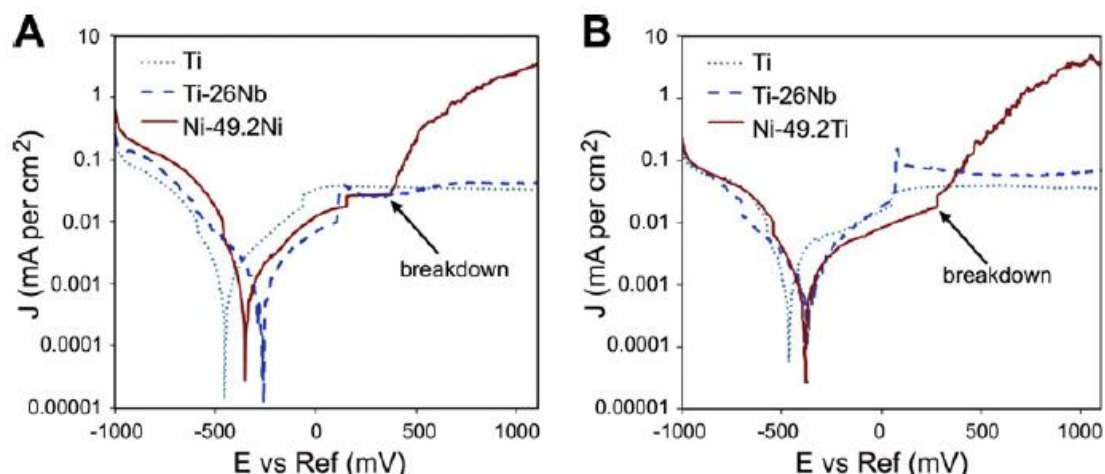


Figura 4.31 - Potenciais de ruptura Ti cp, Ti-26Nb e Ni-49,2Ti (%at) (MCMAHON *et al.* 2012).

A análise da cultura de células, conforme demonstrado na Figura 4.32 a seguir, mostrou resultados superiores para liga TiNb, com comportamento muito próximo ao do cpTi e superior a liga de NiTi, confirmando a melhor citocompatibilidade da liga de TiNb ao menos em teste in vitro. Um exame da Tabela 4.11 sugere que tal fato pode ser explicado pela grande liberação de íons da liga NiTi em relação ao TiNb (MCMAHON *et al.*, 2012).

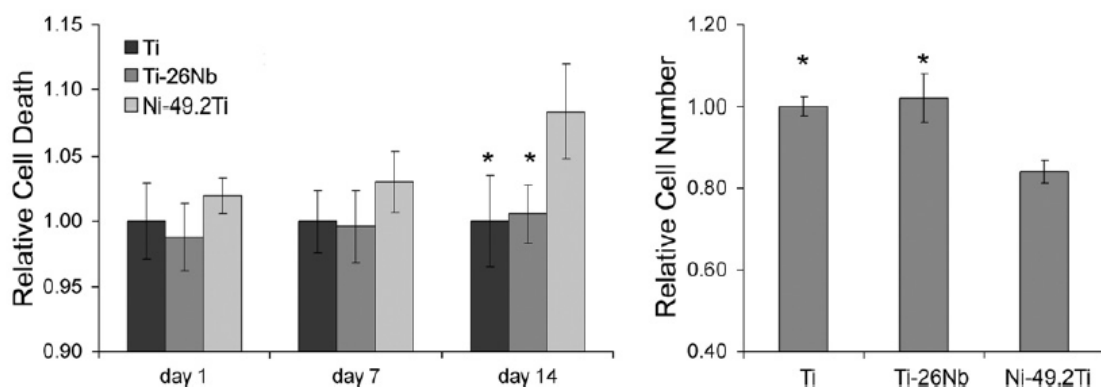


Figura 4.32 - Teste de citotoxicidade Ti cp, Ti-26Nb e Ni-49,2Ti (%at) (MCMAHON *et al.*, 2012).

Tabela 4.11 - Liberação de íons (MCMAHON *et al.*, 2012).

Liga	Liberação de íons (p.p.b.)								
	Ni			Nb			Ti		
	Dia 1	Dia 7	Dia 14	Dia 1	Dia 7	Dia 14	Dia 1	Dia 7	Dia 14
Ti	0.4+-3.2	5.9	14.0	0.0+-0.1	0.0+-0.1	0.0+-0.3	7.7+-8.6	12.5	16.5
TiNb	1.2+-5.0	4.9	0.0+-4.2	1.4+-1.3	0.4+-0.2	0.2+-1.0	2.2+-	5.2+-8.7	15.0
NiTi	20.3	3.0	7+-15.7	0.3+-0.6	0.0+-0.1	0.0+-0.2	10.5+-	0.0+-	1.2+-
							13.3	11.5	11.8

O meio da cultura de células foi trocado a cada dois dias.

Além do óxido TiO₂, a liga de NiTi contém também óxidos de níquel mesmo que em baixas quantidades, o que deixa a camada de passivação mais vulnerável a corrosão. Mesmo que tratamentos de superfície sejam feitos para melhorar a passivação da camada de óxido das ligas de NiTi, ainda assim os valores encontrados de resistência a corrosão (*breakdown potential range*) continuam inferiores ao encontrado na liga de TiNb mesmo sem tratamento de superfície (MCMAHON *et al.* 2012). Essa maior susceptibilidade à corrosão da liga de NiTi está evidenciada na liberação de íons metálicos (Tabela 4.11) significativamente superior na liga de NiTi do que nas ligas TiNb ou cpTi.

McMahon *et al.* (2012) ressaltaram que ainda não existe consenso na literatura sobre a citotoxicidade do nitinol, pois apesar dos dados apresentados terem demonstrado que o NiTi tenha aumentado a toxicidade em relação ao cpTi assim como por Assad *et al.* (1994) e Takeshida *et al.* (1997), existem estudos que mostram que ligas de NiTi são tão biocompatíveis quanto o cpTi (ES-SOUNI *et al.* 2005), (SHABALOVSKAYA *et al.* 2001), (ASSAD *et al.*, 1998).

Ligas de Ti-Zr possuem biocompatibilidade tão boa quanto cpTi grau 4 (GRANDIN *et al* 2012). A Tabela 4.12 a seguir mostra um resumo de estudos *in vitro* realizado com ligas de Ti-Zr e que de uma maneira geral demonstram excelentes resultados de biocompatibilidade, melhores ou pelo menos similares ao cpTi grau 4. Um resumo dos trabalhos em animais e estudos clínicos foi apresentado por Grandin *et al* (2012).

Bernhard (2009) testaram a liga de Ti-Zr Roxolid® (Institut Straumann AG, Basel, Switzerland) com percentuais de zircônio de 13 a 17%. O limite de resistência a tração foi de até 40% superior ao cpTi grau 4 trabalhado a frio. Zhang *et al.* (2009) mostraram que esta liga tem maior resistência a corrosão do que a liga Ti-6Al-4V. Apesar dos excelentes resultados as ligas de Ti-Zr possuem alto módulo de elasticidade já que o zircônio não é um elemento β estabilizador.

Tabela 4.12 - Resumo estudos TiZr (BERNHARD *et al.*, 2012).

Autor	Tipo	Detalhe	Principais Resultados
Sista <i>et al.</i> , (2011)	TiZr (50% Zr)	TiZr comparado com cpTi e TiNb utilizando osteoblastos MC3T3 e rugosidade.	Maior adesão em TiZr, espalhamento similar, maior expressão de osteocalcina.
Bernhard <i>et al.</i> , (2009)	TiZr (13% a 17% Zr) SLActive® - Roxolid®	TiZr comparado com cpTi utilizando células osteoblásticas MG-63.	TiZr é compatível com superfície SLActive, tão compatível quanto o cpTi, maior limite de escoamento e maior resistência a tensão (40 e 60%).
Zhang <i>et al.</i> , (2009)	TiZr (12% Zr)	TiZr comparado com cpTi, Ti6Al4V, TiNbTaZr e 316L utilizando células osteoblásticas CEM e MC3T3-E1.	Maior resistência a corrosão das ligas que continham Zr.
Kobayashi <i>et al.</i> , (1995)	TiZr (0 a 100% Zr)	TiZr comparado com Ti6Al4V e Ti-Zr-6Al-4V.	Dureza aumentou com a quantidade de zircônio, sendo 2,5 vezes maior que cpTi com 50% de Zr.

Sista *et al.* (2013) mostraram recentemente resultados da adesão, expressão gênica e diferenciação de células osteoblásticas MC3T3 em ligas de Ti-50Nb, Ti-50Zr, e Ti confeccionadas em discos de 15 mm de diâmetro e espessura de 2mm obtidas de pós < 45 µm compactados a 750 MPa e sinterizados a 1473 K por duas horas. Diversos fatores de crescimento, proteínas que apresentam o tripeptídeo RGD que servem de ancoragem para integrinas, e tipos de integrina foram mensurados no período de 4 e 24 dias. Na Figura 4.33 são apresentados os valores obtidos para fibronectina, importante proteína associada à adsorção celular. São mostrados também resultados com osteocalcina e osteonectina, as quais são proteínas não colagenosas presentes na matriz óssea e o fator de crescimento transformador (TGF- β) envolvido na regeneração óssea que contém, dentre outras, a família das proteínas morfogenéticas ósseas (BMPs) associadas a formação óssea.

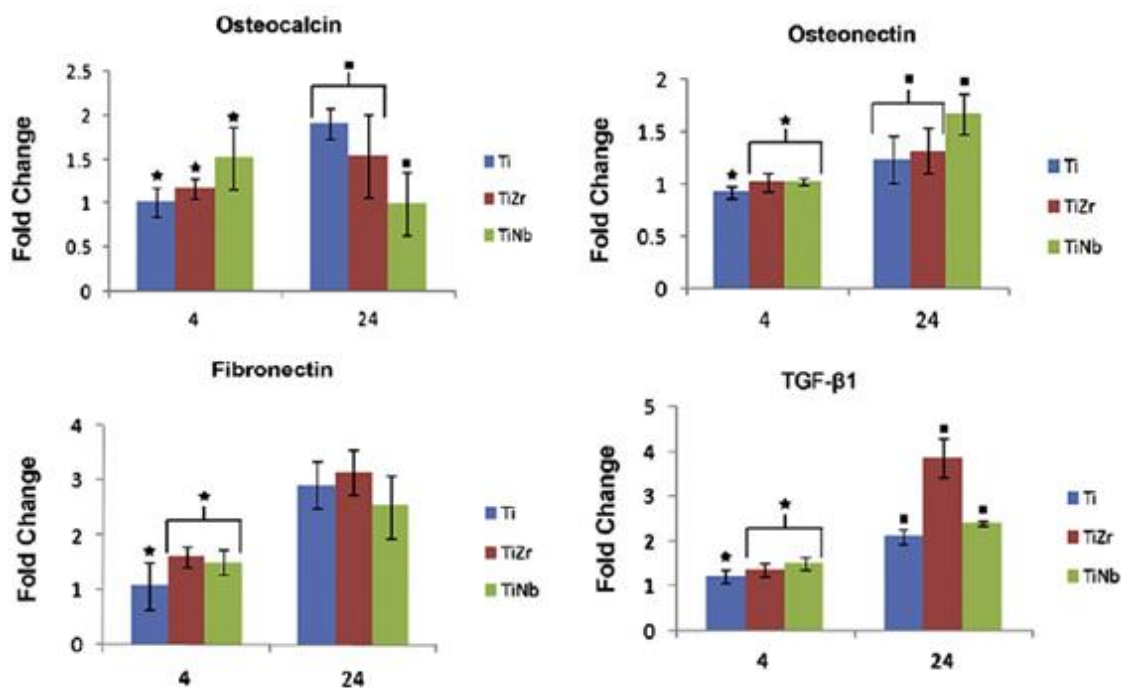


Figura 4.33 - Contagem de: (a) Osteocalcina; (b) Osteonectina; (c) Fibronectina; (d) TGF-β (SISTA *et al.*, 2013).

Os resultados apresentados demonstram a excelente biocompatibilidade das ligas de titânio com nióbio e zircônio e reforçam a sugestão de substituição da liga Ti-6Al-4V ao menos para aplicações como biomaterial.

Conforme comentado neste trabalho, as ligas de Ti-Nb apresentam uma ótima alternativa em relação às ligas Ti-6Al-4V ELI amplamente utilizadas como prótese odontológica e ortopédica. Apesar de algumas alternativas propostas como o Ti-6Al-7Nb apresentarem resultados satisfatórios em ensaios *in vitro*, essa liga possui biocompatibilidade inferior às ligas de Ti-Nb por conterem alumínio em sua composição.

Foi demonstrado nas seções 4.2 e 4.4 que a adição de Zr em ligas de Ti-Nb ajuda na estabilização da fase β e a aumentam as propriedades mecânicas além de diminuir o módulo de Young devido ao aumento do parâmetro da rede da microestrutura resultante. No entanto, nada foi dito ainda sobre o efeito na biocompatibilidade da liga resultante.

Ning *et al.*, (2010) estudou o efeito da adição de Zr na adesão celular em ligas de Ti-35Nb-xZr (wt%) para x variando de 0 a 15 (wt%). As ligas foram obtidas por fundição em forno de arco voltaico com atmosfera de argônio e

solubilizadas a 800 °C por 30 minutos, seguido de têmpera. Após esse processo foram envelhecidas a 500 °C por períodos diferentes.

A análise de DRX demonstrou que mesmo após o envelhecimento todas as ligas eram compostas apenas por fase β . Logo é de se esperar que para as composições trabalhadas nenhuma fase martenstítica foi formada durante o resfriamento e a M_s encontra-se abaixo da temperatura ambiente. Observou-se que a adição de Zr desloca levemente o pico de difração para a esquerda, o que está de acordo com o aumento do parâmetro de rede relatado em Geetha *et al.*, (2004). Uma análise da microestrutura com MEV mostrou uma única fase com grãos equiaxiais (NING *et al.*, 2010).

Além do teste de adesão celular, foram investigadas algumas propriedades mecânicas como limite de escoamento, limite de resistência a tração e o módulo de elasticidade. De uma maneira geral os resultados apresentados estão de acordo com trabalhos similares apresentados nas seções anteriores. A adição de Zr contribuiu para aumento das propriedades mecânicas e diminuição do módulo de elasticidade. No entanto, essas propriedades não foram aumentadas de forma linear, atingindo, respectivamente, ponto de máximo e mínimo para a composição de 10%.

Mostra-se na Figura 4.34 a adesão de células DBSM nas diferentes ligas de Ti-35Nb-xZr e no Ti-6Al-4V ELI. Na Figura 4.35 é apresentado o resultado do ensaio de molhabilidade. Observa-se que a adesão e espalhamento celular aumentaram significativamente com a adição de zircônio na liga, esse resultado pode ser explicado pelo aumento significativo da molhabilidade com adição de Zr, sabe-se que a molhabilidade é um importante parâmetro de adesão e espalhamento celular (ELIAS 2008).

Apesar da liga Ti-6Al-4V ELI apresentar o menor ângulo de contato no teste de molhabilidade realizado, seu desempenho em adesão celular foi inferior as ligas Ti-35Nb-xZr, esse resultado reforça que além da molhabilidade, a composição química da liga é de alta relevância na biocompatibilidade, sendo um dos principais motivos pela busca de novas ligas de Ti para aplicações biomédicas (NING *et al* 2010).

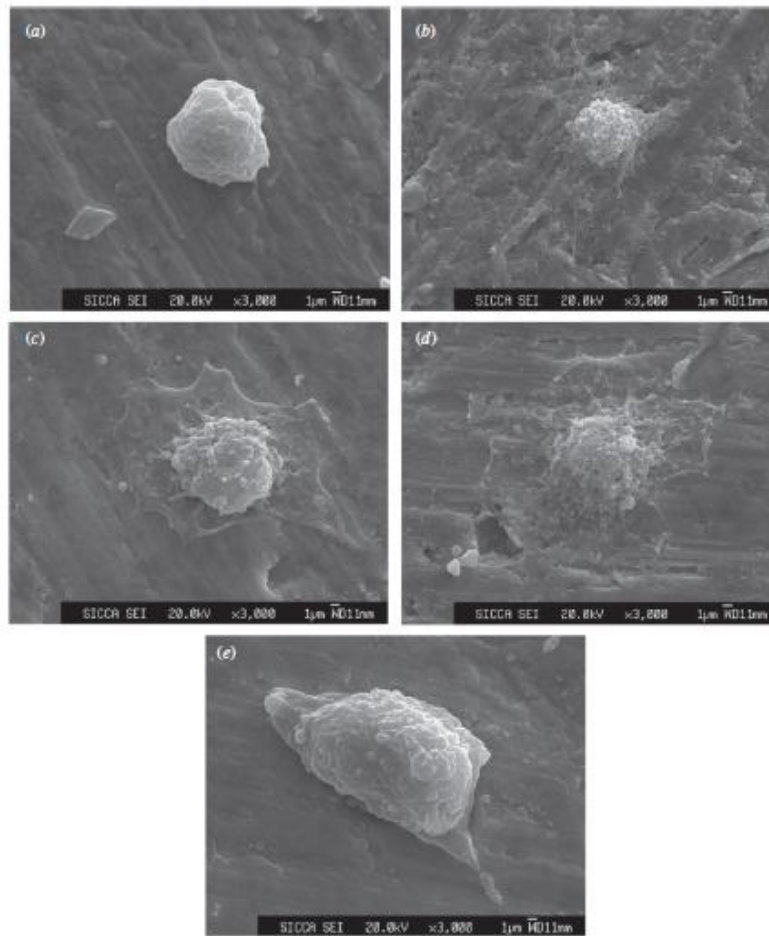


Figura 4.34 - Adesão e espalhamento de fibroblastos (NING *et al.*, 2010).

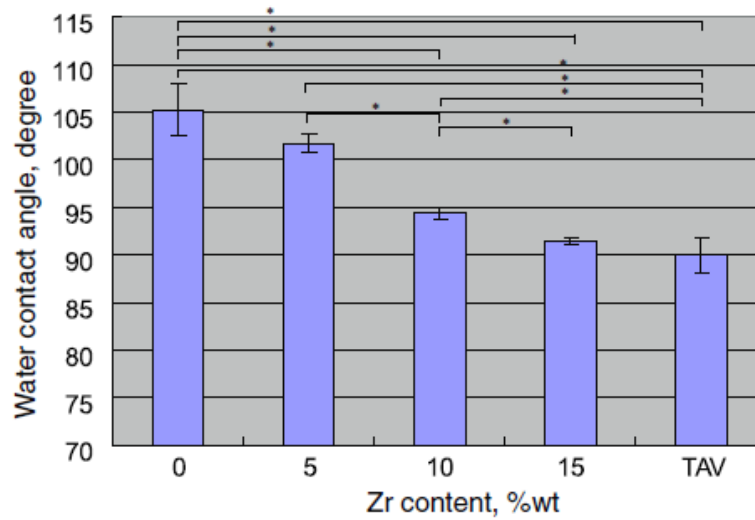


Figura 4.35 - Resultados de molhabilidade (NING *et al.*, 2010).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. MATERIAIS

No presente trabalho foram analisadas duas ligas de Ti pertencentes ao sistema binário Ti-Nb e ao sistema ternário Ti-Nb-Zr. As ligas estudadas foram Ti-43Nb e Ti-30Nb-8Zr. Para efeitos de comparação alguns ensaios também foram realizados com o Ti comercialmente puro grau 4.

As ligas cpTi grau 4, Ti-43Nb e Ti-30Nb-8Zr foram obtidas por fundição em arco voltaico. Devido ao segredo industrial das empresas fornecedoras a rota exata de processamento não pode ser informada. Os diâmetros das barras recebidas foram de 4, 6 e 23mm respectivamente.

5.2. PREPARO DOS CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova foram preparados utilizando o equipamento torno mecânico da marca Clever, modelo L-1640 ECO, ano 2006 com refrigeração à óleo sintético, e a retífica universal, marca Sul Mecânica, ano 1985, modelo APFU/400 também com sistema de refrigeração de óleo sintético.

O diâmetro da barra de Ti-30Nb-8Zr precisou ser reduzido para o preparo dos corpos de prova. As amostras foram preparadas conforme dimensões definidas na Tabela 5.1:

Tabela 5.1-Dimensões corpos de prova

Materiais	Dimensão	Quantidade	Ensaio
cpTi grau 4	Φ4mm x 8mm	4	Compressão
Ti-43Nb	Φ6mm x 12mm	4	Compressão
Ti-30Nb-8Zr	Φ6mm x 12mm	4	Compressão
cpTi grau 4	Φ4mm x 40mm	1	Módulo de Elasticidade
Ti-43Nb	Φ6mm x 40mm	1	Módulo de Elasticidade
Ti-30Nb-8Zr	Φ6mm x 40mm	1	Módulo de Elasticidade
cpTi grau 4	Φ4mm x 8mm	2	Dilatometria
Ti-43Nb	Φ6mm x 12mm	2	Dilatometria
Ti-30Nb-8Zr	Φ6mm x 12mm	2	Dilatometria
Ti-43Nb	Φ6mm x 12mm (embutido)	1	DRX
Ti-30Nb-8Zr	Φ12,5mm x 12,5mm	1	DRX
Ti-43Nb	Φ6mm x 12mm (embutido)	1	XRF
Ti-30Nb-8Zr	Φ12,5mm x 12,5mm	1	XRF

Os corpos de prova dos demais ensaios serão descritos detalhadamente em suas respectivas seções.

5.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.3.1. MICROSCOPIA ÓPTICA

Os materiais foram caracterizados por microscopia óptica. O preparo foi feito inicialmente com lixa água de carboneto de silício com granulometrias de 400, 600, 800 e 1200. Posteriormente, foi realizado polimento com pasta de diamante de 6 e 3µm. Foi utilizado também alumina de 1µm e um polimento final com sílica coloidal de 0,04µm (9 partes) com peróxido de hidrogênio 30% (1 parte). O preparo foi realizado no laboratório de metalografia do Instituto Militar de Engenharia.

O ataque químico foi realizado com o reagente denominado Kroll, composto de HNO₃, HF e H₂O na proporção de 6, 2 e 92ml, respectivamente. Apesar da indicação ser imersão por 20 segundos, foi necessário imergir a liga de Ti-43Nb por aproximadamente 20 minutos e a liga de Ti-30Nb-8Zr por aproximadamente 5 minutos.

5.3.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada para complementar a caracterização da microestrutura do material. As microestruturas dos corpos de prova Ti-43Nb e Ti-30Nb-8Zr foram analisadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura modelo Quanta FEG do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto Militar de Engenharia

5.3.3. ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA

O ensaio de EDS foi realizado com microssonda acomplada ao microscópio eletrônico de varredura modelo Quanta FEG do laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto Militar de Engenharia afim de suportar a análise química realizada por Fluorescência de Raios-X.

5.3.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

As caracterizações por DRX foram realizadas com o objetivo de identificar as fases das ligas.

Os ensaios de difração foram realizados nas ligas de Ti-43Nb e Ti-30Nb-8Zr no difratômetro PANalytical X'Pert PRO com detector PIXcel do Instituto Militar de Engenharia.

A identificação das fases presentes nas amostras assim como a análise quantitativa foi realizada através do *software HighScore Plus* versão 3.0e (3.0.5) 2012 da PANalytical, por comparação dos difratograma obtidos com bancos de dados PDF2-2004 do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*), COD-Jan2012 (*Crystallography Open Database*) e ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

5.3.5. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

A caracterização da composição química das ligas foi realizada por Espectroscopia por Fluorescência de Raios X (FRX). O ensaio proporciona um padrão de análise química quantitativa com maior resolução, enquanto que o EDS fornece uma análise qualitativa ou semiquantitativa.

Para a FRX foi utilizado o Espectrômetro de fluorescência de raios-X PANalytical (Zetium, Holanda) disponível no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas – CBPF.

5.3.6. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

O ensaio de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizado como etapa preliminar ao ensaio de dilatométrica e tem como objetivo servir de referência inicial para análise da estabilidade de fases nas diferentes ligas em função da temperatura. Foi utilizado o equipamento Netzsch 404 F1 Pegasus disponível no laboratório de materiais conjugados no Instituto Militar de Engenharia. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min após isoterma de 30 min em zero graus.

As amostras foram preparadas a partir de discos de 1mm de espessura cortadas em equipamento de precisão disponível no laboratório de metalografia do Instituto Militar de Engenharia. Após o corte dos discos foram retiradas amostras de 10 a 15mg. As amostras foram imersas em solução de HNO₃ e HF para polimento químico a fim de remover camada deformada oriunda dos cortes realizados. A perda de massa durante o polimento químico foi da ordem de 8%.

5.3.7. DILATOMETRIA

O ensaio de dilatometria foi realizado no equipamento TMA Netzsch 402 F1 Hyperion disponível no laboratório de biomateriais do Instituto Militar de Engenharia. Seu objetivo é complementar os resultados do ensaio de DSC. Espera-se, conforme observado por Gasik *et al.*, (2009), que esse ensaio seja adequado para identificação da decomposição da fase α presente na liga Ti-30Nb-8Zr. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min tanto no aquecimento quanto no resfriamento. Procedeu-se com isotermas de 30 min em zero graus antes do aquecimento e em 900 °C antes do resfriamento.

5.4. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

5.4.1. ENSAIO DE COMPRESSÃO

O ensaio de compressão foi realizado observando-se as recomendações da norma ASTM E09. Devido à impossibilidade de utilizar as dimensões da tabela de sugestões da norma utilizou-se a recomendação de preparar corpos de prova (CPs) com altura de duas vezes o diâmetro. Quatro CPs de cada liga foram ensaiados.

Para realização do ensaio foi utilizada a máquina EMIC modelo DL-10000 (EMIC Equipamentos e Sistemas de Ensaio LTDA, São José dos Pinhais, PR, Brasil) do laboratório de ensaios mecânicos do Instituto Militar de Engenharia, com taxa de carregamento de 1 mm/min.

Após realização do ensaio de compressão os dados foram exportados para construção das curvas tensão x deformação verdadeiras. De posse das curvas construídas foi ajustada a equação de Hollomon utilizada para cálculo do coeficiente de encruamento (*strain hardening*) dada pela expressão:

$$\sigma_T = k\varepsilon_T^n$$

Onde σ_T e ε_T são respectivamente tensões e deformações verdadeiras, k é uma constante e n é a constante denominada *strain hardening*. Para o ajuste da curva foi utilizado o método dos mínimos quadrados ordinários após transformação das variáveis de tal forma que:

$$\ln(\sigma_T) = \ln(k) + n\ln(\varepsilon_T)$$

O objetivo desse cálculo foi analisar a influência da microestrutura e da composição no comportamento do titânio sob deformação plástica.

5.4.2. ENSAIO DE MICRODUREZA

O ensaio de microdureza foi realizado utilizando o microdurômetro Shimadzu série HMV-G com software AVPAK para auxílio da medição e cálculo da microdureza. A carga aplicada foi de 490,3mN para as três ligas avaliadas.

5.4.3. MÓDULO DE ELASTICIDADE POR ULTRASOM

Foi utilizado o equipamento Ohaus Explorer analytical balance para determinar a massa das amostras. O módulo de elasticidade foi medido usando a técnica de excitação por impulso (ASTM E 1876-0, 2010). Nessa técnica, a amostra sofre um impacto de curta duração e responde com uma vibração que depende das frequências naturais de vibração da amostra e de condições de contorno impostas (PICKET, 1945). O sistema utilizado é operado pela Sonelastic® software version 2.2, da ATCP Physical Engineering.

5.5. TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Foi utilizado tratamento estatístico para comparação de propriedades mecânicas entre as diferentes ligas ensaiadas. Atentou-se para o cálculo de médias, variâncias e construção de intervalos de confiança ao nível de 95% de confiança. Quando necessário foi empregado a análise de variância ao nível de significância de 5% para comparação de distribuições.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Foram realizados ensaios de FRX para confirmar a composição química da liga especificada pelo fabricante. Os resultados obtidos indicam que a liga Ti-30Nb-8Zr apresenta composição química condizente com as especificações. Os resultados são mostrados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1- Composições químicas das ligas determinada por FRX.

Componente	Ti-43Nb		Ti-30Nb-8Zr	
	Conc (%)	Erro Absololuto (%)	Conc (%)	Erro Absololuto (%)
Ti	50,2	0,4	63,4	0,4
Nb	49,8	0,2	30,3	0,2
Zr	0	0	6,35	0,07

6.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Na Figura 6.1 e Figura 6.2 são apresentados os espectros obtidos na difração de raios-x. Com base no exposto na seção 4.2 e 4.3 e em especial nos resultados apresentados por Hon *et al.*, (2003), os resultados confirmam que a liga de Ti-43Nb é composta somente da fase – β .

A liga de Ti-43Nb foi fornecida em barras com diâmetro de 6mm que passaram por processo de trefilação. Portanto, também é de se esperar uma orientação preferencial significativa dos grãos.

Vale ressaltar que, de acordo com o trabalho de Geetha *et al* (2004) espera-se um deslocamento para esquerda dos picos de difração decorrente do aumento do parâmetro de rede da estrutura CCC. Inclusive, é evidente a orientação preferencial dos grãos, uma vez que somente o plano (1 1 0) difratou,

os demais planos como (2 0 0) ou (2 1 1) aparecem em baixa intensidade, não se distinguindo do ruído.

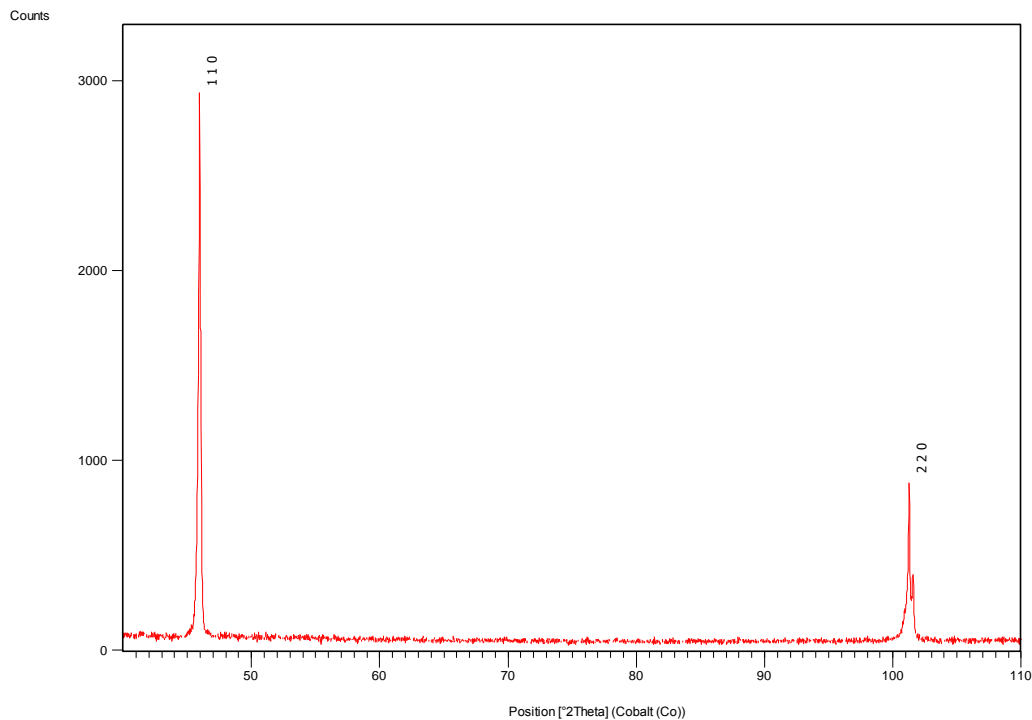


Figura 6.1 - Difração liga Ti-43Nb.

A liga Ti-30Nb-8Zr também foi analisada por difração de raios-X (Figura 6.2). Pode-se observar que além da fase β , a qual era esperada dado o percentual de nióbio em 30% em peso, também foi observada uma segunda fase, a fase martensítica α'' . Conforme ressaltado na revisão bibliográfica, para as ligas de Ti-25Nb-xZr (%at) com x variando de zero até 8%, a quantidade de zircônio acima de 4% em percentual atômico é suficiente para suprir por completo o aparecimento da fase martensítica na temperatura ambiente Zhou *et al* (2009). Para a liga Ti-19Nb-5Zr (%at) estudada mesmo contendo percentual de zircônio superior a 4% não foi possível suprimir por completo o aparecimento da fase martensítica. É possível supor que para percentual de Nb abaixo de 25 (%at), não é possível impedir o aparecimento da fase martensítica na temperatura ambiente sem a utilização de tratamentos termomecânicos como por exemplo os apresentados por Geetha (2004).

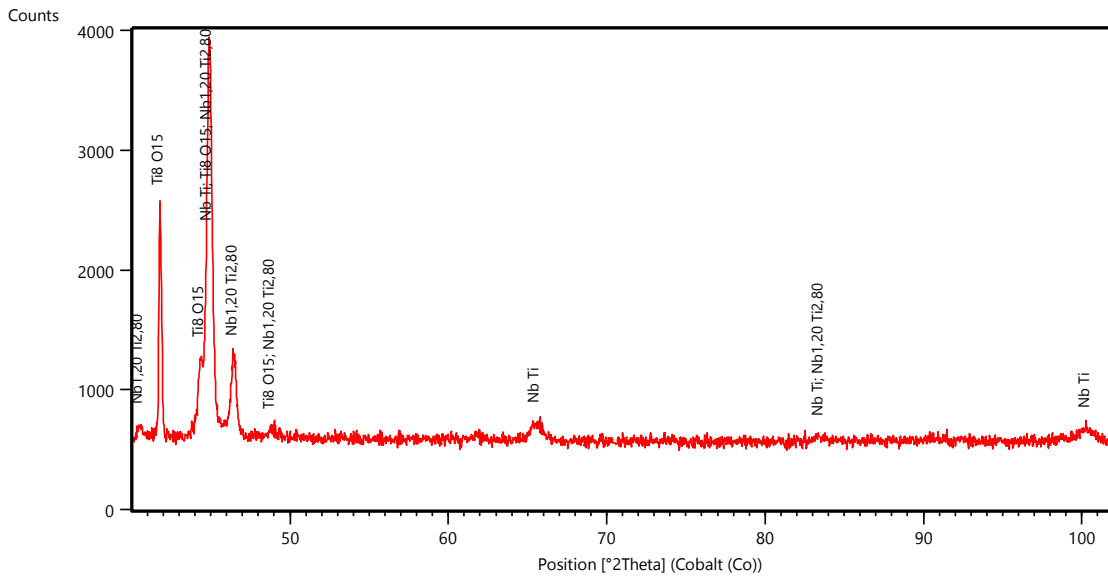


Figura 6.2 – Difração da liga Ti-30Nb-8Zr.

Os parâmetros encontrados para a rede CCC foram de $a = b = c = 3,278$ e $a = 3,1$, $b = 4,88$ e $c = 4,7$ para fase martensítica α'' . A presença de zircônio gerou deslocamento dos ângulos de difração para a esquerda conforme relatado em Geetha *et al.*, (2004). Os parâmetros encontrados condizem com os encontrados por outros autores, como por exemplo Cremasco *et al.*, (2011).

6.3. MICROSCOPIA ÓPTICA

Os resultados de microscopia óptica mostram para a liga Ti-43Nb que os grãos se distribuem com tamanho uniforme, de forma equiaxial e tamanhos entre 50 e 300 μm . Para liga de Ti-30Nb-8Zr vemos uma distribuição dos grãos também homogênea, com tamanho menor (5 até 50 μm) e com diversos precipitados. Conforme mostrado na difração de raios-x e nos ensaios térmicos, trata-se da fase martensítica α'' . Os resultados estão expostos na Figura 6.3 e Figura 6.4.

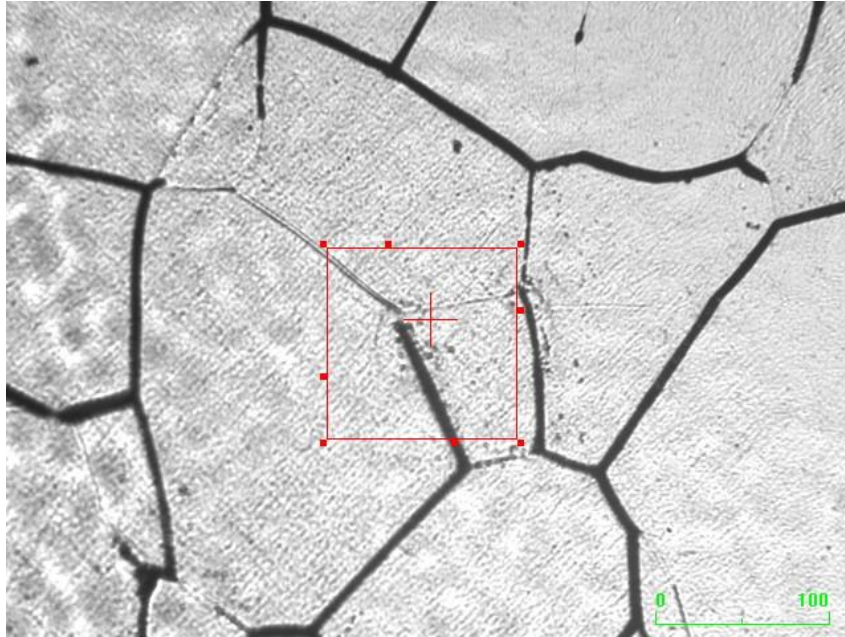


Figura 6.3 - Microscopia óptica Ti-43Nb.

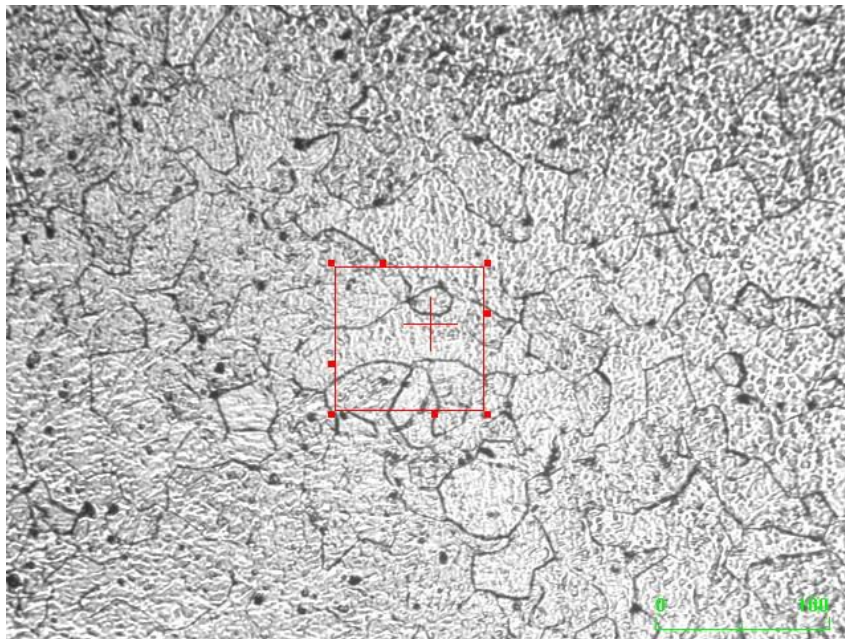


Figura 6.4 - Microscopia óptica Ti-30Nb-8Zr.

6.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Os resultados obtidos nas análises no MEV foram condizentes com os encontrados na difração de raio X. Para a liga Ti-43Nb, pode-se observar que a morfologias das amostras são homogêneas com a presença exclusiva da fase β com grãos equiaxiais (Figura 6.5, Figura 6.6 e Figura 6.7).

Os grãos são relativamente grandes, justificando a redução das propriedades mecânicas como dureza e resistência a compressão em relação ao cpTi grau 4. O tratamento térmico para a solubilização realizada para uniformizar a distribuição dos elementos de liga induziu crescimento dos grãos crescessem para tamanhos entre 50 e 300 μm .

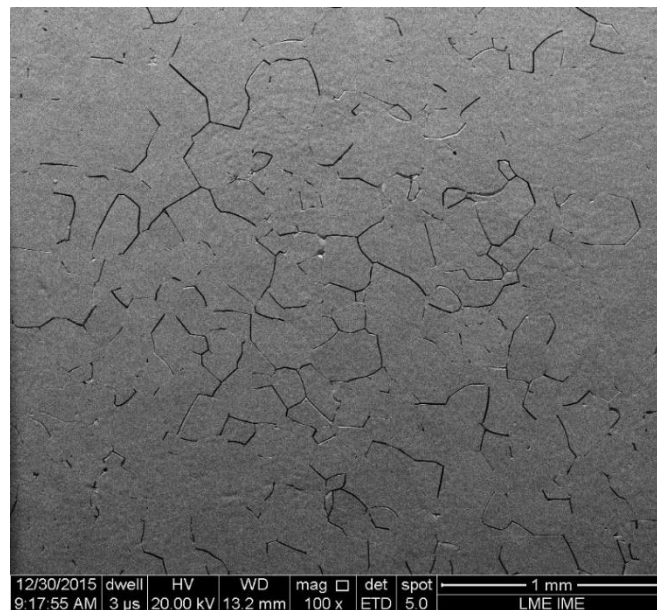


Figura 6.5 – Estrutura Ti-43Nb aumento de 100x.

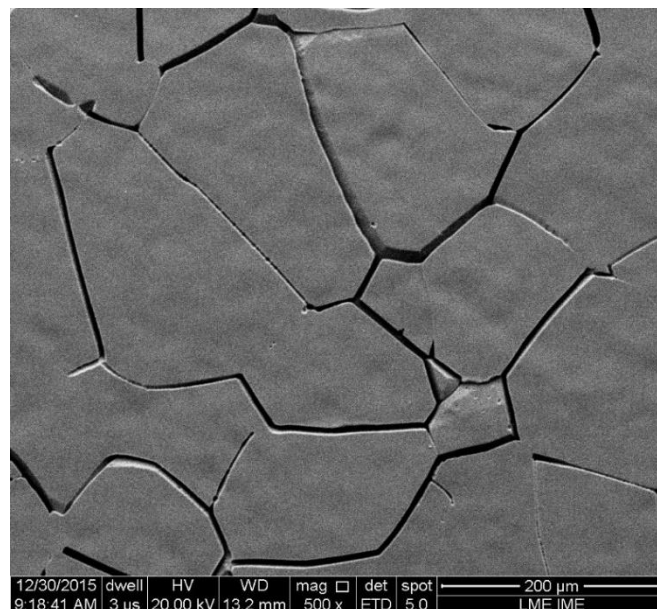


Figura 6.6 - Estrutura Ti-43Nb aumento de 500x.

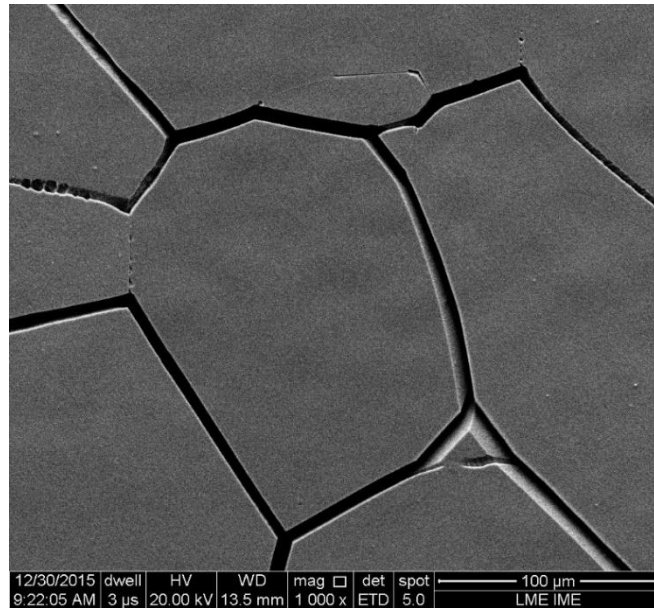


Figura 6.7 - Estrutura Ti-43Nb aumento de 1000x.

A liga Ti-30Nb-8Zr apresentou grãos menores, com tamanho entre 10 e 50 μm. Foi possível verificar a formação de precipitados tanto no interior quanto nos contornos de grãos como pode ser visto na Figura 6.8 e Figura 6.9. Esses precipitados podem ser referentes a fase ω, que aparecem em tamanho NC ou SMC conforme discutido na revisão bibliográfica. Devido a pequena quantidade de precipitados, não é possível confirmar a hipótese de serem a fase ω pelo ensaio de DRX, no entanto essa hipótese reforça os resultados encontrados em termos de propriedade mecânica para a liga.

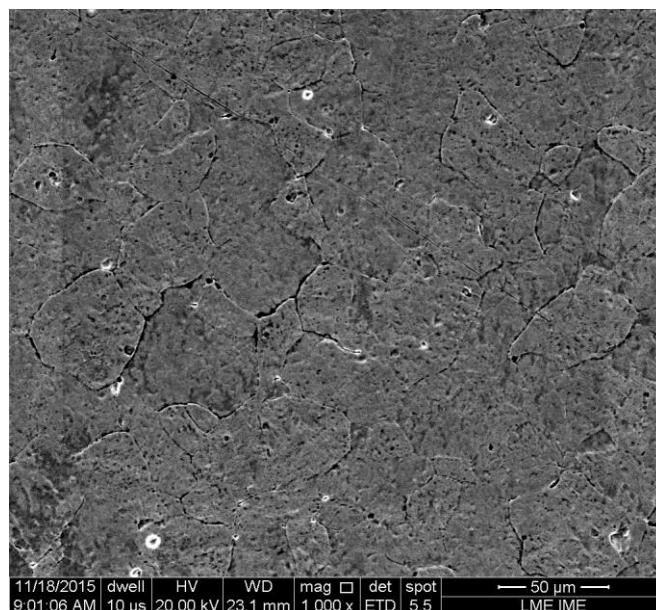


Figura 6.8 - Estrutura Ti-30Nb-8Zr aumento de 1000x.

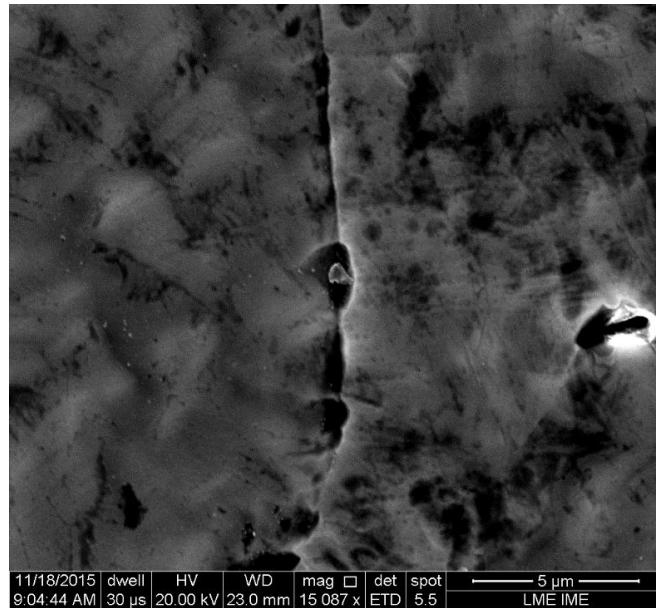


Figura 6.9 - Estrutura Ti-30Nb-8Zr aumento de 15000x.

6.5. EDS

Foi utilizado também a análise química semi-quantitativa por EDS acoplado ao MEV utilizado. Os resultados são mostrados nas Tabela 6.2 e Tabela 6.3, assim como as regiões em que as análises foram realizadas e os respectivos espectros.

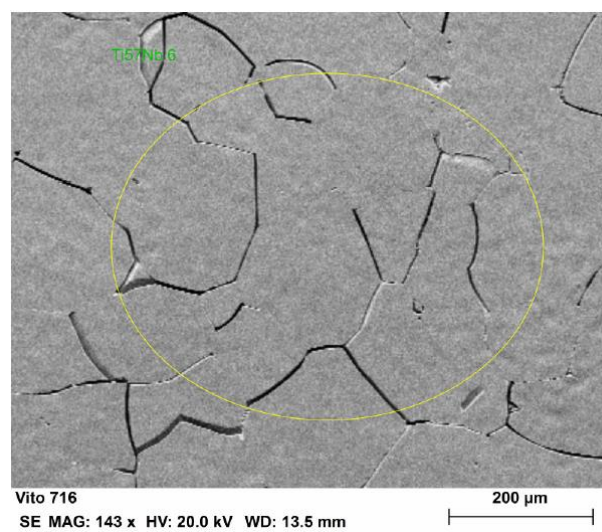


Figura 6.10 - Região utilizada para EDS na liga Ti-43Nb.

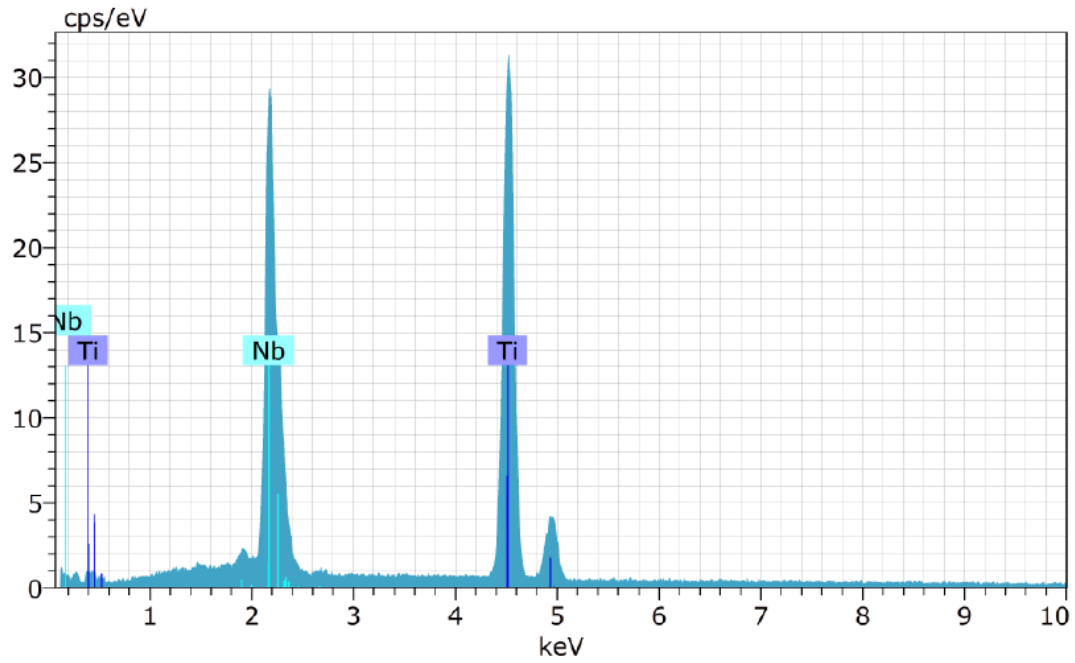


Figura 6.11 - Espectro EDS Ti-43Nb.

Tabela 6.2 - Análise por EDS liga Ti-43Nb.

Elemento	Série	Contagem (%wt)	Normalizado (%wt)	Atômico (%at)	Erro 3 sigma (%wt)
Ti	K-Series	48,00	55,89	71,08	4,10
Nb	L-Series	37,88	44,11	28,92	4,27
	Total	85,88	100,00	100,00	

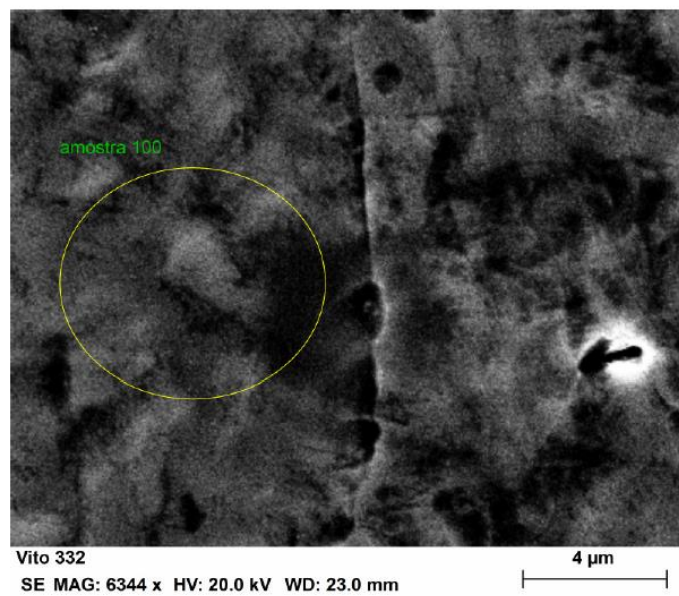


Figura 6.12 - Região utilizada para EDS na liga Ti-30Nb-8Zr.

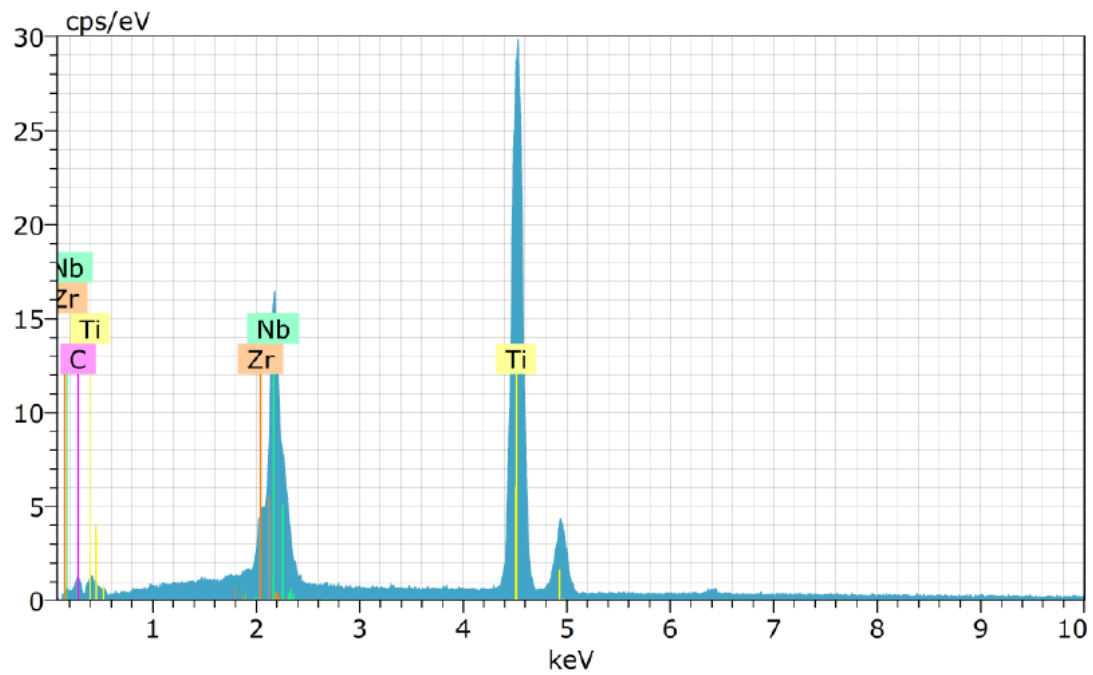


Figura 6.13 - Espectro EDS Ti-30Nb-8Zr.

Tabela 6.3 - Análise EDS liga Ti-30Nb-8Zr.

Elemento	Série	Contagem (%wt)	Normalizado (%wt)	Atômico (%at)	Erro 3 sigma (%wt)
Ti	K-Series	55,49	68,40	80,72	4,72
Zr	L-Series	4,56	5,62	4,56	0,63
Nb	L-Series	21,07	25,97	15,79	2,42
	Total	81,12	100,00	100,00	

Os resultados das análises por EDS se aproximam substancialmente da especificação nominal das ligas ao levarmos em conta o intervalo de confiança da medida especificado na sexta coluna das tabelas. Para 3 sigmas temos 99,73% em termos de níveis de confiança supondo distribuição normal para imprecisão do equipamento.

6.6. ENSAIO DE COMPRESSÃO

Com base nos resultados gerados nos ensaios de compressão foi possível construir as curvas tensão versus deformação verdadeira. Fez-se a suposição que não há variação de volume durante todo ensaio de compressão. Os resultados são expostos na Figura 6.14.

Os dados obtidos nos ensaios de compressão das ligas são apresentados nas Tabela 6.4, Tabela 6.5 e Tabela 6.6. Nestas tabelas são apresentados os intervalos de confiança do limite superior e inferior. Observou-se diferença estatística significativa na redução do comprimento em compressão entre a liga Ti-30Nb-8Zr diferente o cpTi grau 4 ao nível de significância de 5%.

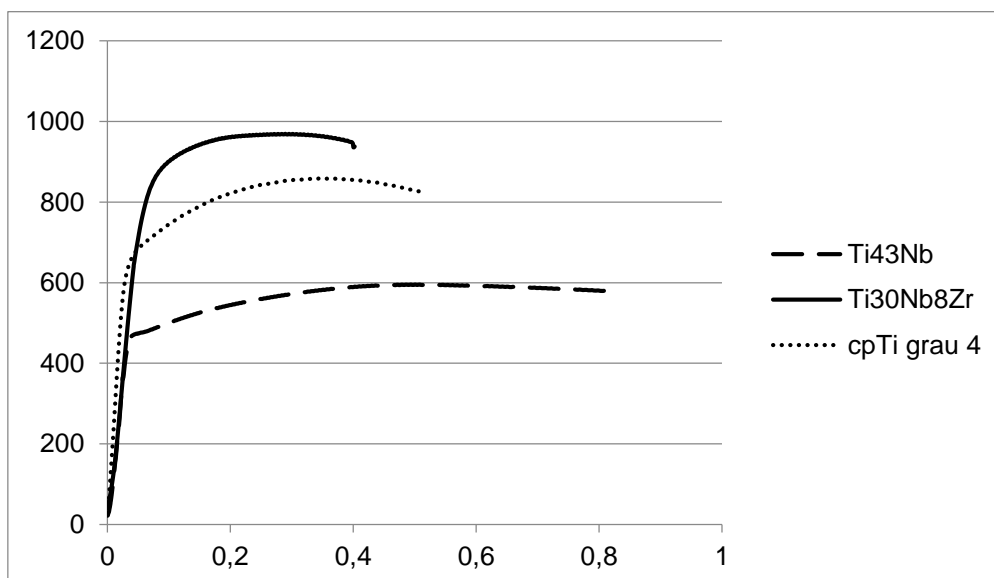


Figura 6.14 - Curva tensão x deformação verdadeira.

Tabela 6.4 – Dados obtidos nos ensaios de compressão cpTi grau 4.

cpTi grau 4			
CP	Deformação (%)	Limite Escoamento	Limite de Resistência
1	0,55	638	858
2	0,53	618	825
3	0,51	635	859
4	0,52	627	847
Média	0,52	627	844
Desvio Padrão	0,017	9	17
Inter. Conf. 95%	0,52 a 0,54	625 a 634	840 a 854

Tabela 6.5 - Dados obtidos nos ensaios de compressão da liga Ti-43Nb.

Ti-43Nb			
CP	Deformação (%)	Limite Escoamento	Limite de Resistência
1	0,82	471	594
2	0,87	468	595
3	0,91	471	588
4	0,81	569	602
Média	0,87	495	595
Desvio Padrão	0,045	49,5	7
Inter. Conf. 95%	0,83 a 0,88	470 a 519	592 a 597

Tabela 6.6 - Dados obtidos nos ensaios de compressão da liga Ti-30Nb-8Zr.

Ti-30Nb-8Zr			
CP	Deformação (%)	Limite Escoamento	Limite de Resistência
1	0,40	796	969
2	0,51	788	972
3	0,47	783	955
4	0,43	797	965
Média	0,46	791	965
Desvio Padrão	0,047	6,7	7
Inter. Conf. 95%	0,43 a 0,48	788 a 794	961 a 969

Com base nos dados apresentados pode-se observar que ocorreu considerável aumento nas propriedades mecânicas em compressão da liga Ti-30Nb-8Zr em relação ao cpTi grau 4. Este resultado pode ser atribuído a três mecanismos: a) redução do tamanho de grãos; b) adição de nióbio e c) a presença da fase martensítica α'' . Caso o percentual de Nb fosse superior a 20% at, seria esperado que a temperatura M_s fosse inferior a temperatura ambiente, como observado na liga Ti-43Nb (aprox. 27% at de Nb).

Conforme exposto na revisão bibliográfica, a formação de precipitados tanto da fase α'' quanto da fase ω , que ocorrem em tratamentos térmicos entre 400 e 600°C, aumentam a resistência a tração/compressão. No entanto, aumentam também o módulo de elasticidade e diminuem a ductilidade do material. Pode-se observar que para a liga ternária, a ductilidade média diminuiu em relação ao cpTi grau 4, e foi constatada diferença estatística significativa em relação ao cpTi grau 4 ao nível de significância de 5%.

Outro fator que induziu o aumento da resistência mecânica da liga ternária foi a adição do zircônio, o qual permanece em solução sólida. A diferença no tamanho do raio atômico do zircônio ($R = 1,58$ nm) em relação ao titânio ($R =$

1,458 nm) e ao nióbio ($R = 1,429$) atende um dos requisitos para formação sólida substitucional. No entanto, devido ao seu maior tamanho cria distorções na estrutura cristalina CCC da matriz e dificulta a movimentação de discordâncias.

As curvas obtidas nos ensaios de compressão mostram que existe grande diferença entre a ductilidade da liga Ti-43Nb e da liga Ti-30Nb-8Zr. Segundo Zhou *et al* (2009), a adição de zircônio diminui a ductilidade mesmo mantendo-se a quantidade de nióbio constante. Apesar disso a diferença significativa pode ser associada a presença da fase α'' . De fato, os precipitados da fase martensítica influenciaram na ductilidade da liga ternária corroborando resultados de diversos autores e exposto na revisão bibliográfica.

Não é possível determinar a princípio se diminuindo o tamanho de grão da liga Ti-43Nb podemos atingir patamares de resistência a compressão similares ao da liga Ti-30Nb-8Zr, no entanto esta parece uma estratégia bastante promissora.

O principal ponto que merece destaque em relação a liga Ti-43Nb é o ganho significativo de ductilidade. Por tratar-se de uma matriz CCC sem precipitados, espera-se maior mobilidade das discordâncias. Considerando que a ductilidade da liga Ti-43Nb é superior ao cpTi grau 4 e a liga ternária, tratamentos termomecânicos que visem a diminuição do tamanho e recristalização dos grãos após deformações plásticas podem ser uma excelente alternativa para obter simultaneamente o aumento de ductilidade da resistência mecânica em relação ao cpTi grau 4.

As curvas tensão-deformação verdadeiras sob compressão mostradas também evidenciam um outro fato: O platô encontrado após o limite de escoamento mostra a grande dificuldade de encruamento das ligas de titânio. Para a velocidade de ensaio de 1mm por minuto não se observou diferença significativa no coeficiente de encruamento. A proximidade dos coeficientes mostra que mesmo alterando de uma estrutura HC (cpTi grau 4) para uma CCC (Ti-43Nb) o encruamento ainda é baixo para essa velocidade de ensaio.

Procedeu-se também com o cálculo do coeficiente de encruamento através do ajuste da fórmula apresentada por Mínimos Quadrados Ordinários. Na Figura 6.15, Figura 6.16 e Figura 6.17 são mostrados os ajustes em linhas contra valores medidos em pontos assim como os estimadores para o coeficiente em questão.

Liga	Estimador	Desvio Padrão
Ti-30Nb-8Zr	0,10	0,002
Ti-43Nb	0,11	0,00037
cpTi grau 4	0,13	0,00062

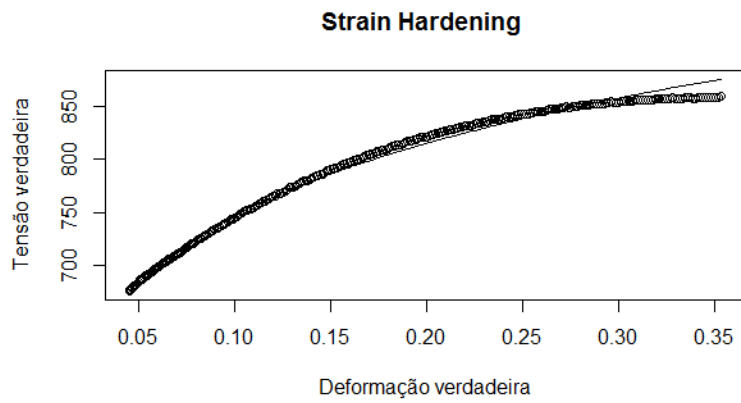


Figura 6.15 - Ajuste encruamento cpTi grau 4.

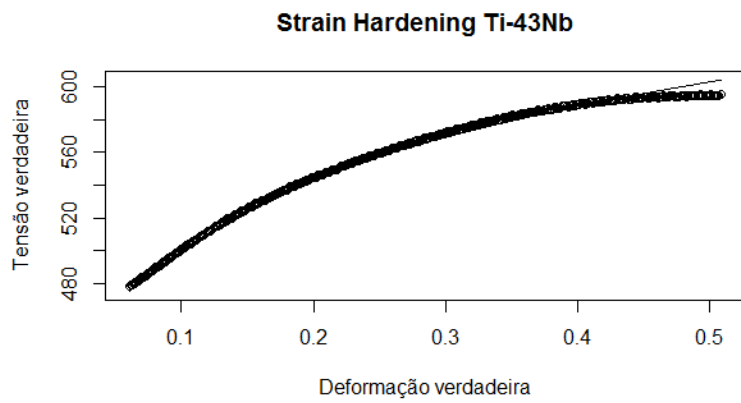


Figura 6.16 - Ajuste encruamento Ti-43Nb.

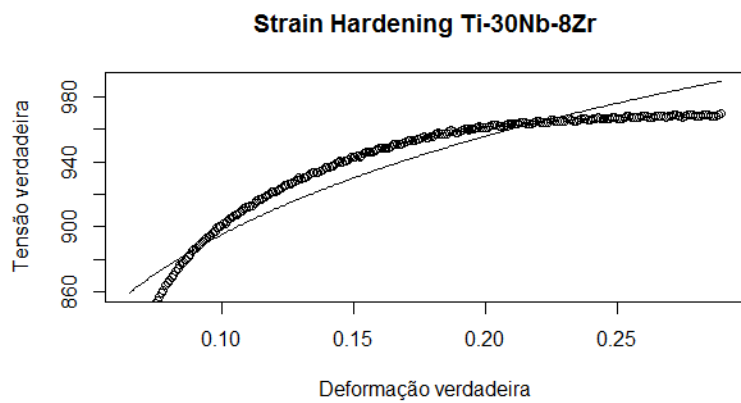


Figura 6.17 - Ajuste encruamento Ti-30Nb-8Zr.

6.7. DUREZA

As microdurezas Vickers das ligas Ti-43Nb e Ti-30Nb-8Zr foram comparadas com a do cpTi grau 4. Na Tabela 6.7 são mostrados os resultados encontrados e o cálculo do intervalo de confiança com 95% de confiança em relação ao maior e menor valor de microdureza de cada grupo.

Tabela 6.7 - Microdureza Vickers das ligas.

Microdureza Vickers HV 490,3 mN			
CP	cpTi grau 4	Ti-30Nb-8Zr	Ti-43Nb
1	195	233	121
2	186	220	132
3	204	210	127
4	208	210	137
5	191	206	120
Média	197	216	127
Desvio Padrão	9,1	10,9	7,2
Intr. de conf. 95%	193 a 200	211 a 220	124 a 130

A liga Ti-43Nb, por possuir matriz de fase β sem precipitados, possui a menor dureza em relação as demais ligas, assim como a menor variância.

A liga de Ti-30Nb-8Zr, apesar de possuir matriz β , possui uma grande quantidade de precipitados martensíticos, os quais influenciaram na resistência a compressão. Esta fase influenciou também na dureza, fazendo com que o valor médio ficasse inclusive acima do encontrado para o cpTi grau 4. A análise de variância indicou que existe diferença estatística significativa entre a dureza da liga Ti-30Nb-8Zr e do cTi grau 4 ao nível de 5% de significância como pode ser visto na Tabela 6.8.

Os valores da microdureza Vickers encontrados para o cpTi grau 4 estão de acordo com outros trabalhos similares (Liu *et al* 2013)

As figuras (Figura 6.18, Figura 6.19, Figura 6.20) mostram as endentações realizadas nas respectivas ligas.

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
cpTi grau 4	5	984	196,8	82,7
Ti-30Nb-8Zr	5	1079	215,8	119,2

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	902,5	1	902,5	8,940069	0,017334	5,317655
Dentro dos grupos	807,6	8	100,95			
Total	1710,1	9				

Tabela 6.8 - Resumo análise de variância.

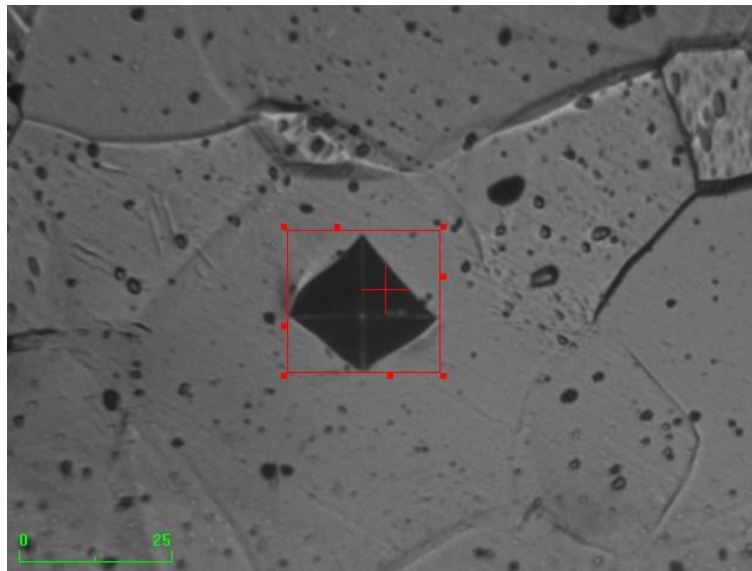


Figura 6.18 - Endentação cpTi grau 4.

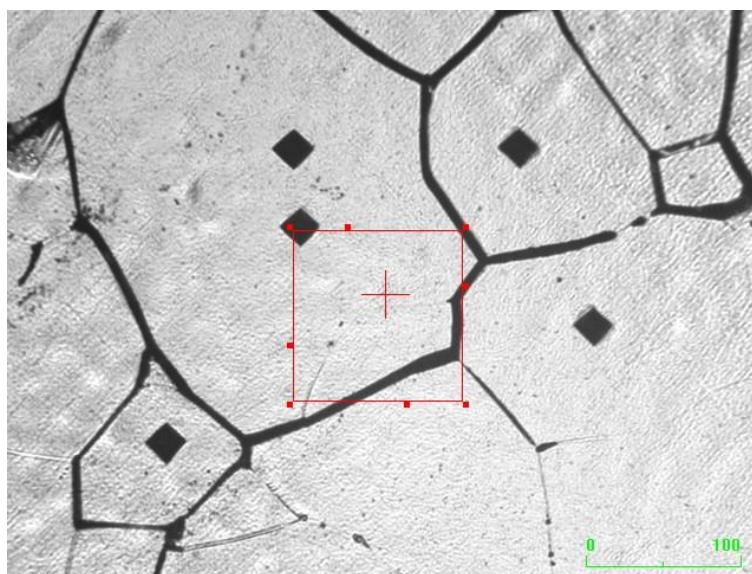


Figura 6.19 - Endentação Ti-43Nb.

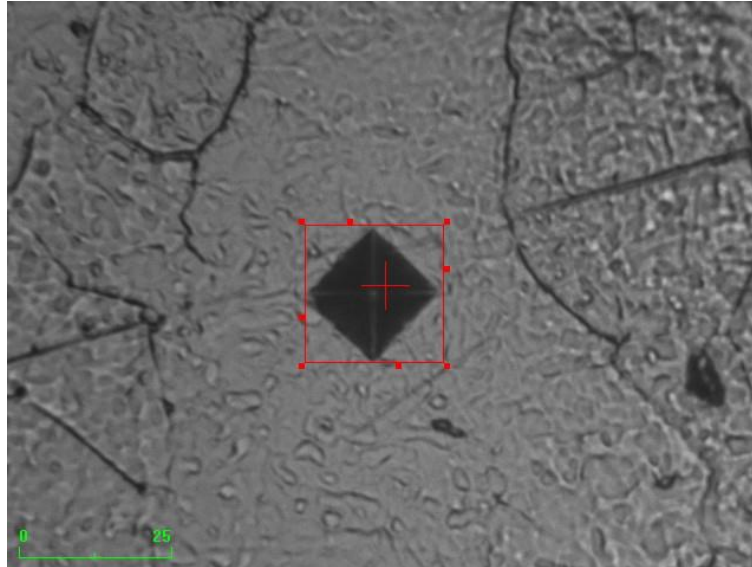


Figura 6.20 - Endentação Ti-30Nb-8Zr.

6.8. MÓDULO DE ELASTICIDADE POR ULTRASOM

Os resultados do teste de módulo de elasticidade mostram valores dentro do esperado e são apresentados na Tabela 6.9.

Tabela 6.9 - Módulo de Elasticidade por ultrassom.

Módulo de Elasticidade	
Liga	E(GPa)
cpTi grau 4	107
Ti-43Nb	64
Ti-30Nb-8Zr	83

A liga Ti-43Nb apresenta menor valor para o módulo de elasticidade como esperado uma vez que é composta somente de matriz β . A redução de aproximadamente 40% em relação ao módulo de elasticidade do titânio comercialmente puro pode colaborar significativamente com a redução de *stress shielding* na aplicação do material como implante. O resultado é significativamente menor que uma das ligas mais estudadas como Ti-13Nb-13Zr (77GPa). Módulos de elasticidade menores já foram obtidos, mas normalmente em composições com Ni, Sn ou ligas quaternárias.

Apesar da presença da fase martensítica, responsável pelo aumento das propriedades mecânica na liga Ti-30Nb-8Zr, o módulo de elasticidade foi reduzido significativamente em relação ao cpTi grau 4. O valor encontrado para o módulo de elasticidade é superior a liga Ti-43Nb. Possivelmente tratamentos termomecânicos (como técnica *flash*) que induzam a formação dos precipitados em tamanhos ainda menores e dentro dos grãos da matriz possam gerar os benefícios de ganho de propriedades mecânicas sem o aumento do módulo de elasticidade.

Outra comparação entre a liga Ti-43Nb e Ti-30Nb-8Zr é através da equação de molibdênio equivalente dada por

$$M_{o_{eq}} = Mo + 0,2Ta + 0,28Nb + 0,4W + 0,67V + 1,25Cr + 1,25Ni + 1,7Co + 2,5Fe$$

Verifica-se portanto que apesar das ligas possuírem elementos distintos, de fato a liga Ti-43Nb possui uma característica beta estabilizadora maior que o Ti-30Nb-8Zr, conseqüentemente espera-se um menor módulo de elasticidade para essa liga.

6.9. DSC

O ensaio de DSC foi realizado para determinar a estabilidade das fases em diversas temperaturas. O ensaio com a liga Ti-43Nb mostrou somente uma transformação de fase, como o ensaio inicia-se próximo de zero grau, espera-se que toda a fase β presente no material sofra transformação martensítica, possibilitando portanto a identificação das temperaturas A_i e A_f da liga.

Pelo método da integral, considerando o início da temperatura de transformação na região equivalente a 1%, metade com área equivalente a 50% e final da transformação com área de 99%, pode-se determinar o início da transformação em 12,5 °C, fração de 50% transformada em 40 °C e final da transformação em 68 °C, não se observou nenhuma outra transformação de fase para a liga Ti-43Nb (Figura 6.21).

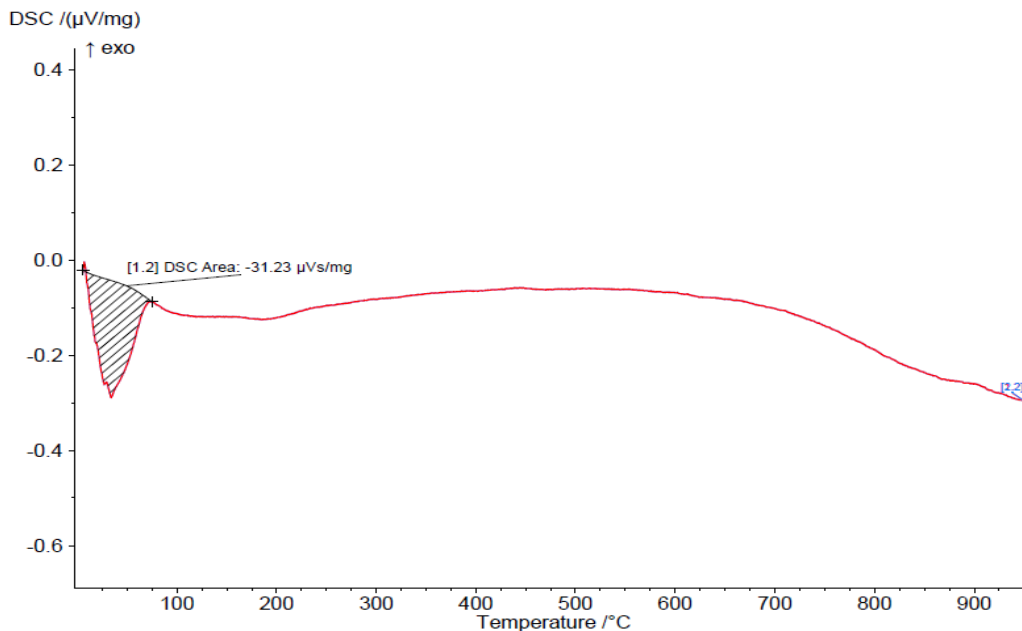


Figura 6.21 – Curva obtida no DSC durante o aquecimento da liga Ti-43Nb.

A curva obtida no ensaio de DSC para a liga Ti-30Nb-8Zr é mostrado na Figura 6.22. Nesta figura pode-se observar a transformação termoelástica endotérmica de α'' em β . Utilizando o mesmo método da integral exposto anteriormente, as temperaturas de transformação de fase encontrada para essa liga foram: a) início de transformação em 10 °C; b) fração de 50% transformada em 31 °C e c) final de transformação em 59 °C.

Além dessa transformação observou-se também uma transformação exotérmica referente a uma parcela não termoelástica próxima a 450 °C. Provavelmente, esta variação deve-se a decomposição da fase α'' em β . O início da transformação ocorre na temperatura de 437 °C, 50% da transformação em 451 °C e final em 465 °C. Esta última transformação deve ser observada com cuidado.

Durante a revisão bibliográfica foram apresentados trabalhos que mostram que a decomposição da fase martensítica não termoelástica pode ocorrer de maneiras distintas, dependendo da composição da liga e do tratamento termomecânico realizado previamente. Para validar os resultados obtidos por DSC foram realizados ensaios de dilatométrica. Esta decomposição da fase martensítica será tratada em maiores detalhes no próximo tópico.

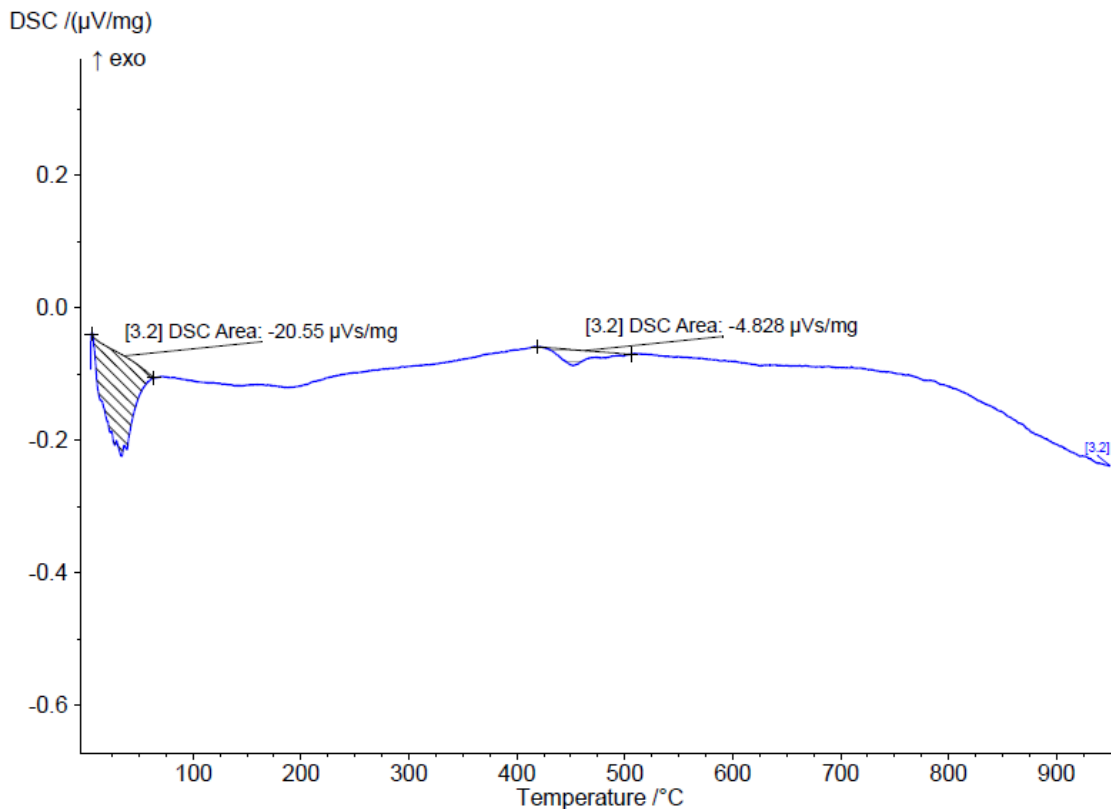


Figura 6.22 - DSC aquecimento Ti-30Nb-8Zr.

6.10. DILATOMETRIA

Na Figura 6.23 e Figura 6.24 são apresentadas as curvas obtidas nos ensaios de dilatométrica para a liga de Ti-43Nb. Para fins de comparação, nestas figuras são apresentadas as curvas para o cpTi grau 4. Está identificado também o coeficiente de expansão térmica calculado por derivação com base no resultado de dilatométrica. Seguiu-se, portanto, a estratégia apresentada por Gasik *et al* (2009) para identificação das transformações nas ligas.

Como a fase β da liga Ti-43Nb é estável a temperatura ambiente, não foi observada nenhuma transformação durante o aquecimento ou no resfriamento. Na liga cpTi grau 4 também não foi observada transformação uma vez que o ensaio foi realizado até 900 °C e devido a presença de elementos intersticiais e substitucionais espera-se uma temperatura de transição acima da temperatura final do ensaio.

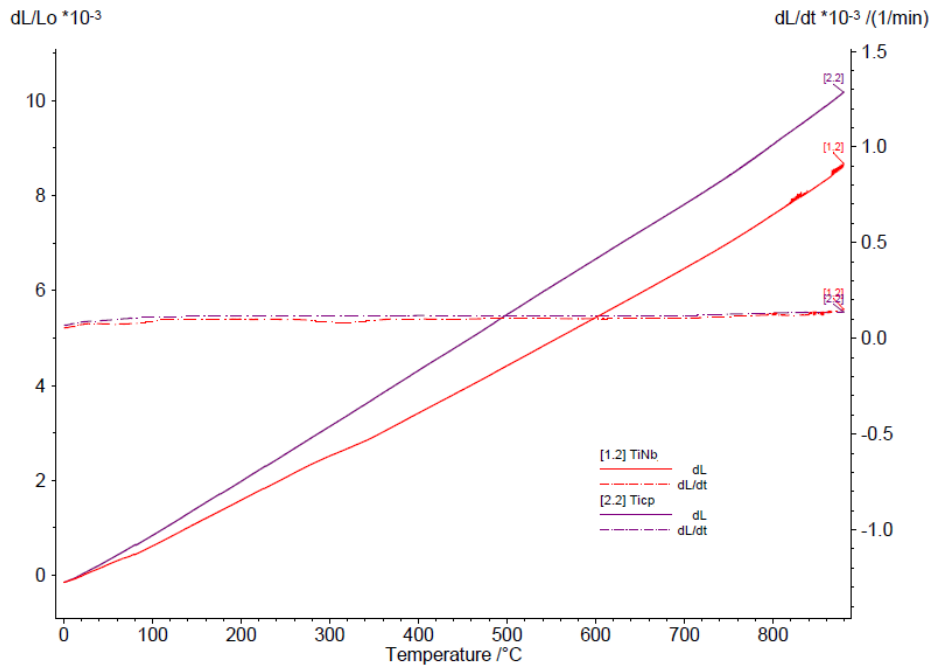


Figura 6.23 – Curva obtida durante o aquecimento Ti-43Nb e cpTi grau 4. Dilatometria e CTE.

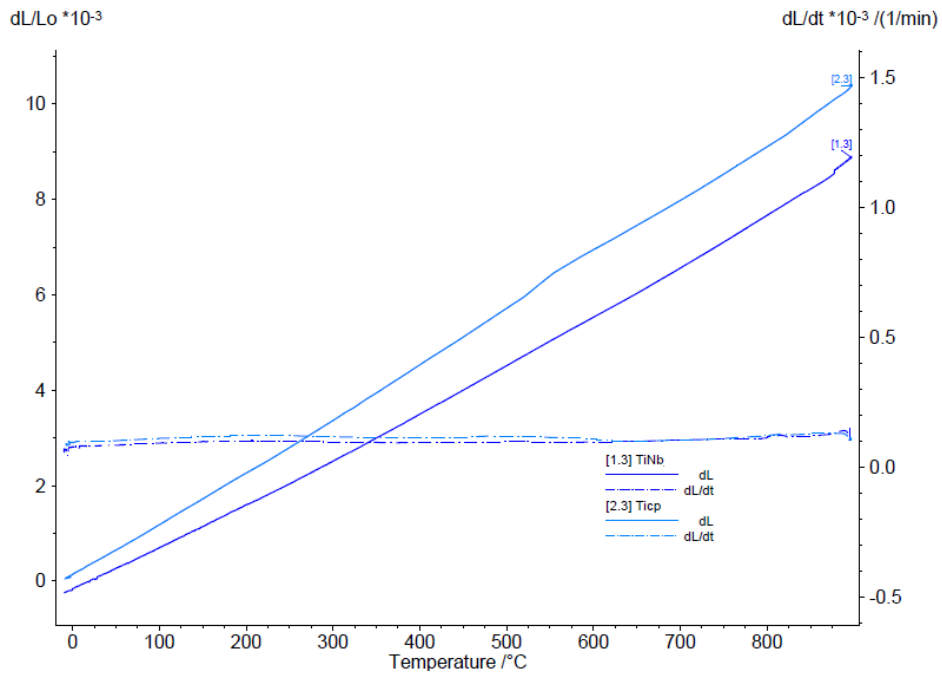


Figura 6.24 – Curva obtida durante o resfriamento Ti-43Nb e cpTi grau 4. Dilatometria e CTE.

Pelo ensaio de dilatométrica e análise do CTE, ficou evidente a transformação e decomposição da fase martensítica α'' em duas etapas, a primeira transformação ocorre com retração volumétrica na temperatura entre 300 e 400 °C e a segunda ocorre com expansão volumétrica entre 400 e 500 °C. Observando o resultado de DSC para essa liga, aparentemente não é possível observar a transformação em duas etapas, a análise do CTE portanto é mais sensível na identificação da fase intermediária (Figura 6.25 e Figura 6.26).

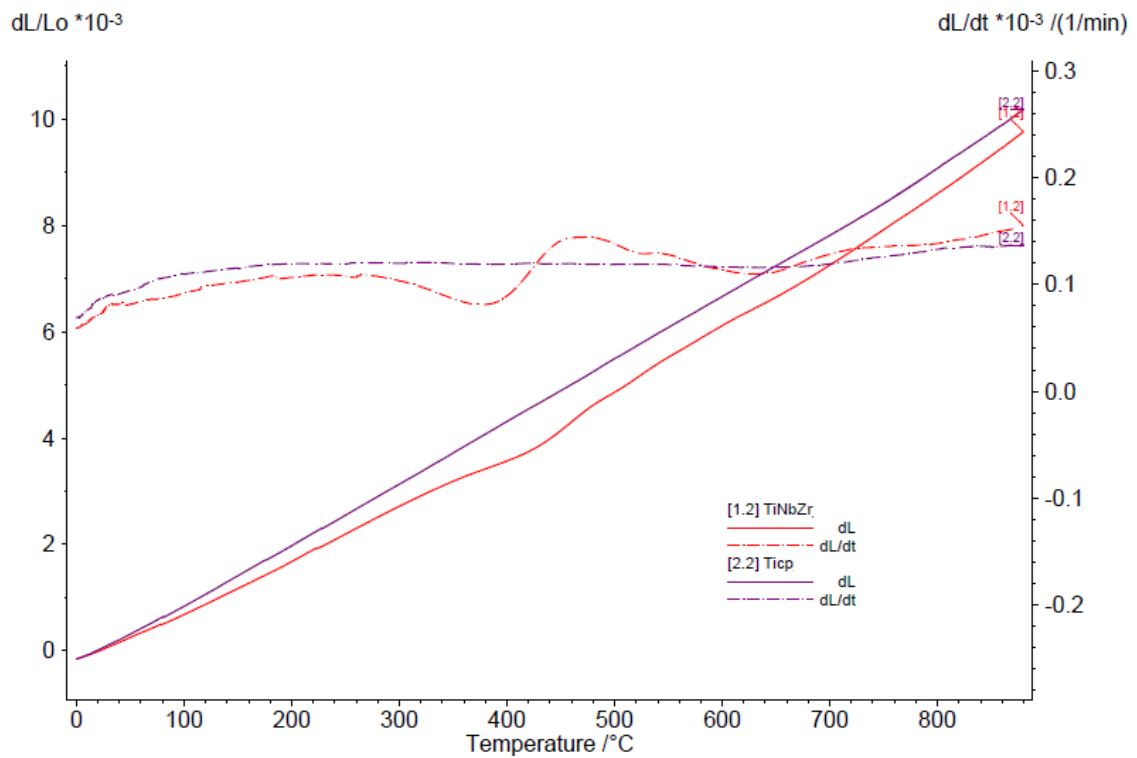


Figura 6.25 – Curva obtida durante o aquecimento Ti-30Nb-8Zr e cpTi, Dilatométrica e CTE.

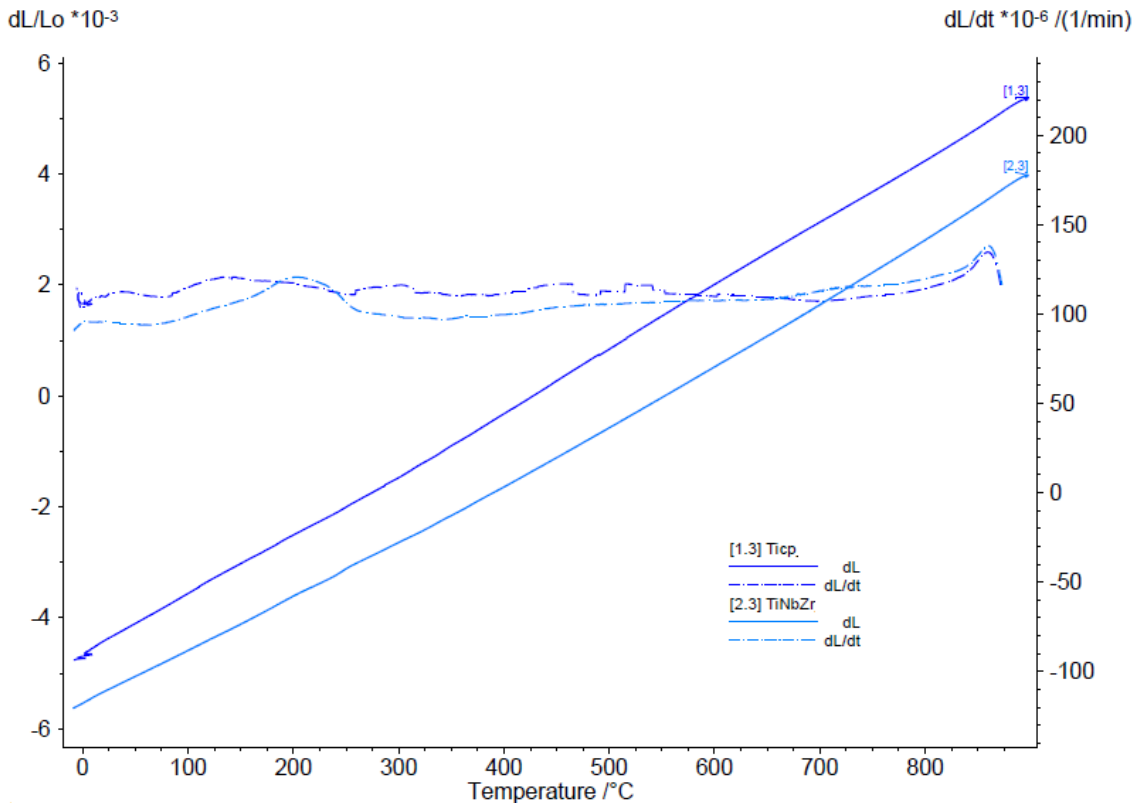


Figura 6.26 – Curva obtida durante o resfriamento Ti-30Nb-8Zr e cpTi, Dilatometria e CTE.

Segundo Wang *et al* (2007) e Prima *et al* (2006) é possível observar a decomposição da fase α'' diretamente em $\alpha+\beta$ ou primeiro em ω e posteriormente em $\alpha+\beta$. Possivelmente, o primeiro pico de transformação observado na Figura 6.25 seja referente a decomposição em fase ω e o segundo em fase β .

Abdel-Hady *et al*, (2007) sugeriram que o Zr ajuda a suprimir o aparecimento da fase ω . O percentual de Nb na liga ternária é próximo ao utilizado nos trabalhos de Hon *et al* (2003) e Cremasco *et al* (2011), os quais verificaram a precipitação de fase ω próximo a temperatura de 400 °C. No entanto, para confirmar a hipótese é necessária uma análise por DRX com variação de temperatura.

Durante o resfriamento da liga Ti-30Nb-8Zr, verifica-se claramente uma transformação de fase em torno de 200 °C. Novamente, não se observou nenhuma transformação para o cpTi grau 4 uma vez que sua temperatura β -*transus* encontra-se acima da temperatura final do ensaio.

7. CONCLUSÕES

Os resultados encontrados demonstram grande potencial de aplicação tanto para a liga Ti-43Nb quanto para liga Ti-30Nb-8Zr.

A liga Ti-30Nb-8Zr apresentou propriedades de limite de escoamento e resistência a compressão superior ao cpTi grau 4, essa melhora foi atribuída a presença de precipitados da fase martensítica α'' e adição de zircônio. A dureza encontrada para essa liga, também é estatisticamente superior a dureza do cpTi grau 4.

Como contraponto temos que a presença da fase α'' e a adição de zircônio diminuíram a ductilidade da liga na ordem de 12% em relação ao cpTi grau 4.

O ensaio de DSC demonstrou as ligas Ti-43Nb e Ti-30Nb-8Zr estão sujeitas a transformação termoelástica próximo a temperatura ambiente, sendo que a temperatura M_s para a liga Ti-43Nb encontra-se abaixo da temperatura ambiente.

Para a liga Ti-30Nb-8Zr os ensaios de dilatométrica e CTE reforçam que a decomposição da parcela não termoelástica da fase α'' ocorre em duas etapas, primeiro em ω e posteriormente em β . No desenvolvimento de trabalhos futuros, uma atenção especial deve ser dada a precipitação da fase ω , que apesar de aumentar algumas propriedades mecânicas como dureza e resistência a tração e compressão, aumentam também a fragilidade da liga e módulo de elasticidade.

A liga Ti-43Nb por possuir matriz β apresentou o menor módulo de elasticidade de 64 GPa, contra 83 GPa da liga Ti-30Nb-8Zr e 107 GPa do cpTi grau 4. O maior módulo de elasticidade da liga Ti-30Nb-8Zr está atribuído a presença da fase martensítica e adição de zircônio além da possibilidade de precipitados de fase ω em baixas quantidades.

Por fim foi demonstrado que alterar a microestrutura do titânio não influencia significativamente em sua capacidade de encruamento sob deformação plástica ao menos para o ensaio de compressão realizado.

Como sugestão para trabalhos futuros podem ser investigadas a influência de tratamentos termomecânicos nas ligas, e como os tratamentos se relacionam

com as temperaturas de transformação martensítica, estabilidade de fases e tamanho de grão.

8. BIBLIOGRAFIA

ABDEL-HADY, M.; FUWA, H.; HINOSHITA, K.; KIMURA, H.; SHINZATO, Y.; MORINAGA, M. Phase stability change with Zr content in β -type Ti–Nb alloys. **Scr. Mater**, 57, 1000–1003, 2007.

ASSAD, M.; YAHIA, L. H.; RIVARD, C. H.; LEMIEUX, N. *In vitro* biocompatibility assessment of a nickel-titanium alloy using electron microscopy *in situ* end-labeling (EM-ISEL). **J Biomed Mater**, Res 41:154-161, 1998.

ASTM F67-13, **Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications** (UNS R50250, UNS R50400, UNS R50550, UNS R50700), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, www.astm.org

BERNHARD, N.; BERNER, S.; DE WILD, M.; WIELAND, M. The binary TiZr alloy—A newly developed Ti alloy for use in dental implants. **Forum Implantol**, 5, 30–39, 2009.

CHEN, Y-U.; YONG, X-U.; LI, J.; LIU, Z-G.; KONG, F-T.; CHEN, Z-Y. Microstructures and properties of titanium alloys Ti-Mo for dental use transactions. **Nonferrous metals society of China**, 16 s824-s828, 2006.

COOGAN, T. P.; LATTA, D. M.; SNOW, E. T.; COSTA, M.; Toxicity and carcinogenicity of nickel compounds. **Crit. Rev. Toxicol.**, 19(4), 341-384, 1989.

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

ELIAS, C.N.; LIMA, J.H.C.; VALIEV, R.Z.; MEYERS, M.A. Biomedical applications of titanium and its alloy. **JOM**, 60:46-49, 2008.

- ES-SOUNI, M.; ES-SOUNI, M.; FISCHER-BRANDIES, H. Assessing the biocompatibility of NiTi shape memory alloys used for medical applications. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 381(3):557-567, 2005.
- GASIK, M. M.; YU, H. **17th Plansee Seminar**, Vol. 1, 2009.
- GEETHA, M.; SINGH, A.K.; GOGIA, A.K.; ASOKAMANI, R. Effect of thermomechanical processing on evolution of various phases in Ti—Nb—Zr alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 384, 131–144, 2004.
- GEETHA, M.; SINGH, A. K.; ASOKAMANI, R.; GOGIA, A. K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—A review. **Prog. Mater. Sci.** 54, 397–425, 2009.
- GRANDIN, H.; BERNER, S.; DARD, M. A Review of Titanium Zirconium (TiZr) Alloys for Use in Endosseous Dental Implants. **Materials**, 5, 1348-1360, 2012.
- GRIB, S. V.; ILLARIONOV, A. G.; POPOV, A. A.; IVASISHIN, O. M. Development and investigation of the structure and physical and mechanical properties of low-modulus Ti-Zr-Nb alloys. **The Physics of Metals and Metallography**, 06/2014; 115(6):600-608, 2014.
- GUILLERMET, A.F. **Z. Metallk.**, 82, 478, 1991.
- HATTORI, T.; MORIKAWA, K.; NIWA, S.; SATO, K.; NIINOMI, M.; SUZUKI, A. Material rigidity of fracture fixation device and bone tissue reaction—experimental study on intramedullary fixation with different materials. **J. Jpn Clin. Biomech**, 23 299–304, 2002.
- HAO, Y.L.; NIINOMI, M.; KURODA, D.; FUKUNAGA, K.; ZHOU, Y.L.; YANG, R.; SUZUKI, A. Young's modulus and mechanical properties of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr in relation to α'' martensite. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.33, pp.3137-3144, 2002.
- HE, G.; HAGIWARA, M. Ti alloy design strategy for biomedical applications. **Materials Science and Engineering**, C, v.26, pp.14-19, 2006.

- HON, Y. H., WANG, J. Y., PAN, Y. N. Composition/phase structure and properties of titaniumniobium alloys. **Materials Transactions**, v.44, pp. 2384-2390, 2003.
- INOUE, A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. **Acta Materialia**, Vol. 48, No. 1, pp. 279-306, 2000. ISSN 1359-6454, 2000.
- KARASEVSKAYA, O.P.; IVASISHIN, O.M.; SEMIATIN, S.L.; MATVIYCHUK, YU.V. Deformation behavior of beta-titanium alloys. **Materials Science and Engineering, A**, v.354, pp.121-132, 2003.
- KIM, H.; OHMATSU, Y.; KIM, J.I.; HOSODA, H.; MIYAZAKI, S. Mechanical Properties and Shape Memory Behavior of Ti-Nb Alloys. **Materials Transactions**, vol.45, 2443-2448, 2004.
- KIM, H.Y.; IKEHARA, Y.; KIM, J.I.; HOSODA, H.; Miyazaki, S. Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti-Nb binary alloys. **Acta Mater**, 54 2419–2429, 2006.
- KIM, J.I.; KIM, H.Y.; INAMURA, T.; HOSODA, H.; MIYAZAKI, S. Shape Memory Characteristics of Ti-22Nb-(2-8)Zr(at%) Biomedical Alloys. **Mater. Sci. Eng. A** 403, 334–339, 2005.
- KUMAR, K. H.; WOLLANTS, P.; DELAEY, L. Thermodynamic assessment of the Ti-Zr system and calculation of the Nb-Ti-Zr phase diagram. **Journal of alloys and compounds** 206 (1), 121-127, 1994.
- LEENS, C.; PETERS, M. **Titanium and Titanium Alloys - Fundamentals and Applications**. DLR - German Aerospace Center - Institute of Materials Research, Wiley - VCH, Koln, Germany, p.496, 2003.
- LI, J.; CUI, T.C.; LI, Y.L.; HAO, Y.L.; YANG, R. Ultrafinegrained β -type titanium alloy with nonlinear elasticity and high ductility. **Appl. Phys. Lett**, 92, 043128, 2008.
- LI, P.; LI, SH.; VAN BLITTERSWIJK, C.A.; DE GROOT de K. A novel porous Ti6Al4V: characterization and cell attachment. **J Biomed Mater**, 73(2):223-33, 2005.

- LIU, Y.; XIE, Z.; VAN HUMBEECK, J.; DELAEY, L. Asymmetry of Stress-Strain Curves under Tension and Compression for NiTi Shape Memory Alloys. **Acta Materialia**, 46, 4325, 1998.
- MCMAHON, R. E.; MA, J.; VERKHOTUROV, S. V.; MUNOZ-PINTO, D.; KARAMAN, I.; RUBITSCHKEK, F.; HAHN M. S. A comparative study of the cytotoxicity and corrosion resistance of nickel–titanium and titanium–niobium shape memory alloys. **Acta Biomaterialia**, 8, 2863-2870, 2012. doi: 10.1016/j.actbio.2012.03.034
- NIINOMI, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. **Materials Science and Engineering**, A, v.243, pp.231-236, 1998.
- NIINOMI, M. Metall. Development of low rigidity β type titanium alloy for biomedical applications. **Mater. Trans.** A 33A (2002) 477-486
- NIINOMI, M., 2003. Fatigue performance and cyto-toxicity of low rigidity titanium alloy, Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr. **Biomaterials** 24, 2673–2683.
- NIINOMI, M. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials** 1 30-42, 2008.
- NIG, C; DING, D; DAI, K; ZHAI, W; CHEN, L; The effect of Zr content on the microstructure, mechanical properties and cell attachment of Ti–35Nb–xZr alloys. **Biomed. Mater**, 5, 045006 (8pp), 2010.
- OAZAKI, Y; GOTOH, Comparison of metal release from various metallic biomaterials *in vitro*. **Biomaterials**, 26, 11-21, 2005.
- OTUKA, K.; WAYMAN, C.M. **Shape Memory Materials**. Cambridge University Press, 1998.
- PALMAZ, J.C.; BENSON, A.; SPRAGUE, E.A. Influence of Surface Topography on Endothelialization of Intravascular Metallic Material. **J. Vasc. Interv. Radiol**, Vol 10 (No. 4), p 439–444, 1999.
- PARK, H.S.; KWON T.G.; KWON O.W. Treatment of open bite with microscrew implant anchorage. **Am J Orthod Dentofacial Orthop**, 126:627–36, 2004.

PAULA, A. S. **Tratamentos termomecânicos de ligas do sistema Ni-Ti. Caracterização estrutural e optimização das propriedades associadas ao efeito de memória de forma.** 2006. Tese de Doutoramento, Departamento de Ciência dos Materiais, Universidade de Nova Lisboa. Lisboa - Portugal.

PUTTERS, J. L.; KAULESAR-SUKUL, D. M.; DE ZEEUW, G. R; BIJMA, A.; BESSELINK, P. A. Comparative cell culture effects of shape memory metal (Nitinol), nickel and titanium: a biocompatibility estimation. **Eur. Surg. Res.**, 24, 378-382, 1992.

Phase Diagrams for Binary Alloys, ASM International, 2000.

PRIMA, E; VERMAUT, P; TEXIER, G; ANSEL, D; GLORANT, T. Evidence of α -nanophase heterogeneous nucleation from α particles in a β -metastable Ti-based alloy by high-resolution electron microscopy. **Scripta Mater**, 54:645–8, 2006.

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

RIEPE, G; HEINTZ, C; KAISER, E; CHAKFE, N; MORLOCK, M; *et al.*, What can we learn from explanted endovascular devices? **Eur J Vas Endovas Surg**, 24, 117-122, 2002.

SALISHCHEV, G. A.; GALEEV, R. M.; MALYSHEVA, S. P., *et al*, Formation of submicrocrystalline structure in titanium and titanium alloys and their mechanical properties. **Metal Science and Heat Treatment**, No. 2, pp. 19 – 26, February, 2006.

SHABALOVSKAYA, S. Physicochemical and biological aspects of Nitinol as a biomaterial. **Int Mater Rev**, 4, 233–250, 2001.

SISTA, S.; WEN, C.; HODGSON, P.D.; PANDE, G. The influence of surface energy of titanium-zirconium alloy on osteoblast cell functions in vitro. **J. Biomed. Mater. Res.** 97A, 27–36, 2011.

SMITH, W.F. **Structure and properties of engineering alloys.** second edition, McGraw-Hill, ISBN 0-70-112829-8, 1993.

- SPENCER, N.D.; WIELAND, M.; Vallotton, P.H. Surface characterization of implant materials CP Ti, Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V with diferente pretreatments. **J Mater Sci: Mater Med**, 10(1):35-46, 1999.
- STOLYAROV, Y.T.; ZHU, I.V.; ALEXANDROV, T.C.; LOWE; VALIEV R.Z. Grain refinement and propertiesof pure Ti processed by warm ECAP and cold rolling. **Mater. Sci. Eng**, A343, 43/50, 2003.
- SUN, F.; HAO, Y.L.; ZHANG, J.Y.; PRIMA, F.; Contribution of nano-sized lamellar microstructure on recoverable strain of Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn titanium alloy. **Materials Science and Engineering A** 528, 7811-7815, 2011b.
- TAKESHITA, F.; AYUKAWA, Y.; IYAMA, S.; MURAI, K.; SUETSUGU, T. Long-term evaluation of bone-titanium interface in rat tibiae using light microscopy, transmission electron microscopy, and image processing. **J. Biomed. Mater, Res.** 37, 235-242, 1997.
- TOBE H.; KIMA H.Y.; INAMURA T.; HOSODA H.; NAMC T.H.; MIYAZAKI S. Effect of Nb content on deformation behavior and shape memory properties of Ti-Nb alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 577S, S435-S438, 2013.
- TOKUNAGA T.; MATSUMOTO S;OHTANI H.; HASEBE M. Thermodynamic Calculation of Phase Equilibria in the Nb-Ni-Ti-Zr Quaternary System. **Mater. Trans.**, 48 [2], 89-96, 2007.
- WAG, B; LIU, Z; GAO, Y; ZHANG, S; WANG, X. Microstructural evolution during aging of Ti-10V-2Fe-3Al titanium alloy. **J Univ Sci Technol**, B;14: 335-40, 2007.
- WILLIAMS, J.C.; LÜTJERING, G. Titanium, **Springer-Verlag, Berlin**, pp.354, 2003.
- WILLIAMS, J.C.; FONTAINE D.; PATON. N.E. The w-phase as na Example of na Unusual Shear Transformation. **Metallurg. Trans**, 4, 2701, 1973.
- ZHOU, Y.U.; LI Y.; YANG, X.; CUI, Z.; ZHU, S.; *et al.*, Influence of Zr content on phase transformation, microstructure and mechanical properties of Ti75-xNb25Zrx (x = 0-6) alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 486, 628-632, 2009.