

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Giorgia Taiacol
Aleixo E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 12/11/2009

Rubens Caram Junior
ORIENTADOR

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

Obtenção, Caracterização Microestrutural e Mecânica de Ligas Ti-Nb-Sn Aplicadas em Implantes Ortopédicos

Autora: **Giorgia Taiacol Aleixo**
Orientador: **Rubens Caram Junior**
Co-orientador: **Conrado Ramos Moreira Afonso**

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

Obtenção, Caracterização Microestrutural e Mecânica de Ligas Ti-Nb-Sn Aplicadas em Implantes Ortopédicos

Autora: **Giorgia Taiacol Aleixo**
Orientador: **Rubens Caram Junior**
Co-orientador: **Conrado Ramos Moreira Afonso**

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

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2009.
S.P. – Brasil

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

AL25o Aleixo, Giorgia Taiacol
Obtenção, caracterização microestrutural e mecânica de ligas Ti-Nb-Sn aplicadas em implantes ortopédicos / Giorgia Taiacol Aleixo. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientadores: Rubens Caram Junior, Conrado Ramos Moreira Afonso.

Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Ligas de titânio. 2. Microestrura. 3. Titânio - Metalurgia. 4. Ligas de titânio - Resfriamento. 5. Metais - Tempera. I. Caram Junior, Rubens. II. Afonso, Conrado Ramos Moreira. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

Título em Inglês: obtaining and microstructural and mechanical characterization of Ti-Nb-Sn alloys applied as biomaterial

Palavras-chave em Inglês: Titanium alloys, Microstructure, Titanium sponge, Titanium alloys cooling, Quenching of metals

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Itamar Ferreira, Célia Marina de Alvarenga Freire, João Batista Fogagnolo, Marcelo Falcão de Oliveira

Data da defesa: 12/11/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

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

TESE DE DOUTORADO

Obtenção, Caracterização Microestrutural e Mecânica de Ligas Ti-Nb-Sn Aplicadas em Implantes Ortopédicos

Autora: **Giorgia Taiacol Aleixo**
Orientador: **Rubens Caram Junior**
Co-orientador: **Conrado Ramos Moreira Afonso**

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:



Prof. Dr. Rubens Caram Junior, Presidente
DEMA – FEM - UNICAMP




Prof. Dr. Itamar Ferreira
DEMA – FEM - UNICAMP



Prof. Dr. Célia Marina de Alvarenga Freire
DEMA – FEM - UNICAMP



Prof. Dr. João Batista Fogagnolo
USF - Itatiba



Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira
EESC – São Carlos

Campinas, 12 de novembro de 2009.

Dedicatória:

Dedico este trabalho aos meus pais, Aparecida e Santo Aleixo e aos meus irmãos, Giulio e Giovanni.

Agradecimentos

Agradeço a todos que ajudaram para que este trabalho chegasse ao seu final.

Em especial:

A meu orientador, Prof. Dr. Rubens Caram Junior, pela orientação, incentivo e paciência durante o decorrer e a finalização deste trabalho;

A meu co-orientador, Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso, pela ajuda nos momentos de embarço, pela amizade e pelos resultados de Microscopia Eletrônica de Transmissão;

A meus pais, pois sem eles, nada teria acontecido;

A meus avós: Zelinda, Justina Rosa (*in memoriam*) e Fiorentino, dos quais minha saudade nunca me deixa esquece-los;

A minhas tias: Maria Percília e Ilda, e primos: Ricardo, Karine e Patrícia, pelo incentivo, apoio e compreensão nos momentos de minha ausência;

A Nicholas Okada, por tudo o que ele representa para mim;

A minhas amigas: Ana Emília, Luciane Berti, Meylin Olívia, Tatiana Magalhães, Fabíola Pacheco e Fabíola Quiñonez, que apesar da distância, trago-as comigo dentro do peito;

A meus colegas de grupo de pesquisa Antonio Teodoro, Peterson Ferrandini, Rodrigo Contieri, Protásio Neri, Carla Dainese, Ricardo Risso Chaves, Sandra Andréia, Flávia Farias, Danielle Martins, Camila Scaranello, Gisela Mello, Marcelo Zanotello, Wilton Batista, Jimy Unfried Silgado, Renato Bortolozo, Cristiano Bronzoni, Juliana Lopes, Juliana Yummi, Paulo Eduardo, Alexandra Hayama e Manolo – alguns conhecidos de pouca data – outros, viajantes do

mesmo barco desde o começo. Obrigada pela amizade e auxílio no desenvolvimento deste trabalho;

A Alessandra Cremasco e Éder Lopes, pela amizade, companheirismo e ajuda em todos os momentos;

À aluna de iniciação científica: Flávia Brogliato, pela amizade e alegria contagiante e também pela ajuda experimental.

A Adelino Coelho, pela amizade e suporte técnico, ambos extremamente importantes.

A Rita Helena Jacon e Claudinete Vieira Leal pela colaboração na identificação e análise de amostras;

A José Luiz Lisboa, Emílcio Cardoso e João Polis pela construção dos corpos de provas utilizados nos tratamentos térmicos, pela paciência e pela amizade;

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

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pela utilização do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME), especialmente a Antônio Ramirez pela generosidade em permitir o acesso às instalações e a Jefferson Bettini, Paulo César Silva, Edwar Andres Torres Lopez e Sidnei Ramis de Araújo, pelos conhecimentos sobre microscopia e preparação de amostras transmitidos com generosidade e pela ajuda técnica; e também a Fábio Furlan e ao Prof. Eduardo Granado, pela utilização da linha D10B – XPD – Difração de Raios-X em Policristais, pela disponibilidade e suporte técnico.

A todos os professores, colegas e amigos que direta ou indiretamente colaboraram com a realização do presente trabalho;

À CAPES e à FAPESP, pelo suporte financeiro que permitiu o desenvolvimento deste trabalho;

MUITO OBRIGADA!

*“Não acrediteis em coisa alguma
pelo fato de vos mostrarem o testemunho escrito
de algum sábio antigo;
Não acrediteis em coisa alguma
com base na autoridade
de mestres e sacerdotes;
Aquilo porém que se enquadrar na
vossa razão,
e depois de minucioso estudo
for confirmado pela vossa experiência,
conduzindo ao vosso próprio bem
e ao de todas as coisas vivas;
A isso aceitai como verdade;
E daí, pautai vossa conduta!”*

Buda

Resumo:

ALEIXO, Giorgia Taiacol, *Obtenção, Caracterização Microestrutural e Mecânica de Ligas Ti-Nb-Sn Aplicadas como Biomateriais*, 2009. 176 p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

Este trabalho trata da preparação, processamento e caracterização microestrutural e mecânica de ligas Ti-Nb-Sn tipo β visando a fabricação de dispositivos ortopédicos para implante. Amostras contendo Ti com teores de 25, 30 e 35% em peso de Nb e 2, 4 e 8% em peso de Sn foram preparadas por fusão a arco, homogeneizadas a 1000°C/8 h e deformadas plasticamente por forjamento rotativo. Tais amostras foram submetidas a ensaios de resfriamento contínuo objetivando avaliar condições de obtenção de fases metaestáveis. Em seguida, amostras aquecidas a 1000°C foram resfriadas rapidamente e submetidas a ensaios de calorimetria diferencial de varredura e de raios-X com aquecimento até médias temperaturas, o que permitiu avaliar a decomposição martensítica. Em seguida, amostras aquecidas no campo β foram resfriadas ao ar, o que resultou em microestruturas com a fase α precipitada na matriz β . Tais amostras foram caracterizadas no tocante à microestrutura via microscopia ótica, eletrônica de varredura e de transmissão e difração de raios-X, enquanto que o comportamento mecânico foi avaliado por meio de testes de dureza Vickers, de medidas de módulo de elasticidade usando técnicas acústicas, ensaios de tração e ensaios de fadiga. Os resultados obtidos indicam que a decomposição da martensita resulta nas fases β , ω e finalmente, α e também, que a fase ω atua como substrato na nucleação da fase α . O comportamento mecânico das amostras depende diretamente das fases presentes na microestrutura, bem como de suas frações volumétricas. Constatou-se também que o módulo de elasticidade, a dureza e o limite de resistência à tração de amostras resfriadas ao ar exibem valores superiores aos valores obtidos com as amostras resfriadas rapidamente, enquanto que a ductilidade se reduz. Finalmente, observou-se que o limite de fadiga de amostras resfriadas ao ar é máximo para baixos teores de Nb e se reduz com a adição de Sn.

Palavras-Chave: Ligas de titânio do tipo β , Caracterização Microestrutural, Metaestabilidade, Taxas de resfriamento, Comportamento mecânico.

Abstract:

ALEIXO, Giorgia Taiacol, *Obtaining and Microstructural and Mechanical Characterization of Ti-Nb-Sn Alloys Applied as Biomaterial*, 2009, 176p. Thesis (PhD in Mechanical Engineering): Faculty of Mechanical Engineering, University of Campinas, Campinas.

This work deals with preparation, processing and microstructural and mechanical characterization of β type Ti-Nb-Sn alloys aiming the manufacturing of orthopedic devices for implants. Ti samples containing Nb at levels of 25, 30 and 35 wt % and Sn at levels of 2, 4 and 8 wt % were prepared by arc melting, homogenized at 1000°C/8 h and plastically deformed by swaging. These samples were submitted to continuous cooling experiments to evaluate conditions for obtaining metastable phase. Then, samples heated to 1000°C were rapidly cooled and analyzed by using differential scanning calorimetry and X-ray diffraction at medium temperatures, which allowed the evaluation of martensite decomposition. Next, samples in the β field were air-cooled, which resulted in microstructures with α phase precipitated into β matrix. These samples were characterized concerning the microstructure by applying optical, scanning electron and transmission electron microscopies and X-ray diffraction, while the mechanical behavior was evaluated by Vickers hardness test, elastic modulus measurement using acoustic techniques, tensile and fatigue tests. The results obtained indicate that martensite decomposition results in β , ω and finally α phases. It was also found that ω phase acts as substrate for α phase nucleation. The sample mechanical behavior directly depends on the phases present in the microstructure, as well as their volumetric fraction. It was also observed that elastic modulus, hardness and tensile strength of air cooled samples show higher values than those of rapidly quenched samples, while ductility decreases. Finally, it was observed that fatigue resistance of air cooled samples is higher for low Nb content alloys, however, it decreases with Sn addition.

Keywords: Beta Ti Alloy, Microstructural Characterization, Metastability, Cooling Rate, Mechanical Behavior.

Índice

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xxiii
Equações	xxvi
Nomenclatura	xxvii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	6
3 Materiais e Métodos	47
4 Resultados e Discussões	69
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	166
6 Referências Bibliográficas	170

Lista de Figuras	Página
1.1 (a) Ossos e articulações na região do quadril; (b) implante de prótese total de quadril; e (c) implante após a cirurgia.	2
2.1 Tipos de diagramas de fases das ligas de titânio. Linhas tracejadas em (b) e (c) mostram o início da transformação martensítica (M_I).	7
2.2 Parte do diagrama de fases de ligas de titânio contendo estabilizadores α e β .	8
2.3 Reflexões de todas as quatro variantes de ω são vistas a partir do eixo de zona $[113]_\beta$.	12
2.4 Diagrama esquemático da formação da fase ω a partir da fase β (CCC) por deslocamento concêntrico dos planos (222). Essa estrutura de ω “difuso” consiste de combinação desordenada das estruturas unitárias $\omega(5)$ e $\omega(7)$.	13
2.5 Diagrama de fases binário exibindo possíveis transformações de fase em ligas de titânio, com produtos de decomposição da fase β .	14
2.6 Diagrama de fases no equilíbrio do sistema binário Ti-Nb.	17
2.7 Diagrama de fases no equilíbrio do sistema binário Ti-Sn.	17
2.8 Diagrama TTT para ligas de titânio contendo quantidade definida de elementos β -estabilizadores.	18
2.9 Módulo de elasticidade da liga Ti-35Nb-4Sn laminada a frio apenas e laminada a frio seguida de envelhecimento a 250 °C por 2 horas.	20
2.10 Processo de osteossíntese da fratura óssea da 0 a 22ª semana após a cirurgia para (a) Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr, (b) Ti-6Al-4V ELI e (c) aço inoxidável SUS 316L.	24

2.11	Comparação entre módulos de elasticidade de ligas de titânio.	26
2.12	Resistência à tração das ligas Ti-35Nb-4Sn e Ti-35Nb-7,9Sn em algumas condições: TS: solubilizada, 89% LF: laminada a frio com 89% de redução, TT 250 °C: envelhecida a 250 °C por 2 horas e TT 300 °C: envelhecida a 300 °C por 2 horas.	27
2.13	Módulo de elasticidade das ligas Ti-35Nb-4Sn e Ti-35Nb-7,9Sn nas mesmas condições da figura 2.12.	27
2.14	Relação entre limite de escoamento e alongamento para ligas de titânio de uso biomédico.	28
2.15	Principais razões para cirurgias de revisão de artroplastia total de quadril.	31
2.16	Diagrama esquemático da superfície do implante cercada de um meio fisiológico.	32
2.17	Esquema dos três tipos de superfícies submetidas a danos por um indentador esférico.	33
2.18	Valores de resistência à fadiga de materiais metálicos comumente utilizados em implantes tais como o aço inoxidável, ligas Cr-Co e ligas de titânio determinados por meio de curvas S/N.	34
2.19	Resistência à fadiga de alto ciclo (10^7) para ligas utilizadas em implantes ortopédicos.	36
2.20	Evolução do módulo de elasticidade com o teor de Nb em ligas Ti-Nb.	38
2.21	Diagrama de estabilidade de ligas de titânio a partir \overline{Bo} e \overline{Md} .	42
2.22	Estabilidade de ligas de titânio frente ao aumento do teor de elemento de liga.	43
2.23	Diagrama de estabilidade de ligas de titânio a partir \overline{Bo} e \overline{Md} expandido.	44
2.24	Diagrama mostrando a dependência do módulo de elasticidade com o parâmetro \overline{Bo} para ligas do sistema Ti-Nb-Sn.	45
2.25	Diagrama mostrando a dependência do Módulo de Elasticidade com a quantidade de Sn nas ligas Ti-40Nb e Ti-45Nb em peso.	46
3.1	Fluxograma esquemático com as etapas realizadas durante o trabalho	48
3.2	Forno de fusão a arco: (a) desenho esquemático, (b) vista frontal e (c) vista interior.	50
3.3	Diagrama esquemático do forno de tratamento térmico e atmosfera controlada.	52

3.4	Forja rotativa FENN.	52
3.5	Detalhes do experimento de resfriamento contínuo (taxa de resfriamento variável): (a) detalhes do conjunto, (b) detalhes do arranjo de termopares e (c) diagrama esquemático do conjunto.	54
3.6	Detalhes do espectrômetro de fluorescência de raios-X.	55
3.7	Representação esquemática do processo de preparação de amostras para MET, que inclui o “dimpling” e o polimento iônico.	57
3.8	Diagrama esquemático do processamento das amostras de ligas de titânio: tratamento térmico de homogeneização, forjamento rotativo a quente, solubilização e têmpera em água seguido de pré-envelhecimento a 180°C (ligas com 25 % em peso de Nb) ou 260°C (ligas com 30 ou 35 % em peso de Nb) por 4,5 h e envelhecimento a 400°C e 500°C (RF: resfriamento ao forno; TA: têmpera em água; RA: resfriamento ao ar).	59
3.9	Difração de raios-X de alta resolução usando luz síncrotron durante tratamento térmico de envelhecimento. Em detalhe o porta-amostra. (Equipamento do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS).	60
3.10	Equipamento STA409C - Netzsch utilizado na análise de calorimetria diferencial de varredura.	61
3.11	Diagrama esquemático do arranjo para determinação de constantes elásticas de ligas de titânio através de emissão e recepção de ultra-som.	62
3.12	Equipamento utilizado para as medidas de microdureza Vickers e diagrama esquemático da impressão.	63
3.13	Máquina universal de ensaios (MTS - Mechanical Test System 810) utilizado no ensaio de tração.	64
3.14	Corpo de Prova de tração.	65
3.15	Diagrama esquemático do processamento das amostras de ligas de titânio: tratamento térmico de solubilização, forjamento rotativo a quente e tratamento térmico de envelhecimento. (RF: resfriamento ao forno; RA: resfriamento ao ar).	65
3.16	Equipamento utilizado nos ensaios de fadiga.	66

3.17	(a) Corpo de prova de fadiga, usinado e após polimento (b) Dimensões nominais do corpo de prova em milímetros.	67
4.1	Evolução de temperatura nas regiões I a IV ao longo das amostras das ligas Ti-25Nb-2Sn, Ti-25Nb-4Sn e Ti-25Nb-8Sn.	71
4.2	Evolução de temperatura nas regiões I a IV ao longo das amostras das ligas Ti-30Nb-2Sn, Ti-30Nb-4Sn e Ti-30Nb-8Sn.	72
4.3	Evolução de temperatura nas regiões I a IV ao longo das amostras da ligas Ti-35Nb-2Sn, Ti-35Nb-4Sn e Ti-35Nb-8Sn.	72
4.4.a	Difratograma de raios-X da liga Ti-25Nb-2Sn da região I com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.	74
4.4.b	Difratograma de raios-X da liga Ti-25Nb-2Sn da região II com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.	74
4.4.c	Difratograma de raios-X da liga Ti-25Nb-2Sn da região III com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.	75
4.4.d	Difratograma de raios-X da liga Ti-25Nb-2Sn da região IV com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.	75
4.5	Análise de MET para a liga Ti-25Nb-2Sn – termopar IV após tempera em água mostrando imagem de campo claro (a) com fase martensítica α'' distribuída na matriz de fase β . Além disso, o padrão de difração de área selecionada (SADP) indica a relação de orientação $[\bar{1}\bar{1}1]_{\beta} // [0\bar{2}1]_{\alpha''}$ em (b).	76
4.6	Micrografia de campo claro (a) obtida via MET para a liga Ti-25Nb-2Sn – termopar II após têmpera em água mostrando as fases metaestáveis ω e matriz de β . A imagem de SADP (b) mostra a relação de orientação $[\bar{1}\bar{1}0]_{\beta} // [00\bar{1}]_{\omega}$.	77
4.7.a	Difratograma de raios-X da liga Ti-25Nb-4Sn da região I com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.	78
4.7.b	Difratograma de raios-X da liga Ti-25Nb-4Sn na região II com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.	78
4.7.c	Difratograma de raios-X da liga Ti-25Nb-4Sn da região III com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.	79

4.7.d.	Difratograma de raios-X da liga Ti-25Nb-4Sn na região IV com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.	79
4.8	Micrografia obtida via MEV da liga Ti-25Nb-4Sn na região do quarto termopar.	80
4.9.a	Difratograma de raios-X da liga Ti-25Nb-8Sn da região I com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.	80
4.9.b	Difratograma de raios-X da liga Ti-25Nb-8Sn da região II com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.	81
4.9.c	Difratograma de raios-X da liga Ti-25Nb-8Sn da região III com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.	81
4.9.d	Difratograma de raios-X da liga Ti-25Nb-8Sn da região IV com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.	82
4.10.a	Difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb-2Sn da região I com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.	82
4.10.b	Difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb-2Sn da região II com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.	83
4.10.c	Difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb-2Sn da região III com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.	83
4.10.d	Difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb-2Sn da região IV com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.	84
4.11	Micrografia de campo claro (a) obtida via MET para a liga Ti-30Nb-2Sn – termopar IV após têmpera em água mostrando a fase β . A imagem de SADP (b) está relacionada com a direção de orientação de orientação $[001]_{\beta}$.	84
4.12	Análise de MET de alta resolução (a) para a liga Ti-30Nb-2Sn – termopar IV após têmpera em água mostrando as fases α ”e matriz de β . A imagem de SADP (b) mostra a relação de orientação $[001]_{\beta} // [011]_{\alpha}$ ”.	85
4.13.a	Difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb-4Sn da região I com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.	85
4.13.b	Difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb-4Sn da região II com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.	86
4.13.c	Difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb-4Sn da região III com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.	86

4.13.d	Difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb-4Sn da região IV com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.	87
4.14.a	Difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb-8Sn na região I com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.	87
4.14.b	Difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb-8Sn na região II com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.	88
4.14.c	Difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb-8Sn na região III com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.	88
4.14.d	Difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb-8Sn na região IV com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.	89
4.15.a	Difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb-2Sn da região I com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.	89
4.15.b	Difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb-2Sn da região II com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.	90
4.15.c	Difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb-2Sn da região III com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.	90
4.15.d	Difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb-2Sn da região IV com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.	91
4.16.a	Difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb-4Sn da região I com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.	91
4.16.b	Difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb-4Sn da região II com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.	92
4.16.c	Difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb-4Sn da região III com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.	92
4.16.d	Difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb-4Sn da região IV com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.	93
4.17.a	Difratogramas de raios-X da liga Ti-35Nb-8Sn da região I com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.	93
4.17.b	Difratogramas de raios-X da liga Ti-35Nb-8Sn da região II com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.	94

4.17.c	Difratogramas de raios-X da liga Ti-35Nb-8Sn da região III com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.	94
4.17.d	Difratogramas de raios-X da liga Ti-35Nb-8Sn da região IV com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.	95
4.18	Diagrama de estabilidade de ligas de titânio a partir \overline{Bo} e \overline{Md} expandido. Estão indicadas composições estudadas por outros autores [Abdel-Hady, 2006] e aquelas (símbolos coloridos) estudadas nesta pesquisa.	98
4.19	Curva de DSC da liga Ti-25Nb-2Sn após têmpera em água a partir do campo β de temperatura.	100
4.20	Curva de DSC da liga Ti-25Nb-4Sn após têmpera em água a partir do campo β de temperatura.	101
4.21	Curva de DSC da liga Ti-25Nb-8Sn após têmpera em água a partir do campo β de temperatura.	101
4.22	Curva de DSC da liga Ti-30Nb-2Sn após têmpera em água a partir do campo β de temperatura.	102
4.23	Curva de DSC da liga Ti-30Nb-4Sn após têmpera em água a partir do campo β de temperatura.	103
4.24	Curva de DSC da liga Ti-30Nb-8Sn após têmpera em água a partir do campo β de temperatura.	104
4.25	Curva de DSC da liga Ti-35Nb-2Sn após têmpera em água a partir do campo β de temperatura.	105
4.26	Curva de DSC da liga Ti-35Nb-4Sn após têmpera em água a partir do campo β de temperatura.	105
4.27	Curva de DSC da liga Ti-35Nb-8Sn após têmpera em água a partir do campo β de temperatura.	106
4.28	Micrografias das amostras resfriadas em água (a) Ti-25Nb-2Sn, (b) Ti-25Nb-4Sn e (c) Ti-25Nb-8Sn.	107
4.29	Micrografias das amostras resfriadas em água (a) Ti-30Nb-2Sn, (b) Ti-30Nb-4Sn e (c) Ti-30Nb-8Sn.	108

4.30	Micrografias das amostras resfriadas em água (a) Ti-35Nb-2Sn, (b) Ti-35Nb-4Sn e (c) Ti-35Nb-8Sn.	108
4.31	Padrão de difração de raios-X utilizando radiação síncrotron para a amostra Ti-25Nb-2Sn.	110
4.32	Padrão de difração de raios-X utilizando radiação síncrotron para a amostra Ti-25Nb-2Sn na faixa de $37^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$ em quatro momentos distintos. Cada varredura tem indicado a hora de ocorrência.	111
4.33	Padrão de difração de raios-X utilizando radiação síncrotron para a amostra Ti-25Nb-2Sn na faixa de $37^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$ em dois momentos distintos. Cada varredura tem indicado a hora de ocorrência.	111
4.34	Padrão de difração de raios-X utilizando radiação síncrotron para a amostra Ti-25Nb-2Sn na faixa de $37^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$ em dois momentos distintos. Cada varredura tem indicado a hora de ocorrência.	112
4.35	Padrão de difração de raios-X utilizando radiação síncrotron para a amostra Ti-25Nb-4Sn.	113
4.36	Padrão de difração de raios-X utilizando radiação síncrotron para a amostra Ti-25Nb-4Sn na faixa de $37^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$ em três momentos distintos e $77^\circ \leq 2\theta \leq 82^\circ$.	114
4.37	Padrão de difração de raios-X utilizando radiação síncrotron para a amostra Ti-25Nb-4Sn na faixa de $77^\circ \leq 2\theta \leq 82^\circ$ em dois momentos distintos mostrando a dissolução da fase ω .	114
4.38	Padrão de difração de raios-X utilizando radiação síncrotron para a amostra Ti-25Nb-8Sn.	116
4.39	Padrão de difração de raios-X utilizando radiação síncrotron para a amostra Ti-25Nb-8Sn na faixa de $37^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$ em dois momentos distintos mostrando a nucleação de α .	116
4.40	Padrão de difração de raios-X utilizando radiação síncrotron para a amostra Ti-30Nb-4Sn.	117

4.41	Padrão de difração de raios-X utilizando radiação síncrotron para a amostra Ti-30Nb-4Sn na faixa de $37^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$ em dois momentos distintos mostrando a nucleação da fase α na matriz β .	118
4.42	Padrão de difração de raios-X utilizando radiação síncrotron para a amostra Ti-30Nb-8Sn.	119
4.43	Padrão de difração de raios-X utilizando radiação síncrotron para a amostra Ti-35Nb-4Sn.	120
4.44	Padrão de difração de raios-X utilizando radiação síncrotron para a amostra Ti-35Nb-4Sn na faixa de $37^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$ em quatro momentos distintos, mostrando a nucleação da fase α .	121
4.45	Padrão de difração de raios-X utilizando radiação síncrotron para a amostra Ti-35Nb-8Sn.	122
4.46	Padrão de difração de raios-X utilizando radiação síncrotron para a amostra Ti-35Nb-8Sn na faixa de $37^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$ em quatro momentos distintos mostrando a nucleação de α .	123
4.47	Superfície de fatura obtida por MEV da liga Ti-25Nb-2Sn após têmpera em água.	126
4.48	Superfície de fatura obtida por MEV da liga Ti-25Nb-4Sn após têmpera em água.	126
4.49	Superfície de fatura obtida por MEV da liga Ti-25Nb-8Sn após têmpera em água.	128
4.50	Superfície de fatura obtida por MEV da liga Ti-30Nb-2Sn após têmpera em água.	129
4.51	Superfície de fatura obtida por MEV da liga Ti-30Nb-4Sn após têmpera em água.	129
4.52	Superfície de fatura obtida por MEV da liga Ti-30Nb-8Sn após têmpera em água.	129
4.53	Superfície de fatura obtida por MEV da liga Ti-35Nb-2Sn após têmpera em água.	130
4.54	Superfície de fatura obtida por MEV da liga Ti-35Nb-4Sn após têmpera em água.	130

4.55	Superfície de fatura obtida por MEV da liga Ti-35Nb-8Sn após têmpera em água.	130
4.56.a	Micrografia e difratograma de raios-X da amostra Ti-25Nb-2Sn resfriada ao ar.	131
4.56.b	Micrografia e difratograma de raios-X da amostra Ti-25Nb-4Sn resfriada ao ar.	132
4.56.c	Micrografia e difratograma de raios-X da amostra Ti-25Nb-8Sn resfriadas ao ar.	132
4.57.a	Micrografia e difratograma de raios-X da amostra Ti-30Nb-2Sn resfriada ao ar.	132
4.57.b	Micrografia e difratograma de raios-X da amostra Ti-30Nb-4Sn resfriada ao ar.	133
4.57.c	Micrografia e difratograma de raios-X da amostra Ti-30Nb-8Sn resfriada ao ar.	133
4.58.a	Micrografia e difratograma de raios-X da amostra Ti-35Nb-2Sn resfriada ao ar.	133
4.58.b	Micrografia e difratograma de raios-X da amostra Ti-35Nb-4Sn resfriada ao ar.	134
4.58.c	Micrografia e difratograma de raios-X da amostra Ti-35Nb-8Sn resfriada ao ar.	134
4.59	Evolução do módulo de elasticidade com o teor de Nb em ligas Ti-Nb resfriadas em forno, ao ar e em água.	135
4.60	Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-25Nb-2Sn, resfriada ao ar.	138
4.61	Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-25Nb-4Sn, resfriada ao ar.	138
4.62	Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-25Nb-8Sn, resfriada ao ar.	138
4.63	Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-30Nb-2Sn, resfriada ao ar.	139
4.64	Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-30Nb-4Sn, resfriada ao ar.	139
4.65	Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-30Nb-8Sn, resfriada ao ar.	140
4.66	Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-35Nb-2Sn, resfriada ao ar.	140
4.67	Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-35Nb-4Sn, resfriada ao ar.	140
4.68	Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-35Nb-8Sn, resfriada ao ar.	141
4.69	Tensão versus corpo de prova indicando ruptura/não ruptura do ensaio de fadiga da liga Ti-25Nb-2Sn.	143
4.70	Tensão versus corpo de prova indicando ruptura/não ruptura do ensaio de fadiga da liga Ti-25Nb-4Sn.	145
4.71	Tensão versus corpo de prova indicando ruptura/não ruptura do ensaio de fadiga da liga Ti-25Nb-8Sn.	146
4.72	Superfície de fratura da liga Ti-25Nb-2Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente e submetida ao ensaio de fadiga: a. fractografia da superfície de fratura, região “A” (fadiga) e	146

	região “B” (fratura final) e b. fractografia da superfície de fratura, região “B”.	
4.72	Superfície de fratura da liga Ti-25Nb-2Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente e submetida ao ensaio de fadiga: c. propagação da trinca de fadiga na região “A” e d. fractografia da superfície de fratura, região “B”.	147
4.73	Superfície de fratura da liga Ti-25Nb-4Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente e submetida ao ensaio de fadiga: a. fractografia da superfície de fratura, região “A” (fadiga) e região “B” (fratura final) e b. fractografia da superfície de fratura, região “B”.	147
4.73	Superfície de fratura da liga Ti-25Nb-4Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente e submetida ao ensaio de fadiga: c. propagação da trinca de fadiga na região “A” e d. fratura final por micromecanismo <i>dimples</i> na região “B”.	148
4.74	Superfície de fratura da liga Ti-25Nb-8Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente e submetida ao ensaio de fadiga: a. fractografia da superfície de fratura, região “A” (fadiga) e região “B” (fratura final) e b. fractografia da superfície de fratura, região “B”.	148
4.75	Tensão versus corpo de prova indicando ruptura/não ruptura do ensaio de fadiga da liga Ti-30Nb-2Sn.	151
4.76	Tensão versus corpo de prova indicando ruptura/não ruptura do ensaio de fadiga da liga Ti-30Nb-4Sn.	152
4.77	Tensão versus corpo de prova indicando ruptura/não ruptura do ensaio de fadiga da liga Ti-30Nb-8Sn.	153
4.78	Superfície de fratura da liga Ti-30Nb-2Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente e submetida ao ensaio de fadiga: a. fractografia da superfície de fratura, região “A” (fadiga) e região “B” (fratura final) e b. fractografia da superfície de fratura, região “B”.	153
4.79	Superfície de fratura da liga Ti-30Nb-4Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente e submetida ao ensaio de fadiga: a. fractografia da superfície de fratura, região “A” (fadiga) e região “B” (fratura final) e b. fractografia da superfície de fratura, região “B”.	154

4.80	Fuperfície de fratura das ligas Ti-30Nb-8Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente e submetida ao ensaio de fadiga.	154
4.81	Tensão versus corpo de prova indicando ruptura/não ruptura do ensaio de fadiga da Ti-35Nb-2Sn.	157
4.82	Tensão versus corpo de prova indicando ruptura/não ruptura do ensaio de fadiga da Ti-35Nb-4Sn.	158
4.83	Tensão versus corpo de prova indicando ruptura/não ruptura do ensaio de fadiga da liga Ti-35Nb-8Sn.	159
4.84	Superfície de fratura das ligas Ti-35Nb-2Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente e submetida ao ensaio de fadiga: a. fractografia da superfície de fratura, região “A” (fadiga) e região “B” (fratura final); b. fractografia da superfície de fratura, região “B”.	159
4.84	Superfície de fratura das ligas Ti-35Nb-2Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente e submetida ao ensaio de fadiga: c. propagação da trinca de fadiga na região “A” e d. fratura final na região “B”.	160
4.85	Superfície de fratura das ligas Ti-35Nb-4Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente e submetida ao ensaio de fadiga.	160
4.86	Superfície de fratura das ligas Ti-35Nb-8Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente e submetida ao ensaio de fadiga: ^a fractografia da superfície de fratura, região “A” (fadiga) e região “B” (fratura final); b. fractografia da superfície de fratura, região “B”.	161

Lista de Tabelas		Página
2.1	Transformações de fase no estado sólido em ligas de Ti.	9
2.2	Composição química (% em peso) das ligas e fases constituintes após têmpera examinadas através de DRX.	20
2.3	Ligas de titânio do tipo β utilizadas como biomateriais.	22
2.4	Propriedades mecânicas descritas pela ASTM de alguns materiais utilizados em implantes e do osso humano.	25
2.5	Normas utilizadas para ensaios de fadiga em biomateriais e dispositivos médicos	35
2.6	Teor mínimo necessário de elemento β estabilizador (% em peso) para promover a estabilização da fase β à temperatura ambiente e de forma metaestável	40
2.7	Valores de B_o e M_d de elementos de liga do Ti.	41
2.8	Valores de $\overline{B_o}$ e $\overline{M_d}$ calculados para as ligas estudadas.	43
3.1	Grau de pureza e procedência dos elementos utilizados na preparação das ligas.	49
3.2	Distância dos termopares em relação à extremidade inferior.	55
4.1	Composição química das ligas estudadas.	71
4.2	Taxas de resfriamento ($^{\circ}\text{C}/\text{s}$) impostas nas amostras cilíndricas.	73
4.3	Relação de fases identificadas nas seções transversais de cada composição estudada. A identificação foi baseada em resultados de difração de raios-X, microscopia óptica e dureza Vickers.	96
4.4	Cálculo dos parâmetros B_o e M_d para as ligas estudadas.	97
4.5	Temperaturas das transformações de fase obtidas pela técnica de calorimetria diferencial de varredura.	103
4.6	Temperaturas das transformações de fase obtidas pela técnica de calorimetria diferencial de varredura	104
4.7	Temperaturas das transformações de fase obtidas pela técnica de calorimetria diferencial de varredura.	106

4.8	Composição química das amostras preparadas para caracterização mecânica.	124
4.9	Propriedades mecânicas básicas obtidas de amostras das ligas estudadas após têmpera em água.	125
4.10	Dureza Vickers (HV) e módulo de elasticidade medido através de técnica acústica e respectivas fases formadas identificadas através das técnicas de DRX e MO.	128
4.11	Medida de dureza Vickers e de módulo de elasticidade via técnica acústica das ligas resfriadas ao ar e as fases formadas, verificadas por meio de difração de raios-X e microscopia óptica.	135
4.12	Propriedades mecânicas básicas obtidas de amostras das ligas estudadas após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora e resfriamento ao ar até a temperatura ambiente.	137
4.13	Resultados do ensaio de fadiga, utilizando o método escada, para Ti-25Nb-2Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente.	143
4.14	Resultados do ensaio de fadiga, utilizando o método escada, para Ti-25Nb-4Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente.	144
4.15	Resultados do ensaio de fadiga, utilizando o método escada, para Ti-25Nb-8Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente.	145
4.16	Propriedades mecânicas das ligas Ti-25Nb-2Sn, Ti-25Nb-4Sn e Ti-25Nb-8Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora e resfriamento ao ar até temperatura ambiente.	149
4.17	Resultados do ensaio de fadiga, utilizando o método escada, para Ti-30Nb-2Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente.	150
4.18	Resultados do ensaio de fadiga, utilizando o método escada, para Ti-30Nb-4Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente.	151

4.19	Resultados do ensaio de fadiga, utilizando o método escada, para Ti-30Nb-8Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente.	152
4.20	Propriedades mecânicas das ligas Ti-30Nb-2Sn, Ti-30Nb-4Sn e Ti-30Nb-8Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente.	156
4.21	Resultados do ensaio de fadiga, utilizando o método escada, para Ti-35Nb-2Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente.	156
4.22	Resultados do ensaio de fadiga, utilizando o método escada, para Ti-35Nb-4Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente.	157
4.23	Resultados do ensaio de fadiga, utilizando o método escada, para Ti-35Nb-8Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente.	158
4.24	Propriedades mecânicas das ligas Ti-35Nb-2Sn, Ti-35Nb-4Sn e Ti-30Nb-8Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora seguido de resfriamento ar até temperatura ambiente.	162
4.25	Propriedades mecânicas básicas obtidas de amostras das ligas estudadas após têmpera em água. (Resfriamento RÁPIDO).	164
4.26	Propriedades mecânicas básicas obtidas de amostras das ligas estudadas após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao forno até 850°C e resfriamento ao ar até a temperatura ambiente. (Resfriamento LENTO).	165

Equações

2.1	Alumínio equivalente.	7
2.2.	Molibdênio equivalente.	7
3.1	Lei de Bragg.	58
3.2.	Velocidade longitudinal de ondas sonoras.	62
3.3.	Velocidade transversal de ondas sonoras.	62
3.4.	Razão de Poisson.	63
3.5.	Módulo de elasticidade.	63
3.6	Dureza Vickers.	64
3.7.	Limite de resistência à fadiga médio.	67
3.8.	Desvio padrão.	67

Nomenclatura

Letras Gregas

α	– fase do tipo hexagonal compacta	
α'	– fase martensítica com estrutura hexagonal compacta	
α''	– fase martensítica com estrutura ortorrômbica	
β	– fase com estrutura cúbica de corpo centrado	
β'	– fase metaestável com estrutura cúbica pobre em soluto	
β_e	– teor de β estabilizador crítico para formação de ligas β estáveis	
β_m	– teor de β estabilizador crítico para formação de ligas β metaestáveis	
ΔL	– alongamento até a fratura	[mm]
ω	– fase metaestável do tipo hexagonal compacta ou trigonal	
σ_e	– resistência ao escoamento a 0,2%	[MPa]
σ_t	– limite de resistência à tração	[MPa]
θ	– ângulo de incidência dos raios-X	[graus]
λ	– comprimento de onda	[Å]

.....

Abreviações

CCC	– estrutura cristalina cúbica de corpo centrado	
cdp	– corpo de prova	
CNC	– controle numérico computadorizado	
DRX	– difração de raios-X	
DSC	– calorimetria exploratória diferencial, segundo ABRATEC (<i>differential scanning calorimetry</i>)	
D	– média do comprimento das diagonais	[μm]
d	– distância interplanar	[nm]
E	– energia do feixe	[eV]
E	– módulo de elasticidade	[GPa]
ELI	– teor extra-baixo de elementos intersticiais (<i>extra low interstitials</i>)	
f	– frequência	[Hz]
F	– carga	[gf]
Fe-C	– sistema ferro-carbono	
G	– módulo de elasticidade transversal	[GPa]
HV	– dureza vickers (<i>Hardness Vickers</i>)	
HC	– estrutura cristalina hexagonal compacta	
L ₀	– comprimento inicial do extensômetro (<i>mm</i>)	
MEV	– microscopia eletrônica de varredura	
MET	– microscopia eletrônica de transmissão (<i>transmission electron microscopy</i>)	
MO	– microscopia óptica	
M _r	– temperatura final da transformação martensítica	
M _s	– temperatura inicial da transformação martensítica	
N	– número de ciclos até a falha	
R	– razão de carga	
S	– tensão cíclica	[MPa]
S _F	– limite de resistência a fadiga médio	[MPa]
S-N	– curva tensão-número de ciclos	
SADP	– Padrão de difração de área selecionada (<i>selection area diffraction pattern</i>)	
SIM	– martensita induzida por deformação (<i>stress induced martensite</i>)	
STEM	– microscopia eletrônica de transmissão no modo varredura (<i>scanning transmission electron microscopy</i>)	
TA	– têmpera em água	
TCC	– estrutura tetragonal de corpo centrado	
Ti c.p.	– titânio comercialmente puro	
TNzT	– Liga de Ti-35Nb-7,2Zr-5,7Ta (<i>% em peso</i>)	
UFG	– estrutura granular ultra-refinada (<i>ultrafine grain</i>)	
UHMWPE	– polietileno de ultra-alta peso molecular (<i>ultra high molecular weight polyethylene</i>)	

.....

Siglas

ABRATEC – Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria.

ASTM – American Standard Testing Materials

FDA – Food and Drugs Administration

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards

LME/LNLS – Laboratório de Microscopia Eletrônica /Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

ONU – Organização das Nações Unidas

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

USF – Universidade São Francisco

USP – Universidade de São Paulo

.....

Capítulo 1

Introdução

1.1. Considerações Gerais

A aplicação de materiais em substituição a tecidos humanos na restauração de funções não é um fato recente. Existem relatos de que os romanos, os chineses e os astecas já utilizavam o ouro há milhares de anos em reparos dentais. Entretanto o desenvolvimento de biomateriais, dentro de padrões científicos rigorosos apenas iniciou-se no século XIX com a realização de experimentos em animais. Tais estudos foram desenvolvidos em grande parte, pela necessidade de minimizar os danos físicos causados por conflitos militares. Considerando o tempo de permanência no interior do organismo humano, os implantes metálicos podem ser divididos em dois grupos: temporários e permanentes.

No primeiro grupo encontram-se os parafusos, pinos e placas, cuja permanência no interior do organismo é da ordem de meses. As próteses de joelho, cotovelo e de quadril fazem parte do segundo grupo, no qual o tempo de permanência é de anos ou décadas [Frakerl, 1977]. Implantes ortopédicos são dispositivos que substituem parcial ou totalmente funções de parte do corpo humano [He, 2005]. Alguns implantes, como aqueles para fixação de fraturas, desempenham a sua função por um período preestabelecido, até que ocorra a recuperação do membro danificado e

o implante possa ser removido. Já outros, como os implantes para substituir partes do corpo humano, precisam desempenhar as suas funções pelo resto da vida do paciente.

Na ortopedia, uma das aplicações mais freqüentes dos biomateriais está associada aos implantes utilizados na recomposição de funções de ossos e articulações nas próteses totais de quadril. Esse procedimento cirúrgico envolve a substituição de partes danificadas da articulação do quadril por dispositivos articulados, na forma de uma junta. A prótese é constituída de duas partes: uma que é presa ao quadril através de um suporte metálico, chamada copo acetabular, confeccionada em material polimérico e outra, na forma de uma haste metálica, que é colocada no fêmur do paciente, com ou sem agente de fixação, como mostra a figura 1.1. Esses dispositivos operam conjuntamente, reabilitando os movimentos da articulação do quadril.

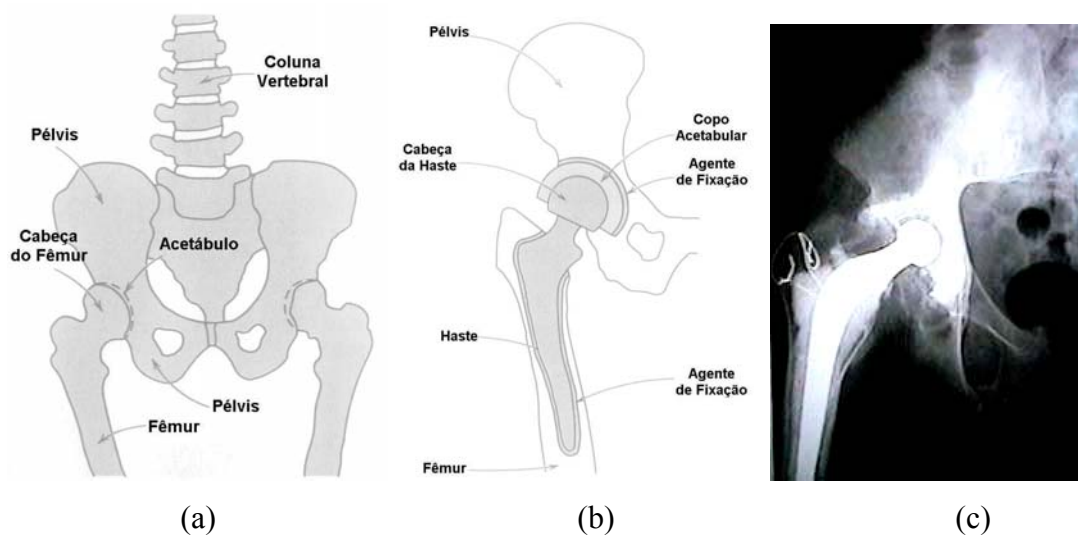


Figura 1.1. (a) Ossos e articulações na região do quadril; (b) implante de prótese total de quadril; e (c) implante após a cirurgia [Callister, 2002].

Na maioria dos casos, os implantes ortopédicos, temporários ou permanentes, são dispositivos que precisam ser colocados em contato com os fluídos do corpo humano. Em princípio, o meio fisiológico pode parecer inofensivo, entretanto ele consegue, ao longo do tempo, degradar significativamente a maioria dos materiais de considerável inércia química. Além disso, grande parte dos implantes ortopédicos é submetida a esforços mecânicos de

natureza estática ou cíclica, muitas vezes de magnitudes relevantes. Neste caso, os materiais utilizados na fabricação de implantes ortopédicos devem reunir alguns requisitos essenciais, traduzidos por duas características indispensáveis aos biomateriais: biofuncionalidade e biocompatibilidade [Gotman, 1996]. O conceito de biofuncionalidade é relativamente novo, mas biocompatibilidade é um termo que vem sendo usado há muitos anos e seu significado tem evoluído paralelamente ao conceito de biomaterial. Segundo a agência norte americana que regula remédios e alimentos (FDA) um biomaterial para ser considerado biocompatível não deve ser tóxico, carcinogênico, antigênico nem mutagênico, não deve interferir com a cicatrização dos tecidos lesados durante o ato cirúrgico e os tecido do organismo implantado deve tolerar bem as propriedades biomecânicas do material. Além disso, deve ser fabricável, esterelizável e estável durante a implantação e quando necessário, para aplicação. Não deve ser corrosível nem degradável. Biofuncionalidade se refere às propriedades físicas e mecânicas que permitem que um biomaterial desempenhe uma função planejada.

Os materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos são os principais constituintes das próteses implantadas em organismos vivos. A seleção do material da prótese é determinada pela análise das diferentes características mecânicas, químicas e físicas apresentadas por estes materiais e muitas das vezes há a necessidade da combinação destes diferentes materiais para se obter o melhor desempenho possível do dispositivo. Este é o caso da prótese total de quadril, que em uma de suas configurações mais usuais é constituída de uma haste metálica, cabeça cerâmica e acetábulo polimérico [Risso, 2001].

A combinação de alta resistência mecânica e razoável resistência à degradação por corrosão faz de alguns biomateriais metálicos serem os preferidos na fabricação de implantes ortopédicos submetidos a esforços severos no interior do corpo humano. Em relação ao titânio, o emprego desse elemento em implantes foi inicialmente realizado em 1951 e envolvia seu emprego na confecção de dispositivos de fixação de ossos [Leyens, 2004].

Dentre os materiais metálicos, o titânio destaca-se por possuir excelente biocompatibilidade e elevada resistência à corrosão em temperaturas abaixo de 590°C [Banerjee, 2004], baixa densidade (mais próxima da densidade óssea), ótima estabilidade química e combinação de baixo

módulo de elasticidade com boa osseo-integração, que é traduzida em ótima fixação do elemento protético. Atualmente, a tecnologia empregada na obtenção das ligas de titânio é dominada por poucos países, incluindo os E.U.A., o Japão e alguns países europeus. Assim, pode-se concluir que o desenvolvimento de ligas de titânio constitui-se uma iniciativa de alta relevância do ponto de vista científico, econômico e, principalmente, social.

Além disso, a importância dos biomateriais utilizados em implantes ortopédicos torna-se ainda mais intensa quando se considera que a expectativa de vida da população, em termos globais e também no Brasil está sendo continuamente elevada e de forma relativamente rápida [Rack, 2005]. Considerando que a população brasileira estimada para 2020 pelo IBGE será de 210.727.000, são necessárias pesquisas intensas para desenvolvimento de ligas de Ti de fabricação nacional com menor custo e alta qualidade e desempenho comparável às importadas, hoje utilizadas em pequena escala na medicina brasileira [IBGE, 2008]. Dados da Organização das Nações Unidas (ONU) confirmam que a população idosa representava, em 2005, 10,4% da população mundial e projeções revelam que, até 2050, esse valor será superior a 20% [Nogueira, 2008]. De acordo com o IBGE, em 2000, a população com idade superior a 65 anos representava 5% da população brasileira e projeções indicam que em 2050 essa quantidade chegará a 18%. Em 2000, pessoas com 100 anos ou mais representavam aproximadamente 1,7% da população de idosos. Considerando que a população total estimada para 2008 pelo IBGE foi de mais de 200 milhões de pessoas, faz-se necessária uma política social favorável a esse crescimento com a melhora concomitante da qualidade de vida geral da população [IBGE, 2008]. A cada ano, 650 mil novos idosos são incorporados à população brasileira e a maior parte apresenta doenças crônicas não transmissíveis e limitações funcionais [Veras, 2007]. Ainda segundo dados do IBGE de 2004, a projeção do índice de envelhecimento (quociente entre a população com idade superior a 65 anos e aquela com idade inferior a 15 anos) para 2050 é de 105,6% [IBGE, 2008].

Considerando o contínuo aumento da idade da população e, também, a necessidade de se produzir dispositivos para implantes com características específicas, constata-se que o desenvolvimento de ligas de titânio do tipo β com baixos módulos de elasticidade é fundamental. Dispositivos ortopédicos fabricados com materiais com baixo módulo de elasticidade oferecem significativa melhora na distribuição de tensões nos tecidos adjacentes ao implante, diminuindo a

quantidade de falhas do dispositivo implantado e conseqüente, perda do implante [Niinomi, 1998].

Sabe-se que em ligas de titânio do tipo β , o módulo de elasticidade é muito sensível à microestrutura resultante de variações composicionais e também, pela aplicação de distintos tratamentos térmicos. As ligas de titânio tipo β podem exibir estruturas metaestáveis, que quando submetidas a tratamentos térmicos apropriados permitem variedade bastante ampla de microestruturas. Em geral, é possível ter microestruturas constituídas pelas fases α , β , α'' e ω e o comportamento mecânico dessas ligas também será função das fases presentes. Por exemplo, o módulo de elasticidade, bem como a dureza e o limite de resistência à tração, aumentam com a presença das fases α e ω e diminuem quando as fases β e α'' são predominantes na microestrutura. Por outro lado, sabe-se que ligas de titânio com microestrutura contendo a fase ω exibem comportamento frágil [Nag, 2008].

Em ligas Ti-Nb, sabe-se que adições de Sn retardam o aparecimento da fase ω e estabilizam fase β , reduzindo assim o uso do elemento Nb nas ligas, o que por sua vez reduz o custo de produção das mesmas [Hanada, 2005].

1.2. Objetivos

O presente trabalho visou investigar a microestrutura e propriedades mecânicas de ligas do sistema Ti-Nb contendo níveis variáveis Sn. Tal objetivo foi alcançado mediante a realização das seguintes tarefas:

- a. Obtenção de ligas de titânio em forno a arco-voltaico, contendo os elementos Nb e Sn com composições que permitam a estabilidade da fase β ;
- b. Utilização de tratamentos térmicos que permitiram avaliar a estabilidade das fases a partir da análise microestrutural sob diferentes condições;
- c. Avaliação do comportamento mecânico através de ensaios acústicos, de ensaios de dureza e de ensaios de tração;
- d. Avaliação do comportamento mecânico através de ensaios de fadiga em meio neutro;

Capítulo 2

Revisão da Literatura

2.1. Introdução

Este capítulo trata da metalurgia de ligas de titânio, suas propriedades mecânicas, fases constituintes, transformações de fases, elementos de liga utilizados e ligas comumente utilizadas como biomateriais. Em especial, são discutidas ligas de titânio do tipo β .

2.2. Metalurgia das Ligas de Titânio

O titânio puro apresenta ponto de fusão à temperatura de 1668 °C e transformação alotrópica a 882,5 °C, transformando-se da fase hexagonal compacta α em fase cúbica de corpo centrado β no aquecimento. Essa mudança estrutural pode ser alterada pela adição de elementos de liga, que são classificados em α -estabilizadores (aumentam a temperatura da transformação alotrópica) e elementos β -estabilizadores (diminuem a temperatura de transformação alotrópica) [Leyens, 2004].

Os elementos α -estabilizadores mais utilizados para aumentar a temperatura β -transus são: Al, B, Sc, Ga, La, Ce, Ge, C, O, N. Os efeitos dos elementos α -estabilizadores em ligas de titânio com vários elementos de liga podem ser previstos através da expressão do Al equivalente:

$$[Al]_{eq.} = [Al] + 0,17[Zr] + 0,33[Sn] + 10[O] \quad 2.1$$

Outros elementos como V, Mo, Nb, Hf, Ta, Mn, Cr, Cu, Ni, Fe, Co, Au, Ag, W, Pt e Pd são conhecidos por serem β -estabilizadores. Podem ser classificados como β -isomorfos (V, Nb, Mo, Ta e Hf) e β -eutetóide (Fe, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, W, Au, Ag, Pt e Pd), conforme mostra o diagrama da figura 2.1. Assim como os elementos α -estabilizadores, tem-se uma expressão em termos de Mo equivalente para prever os efeitos dos elementos de liga β -estabilizadores [Leyens, 2004]:

$$[Mo]_{eq.} = [Mo] + 0,2[Ta] + 0,28[Nb] + 0,4[W] + 0,67[V] + 1,25 [Cr] + 1,25[Ni] + 1,7[Mn] + 1,7[Co] + 2,5[Fe] + .. \quad 2.2$$

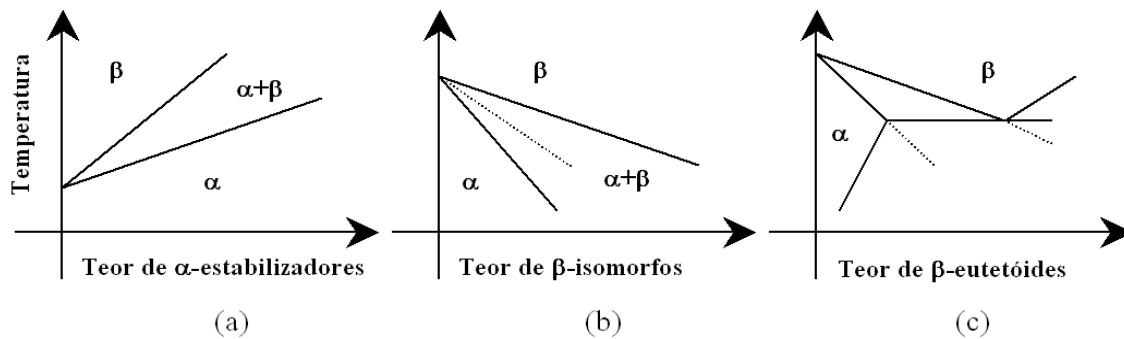


Figura 2.1. Tipos de diagramas de fases das ligas de titânio. Linhas tracejadas em (b) e (c) mostram o início da transformação martensítica (M_1).

Em alguns estudos, os elementos Zr e Sn são considerados α -estabilizadores [Nag, 2008] e em outros, são tidos como β -estabilizadores [Leyens, 2004]. Apesar disso, possuem comportamento neutro segundo seus diagramas de fases em equilíbrio. Em baixas concentrações, o Zr e o Sn promovem leve diminuição da temperatura de transformação. Mas em muitas ligas comerciais, o Zr e o Sn atuam como elementos que ampliam o campo da fase α , porque o Ti e o

Zr têm comportamentos químicos semelhantes e o Sn é capaz de substituir o Al na fase hexagonal Ti_3Al , além de sua combinação com o Al tornar o Sn estabilizador de fase α [Lütjering, 2003]. As propriedades das ligas de titânio são essencialmente determinadas por dois fatores: a composição química e a microestrutura. As ligas de Ti são classificadas em três principais grupos: ligas α , ligas β , ligas $\alpha+\beta$, e outros dois secundários: *near- α* e *near- β* , os quais refletem a contribuição das fases α e β na microestrutura (figura 2.2).

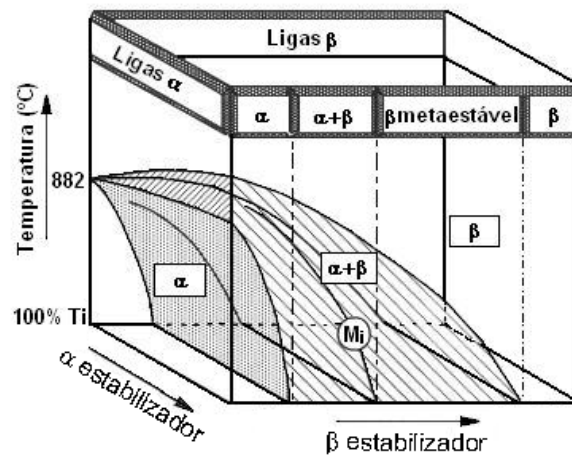


Figura 2.2. Parte do diagrama de fases de ligas de titânio contendo estabilizadores α e β [Leyens, 2004].

As ligas de titânio do tipo *near- α* são ligas α que possuem pequenos teores de elementos β -estabilizadores. A presença de elementos estabilizadores da fase β em ligas α , mesmo em pequenas quantidades, faz com que o campo $\alpha+\beta$ aumente o suficiente para permitir que uma pequena quantidade de fase β , em equilíbrio metaestável, possa ficar retida à temperatura ambiente. Isso permite que a transformação martensítica da fase β ocorra dentro de uma faixa muito limitada, obtida através das altas taxas de resfriamento, a partir do campo $\alpha+\beta$. Esta classe de ligas é ideal para aplicações em altas temperaturas devido à combinação de excelente comportamento à fluência, próprio de ligas α , com a alta resistência mecânica das ligas $\alpha+\beta$.

As ligas de titânio do tipo *near- β* são ligas β que possuem pequenos teores de elementos α -estabilizadores [Leyens, 2004]. Ligas de Ti tipo α , $\alpha+\beta$ e β desenvolvidas comercialmente podem oferecer ampla variedade de propriedades mecânicas tais como alta resistência mecânica,

boa ductilidade e elevada tenacidade através do controle da composição da liga, da fração de volume das fases constituintes e da morfologia da microestrutura final [Niinomi, 1998]. Em relação ao módulo de elasticidade, a maioria das ligas de Ti utilizadas possui valores entre 80 e 110 GPa, que são aproximadamente a metade dos valores de módulo encontrados em aços.

No processo de seleção de novas ligas de titânio para aplicações cirúrgicas, as ligas β estão sendo apontadas como as mais indicadas no caso de implantes ortopédicos devido ao seu baixo módulo de elasticidade e à presença de elementos biocompatíveis tais como: Mo, Nb, Zr, Ta e Sn [Lin, 2002], [Long, 1998], [Karasevskaya, 2003]. Em princípio, são ligas com concentrações muito elevadas de solutos estabilizadores da fase β , apresentando somente esta fase em equilíbrio termodinâmico à temperatura ambiente ou ainda, com cinética de nucleação e crescimento da fase α tão baixa que não há ocorrência de microestrutura formada de fase α ou fase $\alpha + \beta$, predominando microestrutura formada de fase β metaestável após os tratamentos térmicos convencionais [Donachie, 1982].

2.3. Transformações de fases em ligas de Titânio

Transformações de fase no estado sólido são muito comuns em ligas de titânio submetidas a diferentes tratamentos termomecânicos. A combinação de fases constituintes da microestrutura é freqüentemente utilizada na otimização de suas propriedades mecânicas. Considerando o número de fases em equilíbrio e em não-equilíbrio, diversas transformações são possíveis, entretanto, tendo em vista ligas de titânio do tipo β , considera-se aqui apenas as transformações de fase que ocorrem a partir do campo β de temperatura e que estão listadas na tabela 2.1.

Tabela 2.1. Transformações de fase no estado sólido em ligas de Ti.

Transformações no Estado Sólido
$\beta \rightarrow \alpha$
$\beta \rightarrow \alpha', \alpha''$ (Transformação por cisalhamento da rede cristalina)
$\beta \rightarrow \omega$
$\beta \rightarrow \beta + \beta'$ (Reação de separação de fases)

A primeira transformação descrita diz respeito à nucleação e crescimento da fase α a partir da fase β . A nucleação e o crescimento da fase α a partir da fase β de altas temperaturas são de grande interesse e resultam da influência da fase α nas propriedades mecânicas das ligas de titânio. De fato, sítios de nucleação, morfologia, fração em volume, razão tamanho/volume e distribuição da fase α estão diretamente relacionados aos valores de resistência à tração, ductilidade, tenacidade à fratura, propriedades de fadiga e fluência de ligas de titânio do tipo β e do tipo $\alpha+\beta$. Os cinco principais sítios de nucleação para a precipitação de fase α são: placas da fase martensítica ortorrômbica α'' , partículas de fase ω , placas de fase α previamente formadas, discordâncias e contornos de grão [Nag, 2008]. A morfologia e distribuição dos núcleos de fase α dependem de seus precursores, por exemplo, a fase α nucleada a partir da fase ω pode apresentar-se como partículas finas e bem distribuídas em contraste com fase α nucleada nos contornos de grão. A fase α pode ter uma ou múltiplas orientações em relação à matriz de fase β [Leyens, 2004]. Essas diferentes orientações que podem ocorrer são chamadas de variantes e um número possível de variantes é determinado a partir da relação de orientação entre a fase α e a fase β . Geralmente, as relações de orientação entre duas fases são dadas a partir de um par de eixos de orientação das células unitárias das redes cristalinas ou planos atômicos em comum às duas estruturas cristalinas [Nag, 2008]. As mais comumente observadas relações de orientação entre as fases α e β são:

Burgers: $(0001)_\alpha // \{011\}_\beta ; \langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha // \langle 1\bar{1}1 \rangle_\beta ; \{1\bar{1}00\}_\alpha // \{121\}_\beta$

Pitsch-Schrader: $(0001)_\alpha // \{011\}_\beta ; \langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha // \langle 100 \rangle_\beta ; \{1\bar{1}00\}_\alpha // \{0\bar{1}1\}_\beta$

Potter: $(0001)_\alpha$ segundo a partir da família $\{011\}_\beta ; \langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha // \langle 1\bar{1}1 \rangle_\beta ; \{1\bar{1}01\}_\alpha // \{110\}_\beta$

Rong-Dunlop: $(0001)_\alpha // \{021\}_\beta ; \langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha // \langle 100 \rangle_\beta ; \{1\bar{1}00\}_\alpha // \{0\bar{1}2\}_\beta$

A segunda transformação apresentada é de $\beta \rightarrow \alpha'$, α'' (transformação por cisalhamento da rede cristalina). A fase β -metaestável pode se transformar em martensita hexagonal α' quando a quantidade de elementos β -estabilizadores é pequena. Para ligas do sistema Ti-Nb estudadas isso acontece para quantidades inferiores a 15% em peso de Nb [Aleixo, 2005]. O processo de transformação $\beta \rightarrow \alpha'$ pode ser descrito através dos sistemas de cisalhamento:

$$[111]_{\beta} (11\bar{2})_{\beta} \equiv [2\bar{1}\bar{1}3]_{\alpha'} (\bar{2}112)_{\alpha'} \text{ e}$$

$$[111]_{\beta} (\bar{1}01)_{\beta} \equiv [2\bar{1}\bar{1}3]_{\alpha'} (\bar{1}011)_{\alpha'}$$

Conseqüentemente a relação de orientação entre as fases β e α' é a mesma que a relação de orientação entre as fases β e α :

$$[0001]_{\alpha'} // (011)_{\beta} \text{ e } \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha'} // \langle 111 \rangle_{\beta}$$

Para quantidades superiores de elementos β -estabilizadores, a fase β -metaestável pode se transformar parcialmente em martensita ortorrômbica α'' após têmpera ou sob solicitação mecânica à temperatura ambiente [Mantani, 2006]. O que surpreende é que a dureza dessa fase martensítica ortorrômbica α'' é menor que a da fase martensítica hexagonal α' ou mesmo a da fase β . A transformação reversa $\alpha'' \rightarrow \beta$ é acompanhada por uma pequena variação de volume e resulta em recuperação de deformação de acordo com a tensão imposta. Nas ligas Ti-Nb [Nag, 2008] as relações de orientação entre as fases β e α'' são:

$$[100]_{\alpha''} \text{ a partir de } \langle 001 \rangle_{\beta}$$

$$[010]_{\alpha''} \text{ a partir de } \langle 110 \rangle_{\beta}$$

$$[001]_{\alpha''} \text{ a partir de } \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle_{\beta}$$

A terceira transformação descrita na tabela 2.1 é a transformação da fase β em fase ω e para explicar a mesma, várias teorias foram propostas por diversos pesquisadores. A importância dessa fase na liga tipo β se deve à sua influência nas propriedades mecânicas. O módulo de elasticidade da fase ω é ligeiramente superior ao da fase α , algo em torno de 165 GPa. Além disso, existem duas estruturas distintas de fase ω : $\omega_{\text{atérmica}}$ e $\omega_{\text{isotérmica}}$. A fase β -metaestável pode se transformar parcialmente na fase $\omega_{\text{atérmica}}$ durante têmpera para um intervalo de temperatura que depende da taxa de resfriamento e da composição da liga. A fase $\omega_{\text{isotérmica}}$ precipita-se durante tratamentos térmicos de envelhecimentos em médias temperaturas. A transformação da fase $\beta \rightarrow \omega_{\text{atérmica}}$ ocorre quando a temperatura se torna menor que a temperatura de transição $T_{\beta \rightarrow \omega}$. A transformação que permite a precipitação da fase $\omega_{\text{atérmica}}$ ocorre sem difusão atômica e

dessa forma, a fase $\omega_{\text{at\u00e9rmica}}$ possui a mesma composi\u00e7\u00e3o qu\u00edmica da fase β . Segundo Lahuerte et al. [Lahuerte, 2005], durante o resfriamento r\u00e1pido da fase β ocorrem instabilidades locais da rede cristalina da fase β envolvendo movimentat\u00e3o de discord\u00e2ncias, o que conduz \u00e0 precipita\u00e7\u00e3o da fase ω . Essas discord\u00e2ncias formam pequenos dom\u00ednios da ordem de 5 nm. A fase $\omega_{\text{at\u00e9rmica}}$ \u00e9 observada em ligas do sistema Ti-Mo, Ti-V e Ti-Nb ap\u00f3s o resfriamento r\u00e1pido a partir do campo β [Lahuerte, 2005]. \u00c9 sabido que a fase ω n\u00e3o cresce arbitrariamente a partir da fase β . Sua rela\u00e7\u00e3o de orienta\u00e7\u00e3o pode ser descrita como:

$$[0001]_{\omega} // (111)_{\beta} \text{ e } \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\omega} // \langle 011 \rangle_{\beta}$$

Os par\u00e2metros de rede a_{ω} e c_{ω} podem ser estimados e expressos como:

$$a_{\omega} = \sqrt{2} a_{\beta} \text{ e } c_{\omega} = (\sqrt{3}/2) c_{\beta}$$

Para os quatro conjuntos de dire\u00e7\u00f5es $\langle 111 \rangle$ existem quatro poss\u00edveis variantes cristalogr\u00e1ficas da estrutura da fase ω para uma dada fase β . Os padr\u00f5es de difra\u00e7\u00e3o da fase ω s\u00e3o vistas a partir do eixo de zona $[113]_{\beta}$ na figura 2.3.

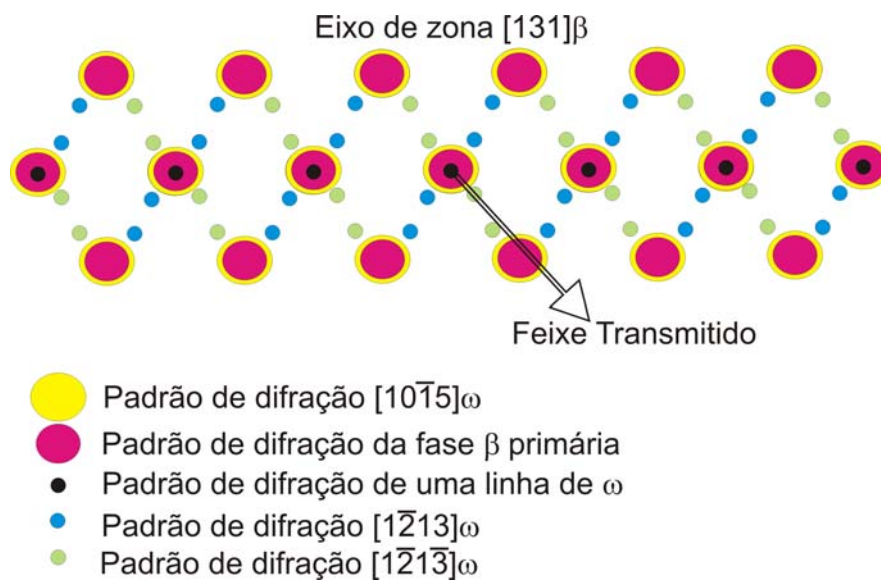


Figura 2.3. Padr\u00f5es de difra\u00e7\u00e3o da fase ω vistos a partir do eixo de zona $[113]_{\beta}$ [Nag, 2008].

A figura 2.4 mostra o mecanismo de forma\u00e7\u00e3o da fase ω . De acordo com Nag et. al., a forma\u00e7\u00e3o da fase ω ocorre principalmente sob tr\u00eas condi\u00e7\u00f5es distintas:

i. Quando a quantidade de elemento de liga β -estabilizador é suficientemente alta, o resfriamento rápido da fase β leva à sua manutenção e não permite a formação das fases martensíticas α' ou α'' . Nesse caso, a fase formada é a $\omega_{\text{at\u00e9rmica}}$;

ii. Quando a quantidade de elemento de liga β -estabilizador é alta, sob envelhecimento em temperaturas entre 100 a 500 °C, forma-se a fase $\omega_{\text{isot\u00e9rmica}}$ e

iii. Amostras submetidas a elevadas deformações pl\u00e1sticas \u00e0 temperatura ambiente podem apresentar precipita\u00e7\u00e3o da fase ω [Nag, 2008].

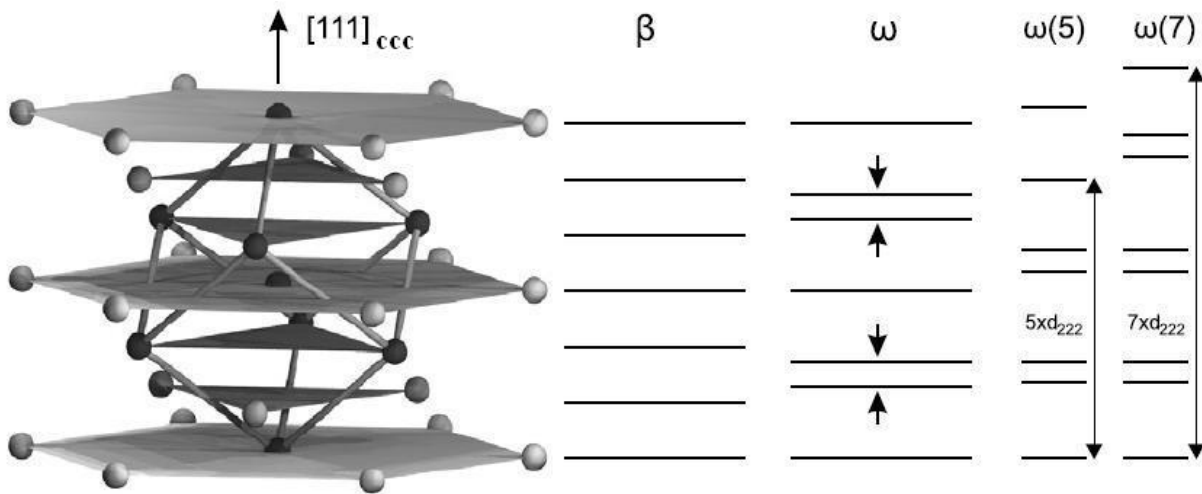


Figura 2.4. Diagrama esquem\u00e1tico da forma\u00e7\u00e3o da fase ω a partir da fase β (CCC) por deslocamento conc\u00eantrico de dois planos $(222)_{\beta}$. Essa estrutura de ω “difusa” consiste de combina\u00e7\u00e3o desordenada das estruturas unit\u00e1rias $\omega(5)$ e $\omega(7)$ [Ramsteiner, 2008].

A forma\u00e7\u00e3o da fase $\omega_{\text{at\u00e9rmica}}$ ocorre com o colapso de planos (222) , na dire\u00e7\u00e3o $\langle 111 \rangle$ da fase β , como sugere a figura 2.4. A rela\u00e7\u00e3o de orienta\u00e7\u00e3o entre a fase $\omega_{\text{at\u00e9rmica}}$ e a matriz β \u00e9 definida como $(0001)_{\omega} \parallel (111)_{\beta}$ e $[1\bar{1}\bar{2}0]_{\omega} \parallel [\bar{1}\bar{1}0]_{\beta}$ [L\u00fctjering, 2003]. A influ\u00eancia da fase $\omega_{\text{at\u00e9rmica}}$ na transforma\u00e7\u00e3o martens\u00edtica $\beta \rightarrow \alpha''$ ainda n\u00e3o \u00e9 bem explicada pela literatura. A partir de an\u00e1lises da influ\u00eancia da taxa de resfriamento de ligas do sistema Ti-Nb sobre suas microestruturas foi poss\u00edvel observar que as fases α , β e α' coexistem em ligas com at\u00e9 15% em peso de Nb; as fases β , α'' e ω coexistem em ligas com 20 e 25% em peso de Nb e fases β e α'' coexistem em ligas com 30 e 35% em peso de Nb [Aleixo, 2005]. A fase $\omega_{\text{at\u00e9rmica}}$ foi detectada atrav\u00e9s de difra\u00e7\u00e3o de raios-X pela observa\u00e7\u00e3o de picos de difra\u00e7\u00e3o bastantes sutis. Tais picos de

baixa intensidade resultam da pequena fração volumétrica dessa fase nanométrica em amostras contendo 20% em peso de Nb. Em adição, essa fase foi confirmada através de microscopia eletrônica de transmissão e análise de padrão de difração de área selecionada [Aleixo, 2005].

Todas as ligas do tipo β resfriadas rapidamente em água a partir do campo β possuem fases metaestáveis à temperatura ambiente uma vez que nem a transformação martensítica nem a transformação da fase $\omega_{\text{atérmica}}$ são suprimidas pela têmpera e a transformação que leva à formação da fase $\omega_{\text{isotérmica}}$ ocorre pelo envelhecimento a temperaturas relativamente baixas [Aleixo, 2005], [Wang, 1996]. O mesmo pode ser visto na figura 2.5.

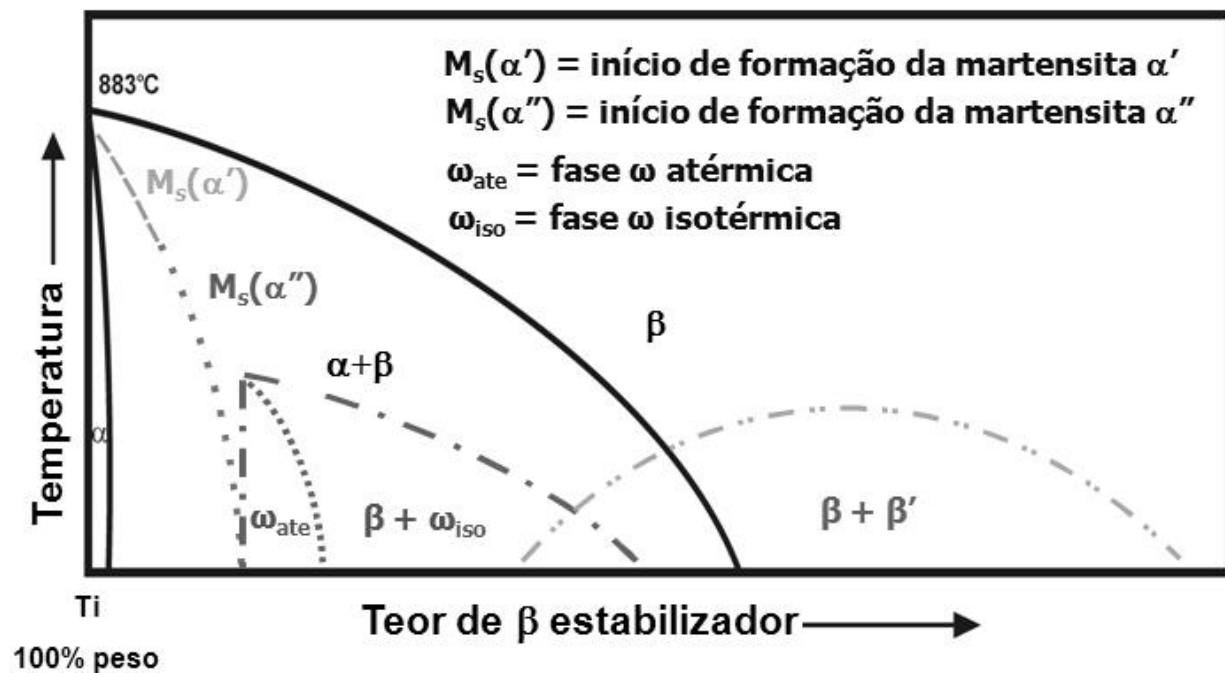


Figura 2.5. Diagrama de fases binário exibindo possíveis transformações de fase em ligas de titânio, com produtos de decomposição da fase β [Nag, 2008].

A transformação reversível de β em ω ou o mecanismo de deformação livre do movimento de discordâncias são fatores associados como possíveis origens do comportamento de superelasticidade de ligas de titânio [Hao, 2006]. A influência da fase ω no efeito de memória de forma e na superelasticidade, entretanto, não é bem conhecida. Moffat e Larbalestier realizaram pesquisa para investigar a competição entre a formação das fases α'' e ω em ligas do sistema Ti-

Nb sob resfriamento rápido [Moffat, 1988]. Os resultados mostraram que precipitados de fase ω impedem a formação da fase martensítica α'' deteriorando o efeito de memória de forma e o comportamento de superelasticidade dessa classe de ligas. Recentemente, constatou-se que a deformação superelástica na ausência da fase martensítica α'' tornam não-consistentes os resultados de Moffat e Larbalestier [Moffat, 1988]. Além disso, a fase ω tem efeito fragilizador em ligas de Ti e para evitar sua formação durante o processamento termomecânico existem dois caminhos possíveis:

- i. adição de elementos α -estabilizadores como Al e Sn, que levam à formação de martensita α' ou,
- ii. adição de quantidades elevadas de elementos β -estabilizadores, como V, Nb e Mo que reduzem a temperatura de transformação $\beta \rightarrow \omega$ [Shao, 2002].

Shao et al. estudaram a ocorrência de fase ω em ligas de Ti utilizando microscopia eletrônica de transmissão e observaram a presença de grãos da fase ω entre colônias martensíticas colunares. Estudando a decomposição da fase β em ligas Ti-Al-V, Shao et al. [Shao, 2002] determinaram que a microestrutura resultante consistia de grãos de fase β e agulhas da fase α nos contornos de grão. A análise via padrão de difração de área selecionada indicou a presença de fase ω nos grãos da fase β .

Também utilizando microscopia eletrônica de transmissão, Tang et. al. [Tang, 2000] observaram a formação de placas martensíticas com morfologia acicular com sub-estrutura contendo falhas de empilhamento. O padrão de difração de área selecionada permitiu verificar estágios iniciais da formação da fase ω . Tang et. al. relataram ainda que algumas amostras que aparentavam exibir apenas a fase β sob microscopia ótica, quando analisadas via microscopia eletrônica de transmissão, apresentaram formação de $\omega_{\text{at\u00e9rmica}}$.

Finalmente, na tabela 2.1 tem-se que a fase β pode separar-se em uma fase rica em soluto e outra pobre em soluto. Segundo Nag et. al., em ligas de tit\u00e2nio do tipo β ricas em soluto onde h\u00e1 separa\u00e7\u00e3o de fases $\beta \rightarrow \beta' + \beta$, a fase β' (tamb\u00e9m chamada de β_{pobre}) com baixa concentra\u00e7\u00e3o de elementos β -estabilizadores favorece a nuclea\u00e7\u00e3o da fase α [Nag, 2008].

2.4. Ligas de Titânio tipo β e o Efeito de Elementos β -estabilizadores

As ligas do tipo β são tratáveis termicamente por envelhecimento, o que pode levar à formação da fase ω metaestável. Essas ligas podem ser temperadas ou, simplesmente, apresentar uma mistura estável de fases α e β , com a fase α precipitando-se no contorno de grão de β . A estabilidade da fase β após têmpera de ligas de titânio do tipo β está ligada a sua habilidade de transformar a fase β em martensita α'' sob deformação ou em fase $\omega_{\text{at\u00e9rmica}}$ durante o processo de têmpera [Lahuerte, 2005]. Esta e outras transformações de fase estão apresentadas no diagrama de fases binário esquematizado na figura 2.5. É nesta classe de ligas que se verificam os maiores níveis de resistência mecânica. Essas ligas têm boa conformabilidade, mas baixa soldabilidade, são frágeis em temperaturas criogênicas e não são indicadas para uso acima de 350°C, pois a fase β possui baixa resistência à fluência.

Enquanto o Nb é considerado como um elemento β -estabilizador eficiente, sabe-se que o Sn, em ligas Ti-Nb-Sn, pode apresentar-se como elemento supressor da fase ω [Matsumoto, 2007]. As figuras 2.6 e 2.7 apresentam os diagramas de fases em equilíbrio dos sistemas binários Ti-Nb e Ti-Sn. O diagrama de fases no equilíbrio das ligas Ti-Nb não apresenta reações invariáveis, transformações congruentes ou pontos críticos. Ligas de Ti contendo até 15% Nb em peso e submetidas a resfriamento brusco permitem obter estrutura essencialmente martensítica do tipo α' (hexagonal compacta) acicular. Ao se elevar tal teor, o resfriamento rápido conduz à formação de martensita do tipo α'' ortorrômbica [Ahmed, 1996].

Quando tal teor atinge valores próximos a 27,5% Nb, a microestrutura de amostras dessa liga resfriadas rapidamente também é constituída pela fase β metaestável. Teores superiores a 55% Nb permitem obter microestruturas formadas pela fase β estável. Em adição à fase β , o resfriamento rápido de ligas de Ti contendo Nb pode formar pequenas quantidades de fase ω quando o teor de Nb é próximo de 30% em peso. Esta fase é também encontrada em ligas envelhecidas a 450 °C [Ahmed, 1996].

Quando estas ligas sofrem envelhecimento em tal temperatura, a matriz β dissolve Nb até o

limite de solubilidade e o equilíbrio metaestável entre as fases β e ω é alcançado. As duas fases são identificadas através de técnicas que diferenciam os dados de parâmetros de rede das duas fases. Em ligas com 36% de Nb ou mais a precipitação da fase ω é lenta [Hon, 2003].

A figura 2.8 apresenta um diagrama qualitativo TTT (temperatura, tempo e transformação) envolvendo temperatura e tempo para uma composição definida.

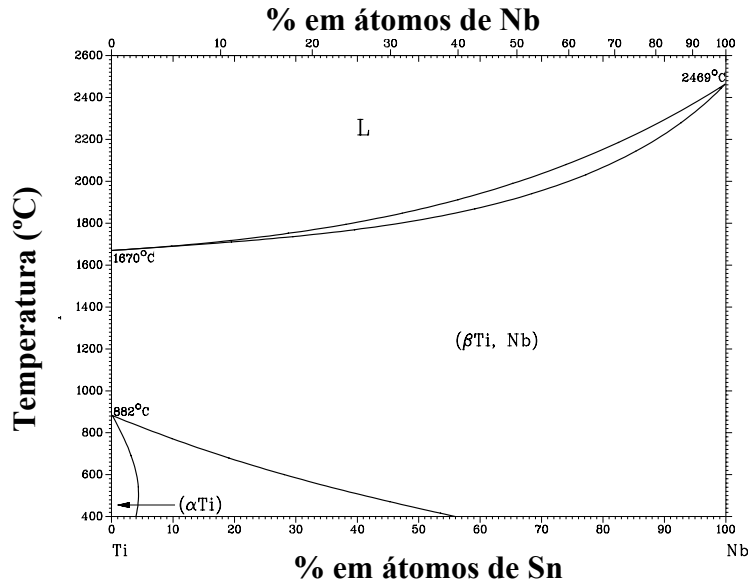


Figura 2.6. Diagrama de fases no equilíbrio do sistema binário Ti-Nb [ASM International, 1996].

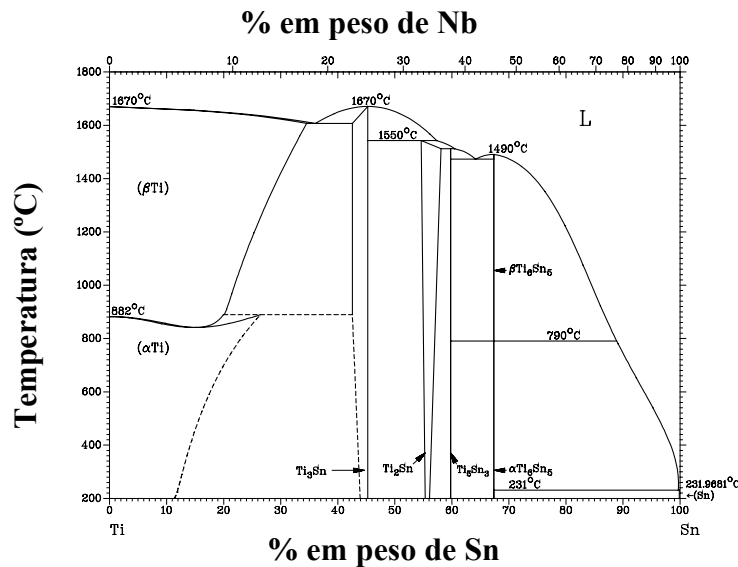


Figura 2.7. Diagrama de fases no equilíbrio do sistema binário Ti-Sn [ASM International, 1996].

tratamento térmico a 250 °C, para obter a completa transformação reversa de α'' em β , o módulo de elasticidade chegou a valores em torno de 52 a 55 GPa independente da porcentagem de redução na laminação (vide figura 2.9) [Matsumoto, 2007].

Do mesmo estudo conclui-se que a fase α (HC) é formada com o envelhecimento por tempo prolongado a temperaturas intermediárias ou com taxas de resfriamento lentas a partir de altas temperaturas. A precipitação da fase α é geralmente associada ao aumento do módulo de elasticidade das ligas de titânio do tipo β . Precipitados muito finos ocorrem com o tratamento térmico a 250 °C por 2 horas e em fração volumétrica muito pequena. Geralmente, o módulo de elasticidade para ligas formadas por duas fases constituintes é uma combinação dos módulos de cada uma delas. Porém, para a liga Ti-35Nb-4Sn, não há aumento significativo do módulo devido à pequena quantidade de fase α formada [Matsumoto, 2007].

Mudanças no módulo de elasticidade por laminação a frio são relacionadas ao desenvolvimento de textura da fase α'' resultante da transformação martensítica induzida por tensão. Da pesquisa de Matsumoto e co-autores, tem-se que o decréscimo no módulo de elasticidade para a liga Ti-35Nb-4Sn laminada a frio é consequência da anisotropia cristalográfica do módulo de elasticidade da fase α'' , acompanhada do desenvolvimento da textura $(200)_{\alpha''}[010]_{\alpha''}$ [Matsumoto, 2007].

Outros autores que pesquisaram a influência do Sn em ligas de Ti concluíram que a temperatura de transformação martensítica decresce rapidamente com o aumento da quantidade de Sn na liga [Zheng, 2006], [Hao, 2006]. Hao et.al. investigaram a influência dos elementos de liga Zr e Sn para ligas do sistema Ti-Nb. Foram testadas as composições descritas na tabela 2.2. À medida que se aumenta a quantidade de Nb, Zr e Sn, a fase martensítica α'' é suprimida [Hao, 2006]. Além disso, o efeito do Zr e do Sn na supressão da fase ω não segue o mesmo comportamento do Nb. Porém, para a liga Ti-24Nb-4Zr-7,5Sn, não foram verificados sinais (*spots*) característicos da fase ω na difração de área selecionada feita em microscópio eletrônico de transmissão e isso sugere que quantidades apropriadas de Zr e Sn suprimem tanto a formação de α'' quanto a de ω quando as ligas são resfriadas ao ar até a temperatura ambiente.

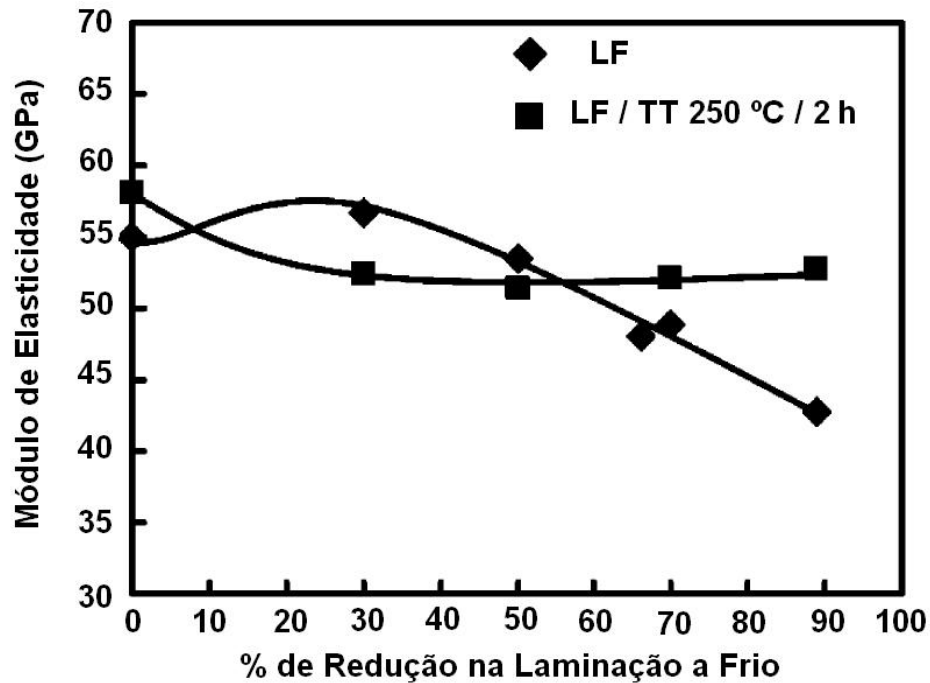


Figura 2.9. Módulo de elasticidade da liga Ti-35Nb-4Sn laminada a frio apenas e laminada a frio seguida de envelhecimento a 250 °C por 2 horas [Matsumoto, 2007].

Tabela 2.2. Composição química (% em peso) das ligas e fases constituintes após têmpera examinadas através de DRX [Hao, 2006].

	20Nb	22Nb	24Nb	26Nb
2Zr-7,5Sn			$\beta + \alpha''$	
4Zr-7,5Sn	$\beta + \alpha''$	$\beta + \alpha''$	β	β
8Zr-7,5Sn			$\beta + \omega$	
4Zr-3,5Sn	$\alpha'' + \omega$	$\alpha'' + \omega$	$\beta + \alpha''$	$\beta + \alpha''$
4Zr-11,5Sn	$\beta + \omega$		$\beta + \omega$	$\beta + \omega$

2.5. Ligas de Titânio Aplicadas em Implantes Ortopédicos

Dentre os biomateriais metálicos como o aço inoxidável e ligas Cr-Co, o titânio e suas ligas exibem melhores características para tais aplicações devido a ótima biocompatibilidade, elevada resistência mecânica e alta resistência à corrosão. Um baixo módulo de elasticidade – o mais

próximo possível do valor do osso humano – é desejável para inibir a reabsorção óssea, mais conhecida como “*stress shielding*” [Niinomi, 2008]. Esta propriedade permite reduzir a rigidez dos dispositivos implantáveis acarretando em distribuição otimizada dos esforços na matriz óssea na qual o dispositivo está implantado. Isso aumentará a atividade biológica no foco da fratura devido ao comportamento piezo-elétrico do tecido ósseo, reduzindo a potencialidade de descalcificação óssea. É importante salientar que dispositivos flexíveis são indicados somente em algumas situações e devem ser evitados em outras, como por exemplo, na artrodese¹ de coluna vertebral.

No caso de osteossíntese² com o uso de placas e parafusos, pode ocorrer o fenômeno de fadiga e corrosão galvânica. Para tanto, materiais usados para substituição de tecido duro precisam apresentar alta resistência à fadiga. Por todos esses motivos, o módulo de elasticidade juntamente com a vida em fadiga, ductilidade e propriedades de desgaste devem ser controlados de tal forma que estejam dentro de níveis aceitáveis para uso como biomateriais estruturais que substituem tecidos duros [Niinomi, 2008]. Ligas de Ti tipo α , $\alpha+\beta$ e β desenvolvidas comercialmente podem oferecer uma ampla faixa de valores para as propriedades mecânicas tais como resistência, ductilidade e tenacidade através do controle da composição da liga, da fração em volume das fases constituintes e da microestrutura final formada. Em relação ao módulo de elasticidade, a maioria das ligas de Ti utilizada possui módulo entre 80 e 110 GPa que são aproximadamente a metade dos valores de módulo encontrados em aços. Atualmente, ligas de titânio do tipo β compostas de elementos de liga não-tóxicos e livres de elementos alergênicos são desenvolvidas principalmente para implantes biomédicos em cirurgias de artroplastia total de quadril, implantes dentários, placas e parafusos. A tabela 2.3 apresenta alguns exemplos.

Os principais elementos biocompatíveis utilizados são Mo, Nb, Zr, Ta e Sn [Lin, 2002], [Long, 1998], [Karasevskaya, 2003]. Niinomi et. al. conduziram pesquisa para investigar o efeito

¹ A artrodese da coluna vertebral é um procedimento cirúrgico que fixa as vértebras da coluna, reduz a dor e devolve a capacidade de movimentação. A artrodese consiste em submeter duas ou mais vértebras a uma anquilose, ou seja, uma restrição do movimento da articulação utilizando algum método de fixação, com parafusos de titânio ou espaçadores. Ela pode ser recomendada em vários casos entre eles espondilolistese, discopatias dolorosas ou hérnia discal recidivante, bem como em casos de trauma e tumores. Embora a artrodese limite a mobilidade da coluna, a maioria dos pacientes consegue realizar todos os movimentos necessários no seu dia a dia.

² Redução cirúrgica das fraturas pela reunião dos fragmentos ósseos com o auxílio de parafusos, fios, placas metálicas ou outros meios mecânicos.

de baixo módulo de elasticidade em relação à osseointegração e remodelamento ósseo utilizando coelhos. Foram utilizados três tipos de ligas: Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr (chamada de TNTZ), Ti-6Al-4V ELI (liga do tipo $\alpha+\beta$) e o aço inoxidável SUS 316L [Niinomi, 2005]. Hastes intramedulares foram usinadas e inseridas para fixar fraturas induzidas nas tíbias dos coelhos.

Tabela 2.3. Ligas de titânio do tipo β utilizadas como biomateriais [Niinomi, 2008].

Ligas de titânio	Padrão ASTM
Ti-13Nb-13Zr	ASTM F 1713
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	ASTM F 1813
Ti-12Mo-5Zr-5Sn	-
Ti-15Mo	ASTM F 2066
Ti-16Nb-10Hf	-
Ti-15Mo-2,8Nb-0,2Si	-
Ti-15Mo-5Zr-3Al	-
Ti-30Ta	-
Ti-45Nb	AMS 4982
Ti-35Zr-10Nb	-
Ti-35Nb-7Zr-5Ta	Task Force F-04.12.23
Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr	-
Ti-8Fe-8Ta	-
Ti-8Fe-8Ta-4Zr	-

Osseointegração³, remodelamento e atrofia foram verificados em um período de 22 semanas de acompanhamento. Os resultados do trabalho desses autores estão resumidos na figura 2.10. No caso da liga TNTZ, o tamanho do calo ósseo formado foi relativamente pequeno e diminuiu gradualmente a partir da 6ª semana. Após a 10ª semana da fixação não há mais traços da fratura. Nenhuma mudança foi observada da 10ª a 18ª semana. Entretanto, pequena atrofia foi verificada no osso tibial posterior após a 20ª semana. No caso da Ti-6Al-4V ELI, a formação do

³ A osseointegração de uma fixação no osso é definida como a aposição íntima de osso neoformado e reformado em congruência com as fixações, incluindo irregularidades de superfície, de forma que, à análise por microscopia óptica, não haja interposição de tecido conjuntivo ou fibroso e seja estabelecida uma conexão estrutural e funcional direta, capaz de suportar cargas fisiológicas normais sem deformação excessiva e sem iniciar um mecanismo de rejeição (Ponto de vista biológico).

calo ósseo e o remodelamento foram parecidos com os da liga TNTZ, porém relativamente mais lentos. Além disso, a pequena atrofia nesse caso foi observada após a 18ª semana. No caso do aço inoxidável SUS 316L, um grande calo ósseo foi observado e permanece até o final do período da pesquisa. Atrofia no osso tibial posterior proximal aparece após a 10ª semana e torna-se cada vez mais acentuada nas duas semanas seguintes. O osso tibial posterior fica muito fino na 24ª semana, como mostra a figura 2.10 [Niinomi, 2008].

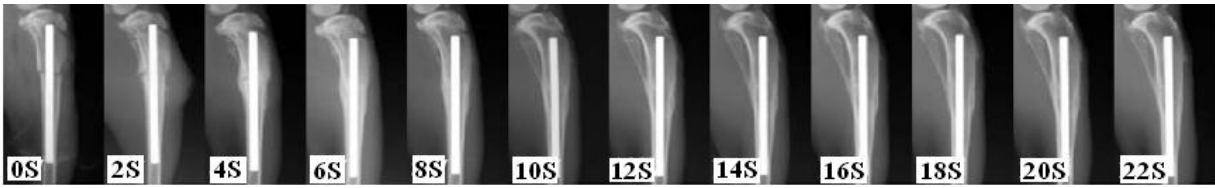
Essa atrofia óssea pode ser causada pela ausência de osteoblastos no local do implante. As pesquisas realizadas por tais autores permitem concluir que o baixo módulo de elasticidade de ligas de titânio melhora as características de transferência de carga do osso implantado para a prótese, em relação aos materiais comumente utilizados como o aço inoxidável.

As ligas de titânio com os menores valores de módulo de elasticidade desenvolvidas para aplicações biomédicas são as do sistema Ti-Nb-Sn [Matsumoto, 2007]. Porém, dificilmente encontram-se ligas de titânio com módulo de elasticidade inferior a 40 GPa. Sabe-se que o comportamento de deformação de certas ligas de titânio do tipo β são significativamente anisotrópicos, isto é, dependem da orientação cristalina. Sendo o módulo de elasticidade dependente da orientação cristalográfica, algumas ligas de titânio do tipo β que crescem em orientações cristalinas bem definidas podem apresentar módulo de elasticidade inferior a 40 GPa [Matsumoto, 2007].

A adição de altos teores de elementos β -estabilizadores em algumas ligas de titânio resulta, sob resfriamento rápido, na formação de martensita ortorrômbica, chamada α'' . A presença da fase α'' , entretanto, reduz a dureza, a resistência à tração e o limite de resistência à fadiga dessas ligas. Considerando o tempo de vida em fadiga, ligas de titânio com microestrutura formada por martensita α'' não são aconselhadas para uso em dispositivos biomédicos de substituição permanente de tecidos duros [Mudali, 2003].

Os principais materiais metálicos utilizados em implantes são os aços inoxidáveis austeníticos, as ligas cobalto-cromo e o titânio e suas ligas. As propriedades mecânicas de alguns materiais metálicos empregados em implantes e recomendados pela ASTM são exemplificadas na

tabela 2.4.



(a) Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr.



(b) Ti-6Al-4V ELI.



(c) SUS 316L.



Figura 2.10. Processo de osteossíntese da fratura óssea da 0 a 22ª semana após a cirurgia para (a) Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr, (b) Ti-6Al-4V ELI e (c) aço inoxidável SUS 316L [Niinomi, 2008].

Esses materiais são aceitos no meio corpóreo porque formam uma camada de óxido passiva e inerte em suas superfícies. Os elementos principais assim como seus elementos de liga são tolerados no corpo humano dependendo da quantidade de íons liberados no tecido adjacente ao implante, uma vez que esses elementos possuem papéis biológicos específicos. Ligas de cobalto-

cromo possuem excelente resistência à corrosão, entretanto não são recomendadas para próteses de articulações uma vez que suas propriedades de desgaste são inferiores às de outras ligas. Além disso, essas ligas sofrem de endurecimento por trabalho a frio e por isso necessitam de procedimentos especiais de fabricação [Mudali, 2003].

Dentre todos os materiais metálicos mencionados, o titânio e suas ligas são os mais resistentes à corrosão. Algumas ligas de titânio do tipo $\alpha+\beta$ exibem alta resistência mecânica e elevada resistência à corrosão: Ti-6Al-4V, Ti-5Al-2,5Fe, Ti-6Al-7Nb [Kuroda, 1998]

Tabela 2.4. Propriedades mecânicas descritas pela ASTM de alguns materiais utilizados em implantes e do osso humano [Mudali, 2003]

Material	σ_T (MPa)	σ_e (MPa)	Alongamento (%)	Dureza Vickers (HV)	E (GPa)
AISI 316L	957	730	21	-	190
AISI 316L Recozido	650	280	45	190	211
Liga Co-Cr fundida	690	490	8	300	241
Titânio c.p.	710	470	30	-	105
Ti-6Al-4V	1000	970	12	-	105
TiNi	1045	690	28	-	85
TLM (Ti-Zr-Sn-Mo-Nb)	783	413	22	-	69
Osso humano	137,3	-	1,49	26,3	30

Entretanto, as principais desvantagens dessas ligas são alto custo, comportamento ao desgaste não ideal e difusão de oxigênio durante fabricação e tratamento térmico, que causa fragilização do material. Para evitar isto, procedimentos especiais de fabricação e tratamento são necessários. Além disso, os valores de módulos de elasticidade da maioria das ligas do tipo α e do tipo $\alpha+\beta$ superam 100 GPa, independente da variação de microestrutura. Já as ligas de Ti do tipo β possuem módulos de elasticidade reduzidos e próximos a 60 GPa e são excelentes para uso biomédico. Ahmed et al. demonstraram que ligas de titânio do tipo β do sistema Ti-Nb-Ta-Zr alcançam módulos de elasticidade entre 55,0 e 66,2 GPa por meio do controle da adição de elementos de liga como Nb, Ta e Zr e os elementos intersticiais como O, N e C [Ahmed, 1996].

Kim et al. encontraram valores de módulo de elasticidade para a liga Ti-26Nb-1Si próximos a 48 GPa [Kim, 2006].

Kuroda et. al. estudaram ligas de titânio do tipo β em sistemas quaternários como Ti-Nb-Ta-Zr, Ti-Nb-Ta-Mo e Ti-Nb-Ta-Sn e encontraram valores de módulo de elasticidade próximos a 50 GPa. O projeto dessas ligas foi baseado na técnica de orbitais moleculares da estrutura eletrônica, que será discutido a seguir [Kuroda, 1998]. Mais recentemente, ligas do sistema Ti-Nb-Sn foram propostas por possuírem módulos de elasticidade próximos a 50 GPa através do controle da estabilidade da fase β à temperatura ambiente e da influencia da textura na laminação a frio [Matsumoto, 2007]. Valores de módulo de elasticidade de algumas ligas de titânio do tipo $\alpha+\beta$ e do tipo β utilizadas como biomateriais são apresentados na figura 2.11.

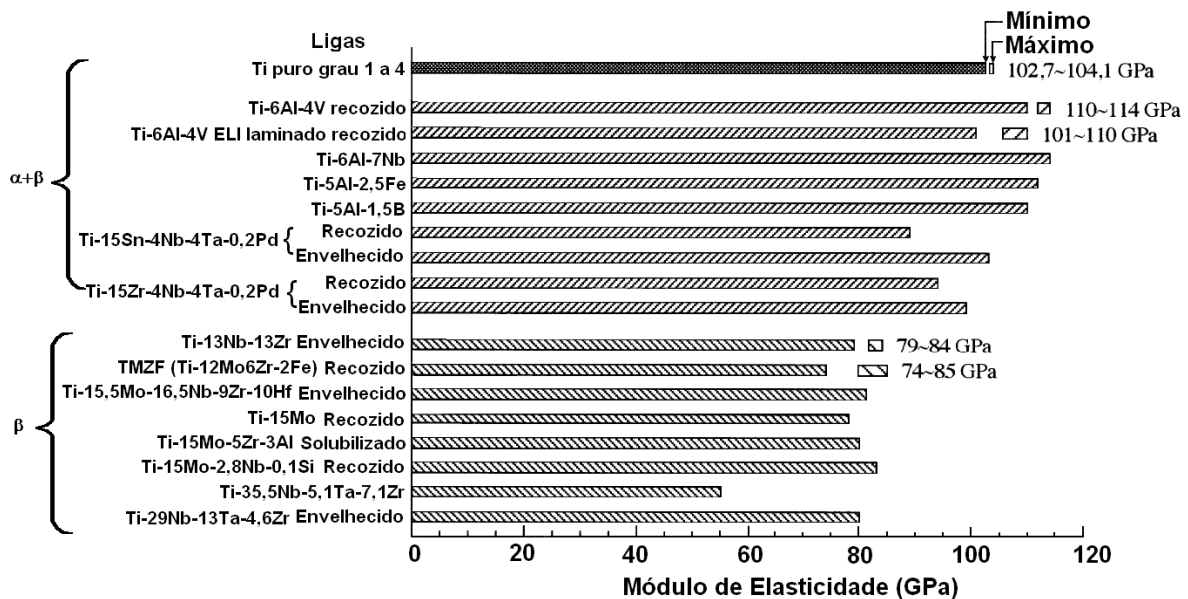


Figura 2.11. Comparação entre módulos de elasticidade de ligas de titânio [Niinomi, 1998].

Considera-se que valores reduzidos de módulo de elasticidade surgem de ligações fracas entre os átomos constituintes da liga e isso leva também, a baixa resistência mecânica. Um método para aumentar a resistência mecânica de ligas de titânio do tipo β sem aumentar significativamente o módulo de elasticidade é o endurecimento por precipitação em ligas com fase β metaestável. Conforme exibe a figura 2.12, ligas tipo β metaestáveis podem exibir propriedades intimamente relacionadas ao seu estado de processamento. Nota-se em tal ilustração que a deformação plástica pode aumentar a resistência mecânica, bem como o mesmo ocorre por

meio de tratamentos térmicos de envelhecimento. A aplicação desses tratamentos térmicos pode resultar em aumento da resistência mecânica e do módulo de elasticidade (figura 2.13).

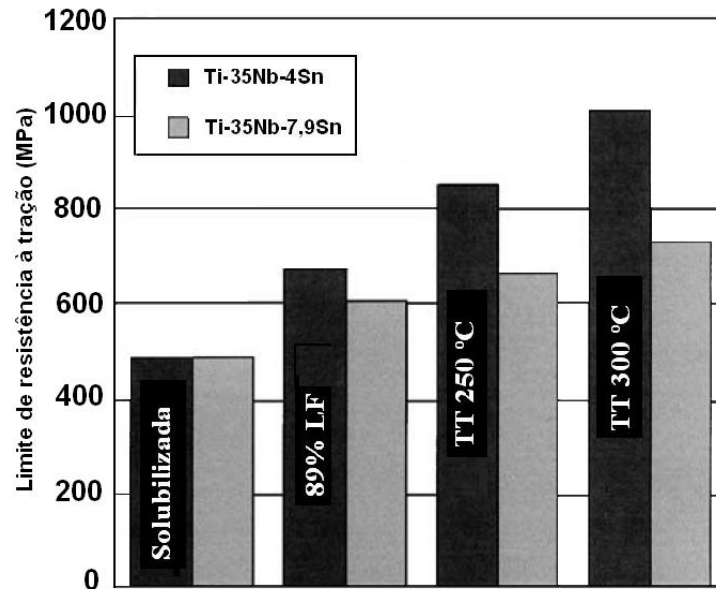


Figura 2.12. Resistência à tração das ligas Ti-35Nb-4Sn e Ti-35Nb-7,9Sn em algumas condições: TS: solubilizada, 89% LF: laminada a frio com 89% de redução, TT 250 °C: envelhecida a 250 °C por 2 horas e TT 300 °C: envelhecida a 300 °C por 2 horas [Hanada, 2005].

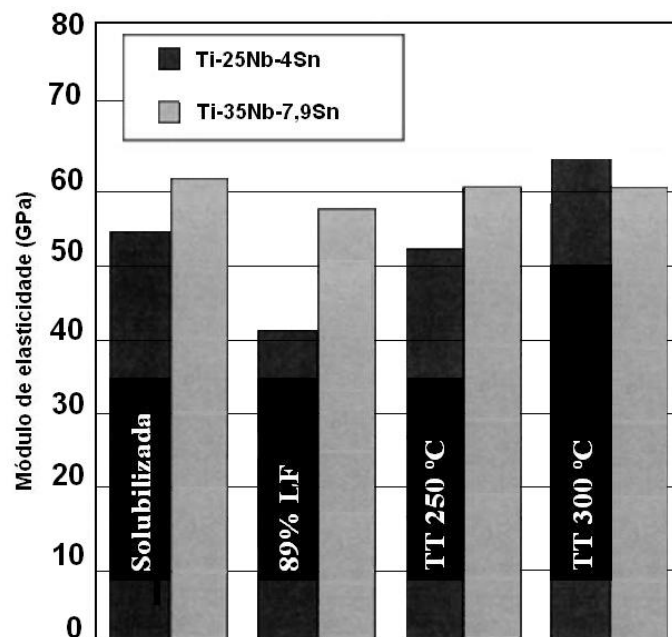


Figura 2.13. Módulo de elasticidade das ligas Ti-35Nb-4Sn e Ti-35Nb-7,9Sn nas mesmas condições da figura 2.12 [Hanada, 2005].

Segundo Hanada, controlando o processamento termomecânico, valores de resistência mecânica superiores a 1 GPa podem ser alcançados, mantendo-se módulo de elasticidade próximos a 50 GPa [Hanada, 2005]. A figura 2.14 apresenta a relação entre limite de escoamento e alongamento para ligas de titânio.

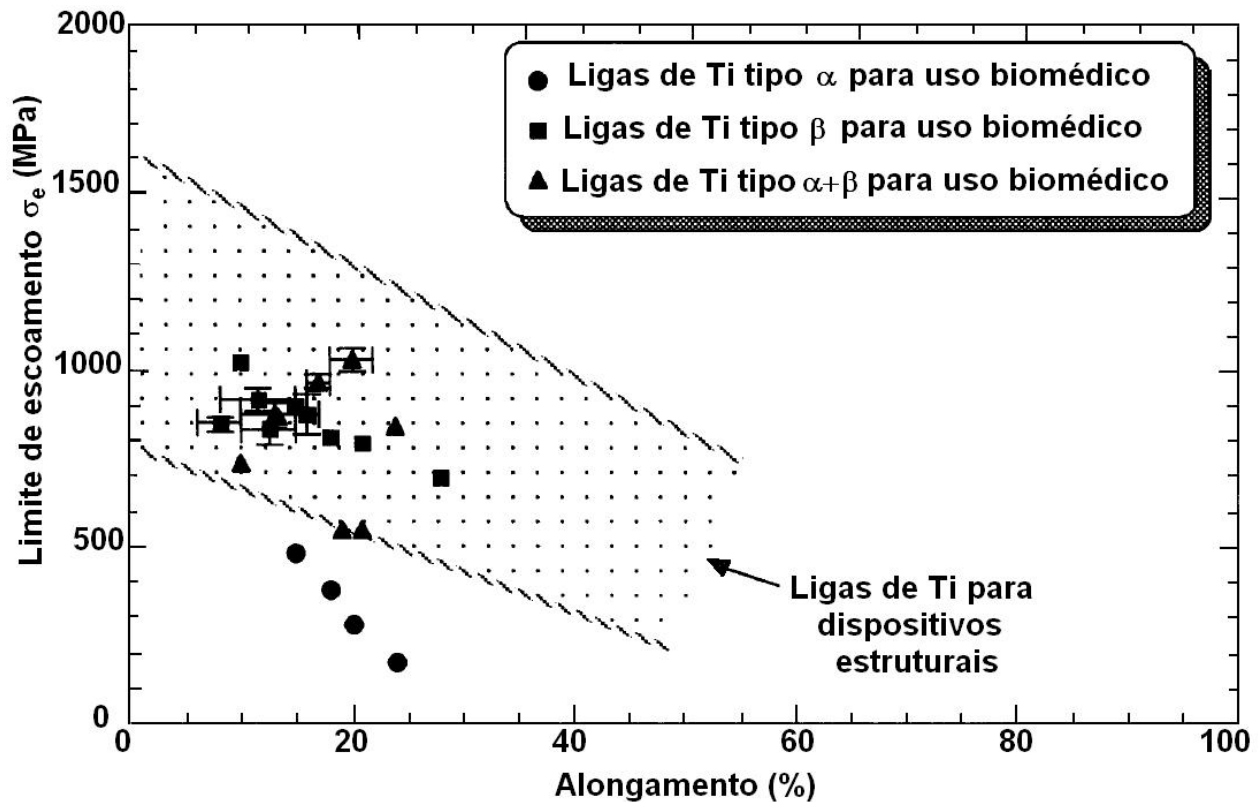


Figura 2.14. Relação entre limite de escoamento e alongamento para ligas de titânio de uso biomédico [Niinomi, 1998].

As ligas dos sistemas Ti-Nb, Ti-Nb-Sn e Ti-Mo exibem invariavelmente o fenômeno de duplo-escoamento durante ensaios de tração, onde o primeiro escoamento corresponde à tensão crítica necessária para induzir martensita α'' a partir da fase β . O baixo valor da tensão para esse primeiro escoamento está ligado a um ligeiro aumento da vida útil de implantes fabricados com tais ligas para uso biomédico [Leyens, 2004].

Ajustando-se a estabilidade da fase β pela adição de Nb e suprimindo-se a transformação martensítica pela adição de Zr e Sn, pode-se obter ligas de titânio do tipo β com aspectos

singulares em ambos os regimes de deformação elástica e plástica: as curvas de tensão-deformação possuem curva contínua sem ponto aparente de escoamento e deformação máxima de recuperação por volta de 3%, além de baixo módulo de elasticidade. Sob alta deformação plástica, após laminação a frio, por exemplo, as ligas exibem refinamento de grão da ordem de nanômetros, porém pequeno aumento na resistência mecânica é observado [Li, 2008], [Niinomi, 2008], [Leyens, 2004]. Além de boa resistência mecânica, superior biocompatibilidade, excelentes resistência à corrosão e ao desgaste e baixo módulo de elasticidade, as ligas utilizadas em implantes devem apresentar comportamento adequado em relação à fadiga e à fadiga-corrosão. A fadiga é um processo de “alteração estrutural” permanente, localizado e progressivo, que ocorre em um material solicitado com tensões e deformações cíclicas em um ou mais pontos do material e que pode culminar em trincas ou fratura completa após um número de ciclos suficientemente grande [ASTM – E 1823-07a]. Falhas causadas por fadiga e desgaste são identificadas como principais motivos de perda de implantes ortopédicos, reabsorção óssea e falha prematura do implante. Além disso, o fenômeno de desgaste embora seja comumente reportado em aplicações ortopédicas como em implantes de joelho e de articulação de quadril, é um sério fator responsável por falhas também em válvulas artificiais de coração. Nesse caso, ocorre desgaste como consequência de impactos repetitivos entre partes móveis da válvula e seu suporte metálico superior [Teoh, 2000]. Em se tratando de próteses de articulação total de quadril, o copo acetabular feito de polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE) sofre desgaste tão intenso que fratura de maneira frágil. Esse tipo de fratura é freqüente apesar do polietileno de ultra-alto peso molecular apresentar alto valor de tenacidade à fratura, com valores próximos a $2\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$. Hastes femorais feitas de ligas Co-Cr na condição fundida sofrem fratura freqüentemente localizada na parte inferior quando submetidas a carregamentos cíclicos [Teoh, 2000]. Devido a todos esses fatores e considerando a quantidade de falhas que ocorrem como resultado do fenômeno da fadiga e/ou fadiga combinada com desgaste, a seleção de biomateriais deve levar em conta a resistência ao desgaste e à fadiga como fatores decisivos. Pensar em materiais com alta resistência ao desgaste pode levar à escolha de uma cerâmica, por exemplo. Cerâmicas são duras, possuem baixo coeficiente de atrito e alto módulo de elasticidade, porém, sofrem fratura frágil quando submetidas a esforços apresentam valores de tenacidade à fratura da ordem de $1\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$. Por esses motivos, o uso de cerâmicas em aplicações como dispositivos médicos necessita de controle de qualidade rígido para evitar falhas por fadiga. Pensar em

materiais que possuem altos valores de resistência ao desgaste e de tenacidade à fratura exige metodologias de estudo com ensaios que caracterizem o comportamento à fadiga e ao desgaste dos materiais [Teoh, 2000], [Geetha, 2009].

Um dos principais motivos em se estudar o desgaste de materiais biológicos é a resposta dos tecidos ao redor de implantes em relação aos fragmentos gerados durante o processo de desgaste. A resposta dos tecidos ao redor do implante é um mecanismo natural de defesa do corpo e os fragmentos resultantes do desgaste combinado com carregamentos cíclicos levam, freqüentemente, a respostas inflamatórias e imunológicas. Em consequência, processos de coagulação de sangue, acúmulo de leucócitos e macrófagos resultam em problemas entre o implante e o tecido, pois alteram o pH da região para um ambiente levemente ácido e agressivo às ligas metálicas. O resultado desse processo é um ambiente onde o material metálico está sujeito à fadiga, corrosão e desgaste. Se os fragmentos resultantes de todo esse processo forem tóxicos, as consequências são fatais para a prótese. Supor que os fragmentos resultantes de desgaste e/ou fadiga-corrosão são não-tóxicos fornece três diferentes cenários:

i. As células tentarão digerir os fragmentos liberando compostos químicos e enzimas para dissolvê-los e absorvê-los mais tarde de modo que os subprodutos possam ser eliminados através da corrente sanguínea e do sistema linfático de órgãos como os rins e o fígado; se esse processo não tiver êxito, o segundo cenário será inevitável;

ii. O corpo tentará excretá-los para fora do organismo (no caso de desgaste de implantes dentários resultantes de esforços cíclicos que acontecem na cavidade bucal durante a mastigação, os fragmentos resultantes são facilmente levados para o sistema digestivo e eliminados do organismo). Entretanto, se i e ii não forem bem sucedidos tem-se o cenário iii;

iii. Cápsulas fibrosas serão formadas ao redor dos fragmentos na tentativa de isolá-los do tecido circundante ao implante. Esta última tentativa do corpo de auto-proteção é preocupante, pois leva a micro-movimentações da prótese em relação ao tecido implantado associadas à fadiga e à corrosão. Esses micro-mecanismos envolvem engenharia de superfície do implante, relação entre tamanho, forma e razão de área de superfície/volume dos fragmentos, além do ambiente agressivo contendo proteínas, enzimas, bactérias e solução salina que faz com que o implante falhe [Teoh, 2000]. As várias razões para cirurgias de revisão estão sintetizadas no diagrama da figura 2.15.

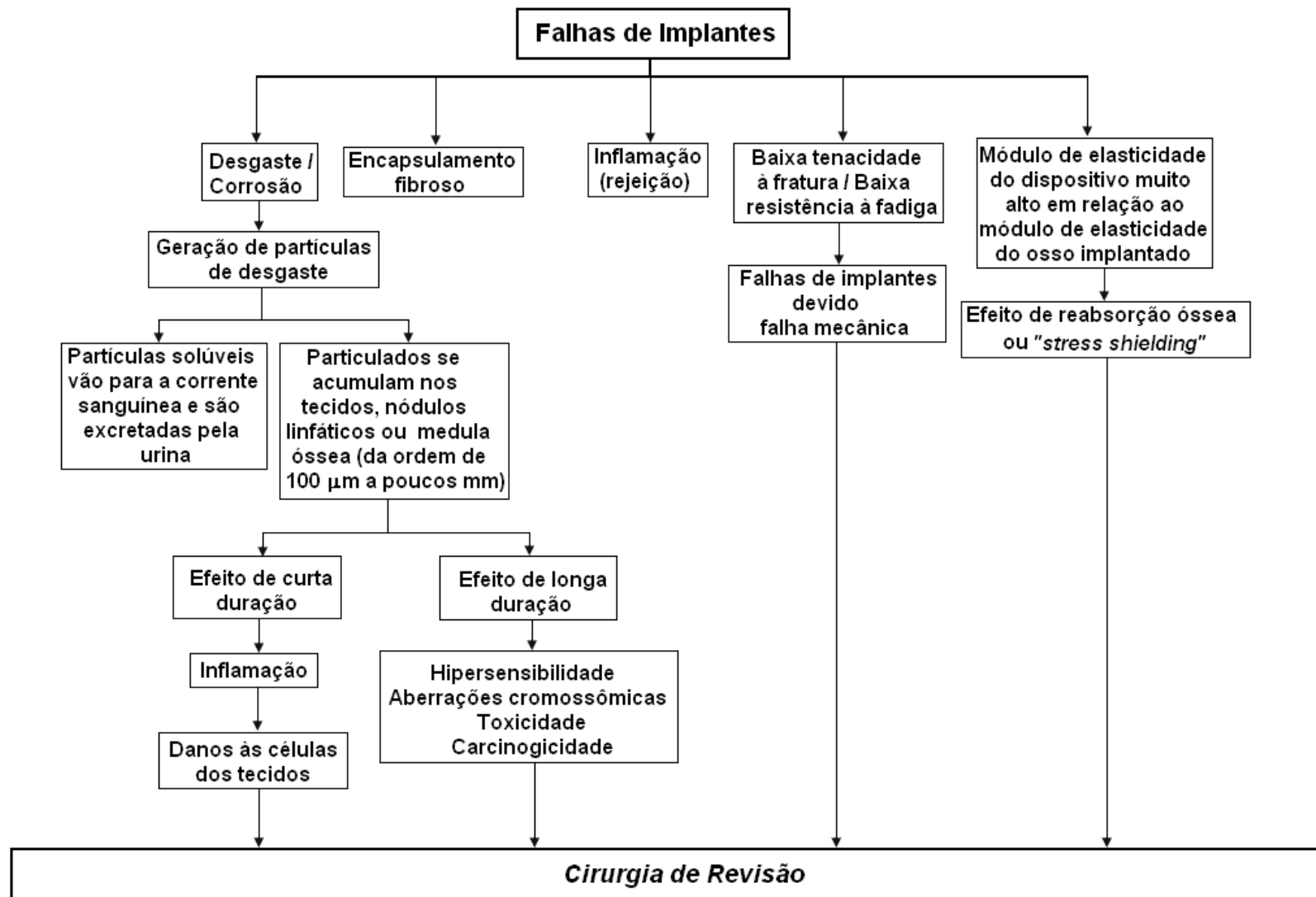


Figura 2.15. Principais razões para cirurgias de revisão de artroplastia total de quadril [Geetha, 2009].

A morfologia dos fragmentos tem papel fundamental na resposta biológica dos tecidos circundantes ao implante. A norma ASTM F1877-98 auxilia na interpretação de testes biológicos a respeito das respostas do organismo implantado diferenciando respostas biológicas devido à forma dos fragmentos de respostas biológicas devido à composição química [ASTM F1877-98].

Para compreender a falha de componentes de implante causada por fadiga é necessário compreender a interface entre o dispositivo e o tecido circundante. A figura 2.16 mostra um diagrama esquemático da superfície do implante cercada de um meio fisiológico.

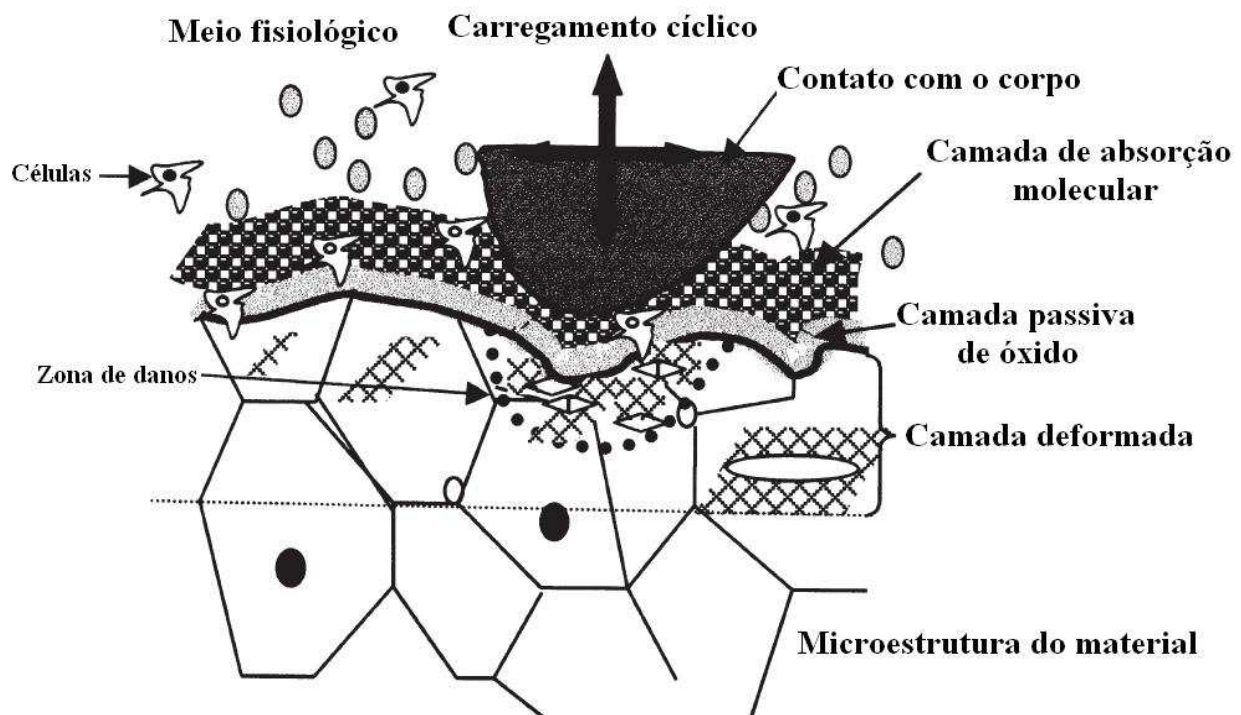
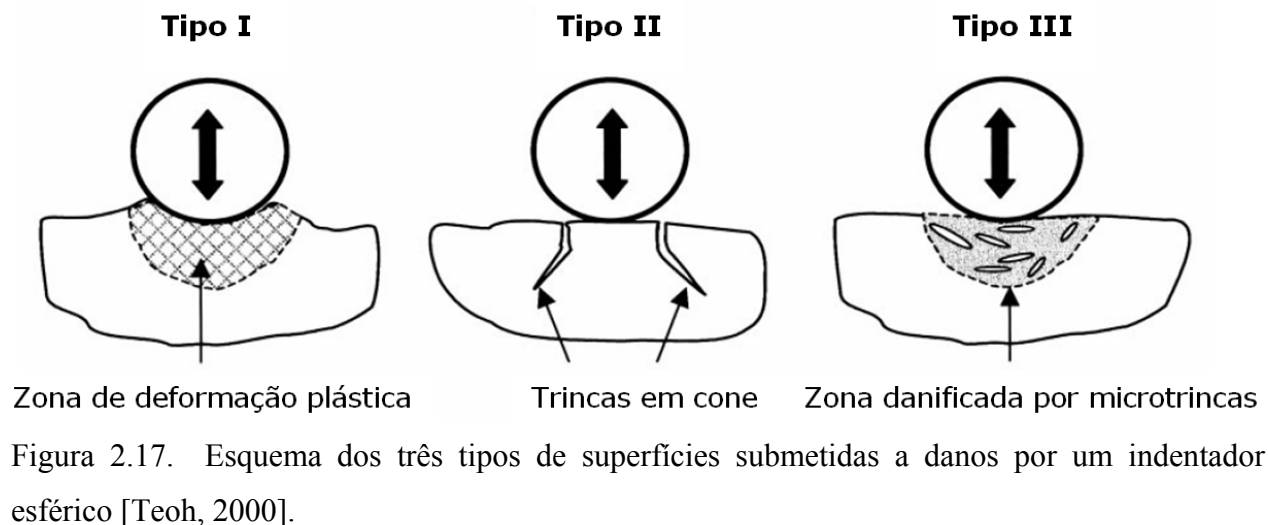


Figura 2.16. Diagrama esquemático da superfície do implante cercada de um meio fisiológico [Teoh, 2000].

Na figura 2.16 são ilustradas três camadas distintas: camada de absorção molecular, camada passiva de óxido e camada de deformação do dispositivo da prótese. Como essas camadas interagem com o ambiente fisiológico durante o processo de fadiga/desgaste é de extrema importância entender o comportamento mecânico do implante submetido a tensões cíclicas e determinar o tempo de vida em fadiga do dispositivo.

A figura 2.17 apresenta um esquema de três tipos de superfícies submetidas a danos por um indentador esférico. O primeiro tipo é usual para material metálico que possui considerável dureza e ductilidade. A zona de deformação plástica com acúmulo de material em torno do indentador é visível. O segundo tipo tem comportamento típico de material frágil, com alto valor de limite de escoamento e baixa tenacidade à fratura, como no caso de cerâmicas. O terceiro tipo tem comportamento quase-frágil com valores moderados de limite de escoamento e tenacidade. Micro-trincas são normalmente observadas na região de danos. Materiais de implantes dentários apresentam esse tipo de comportamento quando submetidos a esforços cíclicos.



Os ensaios mais utilizados para avaliação do comportamento mecânico de biomateriais submetidos à fadiga são:

- i. Curva S/N (tensão cíclica (S) *versus* o número de ciclos até a falha (N));
- ii. Estudo dos mecanismos de fratura;
- iii. Estudo de fadiga-desgaste utilizando carregamento multi-axial em meio fisiológico.

Os dois primeiros métodos são utilizados principalmente na seleção dos materiais. O terceiro método pode ser considerado como um ensaio *in vitro*, pois utiliza meio fisiológico para simular um meio corrosivo e é um ensaio precursor de ensaios realizados em animais. Os dois primeiros métodos são mais baratos e no caso do levantamento da curva S/N, esta é feita com

amostras polidas e em meio fisiológico com (a) carregamento cíclico para metais e (b) carregamento estático para polímeros. A vantagem do primeiro método é que ele apresenta a iniciação e a propagação de trincas sob fadiga-corrosão, ou seja, permite avaliar os efeitos eletroquímicos juntamente com o campo de tensão-deformação especialmente no caso de biomateriais metálicos sujeito a *fretting*-fadiga-corrosão⁴, importante na avaliação da durabilidade do biomaterial. Estudos realizados sob o ponto de vista da mecânica de fratura mostram que a propagação de trinca por fadiga pode ser analisada sob dois diferentes aspectos: (a) trincas longas de tamanhos superiores a 3 mm ou (b) trincas curtas de tamanho entre 1 a 250 μm . Existem vários modelos que podem ser utilizados e algumas das normas específicas para os ensaios de fadiga de biomateriais estão indicadas na tabela 2.5. Alguns valores de resistência à fadiga de materiais metálicos comumente utilizados em implantes tais como o aço inoxidável, ligas Cr-Co e ligas de titânio fornecidos através do levantamento de curvas S/N são apresentados na figura 2.18.

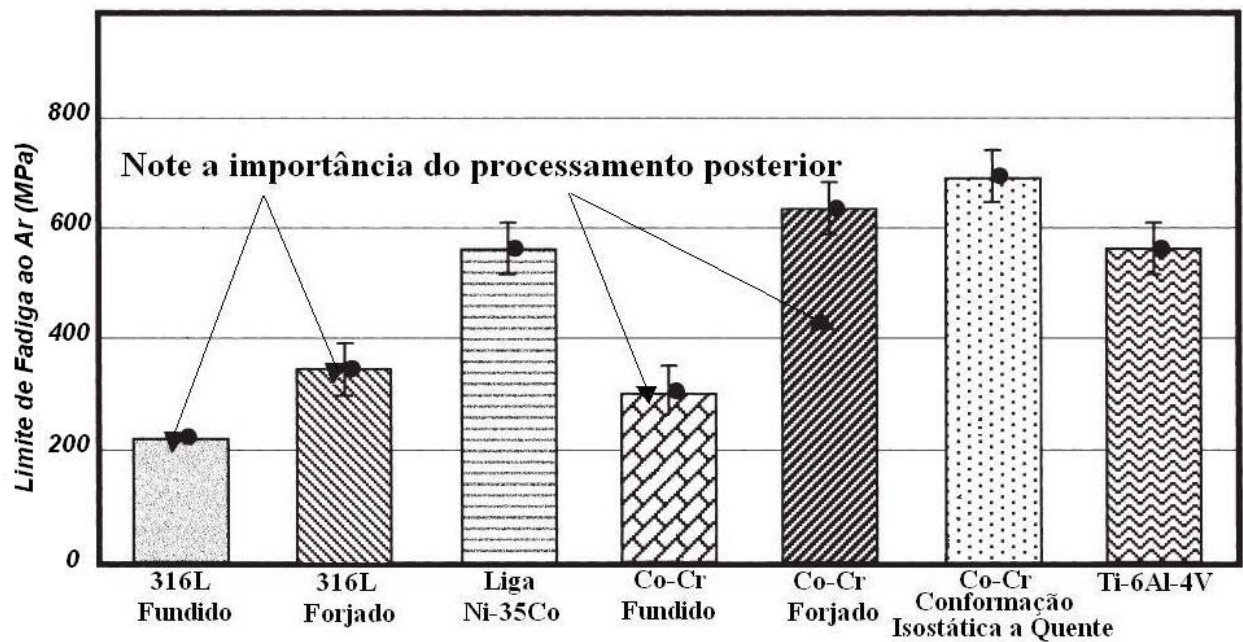


Figura 2.18. Valores de resistência à fadiga de materiais metálicos comumente utilizados em implantes tais como o aço inoxidável, ligas Cr-Co e ligas de titânio determinados por meio de curvas S/N [Teoh, 2000].

⁴ Fretting significa micromovimentações do dispositivo em relação à outras partes do mesmo.

Tabela 2.5. Normas utilizadas para ensaios de fadiga em biomateriais e dispositivos médicos [ASTM, vol. 13.01: Dispositivos médicos, 1999].

Ensaio de Fadiga	Referência ASTM
Procedimento para ensaio de fadiga de hastes utilizadas em artroplastia total de quadril	F 1440-92 (2008)
Método para ensaio de flexão e fadiga-desgaste de recobrimentos de fosfato de cálcio de substratos metálicos	F 1659-95
Método para ensaio de fadiga sob flexão de amplitude constante de grampos metálicos	F 1539-95
Guia para avaliação das propriedades de fadiga de dispositivos de conexão e subconjuntos utilizados em implantes de artrodese espinhal	F 1798-97 (2008)
Método para ensaio de fadiga-corrosão de materiais metálicos utilizados em implantes	F 1801-97 (2004)
Método para ensaio de fadiga de componente metálico tibial utilizado em implantes de joelho	F 1800-97

A resistência à fadiga é uma das mais importantes propriedades mecânicas dos biomateriais estruturais, pois, em geral, biomateriais são utilizados sob condições de carregamentos cíclicos. No caso do titânio e suas ligas, o fenômeno de fadiga é reportado como uma das principais causas de falha, como por exemplo, em implantes dentários, armação de dentaduras removíveis, placas ortopédicas, parafusos etc [Teoh, 2000]. A figura 2.19 apresenta alguns valores de resistência à fadiga de ligas utilizadas em implantes ortopédicos.

O carregamento cíclico aplicado em implantes ortopédicos durante o movimento do paciente resulta em deformações plásticas em pequenas zonas microscópicas de concentração de tensões causada por entalhes ou heterogeneidades microestruturais [Lin, 2005]. O fenômeno de fadiga pode ser dividido em dois grupos distintos: fadiga controlada por deformações cíclicas (ou fadiga em baixo ciclo) e fadiga controlada por tensões cíclicas (ou fadiga em alto ciclo). A vida em fadiga varia conforme o modo de deformação, sendo mais pronunciada no regime de alto ciclo (baixos níveis de tensão), no qual predomina o estágio do crescimento da trinca. Materiais

com alta energia de falha de empilhamento (EFE) desenvolvem rapidamente uma estrutura celular de discordâncias que controla o estágio de propagação de trinca por fadiga. Dessa forma, a estrutura celular mascara a influência do contorno de grão e a vida em fadiga torna-se insensível à influência do contorno de grão.

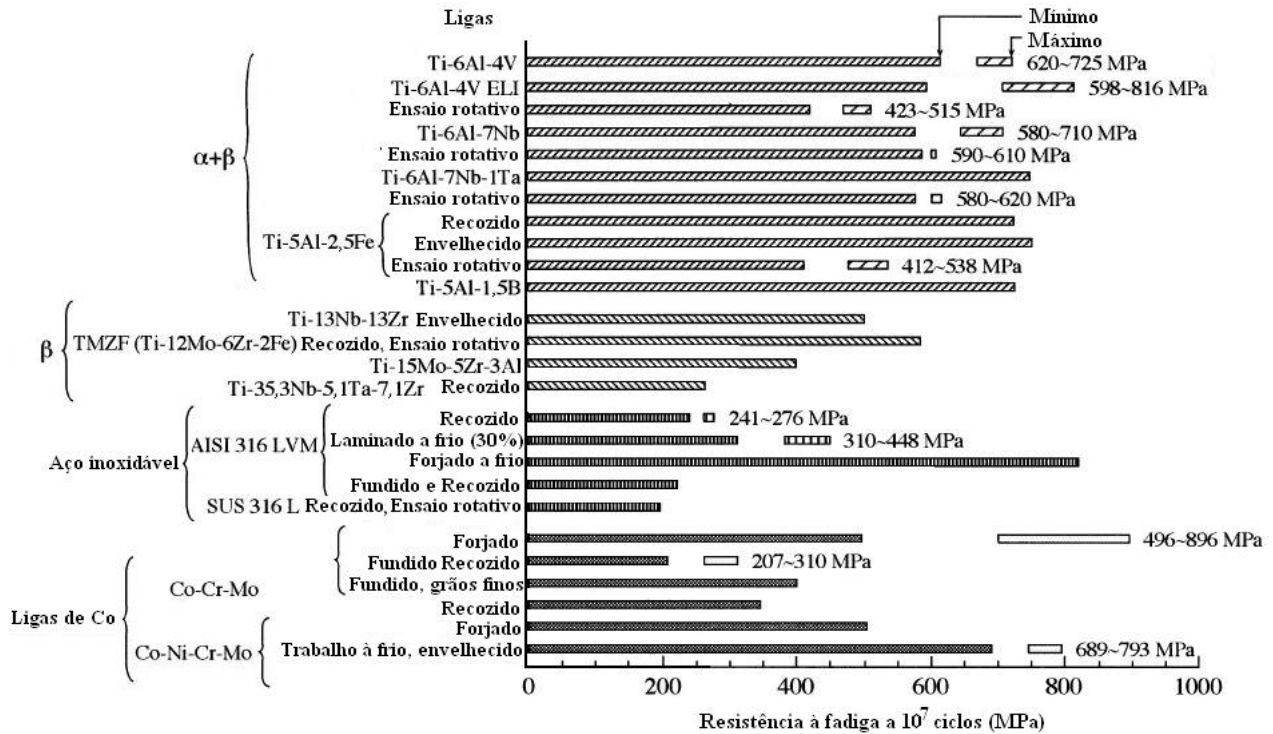


Figura 2.19. Resistência à fadiga de alto ciclo (10^7) para ligas utilizadas em implantes ortopédicos [Niinomi, 1998].

Em ligas de titânio, verifica-se que as curvas S-N apresentam patamar (limite) abaixo do qual não ocorre a fratura por fadiga e esse valor é definido como o limite de resistência à fadiga ou limite de fadiga (S_f). Segundo Lin et. al., o Ti c.p. e a liga Ti-6Al-4V exibem maiores resistências à fadiga que as ligas Ti-7,5Mo e Ti-13Nb-13Zr [Lin, 2002].

Niinomi et. al. sugerem que o aumento da resistência à tração pode levar ao aumento da resistência à iniciação e propagação de trinca por fadiga, que por sua vez causa o aumento da resistência à fadiga para a liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr [Niinomi, 1998].

No estudo de Lin et. al., apesar das amostras de Ti c.p. e das ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-7,5Mo serem submetidas aos mesmos níveis de tensão nos ensaios de fadiga, os baixos valores dos módulos de elasticidade das ligas resultaram em maior nível de deformação elástica durante cada carregamento cíclico em relação ao Ti c.p. Os autores verificaram que essa maior deformação elástica leva a maiores espaçamentos entre as estrias características nas fractografias de fadiga, além de ressaltarem o micromecanismo de *dimples* de tamanhos variados, indicativos de fratura dúctil [Lin, 2002]. Segundo Long et.al., a resistência à fadiga em alto ciclo para a liga TNTZ (Ti-35Nb-5,7Ta-7,2Zr) é em torno de 275 ± 15 MPa [Long, 1998].

2.6. Método dos Orbitais Moleculares no Desenvolvimento de Ligas de Titânio

Para ligas do tipo β forjadas, a distribuição de morfologias das fases formadas durante o resfriamento após tratamento térmico de solubilização e deformação no campo β de temperatura é a principal informação que deve ser estudada. Vários modelos para a previsão da microestrutura foram ou estão sendo desenvolvidos, baseados ou no diagrama TTT obtido experimentalmente ou, mais recentemente, em resultados de análise termodinâmica. Esses modelos necessitam ser testados experimentalmente e as transformações de fases (natureza da transformação, cinética, etc) analisadas com cuidado. Além disso, modelos devem ser estabelecidos para descrever a cinética para cada mecanismo de transformação. As fases martensíticas e ω são obtidas através de tratamentos térmicos a partir do campo de fase β com taxas de resfriamentos distintas [Aleixo, 2005].

Ligas dos sistemas Ti-Nb-Ta-Zr, Ti-Nb-Ta-Mo, Ti-Nb-Ta-Sn com módulos de elasticidade baixos e próximos a 50 GPa vêm sendo desenvolvidas baseadas em cálculos de orbitais moleculares das estruturas eletrônicas, um método proposto inicialmente por Morinaga [Froes, 1985]. Além do trabalho desse autor, vários outros indicam a otimização no desenvolvimento de novas ligas de Ti do tipo β a partir de estudos teóricos que propiciem módulos de elasticidade mais baixos. É conhecido que a fase β é retida pela têmpera a partir de altas temperaturas para ligas com altas quantidades de nióbio, que é um β -estabilizador. A figura 2.20 mostra a dependência do módulo de elasticidade com a composição para ligas do sistema Ti-Nb.

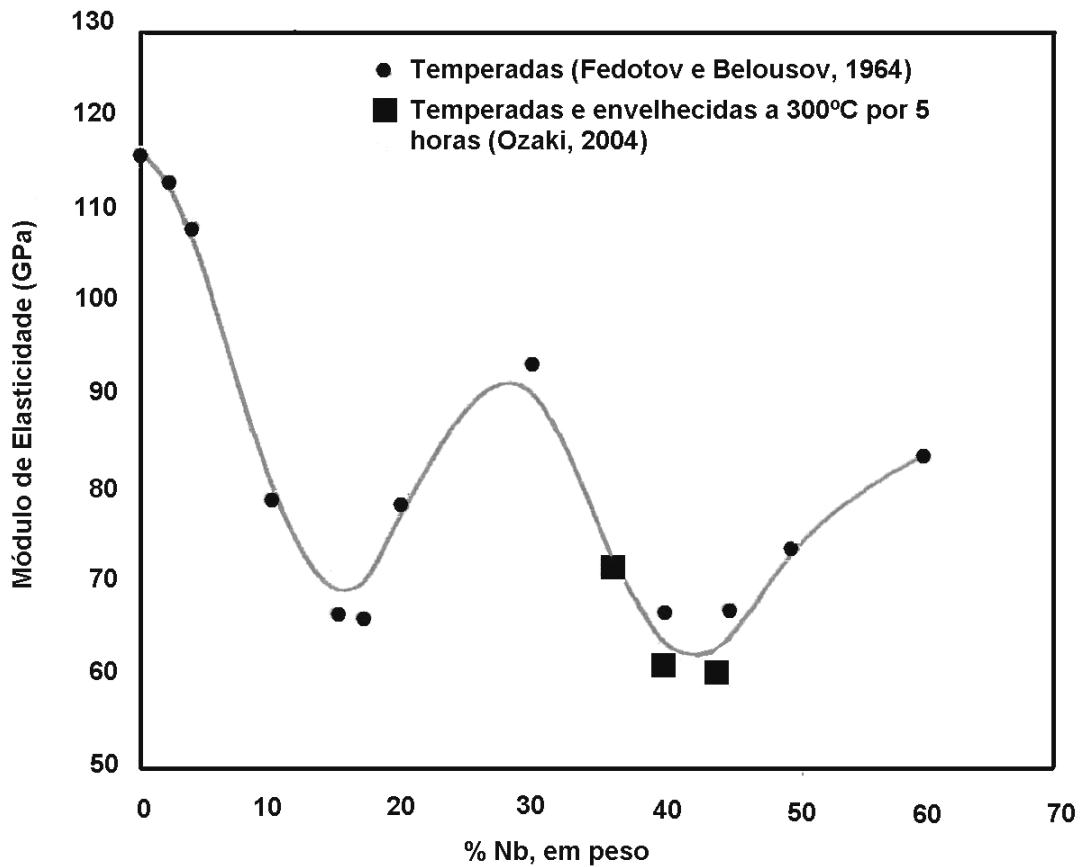


Figura 2.20. Evolução do módulo de elasticidade com o teor de Nb em ligas Ti-Nb [Ozaki, 2004].

Essa ilustração exhibe ligas que sofreram têmpera a partir do campo β de temperaturas e outras que após a têmpera sofreram envelhecimento. Valores mínimos de módulo de elasticidade foram verificados em ligas com composição próximas a Ti-40Nb (% em peso). Outro processo importante é o endurecimento por envelhecimento devido à precipitação da fase ω , que ocorre principalmente para as ligas no intervalo de Ti-20 a 30 de Nb (% em peso) e com isso ocorre o aumento de módulo de elasticidade.

Como pode ser verificado na figura 2.20, o mínimo valor de módulo de elasticidade se desloca em direção a ligas com maiores quantidade de soluto após o envelhecimento. Isso acontece porque a transformação isotérmica de ω , que é dependente da composição da liga, ocorre significativamente após (entre 20 e 30% de Nb) um mínimo no valor de módulo de elasticidade, em 15% em peso de Nb para ligas temperadas. Os resultados reportados por Ozaki

demonstram que ligas de Ti tipo β com baixo módulo de elasticidade podem ser obtidas aumentando-se a quantidade de elemento de liga até o ponto de supressão da fase ω após a têmpera. Portanto, ligas com um terceiro elemento de liga escolhido para suprimir a precipitação da fase ω é importante no desenvolvimento de novos materiais com baixos módulos de elasticidade.

O efeito da adição de Sn em ligas de Ti-Nb temperadas foi investigado também por Ozaki. Quando 2,5 % em mol. de Sn foram adicionados à liga Ti-35Nb (% em peso), a completa supressão da transformação martensítica foi confirmada via microscopia ótica e a supressão da fase ω , via microscopia eletrônica de transmissão [Ozaki, 2004]. O módulo de elasticidade mais baixo conseguido por esse autor foi de 50,7 GPa para a liga Ti-35(% em peso)Nb-2,5(% em mol.)Sn, consideravelmente menor que 61,5 GPa para a liga Ti-Nb sob mesmas condições de processamento. Segundo a figura 2.20, o mínimo valor de módulo de elasticidade está associado à estabilidade da fase β . Portanto, ligas ternárias com baixos módulos podem ser estimadas considerando-se a estabilidade da fase β .

Uma análise dos inúmeros estudos associados ao desenvolvimento de ligas de Ti tipo β para uso como implantes ortopédicos indica que, em geral, o teor de elementos β -estabilizadores é escolhido a partir de resultados experimentais. Nesses casos, o teor de elementos de liga utilizado deve ser suficiente para estabelecer ligas de titânio com propriedades mecânicas indicadas para a aplicação na substituição e reparo de tecidos duros. Em geral, o que se deseja é a obtenção de materiais com alta resistência mecânica associada a baixo módulo de elasticidade e assim, a meta a ser perseguida é a estabilização da fase β , seja apenas através da composição ou através da composição e da imposição de tratamentos térmicos.

Nesses casos, é comum relacionar o teor de elementos β -estabilizadores com o teor equivalente de Mo. Essa equivalência é razoavelmente estabelecida e indica o teor mínimo de elemento β -estabilizador para estabilizar de forma metaestável a fase β . Dentro desse contexto, a tabela 2.6 exhibe para diversos elementos β -estabilizadores, o teor mínimo necessário à estabilização metaestável da fase β .

Tabela 2.6. Teor mínimo necessário de elemento β estabilizador (% em peso) para promover a estabilização da fase β à temperatura ambiente e de forma metaestável [Lütjering, 2003].

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

Uma alternativa a tais procedimentos empíricos é a aplicação do método de cálculo do orbital molecular descrito por Morinaga e co-autores [Morinaga, 1993] e por Abdel-Hady e co-autores [Abdel-Hady, 2006].

A estabilidade de fases em ligas de Ti calculada por Morinaga e co-autores baseia-se no cálculo de dois parâmetros: Bo e Md. O primeiro parâmetro, Bo, é a ordem da ligação e está relacionado com a resistência da ligação covalente entre o átomo de titânio e os outros elementos de liga e o segundo parâmetro, Md, corresponde ao nível energético do orbital d que relaciona-se à eletronegatividade e raio atômico dos elementos de liga.

De acordo com a definição destes parâmetros, o valor médio de Bo para ligas pode ser tão pequeno quanto se queira e o valor médio de Md pode ser tão alto quanto se deseja para que se tenham baixos módulos de elasticidade. A figura 2.21 mostra a relação entre Bo e Md para ligas de Ti. A tabela 2.7 apresenta tais valores para o titânio e diversos dos seus elementos de liga. No caso de uma liga metálica, os valores médios de Bo e Md, designados como \overline{Bo} e \overline{Md} , são calculados considerando a composição (% em átomos) de cada elemento. Através de tais parâmetros, constrói-se um mapa de estabilidade à temperatura ambiente da liga de titânio analisada. De acordo com Morinaga e co-autores [Morinaga, 1993], tal mapa permite delinear a existência dos campos α , $\alpha+\beta$ e β . A estabilidade da fase β é maior quando \overline{Bo} é alto e quando \overline{Md} exibe valor reduzido.

Além disso, é possível ainda prever em função dos parâmetros \overline{Bo} e \overline{Md} a região onde estruturas martensíticas serão formadas sob resfriamento rápido a partir de altas temperaturas. Por outro lado, a análise dos mecanismos de deformação plástica de ligas de titânio revela que tanto a formação de maclas como o deslizamento de planos pode ocorrer.

Tabela 2.7. Valores de Bo e Md de elementos de liga do Ti [Morinaga, 1993].

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

A ocorrência de um modo em detrimento do outro está associada à estabilidade da fase β . Assim, conclui-se que o aumento da estabilidade da fase β permite que a deformação plástica ocorra predominantemente por deslizamento de planos atômicos. Dessa maneira, dentro da região onde a fase β é estável é possível separar campos onde os respectivos modos de deformação são mais prováveis.

Da mesma forma, Morinaga e co-autores [Morinaga, 1993] sugerem que a formação da fase metaestável ω como resultado de resfriamento rápido também pode ser indicada em um mapa \overline{Bo} e \overline{Md} e tal região estaria localizada junto à fronteira macla/deslizamento. A figura 2.22 mostra como os parâmetros \overline{Bo} e \overline{Md} variam com a adição ao Ti de diversos elementos. Enquanto alguns elementos aumentam \overline{Bo} , outros levam à redução de \overline{Md} . Por exemplo, o Nb produz um aumento do parâmetro \overline{Bo} sem que ocorra variação significativa de \overline{Md} . Por outro lado, o Zr acarreta no aumento de ambos os parâmetros.

Uma das conclusões mais interessante de Morinaga e co-autores é que as ligas de titânio tipo β com propriedades mecânicas mais otimizadas no tocante à aplicação como biomaterial ortopédico localizam-se junto à fronteira macla/deslizamento e próximo à região de formação de martensita. Uma questão não abordada por Morinaga e co-autores refere-se à composição de transição do tipo

30Nb-4Sn, Ti-30Nb-8Sn, Ti-35Nb-2Sn, Ti-35Nb-4Sn e Ti-35Nb-8Sn com respectivos valores de \overline{Bo} e \overline{Md} , calculados e apresentados na Tabela 2.8.

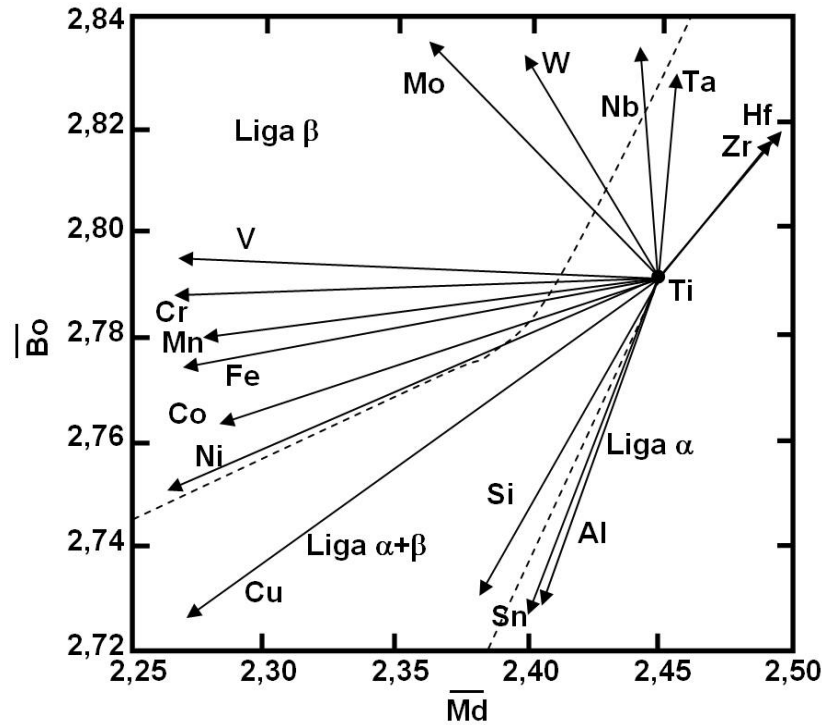


Figura 2.22. Estabilidade de ligas de titânio frente ao aumento do teor de elemento de liga [Morinaga, 1993].

Tabela 2.8. Valores de \overline{Bo} e \overline{Md} calculados para as ligas estudadas.

Ligas	\overline{Bo}	\overline{Md}
Ti-25Nb-2Sn	2,86	2,43
Ti-25Nb-4Sn	2,85	2,43
Ti-25Nb-8Sn	2,83	2,41
Ti-30Nb-2Sn	2,86	2,43
Ti-30Nb-4Sn	2,87	2,43
Ti-30Nb-8Sn	2,84	2,41
Ti-35Nb-2Sn	2,89	2,43
Ti-35Nb-4Sn	2,88	2,42
Ti-35Nb-8Sn	2,86	2,41

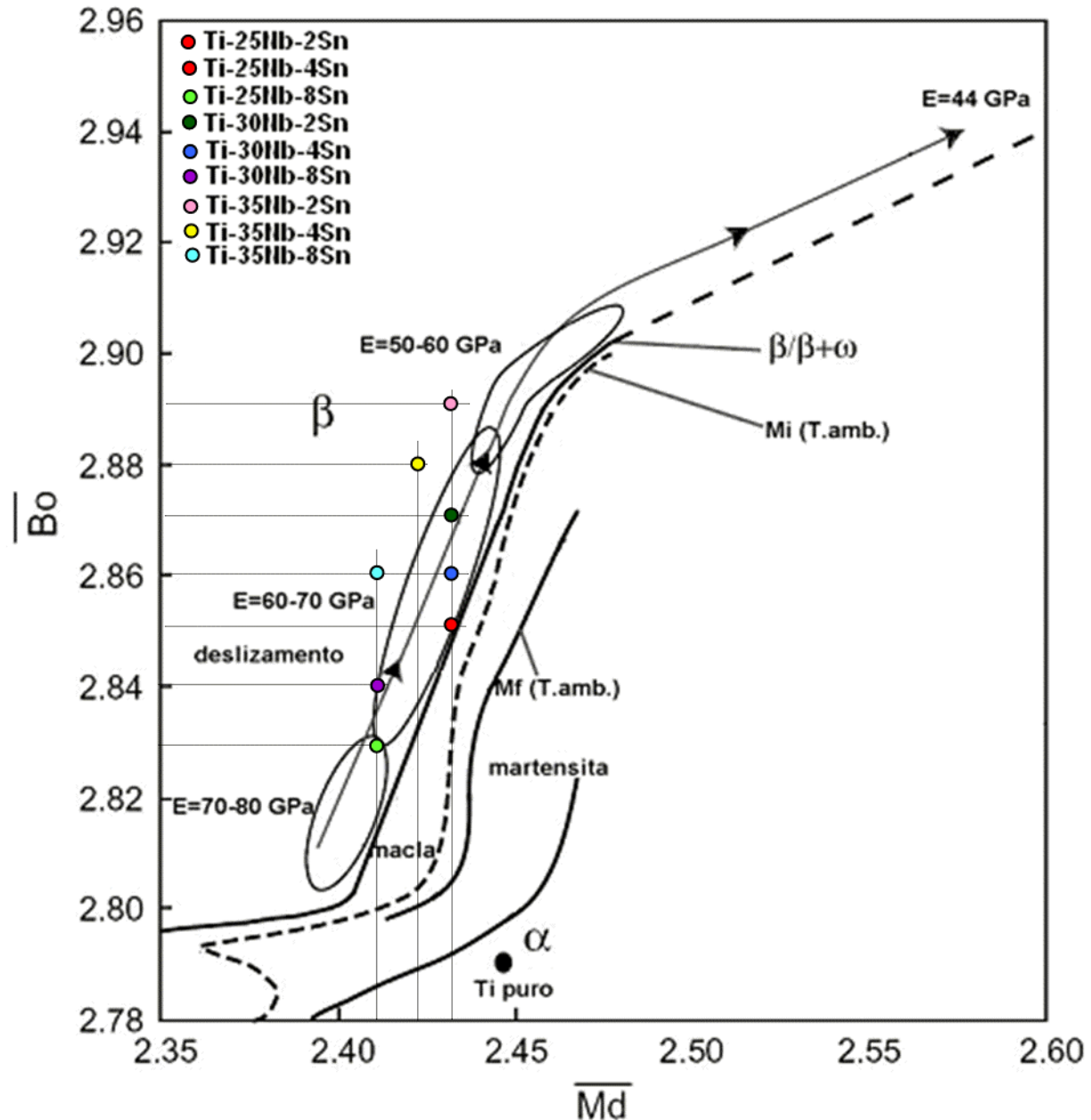


Figura 2.23. Diagrama de estabilidade de ligas de titânio a partir \overline{B}_0 e \overline{M}_d expandido [Abdel-Hady, 2006].

A figura 2.24 mostra a dependência do módulo de elasticidade em relação ao parâmetro \overline{B}_0 para ligas do sistema Ti-Nb e Ti-Nb-Sn com valores de \overline{M}_d na faixa de 2,41 a 2,44. A faixa de \overline{M}_d utilizada na confecção do gráfico 2.25 pode alterar a estabilidade da fase β dependendo da composição da liga. Nota-se em tal ilustração que o módulo de elasticidade de ligas Ti-Nb-Sn

do tipo β , à temperatura ambiente, pode chegar a valores próximos a 40 GPa quando a composição é otimizada. Esses valores estão de acordo com as pesquisas realizadas por outros autores [Kuroda, 2005; Abdel-Hady, 2006; Ozaki, 2004].

Segundo as variações desses parâmetros, as ligas ficam dentro do campo de fase β , o que pode ser verificado segundo as análises de fluorescência de raios-X.

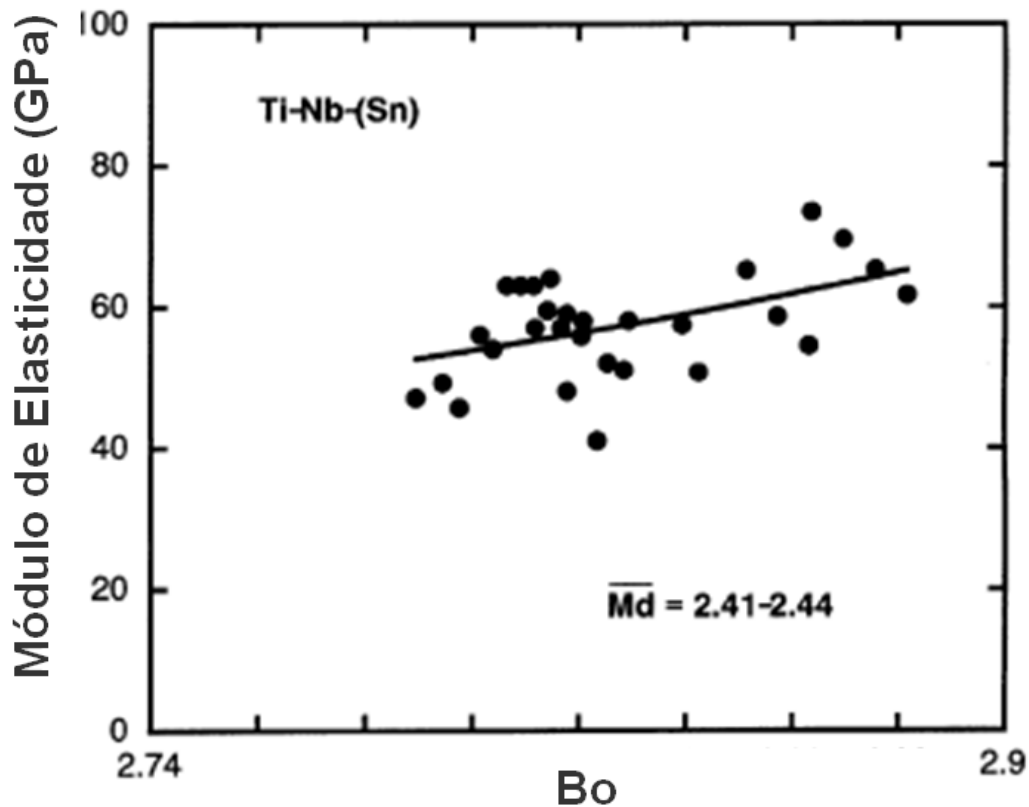


Figura 2.24. Diagrama mostrando a dependência do módulo de elasticidade com o parâmetro B_o para ligas do sistema Ti-Nb-Sn [Hanada, 2005].

Todas as ligas do tipo β temperadas possuem fases metaestáveis à temperatura ambiente uma vez que nem a transformação martensítica nem a transformação da fase ω atérmica são suprimidas pela têmpera em água e a formação da fase ω isotérmica ocorre pelo envelhecimento a temperaturas relativamente baixas. Além disso, a fase α (HC) é formada com o envelhecimento em períodos de tempo prolongados a temperaturas intermediárias ou com taxas de resfriamento

lentas a partir de altas temperaturas. Sabe-se que a anisotropia elástica exerce efeito significativo na transformação martensítica e este tipo de anisotropia geralmente aumenta com o decréscimo da temperatura até a temperatura de transformação martensítica. Para ligas do sistema Ti-Nb-Sn, existe ocorrência de textura $\{110\}\langle 112\rangle$, enquanto que em outras ligas de Ti tipo β esta presença é menos marcante. Isso ainda não está claramente explicado, mas a supressão da fase ω pela adição de Sn pode ser a razão. A figura 2.25 mostra a relação entre o módulo e a quantidade de Sn adicionada às ligas Ti-40Nb e Ti-45Nb.

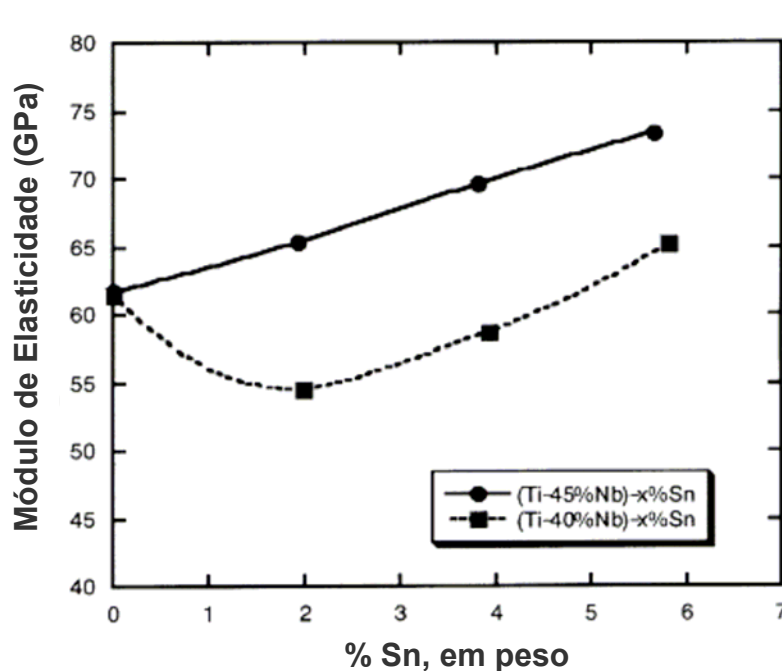


Figura 2.25. Diagrama mostrando a dependência do Módulo de Elasticidade com a quantidade de Sn nas ligas Ti-40Nb e Ti-45Nb em peso [Hanada, 2005].

Capítulo 3

Metodologia Experimental

No desenvolvimento desse trabalho foram estudadas nove composições: Ti-25Nb-2Sn, Ti-25Nb-4Sn, Ti-25Nb-8Sn, Ti-30Nb-2Sn, Ti-30Nb-4Sn, Ti-30Nb-8Sn, Ti-35Nb-2Sn, Ti-35Nb-4Sn e Ti-35Nb-8Sn. Para tanto, foram utilizados os seguintes procedimentos:

- a. Preparação de matérias-primas e obtenção de ligas em forno a arco voltaico;
- b. Tratamentos térmicos de homogeneização e forjamento rotativo a quente;
- c. Experimentos de resfriamento contínuo;
- d. Análise química por espectrometria de fluorescência de raios-X;
- e. Análise microestrutural via microscopia óptica, eletrônica de varredura e eletrônica de transmissão;
- f. Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)
- g. Análise por difração de raios-X convencional e através de luz síncrotron;
- h. Medida de módulo de elasticidade através de ensaios de ultra-som;
- i. Medida de dureza Vickers;
- j. Ensaio de tração;
- k. Ensaio de fadiga.

O fluxograma apresentado na figura 3.1 mostra as etapas realizadas durante o trabalho.

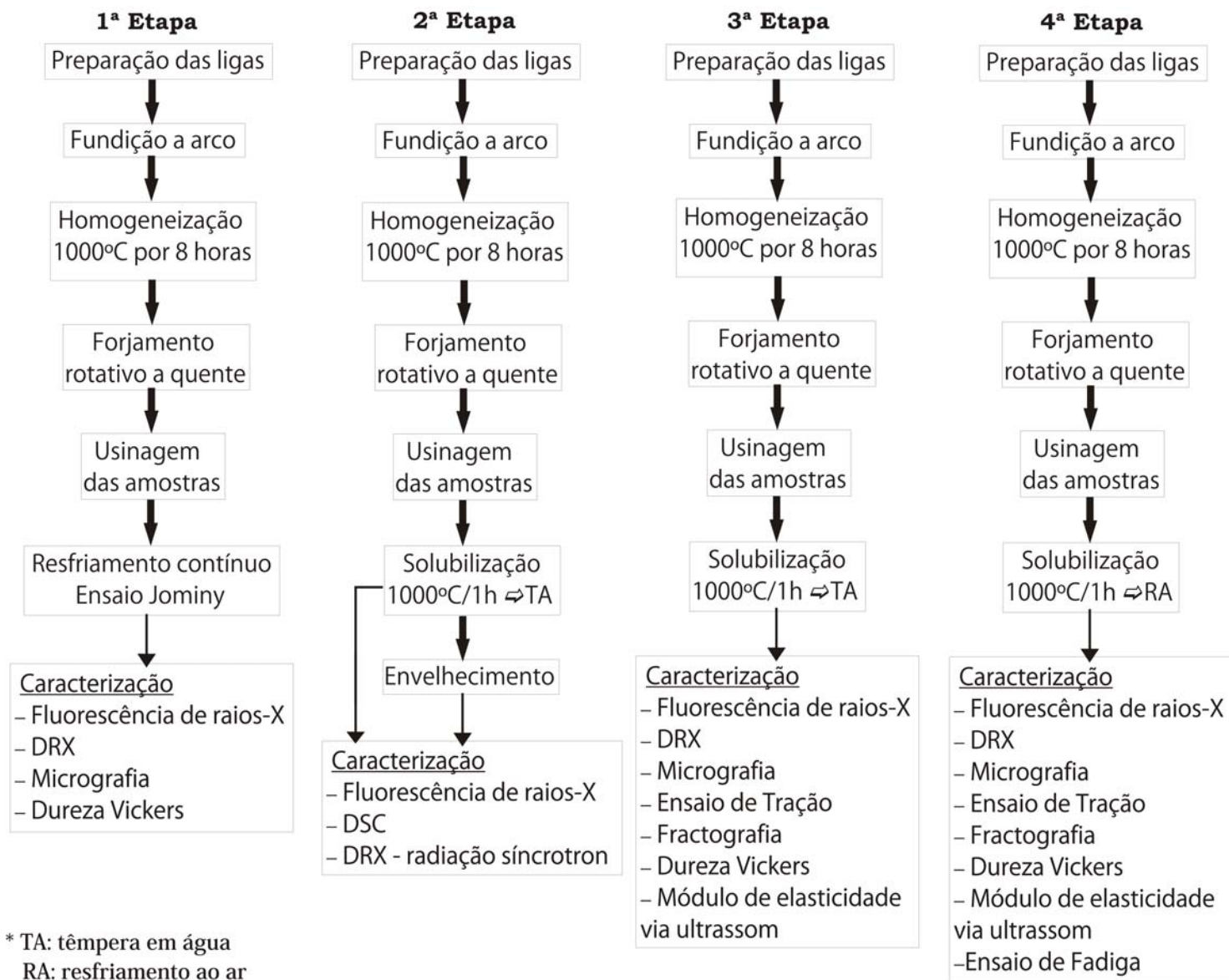


Figura 3.1 Fluxograma esquemático com as etapas realizadas durante o trabalho.

3.1. Preparação de matérias-primas e obtenção de ligas em forno a arco voltaico

O trabalho experimental foi iniciado pelo corte das matérias-primas em pedaços suficientemente pequenos para que coubessem no interior do cadinho do forno de fusão a arco. Foram utilizados os elementos Ti, Nb e Sn com alto grau de pureza. O grau de pureza e a procedência destes metais são mostrados na tabela 3.1.

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

Elemento	Pureza (%)	Procedência
Titânio	99,325	Titânio Brasil Ltda
Nióbio	99,9	FAENQUIL – Lorena
Estanho	99,98	Aldrich Chemical Company

Ao titânio foi aplicada solução de decapagem com água destilada, ácido nítrico (HNO_3) e ácido fluorídrico (HF) na proporção volumétrica de 1:1:1 para remoção de óxidos formados na superfície. Ao Nb, solução composta de água destilada, ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido nítrico (HNO_3) e ácido fluorídrico (HF) na proporção volumétrica de 1:2:2:2 com o mesmo fim. O Sn, por encontrar-se na forma de pequenos grânulos já livres de oxidação, não precisou ser decapado. Após a decapagem, os materiais foram enxaguados em água corrente, em acetona e secos com o auxílio de um secador manual de ar quente. Nestas condições, os materiais apresentavam-se prontos para a fusão.

Com os metais já limpos e secos, procedeu-se à pesagem de cada um dos elementos, visando atingir, o mais próximo possível, as composições desejadas das ligas. Para tanto, as pesagens foram realizadas em balança analítica. Tentou-se assim, garantir ao máximo o controle das composições. Inicialmente, foram obtidas amostras de 100 gramas, que foram utilizadas para confecção dos corpos de prova cilíndricos que foram utilizados no tratamento térmico para obtenção das distintas taxas de resfriamento por meio de têmpera em água. Posteriormente, outros lingotes foram fundidos para os experimentos restantes.

Após a pesagem dos elementos necessários para cada liga, esses foram inseridos em um

cadinho de cobre, onde a liga foi fundida. O forno de fusão a arco voltáico é constituído por uma câmara cilíndrica de aço inoxidável, com parede dupla para permitir a refrigeração do forno. O conjunto possui sistemas de vácuo e de injeção de argônio, que permitem obter atmosfera inerte. A câmara possui duas janelas que auxiliam a visualização da fusão. A abertura do arco é realizada por uma fonte de rádio frequência, de forma automática, sem contato do eletrodo com o cadinho. A figura 3.1 mostra o esquema e detalhes do forno a arco utilizado.

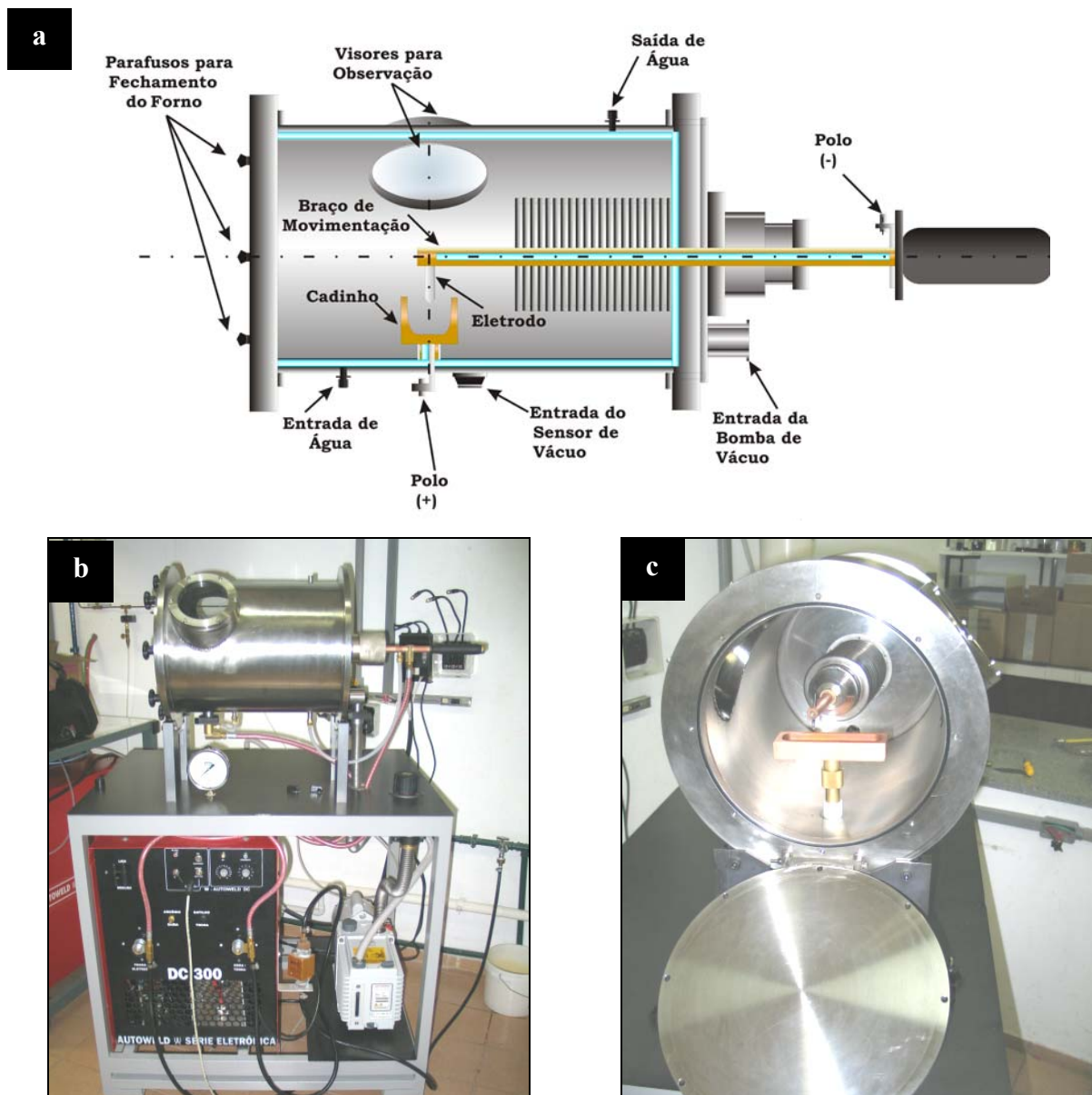


Figura 3.2. Forno de fusão a arco: (a) desenho esquemático, (b) vista frontal e (c) vista interior.

Uma vez que os elementos estavam acomodados no interior do cadinho iniciava-se a troca da atmosfera interna da câmara de fusão pela bomba de vácuo, que diminuía a pressão interna a aproximadamente 5.10^{-2} Pa. Em seguida, a válvula entre a bomba e a câmara era fechada para que o argônio (5.0 analítico, White Martins) fosse admitido. A admissão do argônio era interrompida quando a pressão interna atingia 1 atm. Esse procedimento era repetido três vezes, o que garantia, por ocasião da fusão, que a atmosfera no interior do forno fosse inerte. O sistema de refrigeração do cadinho e da câmara cilíndrica de aço inox era então acionado e a fonte elétrica ligada.

O arco voltáico formava-se ao se acionar a fonte de rádio frequência. Em seguida, o arco era direcionado ao material que se desejava fundir, mantendo-o neste até que o material fosse fundido completamente. Controlando-se a intensidade do arco voltáico e inclinando-se a câmara, que é apoiada sobre rolamentos, a amostra se movimentava de um lado ao outro do cadinho, tentando-se assim, atingir alto nível de homogeneidade. Ao término desta fusão, o plasma produzido pela abertura do arco voltáico era desfeito e o lingote solidificava-se no cadinho devido à sua refrigeração. Em seguida, aguardava-se por alguns instantes pelo resfriamento do lingote, virava-se o mesmo, de modo que a parte em contato com o cadinho ficasse para cima e repetia-se o procedimento de fusão. Desta forma, cada amostra era fundida por seis vezes.

3.2. Tratamentos térmicos de homogeneização e forjamento rotativo a quente

Após a fundição dos lingotes, os mesmos foram submetidos a tratamentos térmicos a 1.000°C por 8 horas, a fim de eliminar heterogeneidades composicionais resultantes da fusão a arco. O forno de tratamento térmico empregado funciona com aquecimento resistivo sendo controlado eletronicamente através de um termopar tipo K. As amostras são inseridas dentro do tubo de quartzo do forno e tratadas em atmosfera de argônio. A figura 3.2 mostra o esquema e detalhes do forno de tratamento térmico utilizado.

Após tratamento térmico de homogeneização, as amostras obtidas via fusão em forno a arco foram deformadas a quente através de forjamento rotativo em forja rotativa FENN (modelo 3F-4), que pode ser vista na figura 3.3. O objetivo dessa conformação foi fornecer amostras

cilíndricas com dimensões que permitissem a obtenção de corpos de prova também cilíndricos. O procedimento do forjamento a quente pode ser resumido em aquecimento até a temperatura de trabalho em forno resistivo, nesse caso, entre 850 a 900 °C, seguido pela redução das dimensões iniciais e posterior resfriamento ao ar.

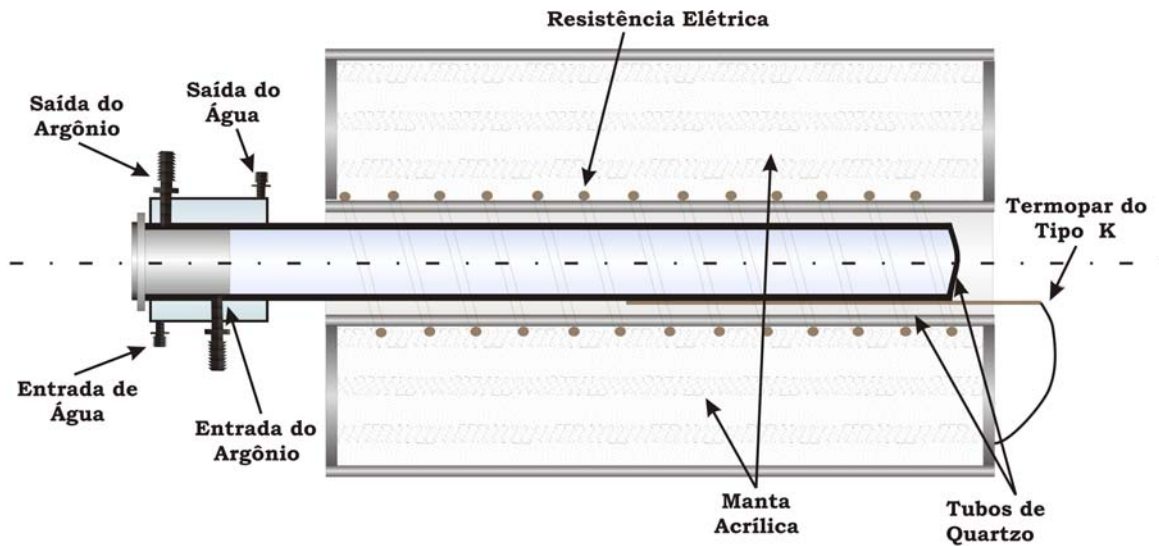


Figura 3.3. Diagrama esquemático do forno de tratamento térmico com atmosfera controlada.



Figura 3.4. Forja rotativa FENN.

O tempo para a estabilização da amostra na temperatura de trabalho foi de 20 minutos, sendo que entre duas etapas de deformação, a amostra era reauecida por aproximadamente 5 minutos. Ao final do processo, foi possível obter cilindros com aproximadamente 12,0 mm de diâmetro e 130,0 mm de comprimento. Em seguida, as amostras foram usinadas com o intuito de retirar a camada de óxido formada durante o forjamento rotativo, obtendo-se cilindros com diâmetro de 11 mm. As etapas citadas até aqui de fundição, homogeneização e forjamento foram repetidas para a obtenção de lingotes que foram utilizados nos procedimentos de caracterização e para confecção de corpos-de-prova de tração e de fadiga.

3.3. Experimentos de Resfriamento Contínuo

Sabe-se que as microestruturas das ligas de titânio são sensíveis às taxas de resfriamento impostas. Altas taxas levam à obtenção de estruturas martensíticas, baixas taxas de resfriamento produzem fases de equilíbrio (α e β). Com o intuito de investigar essas transformações de fases em função das taxas de resfriamento impostas, foi planejado e construído um sistema similar ao Ensaio Jominy (usualmente aplicado em ligas Fe-C) onde a amostra é aquecida a uma temperatura próxima a 1.000°C (dentro do campo de fase β), mantida nesse patamar por período de tempo apropriado e em seguida, resfriada a partir de uma de suas extremidades (figura 3.4), obtendo-se resfriamentos contínuos. Para essa finalidade, os lingotes fundidos, homogeneizados e forjados a quente foram perfurados em quatro diferentes posições para posterior encaixe de termopares. As taxas de resfriamento foram determinadas através destes termopares, que foram convenientemente conectados a um sistema de aquisição de dados computadorizado. Para o levantamento das curvas de resfriamento, o lingote foi aquecido através de indução eletromagnética até alcançar temperaturas dentro do campo β e mantido nessa condição por 30 minutos. Em seguida, o aquecimento por indução foi desligado e imediatamente acionado um sistema de refrigeração, que consiste em um recipiente de cobre por onde circula água livremente. A circulação de água foi mantida até que todos os outros termopares atingissem temperaturas próximas à ambiente. A figura 3.4. exibe detalhes de um experimento de resfriamento contínuo com taxa de resfriamento variável. Após o processo, as amostras foram seccionadas nas regiões dos quatro termopares por uma cortadora Isomet 2000 de alta velocidade, com disco diamantado e refrigerado a água, objetivando a análise de suas microestruturas.

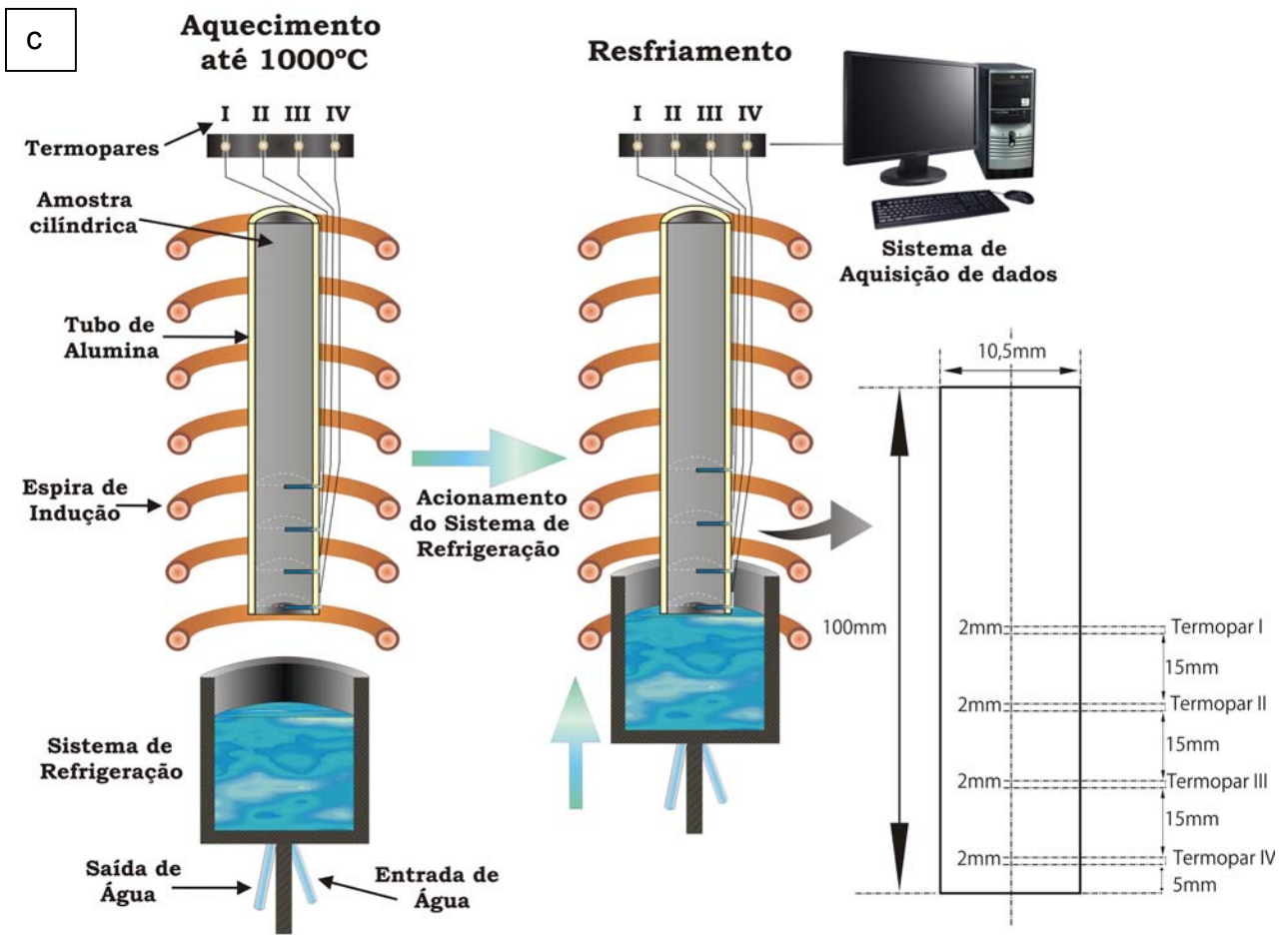
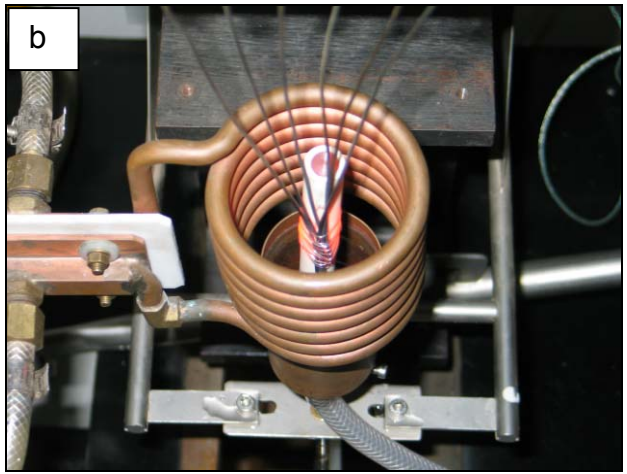


Figura 3.5. Detalhes do experimento de resfriamento contínuo (taxa de resfriamento variável): (a) detalhes do conjunto, (b) detalhes do arranjo de termopares e (c) diagrama esquemático do conjunto.

As posições exatas dos quatro termopares em relação à extremidade de cada amostra estão especificadas na tabela 3.2.

Tabela 3.2. Distância dos termopares em relação à extremidade inferior.

Termopar	Distância em relação à extremidade inferior (mm)
I	56
II	39
III	22
IV	5

3.4. Espectrometria de fluorescência de raios-X

As composições químicas das ligas estudadas foram verificadas através de espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia. A espectrometria de fluorescência de raios-X é um método instrumental não-destrutivo para análises elementares quantitativas e qualitativas baseado na medida dos comprimentos de onda e intensidade das linhas espectrais emitidas pela excitação secundária dos elementos. Tais análises foram realizadas em um equipamento de espectrometria de fluorescência de raios-X da marca Rigaku, modelo RIX 3100, mostrado na figura 3.5.



Figura 3.6. Detalhes do espectrômetro de fluorescência de raios-X.

3.5. Microscopia Óptica, Eletrônica de Varredura e Eletrônica de Transmissão

As análises microestruturais envolveram preparação metalográfica adequada das amostras de acordo com a norma ASTM E3-95. As amostras foram embutidas a frio em resina poliéster. O lixamento destas foi realizado utilizando-se lixas grana 320, 400, 600, 800 e 1200, nesta ordem. Para iniciar o polimento, foi necessário, primeiramente, limpar as amostras para não contaminar o pano de polimento. As amostras foram submetidas a banho de acetona em equipamento de ultrassom Branson 220 durante 3 minutos, para eliminação de possíveis resíduos deixados pelo lixamento. Após o procedimento inicial, continuou-se o polimento mecânico com o uso de pasta de diamante de 6,0 μm , em pano de nylon Struers DP-MOL lubrificado com álcool etílico absoluto e na seqüência, polimento final com pasta de diamante de 1,0 μm em pano de nylon Struers DP-NAP lubrificado com álcool etílico absoluto, até a total eliminação de riscos.

Para a revelação da microestrutura foi empregada a solução de ataque químico de Kroll: 65 ml de água destilada, 5 ml HF (48%) e 30 ml de HNO_3 . Após o ataque químico das amostras, as mesmas foram analisadas microscopicamente. Inicialmente, as microestruturas foram analisadas através de microscopia ótica, empregando-se microscópio ótico de luz refletida modelo Olympus BX60M. A análise microestrutural mais detalhada foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol, modelo JXA 840-A. As imagens das microestruturas foram obtidas por elétrons secundários. A preparação das amostras para a análise por microscopia eletrônica envolveu o procedimento semelhante ao da análise por microscopia ótica.

Análises por microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas apenas em algumas amostras. Das amostras preparadas, foram separadas aquelas resfriadas sob altas taxas. Estas foram submetidas às etapas de corte em disco de diamante e afinamento mecânico através de lixamento, até a espessura de aproximadamente 200 μm . Em seguida, foi realizada a punção de amostras na forma de discos de 3 mm de diâmetro (que encaixam no porta-amostras do MET) e o subsequente afinamento, através de lixa novamente, até abaixo de 100 μm , atingindo a mínima espessura possível sem o abaulamento da amostra (mantendo-a plana). Esse afinamento é chamado “dimpling” (figura 3.6). Quanto menor tal espessura, mais rápida é a etapa de polimento iônico através de “Ion Milling”, cuja taxa de afinamento é de 10 $\mu\text{m}/\text{h}$ para materiais metálicos.

O “ion milling” utiliza um feixe de íons de argônio (Ar) acelerados por alta voltagem (10 – 20 kV) para evaporar o material da superfície da amostras. O material é gradativamente removido até que a amostra seja perfurada. Tomou-se cuidado para que o furo não se estendesse, pois em questão de minutos a área fina de interesse poderia ser consumida levando à condenação da amostra. Ao longo da borda onde a amostra foi perfurada localiza-se a região de material cuja espessura é fina o suficiente (≤ 100 nm) de modo que seja transparente aos elétrons. A análise por meio de MET serve para a caracterização mais detalhada da microestrutura, complementando as análises realizadas através de microscopia ótica e eletrônica de varredura.

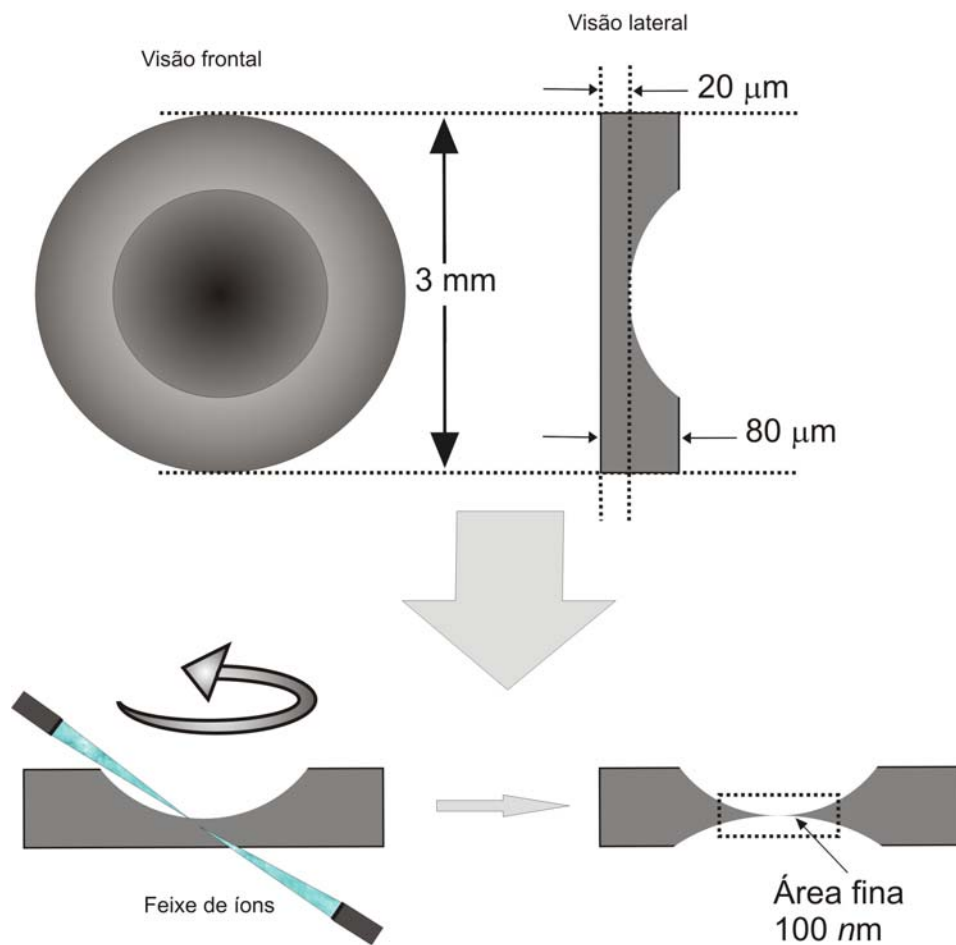


Figura 3.7. Representação esquemática do processo de preparação de amostras para MET, que inclui o “dimpling” e o polimento iônico.

Considerando que a análise da microestrutura não ficou restrita à caracterização das fases formadas, mas também envolveu a identificação de aspectos cristalográficos das fases por padrão

de difração de área selecionada (Selection Area Diffraction Patterns - SADP), a análise usando MET foi de grande importância no presente estudo para complementar os resultados obtidos pela difração de raios-X (DRX). Isso porque fases de tamanhos micrométricos e nanométricos (incluindo fases metaestáveis) podem ser formadas com frações volumétricas pequenas que podem não ser detectadas por DRX, requerendo intenso estudo de MET para a identificação mais precisa.

3.6. Difração de Raios-X Convencional e Através de Luz Síncrotron

A análise por difração de raios-X foi realizada em difratômetro da marca Rigaku, modelo DMAX2200, no qual foram empregados tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e faixa de observação compreendida entre $30^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$. Foi utilizado alvo de Cu - $K\alpha$ que fornece raios-X com comprimento de onda, $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ com filtro de Ni. Nesta técnica de análise, ondas eletromagnéticas ao incidirem em cristais, são difratadas de acordo com leis físicas e os ângulos de difração permitem descrever a estrutura dos cristais com alto grau de precisão. A partir da difração de raios-X pode-se determinar espaçamentos interplanares e raios atômicos em metais com precisão [Van Vlack, 1984]. Quando os raios-X incidem em um material cristalino, estes são difratados pelos planos atômicos. O ângulo de difração θ depende do comprimento de onda λ dos raios-X e da distância d entre os planos, de acordo com a lei de Bragg para a condição de interferência construtiva, isto é, produção de pico de difração devido à radiação:

$$n\lambda = d \sin \theta \quad 3.1$$

onde n é a ordem de difração. Como na maioria dos casos utiliza-se difração de primeira ordem, deve-se adotar $n=1$ [Van Vlack, 1984]. De posse dos ângulos de Bragg correspondentes e suas intensidades relativas, tem-se condições de determinar a estrutura cristalina e até mesmo identificar o material, consultando-se os arquivos cristalográficos do JCPDS (*Joint Committee of Powder Diffraction Standards*) existentes na literatura.

Todas as quatro regiões de cada uma das amostras Ti-(25, 30 e 35)Nb-(2, 4 e 8)Sn obtidas após a têmpera com taxa de resfriamento variável foram submetidas à difração de raios-X. A

finalidade desta análise foi detectar o eventual aparecimento ou a transformação de fases conforme a variação da taxa de resfriamento. As amostras utilizadas para a difração de raios-X foram as mesmas preparadas para microscopia ótica e eletrônica. Com o objetivo de avaliar a cinética de transformações de fases associadas à decomposição da martensita, análises de difração de raios-X utilizando radiação síncrotron foram aplicadas a amostras temperadas em água das ligas: Ti-25Nb-xSn ($x = 4$ e 8 % em peso), Ti-30Nb-xSn ($x = 4$ e 8 % em peso) e Ti-35Nb-xSn ($x = 4$ e 8 % em peso) no formato cilíndrico. Tais amostras com dimensões $\varnothing 10 \times 1,5$ mm foram preparadas e analisadas com radiação síncrotron (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS) de comprimento de onda igual a $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ durante tratamento térmico a partir da temperatura ambiente (T_{amb}). O tratamento consistia de um pré-envelhecimento a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ para as ligas com 25% em peso de Nb e a $260 \text{ }^\circ\text{C}$ para as ligas com teores de Nb de 30 e 35% em peso, por período de tempo de 4,5 horas seguido de envelhecimento a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ e $500 \text{ }^\circ\text{C}$ sob vácuo, segundo o diagrama apresentado na figura 3.7. O equipamento de difratometria utilizado no LNLS é apresentado na figura 3.8.

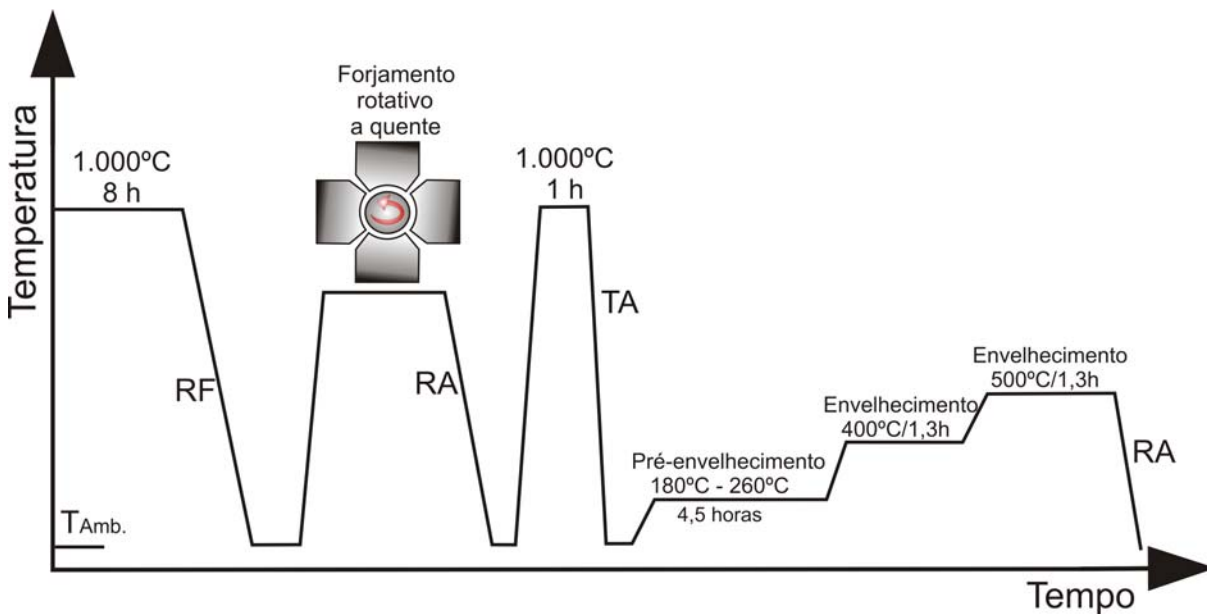


Figura 3.8. Diagrama esquemático do processamento das amostras de ligas de titânio: tratamento térmico de homogeneização, forjamento rotativo a quente, solubilização e têmpera em água seguido de pré-envelhecimento a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ (ligas com 25 % em peso de Nb) ou $260 \text{ }^\circ\text{C}$ (ligas com 30 ou 35 % em peso de Nb) por 4,5 h e envelhecimento a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ e $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (RF: resfriamento ao forno; TA: têmpera em água; RA: resfriamento ao ar).

Uma análise inicial via difração de raios-X foi realizada à temperatura ambiente antes do início do tratamento térmico. Tal análise teve como objetivo a caracterização da microestrutura de partida uma vez que todas as amostras passaram por têmpera em água. Em seguida, aumentou-se a temperatura até os patamares indicados no diagrama citado. A estabilidade do controlador de temperatura era de aproximadamente ± 1 °C. Foram utilizados monocromador de grafite HOPG (002) e fendas verticais após a amostra de 2 mm. Como resultado do procedimento adotado, foi obtido um conjunto de difratogramas para as diferentes temperaturas, totalizando 21 varreduras para cada amostra. O aquecimento foi realizado a partir de um forno resistivo e as amostras foram mantidas no vácuo. Os difratogramas foram adquiridos segundos após cada amostra atingir a temperatura desejada.

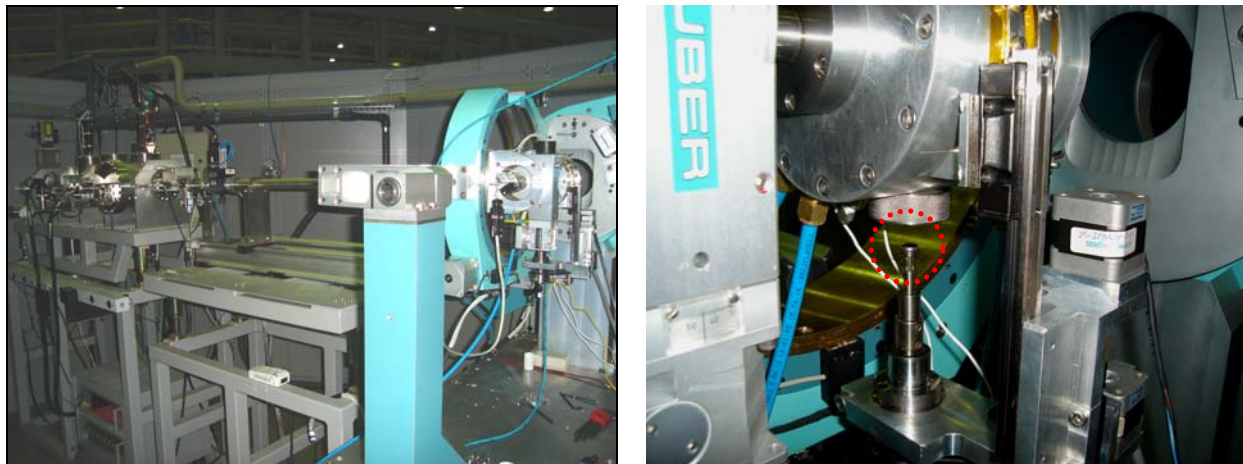


Figura 3.9. Difração de raios-X de alta resolução usando luz síncrotron durante tratamento térmico de envelhecimento. Em detalhe o porta-amostra. (Equipamento do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS).

3.7. Calorimetria Exploratória Diferencial

A estabilidade de fases em ligas de titânio metaestáveis pode ser examinada através de ensaios de análise térmica no modo DSC (calorimetria exploratória diferencial). Essa técnica envolve a determinação de fluxos de calor entre a amostra a ser analisada e outra de referência, ambas submetidas à mesma variação de temperatura. Transformações de fases são acompanhadas por liberação ou absorção de energia, o que é registrado como um fluxo de calor entre a amostra em análise e a de referência, em função da temperatura. Assim, amostras das composições

estudadas foram ensaiadas em equipamento STA 409C, marca Netzsch mostrado na figura 3.9. O conjunto de nove composições foi analisado via DSC depois de passar por resfriamento rápido em água.



Figura 3.10. Equipamento STA409C - Netzsch utilizado na análise de calorimetria exploratória diferencial.

Os parâmetros operacionais utilizados envolveram dois ciclos de aquecimento/resfriamento até a temperatura máxima de 850 °C, sob atmosfera de hélio e taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min para amostras resfriadas rapidamente. Nesses ensaios, foram empregados cadinhos de platina. Na determinação das temperaturas utilizou-se o sistema padrão “onset” onde a identificação da temperatura de transformação é feita pela interceptação entre a tangente à entrada de um sinal e o prolongamento da linha base.

3.8. Medida do Módulo de Elasticidade por Técnica Acústica

O módulo de elasticidade foi determinado dinamicamente através da emissão de ondas ultra-sônicas. Sabe-se que a velocidade do som em um determinado meio está associada às constantes elásticas desse meio. Assim, se um pulso de ultra-som é transmitido através desse meio e seu eco é detectado, pode-se medir com precisão a velocidade do som nesse meio. Nessa técnica, são empregados dois tipos de onda, longitudinais, onde as partículas do meio vibram no sentido de propagação do som e transversais, em que a vibração ocorre perpendicularmente à

direção de propagação da onda. A análise das ondas emitidas e recebidas é feita através de um osciloscópio, que leva à determinação dos tempos de propagação, como mostra a figura 3.10. O ultra-som é transmitido através da amostra e é refletido ao atingir uma descontinuidade. Após a reflexão, a onda refletida atinge o transdutor piezo-elétrico, o qual é excitado por meio de um pulso elétrico de baixa duração e grande amplitude (menos de 20 ns de duração e amplitude entre 100 e 200 V), o que leva à emissão de ultra-som.

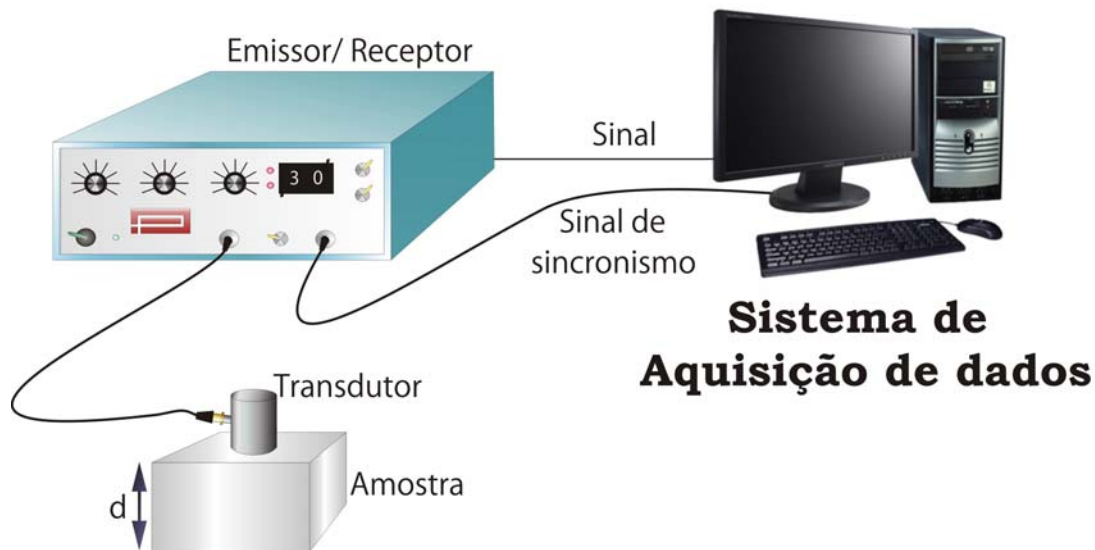


Figura 3.11. Diagrama esquemático do arranjo para determinação de constantes elásticas de ligas de titânio através de emissão e recepção de ultra-som.

De posse do período entre a emissão e a recepção, pode-se determinar a velocidade no meio, equações 3.2 e 3.3. A partir do período de tempo entre a emissão e a recepção do ultra-som (pulso e eco), Δt , e da medida da espessura da amostra e de sua densidade, que é obtida através do método de Arquimedes, as constantes elásticas do meio são determinadas por meio das seguintes relações:

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

$$V_T = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\nu)}} = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad 3.3$$

onde E é o módulo de Young ou módulo de elasticidade longitudinal, G é o módulo de

elasticidade transversal e ν é a razão de Poisson. Tais parâmetros podem ser obtidos através das relações:

$$\nu = \frac{1 - 2\left(\frac{V_T}{V_L}\right)^2}{2 - 2\left(\frac{V_T}{V_L}\right)^2} \quad 3.4$$

$$E = 2\rho V_T^2(1 + \nu) \quad 3.5$$

Por fim, para cada valor de módulo de elasticidade obtido via ultrassom apresentado, foram realizadas três medidas e calculada média aritmética e desvio padrão.

3.9. Dureza Vickers

Os ensaios de microdureza Vickers serviram para caracterizar as ligas estudadas quanto ao comportamento mecânico básico. Além disso, o ensaio de microdureza Vickers foi utilizado devido a sua rapidez e facilidade. Esse tipo de ensaio foi realizado em um equipamento da marca Buehler modelo 2100, mostrado na figura 3.11, que conta com um microscópio óptico acoplado ao indentador.

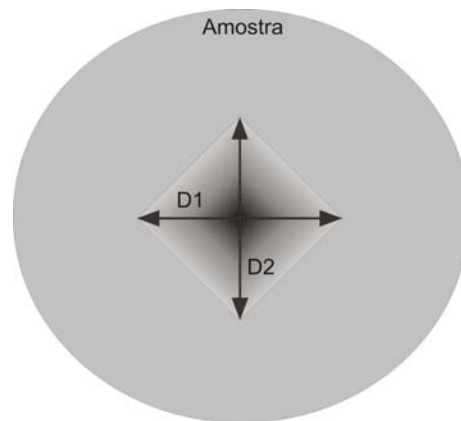


Figura 3.12. Equipamento utilizado para as medidas de microdureza Vickers e diagrama esquemático da impressão.

Tal indentador constitui-se de uma pirâmide de diamante com base quadrada e ângulo de 136° entre as faces opostas. A carga aplicada produz um losango e a microdureza Vickers determinada através da equação:

$$HV = \frac{1,8544 F}{D^2} \quad 3.6$$

onde D (em μm) é a média dos comprimentos das diagonais D1 e D2 da impressão provocada pelo penetrador e F (em g) é a carga aplicada (kgf). Foram realizadas cinco indentações para cada medida, obtendo-se média e desvio padrão.

3.10. Ensaio de Tração

As propriedades mecânicas limite de escoamento, limite de resistência à tração, alongamento, redução de área e módulo de elasticidade foram determinadas pelo ensaio de tração, realizados em equipamento MTS (Mechanical Test System), modelo 810, figura 3.12, à temperatura ambiente e com taxa de deformação constante de 0,02 mm/s, em concordância com a norma ASTM E8M [2004].



Figura 3.13. Máquina universal de ensaios (MTS - Mechanical Test System 810) utilizado no ensaio de tração.

As dimensões dos corpos de prova utilizados neste ensaio são apresentadas na figura 3.13 e para cada condição foram ensaiados cinco corpos de prova. Um extensômetro foi utilizado e mantido junto à amostra até que o limite de escoamento fosse atingido e então, removido e os valores de carga e deslocamento dinamicamente registrados por um computador acoplado ao sistema.

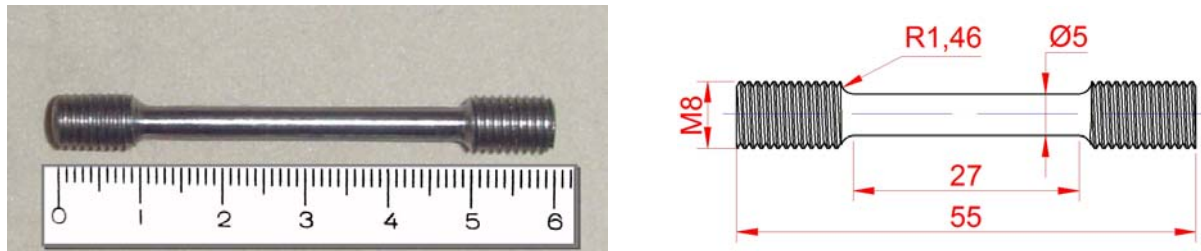


Figura 3.14. Corpo de Prova de tração.

O esquema representado na figura 3.14 especifica dois tipos de processamento realizados para as nove composições de ligas estudadas nos ensaios de tração. Após forjamento a quente todas as ligas foram usinadas em corpos de prova para ensaios de tração e polidos, para posteriormente serem tratados termicamente.

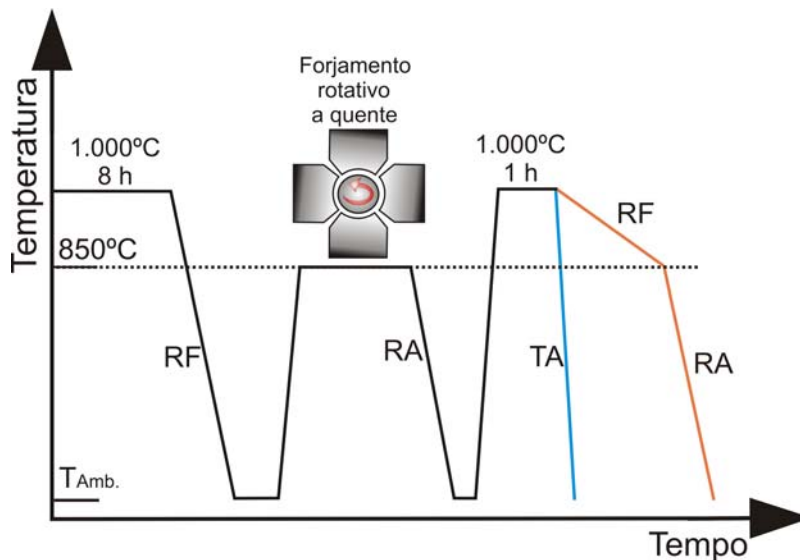


Figura 3.15. Diagrama esquemático do processamento das amostras de ligas de titânio: tratamento térmico de solubilização, forjamento rotativo a quente e tratamento térmico de envelhecimento. (RF: resfriamento ao forno; RA: resfriamento ao ar; TA: têmpera em água).

Nos primeiros ensaios, as ligas foram tratadas termicamente por 1 hora a 1.000 °C encapsuladas em tubos de quartzo com atmosfera de argônio para evitar oxidação e resfriadas em água. Em um segundo ensaio, as ligas foram tratadas termicamente por 1 hora a 1.000 °C encapsuladas em tubos de quartzo com atmosfera de argônio e resfriadas em forno até atingir 850 °C e depois ao ar até temperatura ambiente. Esse processamento proporcionou taxa de resfriamento mais lenta permitindo mudanças na microestrutura final das ligas.

3.11. Ensaio de Fadiga

O ensaio de fadiga foi realizado conforme as normas ASTM E 1823-07a [2007], ASTM E466 [2002] e ASTM E468 [1998]. Esse ensaio foi conduzido em regime de alto-ciclo através do ensaio da barra rotativa com o corpo de prova fixado em apenas uma extremidade, com momento fletor variando ao longo do comprimento do corpo de prova. As medidas foram realizadas em uma máquina de flexão alternada simétrica, modelo RBF-200 (figura 3.15), com razão de carga $R=-1$ e frequência de 83 Hertz em meio não agressivo (ambiente). Os corpos de prova de dimensões apropriadas para uso em tal equipamento, foram usinados em torno CNC, lixados e polidos longitudinalmente logo após terem passado pelo forjamento a quente, seguindo metodologia da ASTM E466 [2002] e E3 [2001], de tal forma que não apresentassem riscos ou marcas e defeitos que criariam efeitos indesejáveis na etapa de iniciação da trinca no ensaio de fadiga (figura 3.16).



Figura 3.16. Equipamento utilizado nos ensaios de fadiga.

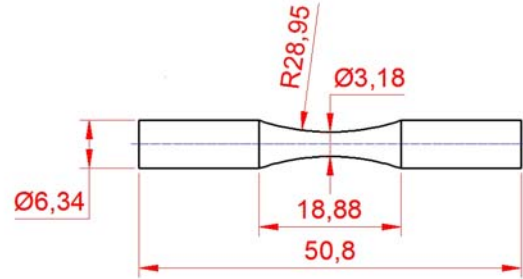


Figura 3.17. (a) Corpo de prova de fadiga, usinado e após polimento (b) Dimensões nominais do corpo de prova em milímetros.

Em seguida, tais corpos de prova foram encapsulados em tubos de quartzo com atmosfera de argônio para serem tratados a 1.000 °C por 1 hora e resfriados em forno até atingir 850 °C e depois ao ar até temperatura ambiente. Foi planejada a preparação de 15 corpos de prova para cada amostra avaliada. O ensaio de cada corpo de prova tem durabilidade média de 35 horas para o não rompimento a 10^7 ciclos. A área reduzida do corpo de prova foi medida com auxílio de paquímetro, para o ajuste do momento fletor e conseqüentemente, da tensão requerida. Os corpos de prova foram alinhados no equipamento por meio de um relógio comparador. Para a determinação do limite de resistência à fadiga, foi utilizado o método estatístico escada e montada uma tabela auxiliar. Essa tabela inclui a menor tensão ensaiada (i), o número de corpos de prova que foram rompidos ou não, dependendo do evento que ocorreu em menor número (n_i) e coeficientes N, A e B, que correspondem à soma de n_i , in_i e i^2n_i , respectivamente. Aplicando-se as equações de Dixon e Mood (3.7 e 3.9) aos resultados [Morrissey, 2006] obteve-se o limite de resistência à fadiga médio e desvio padrão correspondente.

$$S_f = S_0 + d \cdot \left(\frac{A}{N} \pm \frac{1}{2} \right) \quad 3.7$$

$$\delta = 1,620 \cdot d \cdot \left(\frac{N \cdot B - A^2}{N^2} + 0,029 \right) \quad 3.8$$

onde S_0 é a menor tensão ensaiada, d é o incremento fixado na ordem crescente ou decrescente da escada, (+) se o evento ocorrido em menor número é a não ruptura ou (-) se ruptura. Após a ruptura do corpo de prova, a superfície fraturada foi recoberta com esmalte para protegê-la de

possíveis oxidações. No momento da análise fractográfica, realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em microscópio JEOL, tal camada foi removida com o uso de acetona.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1. Considerações Iniciais

Inicialmente, vale tecer algumas considerações sobre a preparação e caracterização de ligas do sistema Ti-Nb-Sn. Estudos anteriores realizados com ligas do sistema Ti-Nb foram utilizados como referência nas análises realizadas com ligas do sistema ternário Ti-Nb-Sn [Aleixo, 2005]. A adição de Sn ao sistema Ti-Nb não deve ser vista como uma operação simples, à medida que a fusão desse metal em forno a arco tornou o processo de preparação de ligas complexo. Foram feitas diversas tentativas de adicionar o Sn às ligas Ti-Nb. Porém, a enorme diferença de temperatura de fusão entre tais elementos dificultou tal operação. Na maioria das tentativas, o Sn vaporizava-se frente à imposição do arco voltaico para fundir os outros elementos.

A solução para o problema se deu através do uso de envelopes de Nb, onde o Sn foi armazenado e posteriormente, fundido. Esta alternativa tornou a preparação das ligas de Ti contendo Sn viável. Outra questão importante foi a caracterização metalográfica das ligas Ti-Nb-Sn. Algumas ligas desse sistema possuem alta ductilidade e revelaram ser bastante difíceis de serem lixadas e polidas. Além disso, os procedimentos normalmente empregados no lixamento das ligas de Ti envolvem o emprego de lixas de grana até 1200. Ocorre que tal emprego acabava

por levar à formação de martensita induzida por deformação. Após diversos experimentos, dois caminhos foram tomados para solucionar tal problema: o primeiro envolveu a utilização de lixas com grana acima de 2.000, que são mais difíceis de serem adquiridas e economicamente mais custosas e o segundo método foi a preparação metalográfica anterior ao tratamento térmico final desejado.

4.2. Experimentos de Resfriamento Contínuo

Em um primeiro momento, são apresentados resultados associados à composição química das amostras empregadas nos estudos de resfriamento contínuo, que foram obtidos por meio de espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia das ligas, conforme apresenta a tabela 4.1. Os experimentos de resfriamento contínuo foram empregados com o objetivo de estabelecer condições de composição e de taxa de resfriamento que permitissem a formação de fases metaestáveis. Inicialmente, são apresentados os resultados relativos aos perfis de temperatura (evolução de temperaturas durante o experimento), durante o resfriamento imposto às amostras e suas respectivas taxas de resfriamento. Em seguida são apresentados os difratogramas de raios-X das diversas secções de cada amostra e finalmente, são tratadas as microestruturas obtidas por microscopia das regiões junto aos respectivos termopares inseridos em cada amostra. Conforme mostrado na figura 3.4, o termopar I foi o que apresentou a menor taxa de resfriamento, pois sua posição é a mais distante da extremidade resfriada com fluxo de água e o termopar IV, o de maior taxa de resfriamento, uma vez que corresponde à região da amostra próxima do contato com a água circulante. Isto é válido para todas as amostras de diferentes composições.

As taxas de resfriamento para todas as ligas estudadas foram determinadas na faixa de temperaturas entre 800 °C até 400 °C, abaixo da qual a difusão atômica é pouco intensa. A tabela 4.2 resume as taxas de resfriamento (°C/s) impostas às amostras cilíndricas nas diferentes regiões. Nota-se que ocorreu significativa variação dessa taxa para uma mesma posição de diferentes amostras. Essa variação se deve à forma como é feito o resfriamento: o fluxo de água é controlado manualmente. Os resultados mostram ainda que a região I, aquela de menor taxa de resfriamento, registrou valores em torno de 4,5 °C/s. Por outro lado, a região associada ao termopar IV resultou em taxas de resfriamento de até 169,2 °C/s.

Tabela 4.1. Composição química obtida através de espectrometria de fluorescência de raios-X.

Liga (valor nominal)	Composição (% em peso)		
	Ti	Nb	Sn
Ti-25Nb-2Sn	74,5	23,2	2,3
Ti-25Nb-4Sn	73,4	21,8	4,7
Ti-25Nb-8Sn	66,9	24,3	8,8
Ti-30Nb-2Sn	68,6	28,9	2,4
Ti-30Nb-4Sn	66,3	29,0	4,7
Ti-30Nb-8Sn	63,6	28,8	7,6
Ti-35Nb-2Sn	61,8	34,9	3,3
Ti-35Nb-4Sn	59,3	35,1	5,6
Ti-35Nb-8Sn	57,7	34,6	7,7

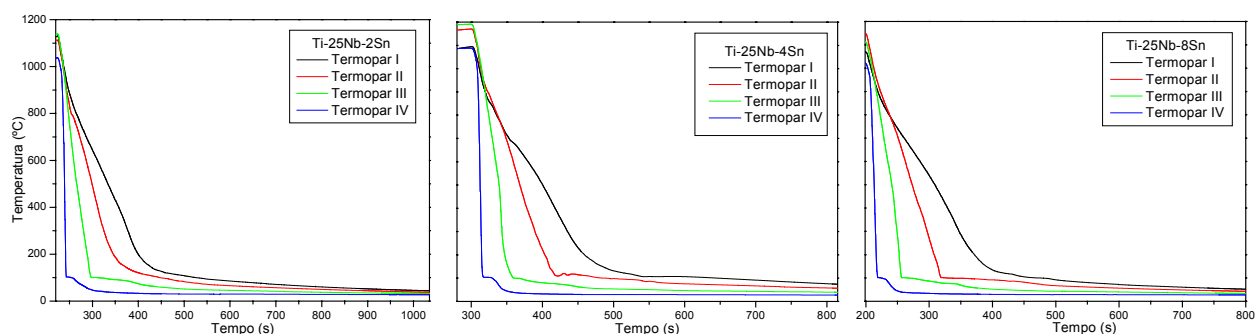


Figura 4.1. Evolução de temperatura nas regiões I a IV ao longo das amostras das ligas Ti-25Nb-2Sn, Ti-25Nb-4Sn e Ti-25Nb-8Sn.

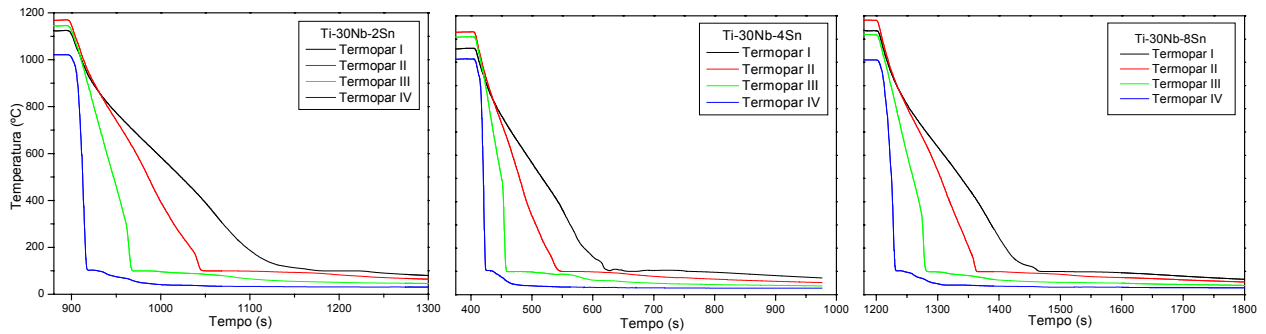


Figura 4.2. Evolução de temperatura nas regiões I a IV ao longo das amostras das ligas Ti-30Nb-2Sn, Ti-30Nb-4Sn e Ti-30Nb-8Sn.

A formação de fases nas ligas Ti-Nb-Sn depende essencialmente da composição e das taxas de resfriamento impostas. Taxas de resfriamento elevadas levam à formação de estruturas metaestáveis, enquanto que baixas taxas formam estruturas de equilíbrio. Os difratogramas de raios-X das ligas que foram submetidas a diferentes taxas de resfriamento (regiões I a IV), onde as fases formadas variaram segundo a taxa de resfriamento imposta são apresentados juntamente com as micrografias obtidas via microscopia óptica. Junto com os difratogramas de raios-X e suas respectivas micrografias são mostrados valores de dureza Vickers em algumas regiões das amostras.

É importante salientar que tal medida de dureza pode variar de acordo com a fase examinada. Fases como a martensita ortorrômbica e a fase β exibem valores de dureza superiores à dureza da fase α .

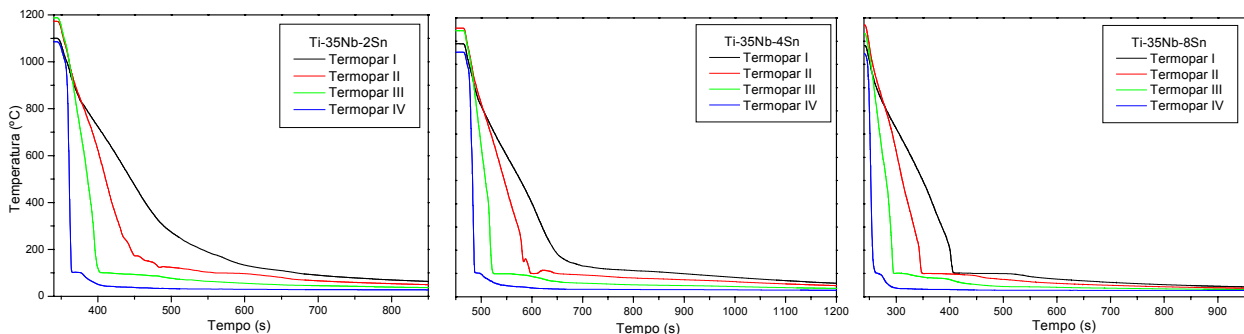


Figura 4.3. Evolução de temperatura nas regiões I a IV ao longo das amostras da ligas Ti-35Nb-2Sn, Ti-35Nb-4Sn e Ti-35Nb-8Sn.

As figuras 4.4.a a 4.4.d apresentam resultados da liga Ti-25Nb-2Sn. As análises microestruturais via microscopia ótica estão em concordância com as informações obtidas da difração de raios-X e pouco diferem entre si em relação às morfologias das fases. O primeiro difratograma foi obtido do corte relativo ao termopar I, o mais distante da extremidade resfriada pela água circulante e apresentou as fases α e β e a martensita α'' . A formação e/ou manutenção dessas fases são justificáveis uma vez que a taxa de resfriamento mais lenta obtida neste ensaio corresponde a valores próximos de 4 °C/s, algo da mesma ordem de um resfriamento ao ar a partir de 1.000 °C [Aleixo, 2005].

Tabela 4.2. Taxas de resfriamento (°C/s) impostas nas amostras cilíndricas.

Composições	Termopares			
	I	II	III	IV
Ti-25Nb-2Sn	4,3	6,9	15,7	105,1
Ti-25Nb-4Sn	4,9	9,7	23,7	163,1
Ti-25Nb-8Sn	4,3	8,3	17,5	83,3
Ti-30Nb-2Sn	3,8	6,8	13,6	82,0
Ti-30Nb-4Sn	4,0	8,0	16,8	110,6
Ti-30Nb-8Sn	3,6	6,8	12,9	81,6
Ti-35Nb-2Sn	4,9	10,6	21,2	169,2
Ti-35Nb-4Sn	4,2	7,4	17,4	90,5
Ti-35Nb-8Sn	4,7	9,7	17,9	107,3

O segundo difratograma com sua respectiva micrografia ótica foi obtido a partir do corte correspondente ao segundo termopar, distante 39 mm da extremidade em contato com a água

refrigerante. Neste difratograma, tem-se a identificação de um pico de fase ω , próximo a $2\theta = 79,8^\circ$ correspondente ao plano (1 1 2); outros picos correspondentes a esta fase não foram identificados, uma vez que os picos mais intensos sobrepõem-se aos das fases α e α'' .

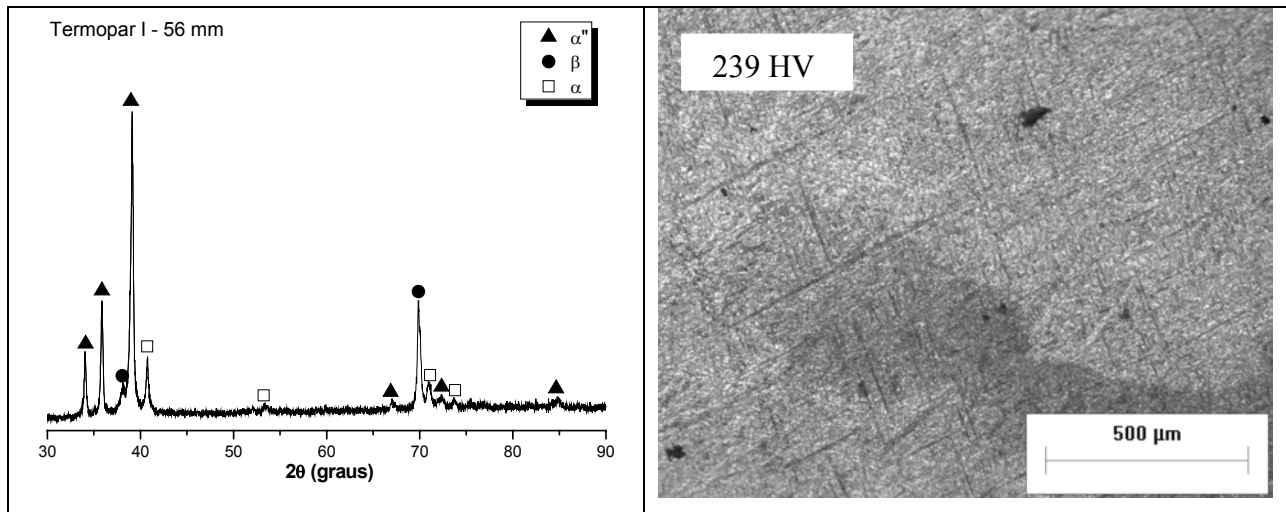


Figura 4.4.a Difratograma de raios-X da liga Ti-25Nb-2Sn da região I com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.

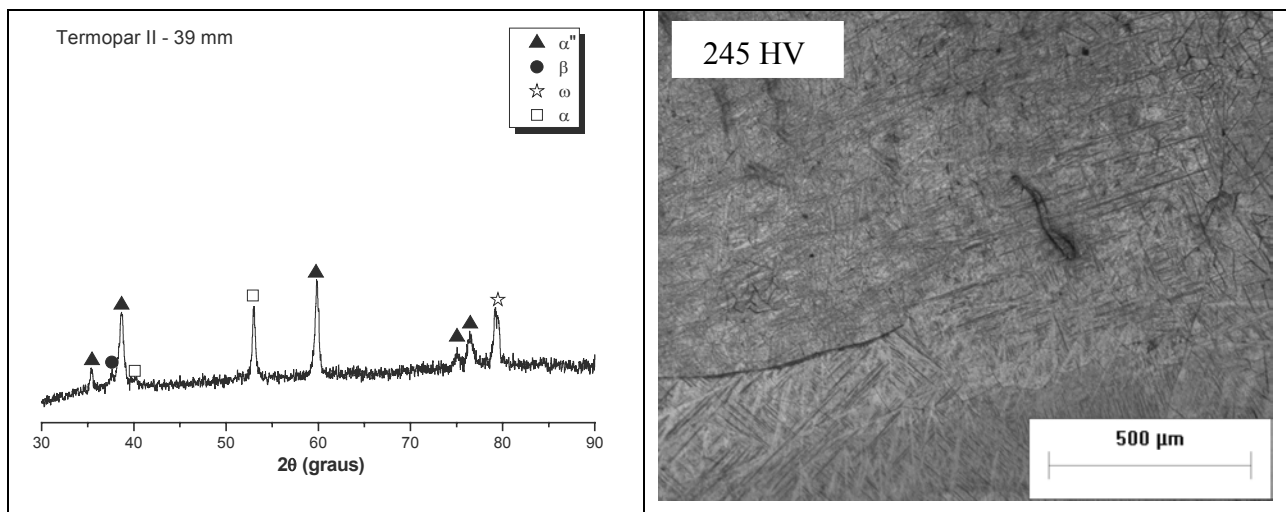


Figura 4.4.b Difratograma de raios-X da liga Ti-25Nb-2Sn da região II com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.

Os difratogramas referentes ao terceiro termopar (distante 22 mm da extremidade refrigerada) e ao quarto termopar (distante 5 mm da extremidade refrigerada) apresentam as fases martensita α'' e β , uma vez que tiveram as maiores taxas de resfriamento, aproximadamente 15,7

e 105,1 °C/s, respectivamente. A fim de caracterizar melhor as fases presentes na microestrutura dessa liga, também foi utilizada microscopia eletrônica de transmissão (MET).

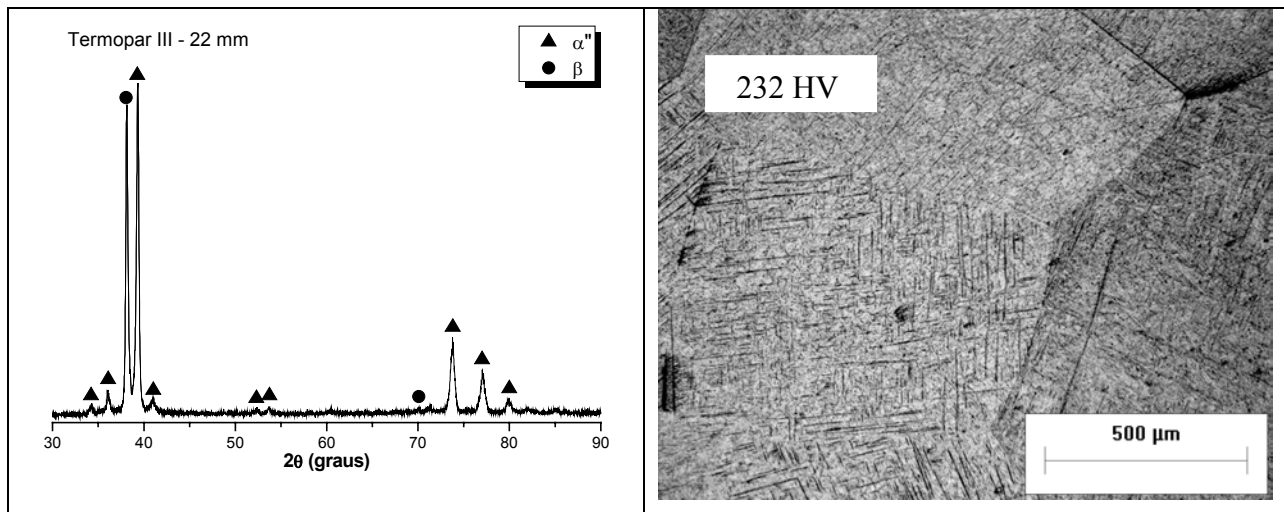


Figura 4.4.c Difratoograma de raios-X da liga Ti-25Nb-2Sn da região III com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.

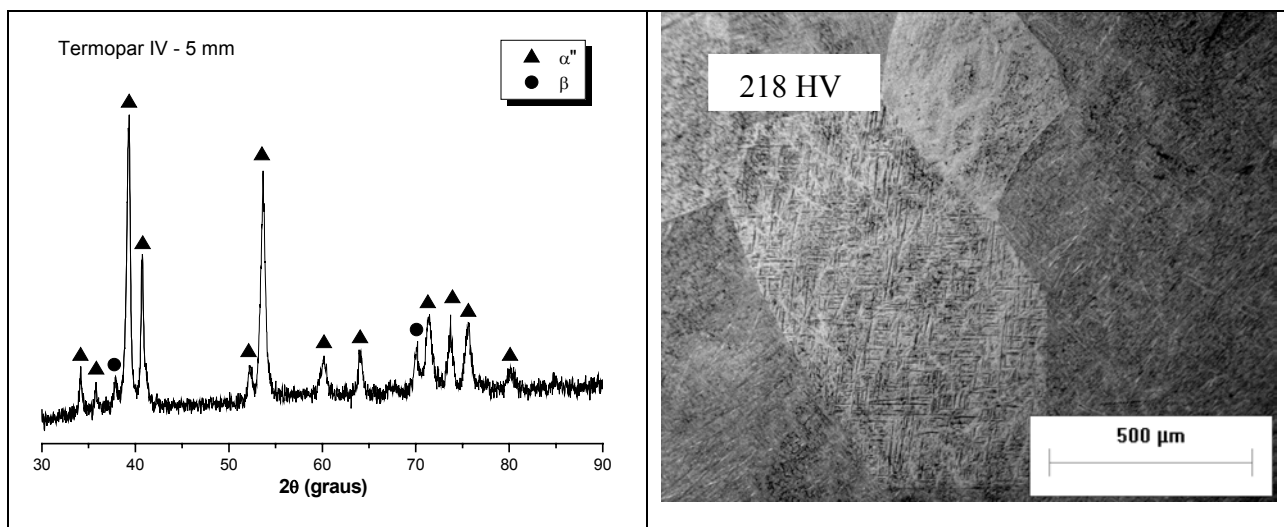


Figura 4.4.d Difratoograma de raios-X da liga Ti-25Nb-2Sn da região IV com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.

As figuras 4.5.a e 4.5.b apresentam a análise de MET de campo claro para a liga Ti-25Nb-2Sn, no corte correspondente ao termopar IV – o de mais alta taxa de resfriamento. É possível verificar a fase martensita α'' distribuída na matriz de fase β . Além disso, através dos padrões de

difração de área selecionada (SADP) identifica-se o eixo de zona de $[\bar{1}\bar{1}1]_{\beta}$ da fase β . O fato de não se encontrar a fase ω não significa que a mesma não estava presente na microestrutura.

Os resultados apresentados nas figuras 4.6.a e 4.6.b foram obtidos também por microscopia eletrônica de transmissão, campo claro, da liga Ti-25Nb-2Sn. Tal análise foi executada junto à região correspondente ao termopar II – distante 22 mm da extremidade refrigerada e com taxa de resfriamento próximo a 7 °C/s. Essa análise foi realizada no sentido de verificar a presença da fase ω , que havia sido detectada via difração de raios-X. Os resultados obtidos confirmam sua existência. Em relação à dureza Vickers, pode-se afirmar que a mesma representa o balanço de fases existentes em cada microestrutura. Microestruturas com predominância da fase martensítica α'' possuem dureza inferior às aquelas onde predomina fase β .

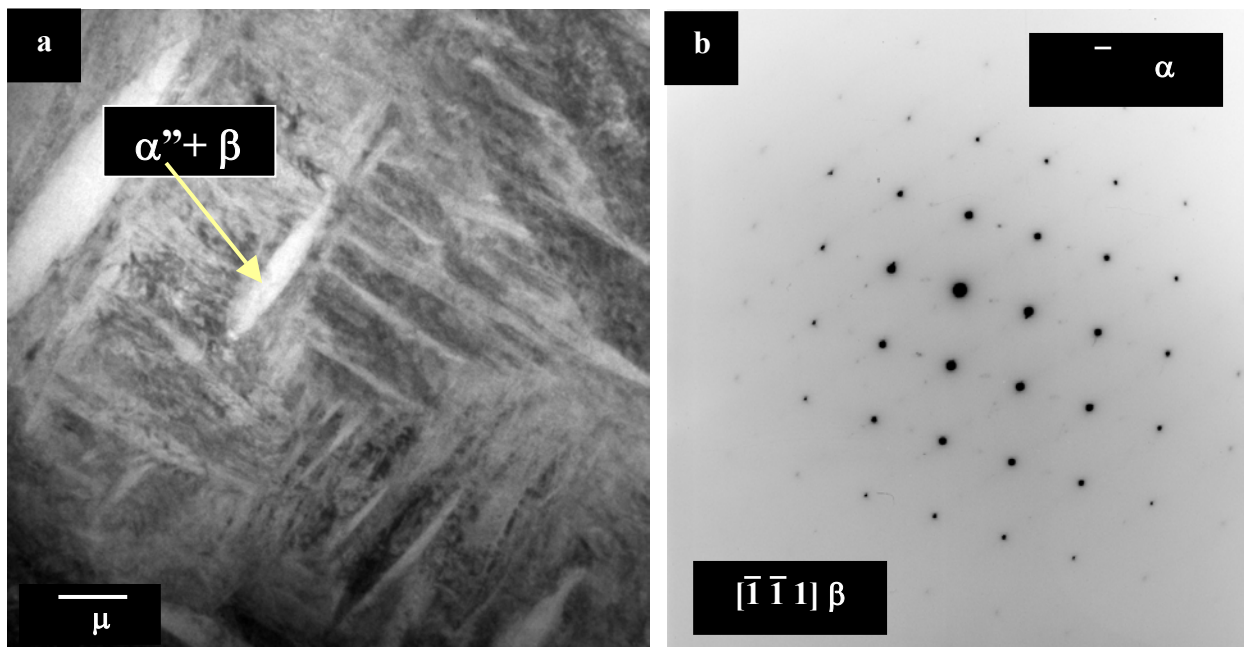


Figura 4.5. Análise de MET para a liga Ti-25Nb-2Sn – termopar IV após têmpera em água mostrando imagem de campo claro (a) com fase martensítica α'' distribuída na matriz de fase β . Além disso, o padrão de difração de área selecionada (SADP) indica a relação de orientação $[\bar{1}\bar{1}1]_{\beta} // [0\bar{2}1]_{\alpha''}$ em (b).

Os valores de dureza Vickers medidos nos cortes correspondentes aos termopares III e IV foram de $232,2 \pm 7,0$ e $218,4 \pm 4,8$ HV respectivamente. Quando picos de fase ω foram detectados em uma microestrutura, esta apresentou elevação na medida de dureza Vickers ($244,8 \pm 2,3$ HV), como no caso da região referente ao termopar II. A microestrutura formada pelas fases α'' , β e α possui dureza intermediária, como no caso da região I ($238,8 \pm 7,4$ HV). Apesar da fase ω não ser detectada na região I, provavelmente a mesma foi ali formada, mas seu reduzido volume limitou sua observação. As figuras 4.7.a a 4.7.d apresentam resultados da liga Ti-25Nb-4Sn. As análises microestruturais via microscopia ótica estão em concordância com as informações obtidas da difração de raios-X. O primeiro difratograma foi realizado no corte relativo ao termopar I, o mais distante da extremidade resfriada pela água circulante e apresentou as fases α e β e a martensita ortorrômbica α'' . A dureza Vickers medida nesta amostra foi de $236,5 \pm 7,0$ HV. O segundo difratograma seguiu os resultados apresentados pelo primeiro e a medida de dureza Vickers de $237,1 \pm 9,2$ HV, indicando pouca variação na composição de fases.

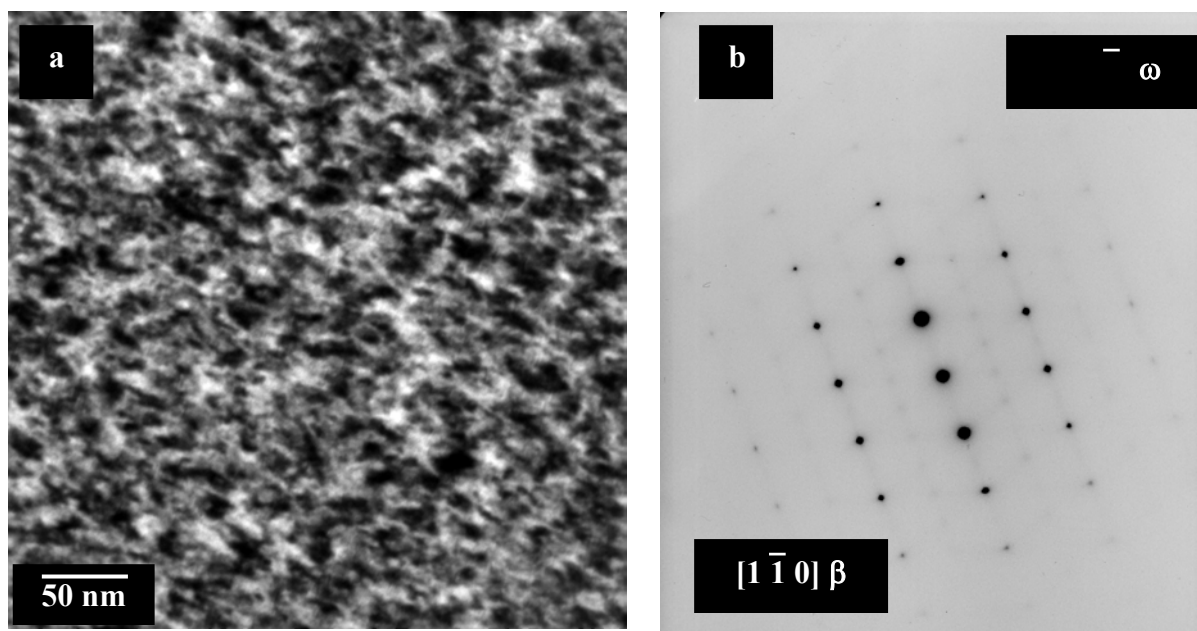


Figura 4.6. Micrografia de campo claro (a) obtida via MET para a liga Ti-25Nb-2Sn – termopar II após têmpera em água mostrando as fases metaestáveis ω e matriz de β . A imagem de SADP (b) mostra a relação de orientação $[1\bar{1}0]_{\beta} // [00\bar{1}]_{\omega}$.

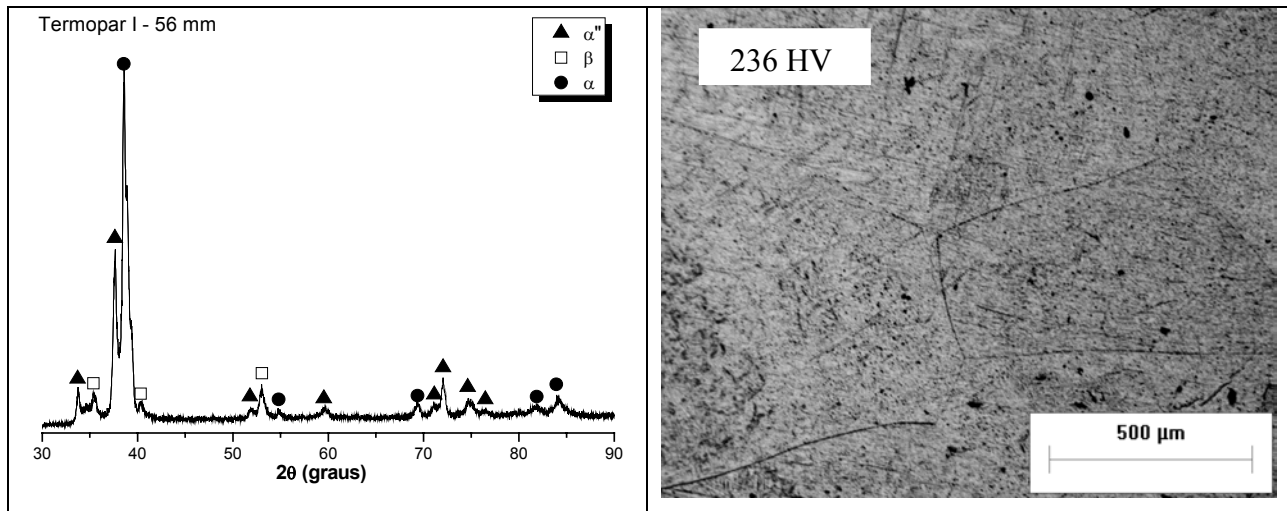


Figura 4.7.a. Difratoograma de raios-X da liga Ti-25Nb-4Sn da região I com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.

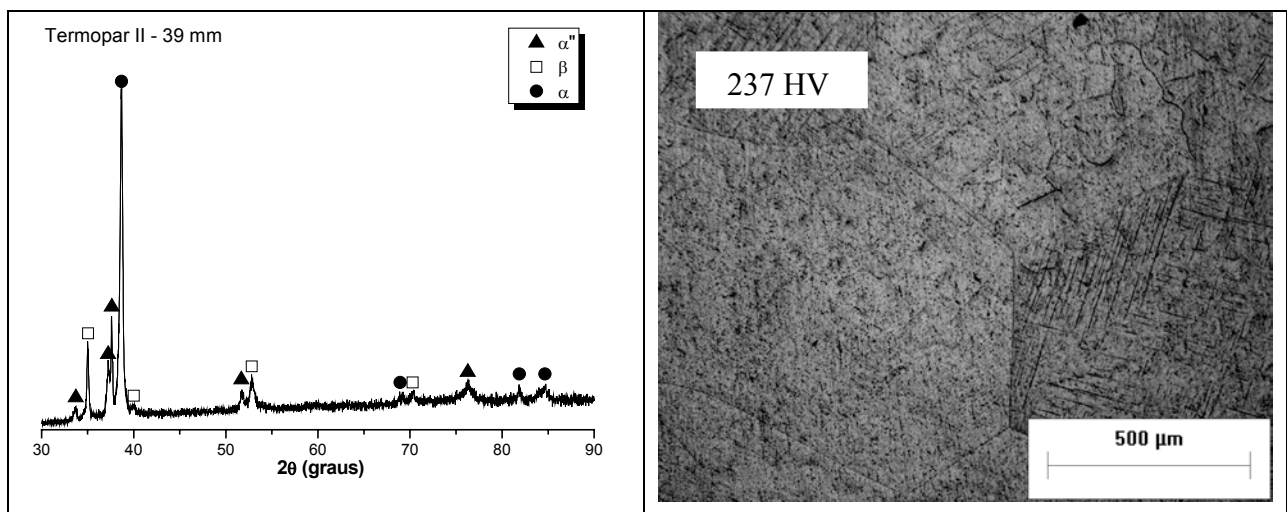


Figura 4.7.b. Difratoograma de raios-X da liga Ti-25Nb-4Sn na região II com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.

O terceiro difratograma com sua respectiva micrografia ótica foi obtido a partir do corte correspondente ao terceiro termopar, distante 22 mm da extremidade em contato com a água refrigerante. Neste difratograma, tem-se a identificação de picos correspondentes às fases β e α'' . Essas fases também são verificadas na secção obtida na posição do quarto termopar, a de resfriamento mais rápido. As amostras apresentaram valores de dureza de $228,3 \pm 2,9$ e $225,9 \pm 7,4$ HV, respectivamente. Nota-se que quanto mais alta a taxa de resfriamento imposta, picos da fase martensítica α'' são mais proeminentes e à medida que a taxa de resfriamento diminui, os

picos de fase α aparecem. Essa formação de fases também foi verificada por meio de micrografias óticas das amostras. A figura 4.8 apresenta uma micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura com aumento de 2.000 vezes, mostrando agulhas da fase martensítica α'' presentes na secção correspondente ao IV termopar.

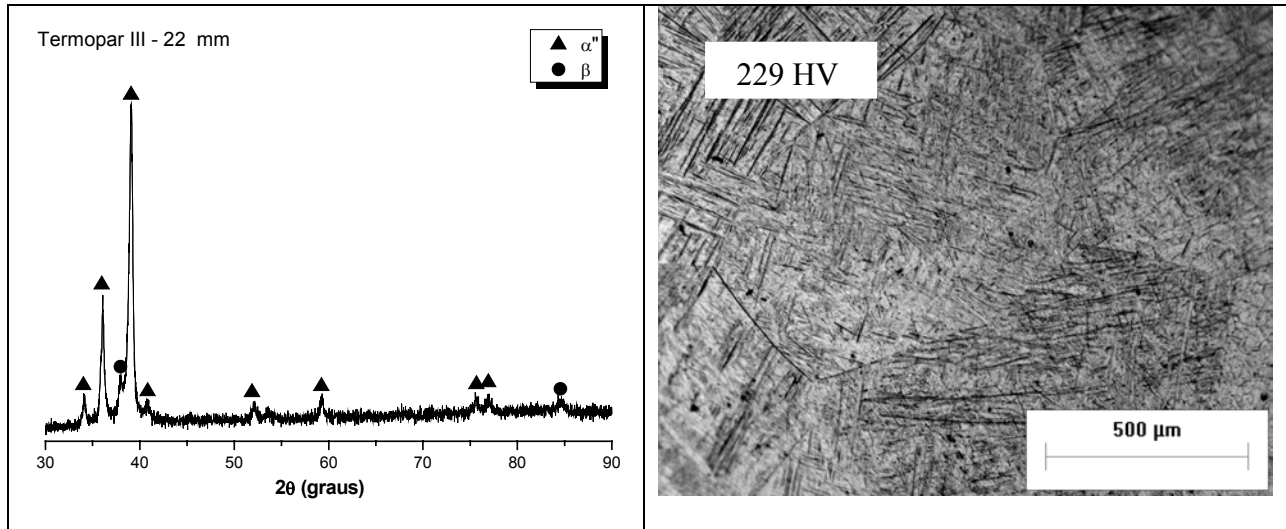


Figura 4.7.c. Difratoograma de raios-X da liga Ti-25Nb-4Sn da região III com as respectivas micrografias óticas e medidas de dureza Vickers.

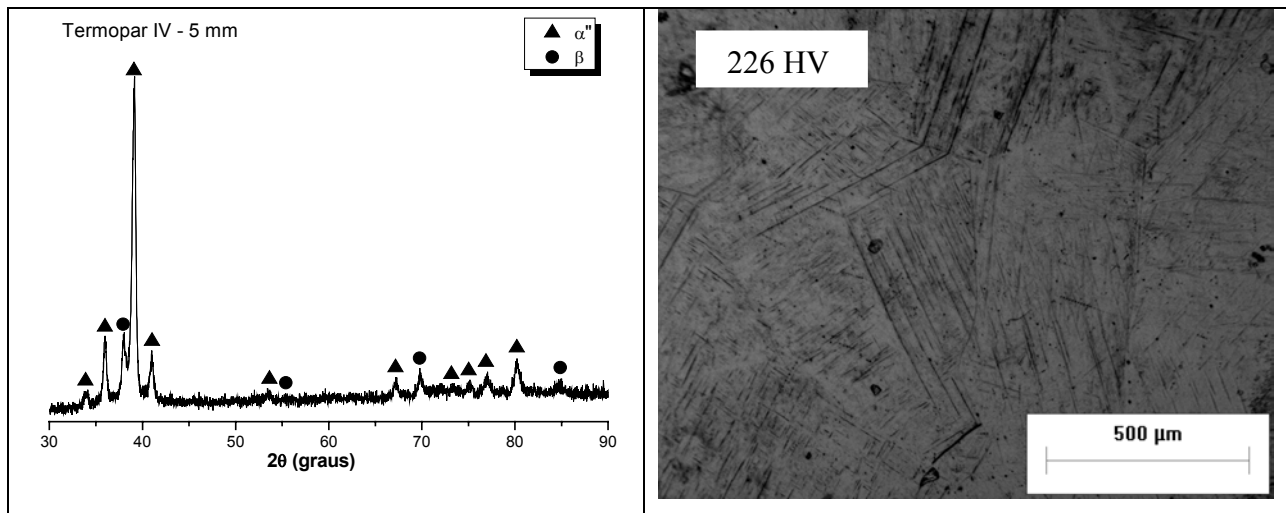


Figura 4.7.d. Difratoograma de raios-X da liga Ti-25Nb-4Sn na região IV com as respectivas micrografias óticas e medidas de dureza Vickers.

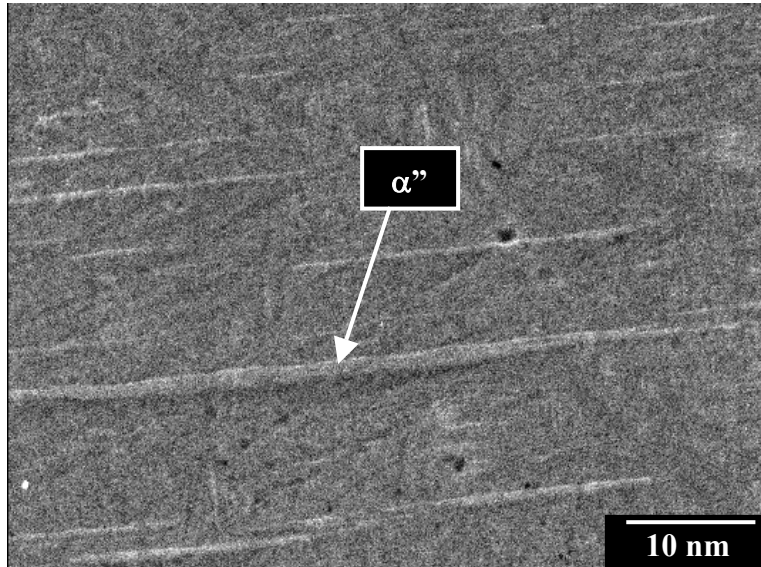


Figura 4.8. Micrografia obtida via MEV da liga Ti-25Nb-4Sn na região do quarto termopar.

As figuras 4.9.a a 4.9.d apresentam resultados da liga Ti-25Nb-8Sn. O primeiro difratograma foi realizado no corte relativo ao termopar I e apresentou as fases α e β e a martensita α'' . A dureza Vickers medida foi $237,7 \pm 4,8$ HV. O segundo, o terceiro e o quarto difratogramas seguiram os resultados apresentados pelo primeiro. Porém, pelas micrografias, é possível notar diferenças em relação à distribuição das fases e à quantidade em fração volumétrica das fases presentes.

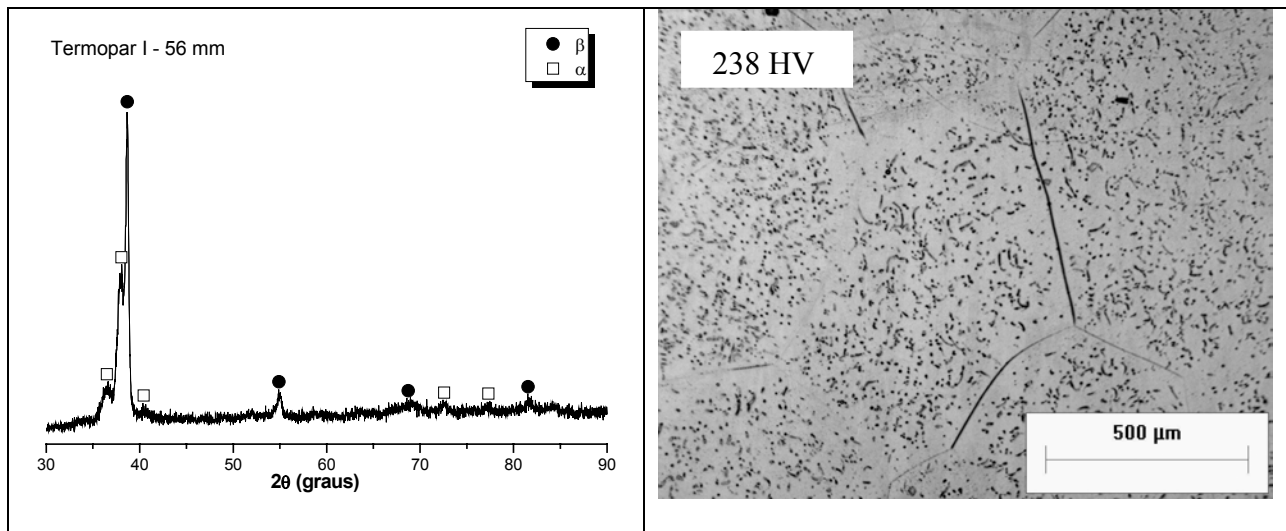


Figura 4.9.a. Difratograma de raios-X da liga Ti-25Nb-8Sn da região I com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.

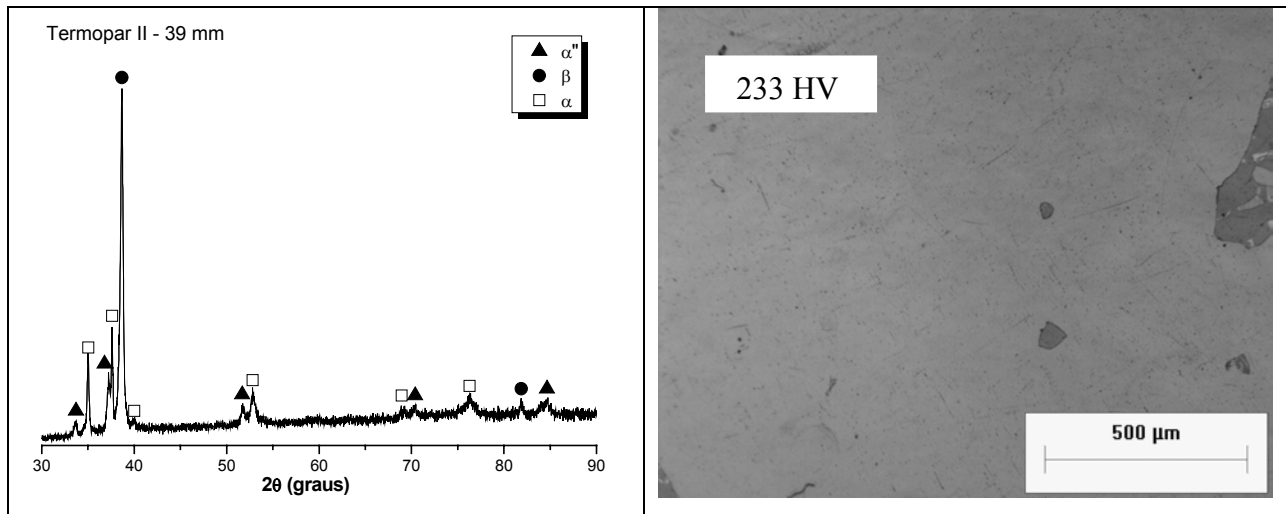


Figura 4.9.b. Difratoograma de raios-X da liga Ti-25Nb-8Sn da região II com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.

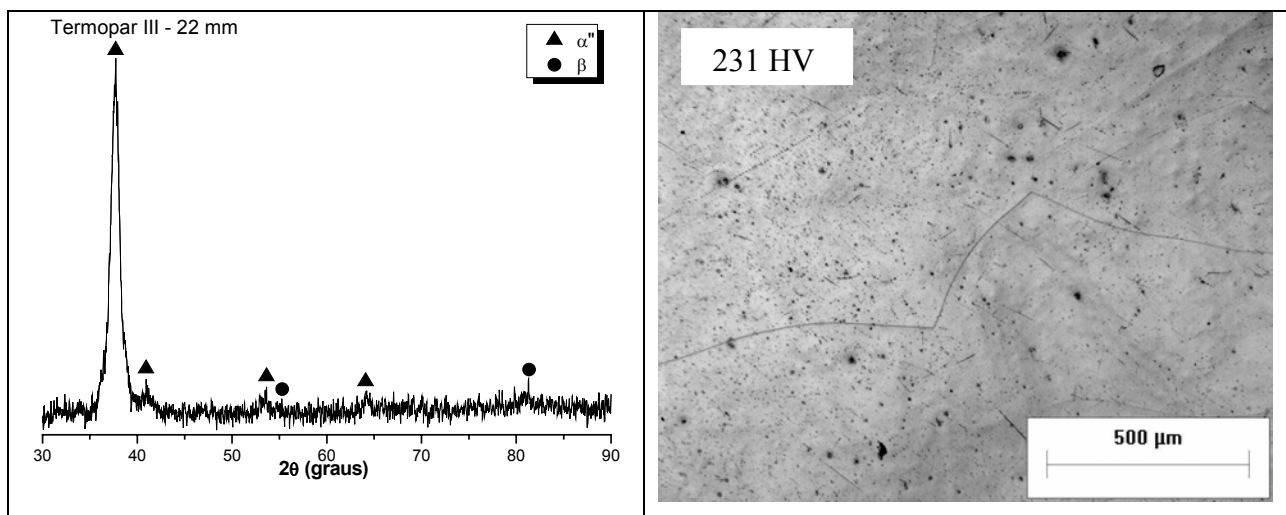


Figura 4.9.c. Difratoograma de raios-X da liga Ti-25Nb-8Sn da região III com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.

Verifica-se que a fase α marca sua presença finamente nos contornos de grão quando a taxa de resfriamento é rápida. À medida que a taxa torna-se mais lenta, a fase α distribui-se pelos grãos como pequenos precipitados. Já a fase martensítica aparece de forma cada vez mais discreta à medida que a taxa de resfriamento é reduzida. As durezas medidas nas regiões correspondentes aos termopares II, III e IV foram iguais a $233,1 \pm 1,9$ HV; $231,8 \pm 9,0$ HV e $231,5 \pm 6,8$ HV, respectivamente. As análises microestruturais da liga com 30 % em peso de Nb e 2% de Sn estão

apresentadas nas figuras 4.10.a a 4.10.d. Constatou através das micrografias a formação da fase martensítica α'' e da fase β nas regiões dos termopares III e IV; os valores de dureza medidos foram de $180,1 \pm 5,2$ HV e $182,7 \pm 6,3$ HV respectivamente. No difratograma da região II surgem picos referentes à fase α e isso se confirma com maior intensidade no difratograma da região I assim como a diminuição dos picos da martensita α'' na medida que a taxa de resfriamento foi cada vez menor.

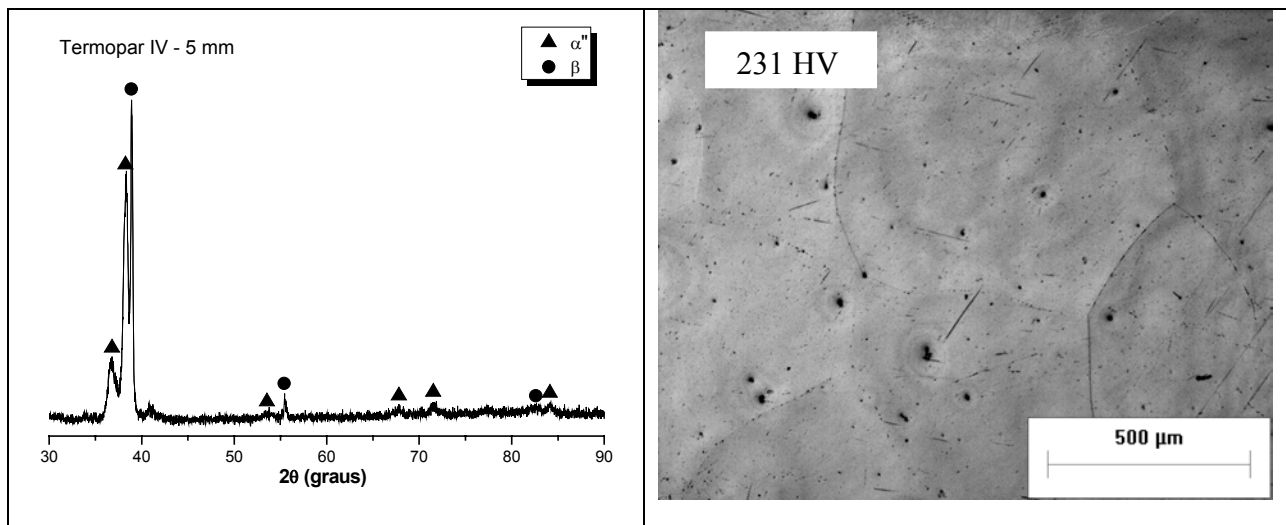


Figura 4.9.d. Difratograma de raios-X da liga Ti-25Nb-8Sn da região IV com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.

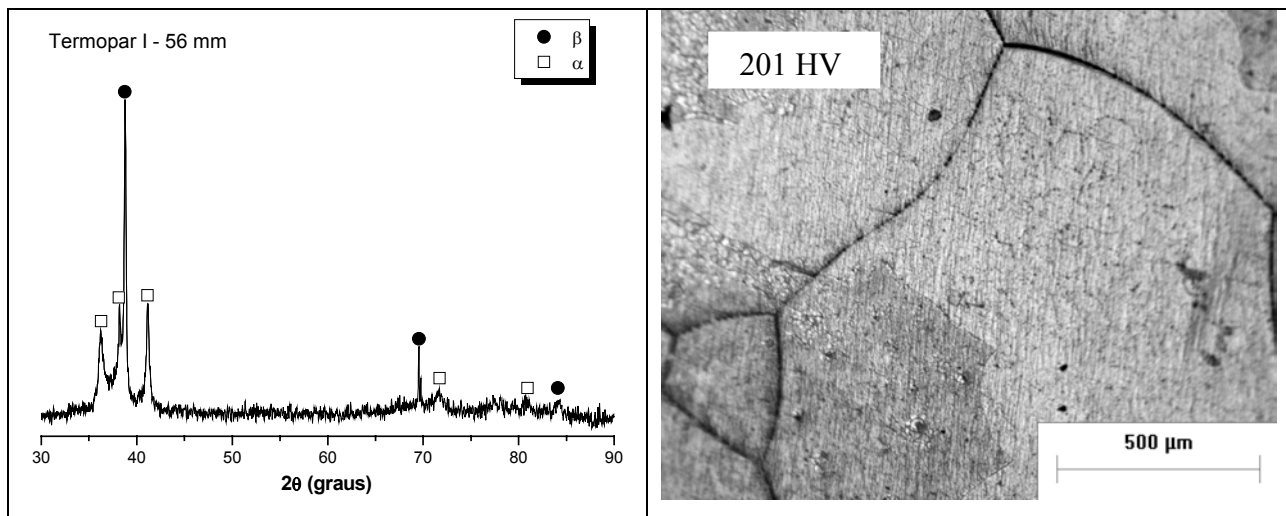


Figura 4.10.a. Difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb-2Sn da região I com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.

As durezas das microestruturas das regiões I e II confirmam esse balanço de fases existentes apresentando valores próximos a $201,1 \pm 8,7$ HV e $188,7 \pm 4,3$ HV respectivamente.

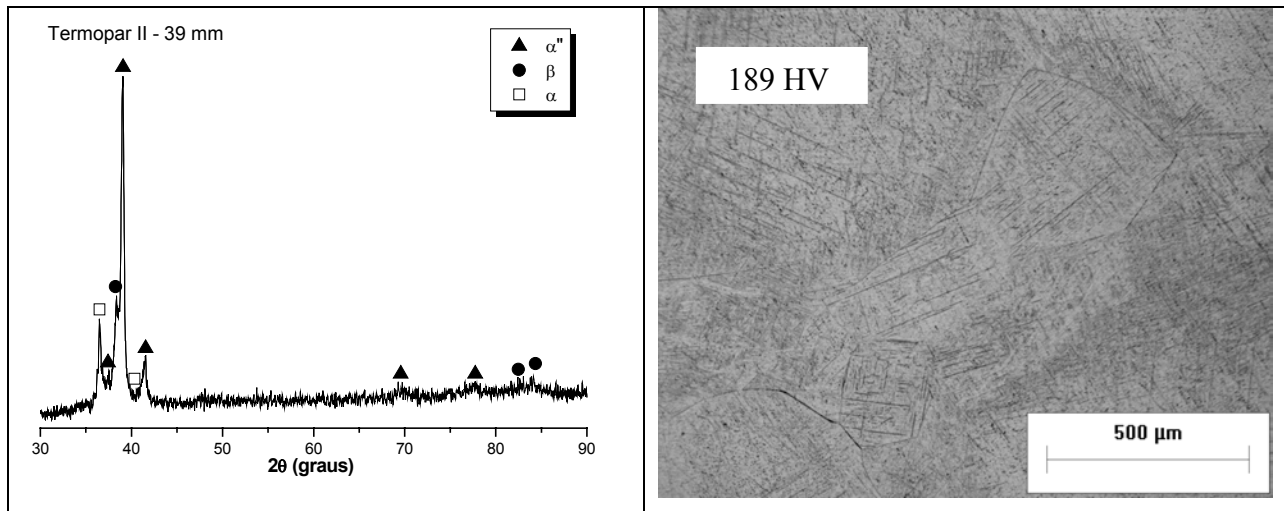


Figura 4.10.b. Difratoograma de raios-X da liga Ti-30Nb-2Sn da região II com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.

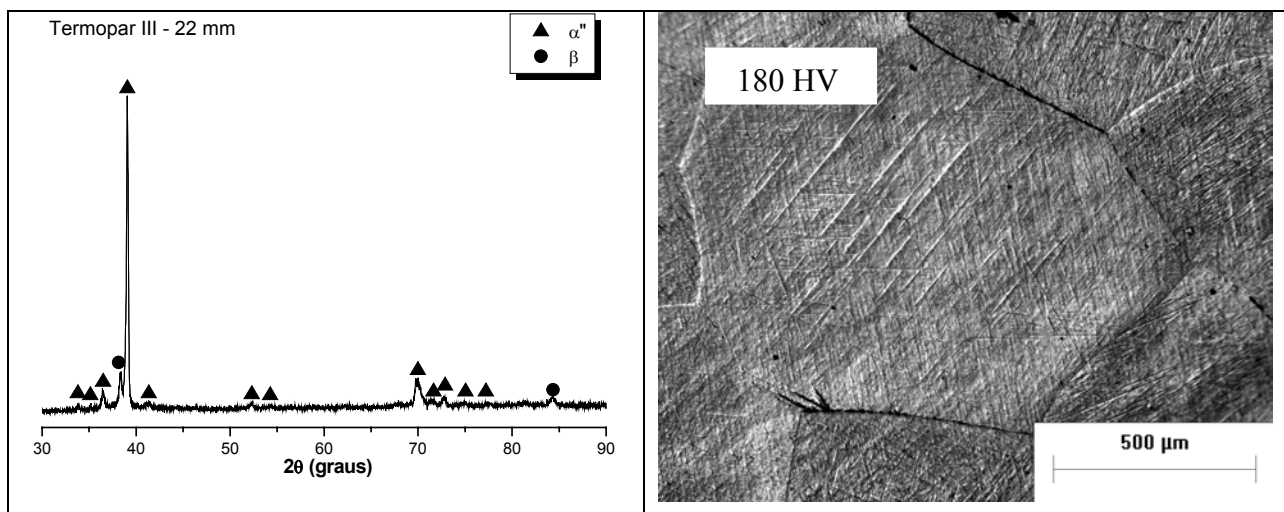


Figura 4.10.c. Difratoograma de raios-X da liga Ti-30Nb-2Sn da região III com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.

As figuras 4.11 e 4.12 apresentam resultados de microscopia eletrônica de transmissão. Enquanto a figura 4.11 mostra resultados de microestrutura, a figura 4.12 apresenta resultados de alta resolução e de difração de área selecionada. Tais resultados permitem verificar a relação de

orientação entre as agulhas da fase α'' e a fase β : $[001]_{\beta} // [011]_{\alpha''}$. Tal informação fornece indícios de como a fase martensítica foi formada a partir da fase β .

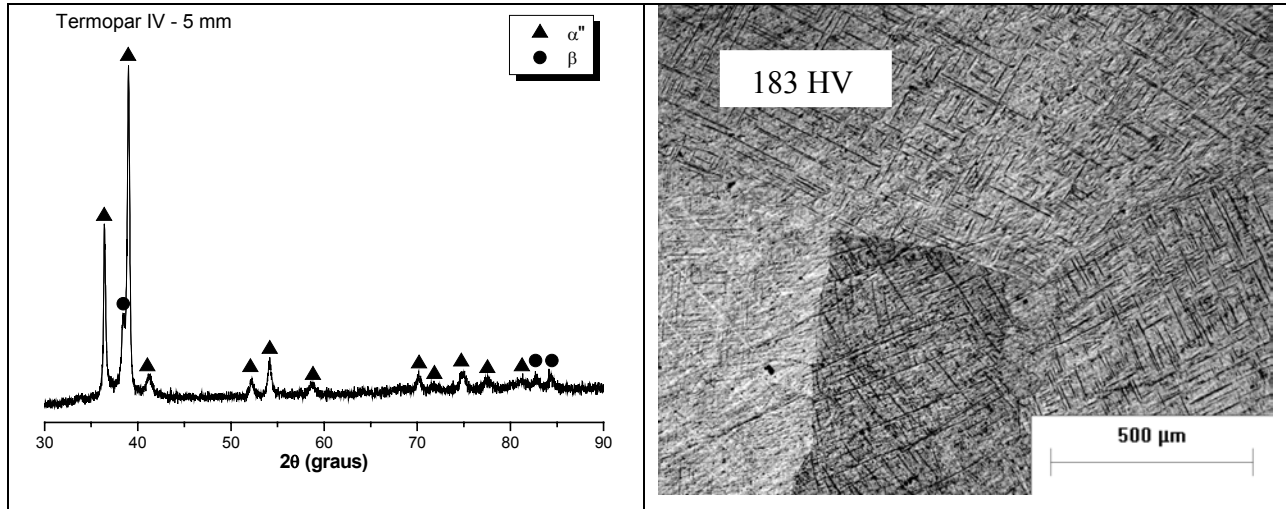


Figura 4.10.d. Difratoograma de raios-X da liga Ti-30Nb-2Sn da região IV com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.

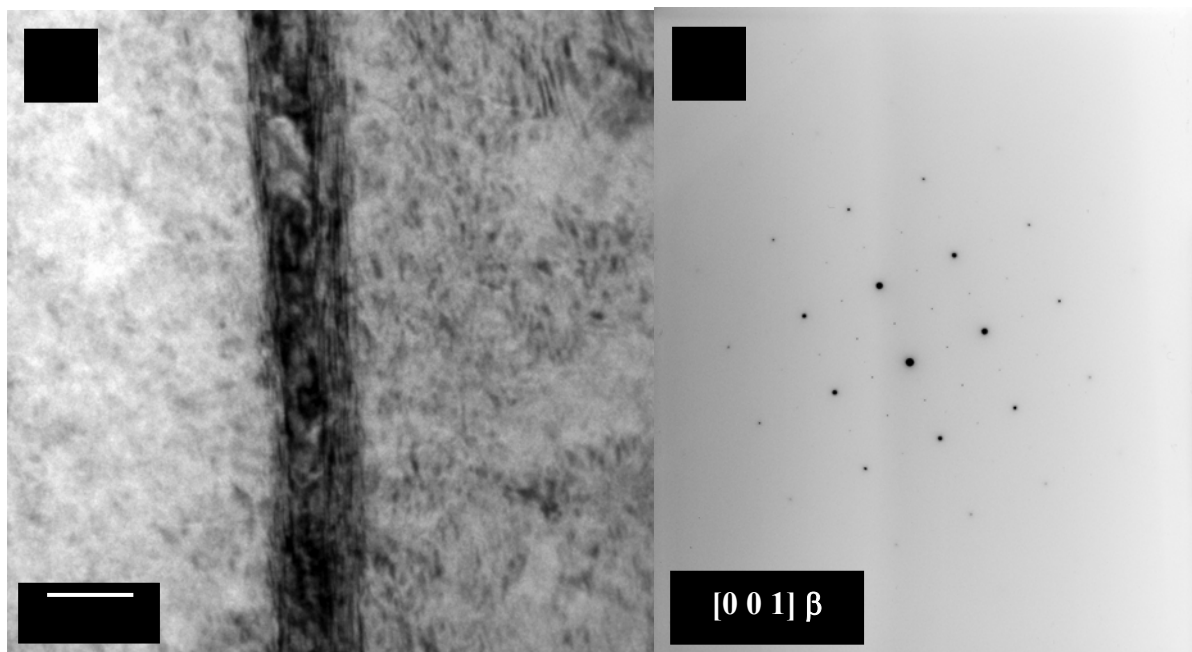


Figura 4.11. Micrografia de campo claro (a) obtida via MET para a liga Ti-30Nb-2Sn – termopar IV após têmpera em água mostrando a fase β . A imagem de SADP (b) está relacionada com a direção de orientação de orientação $[001]_{\beta}$

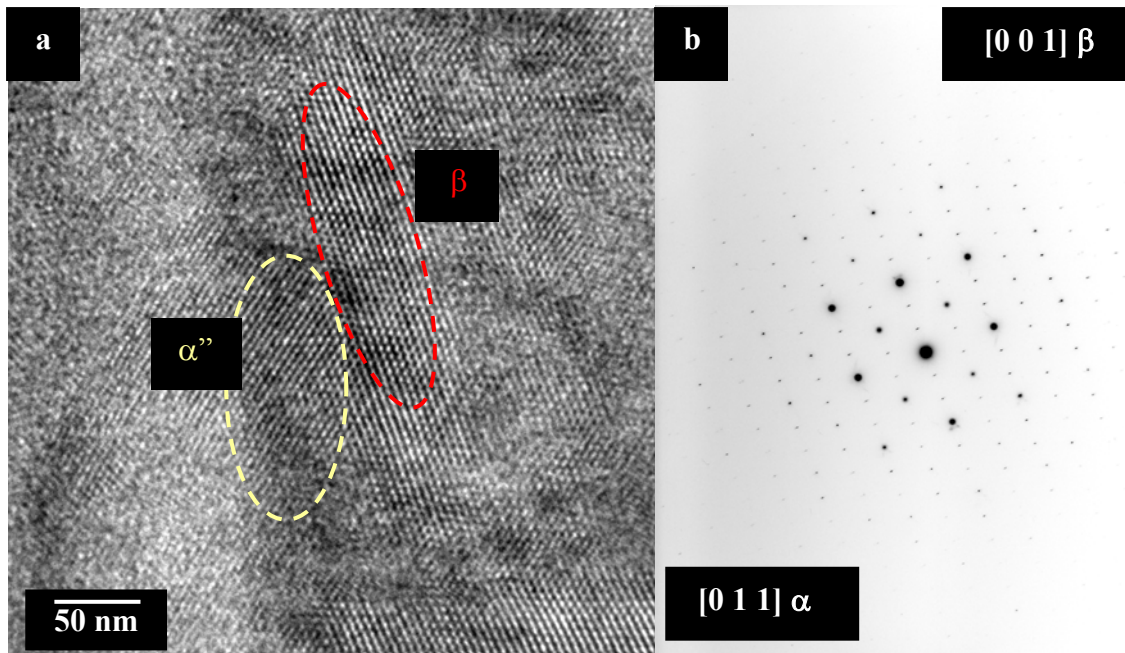


Figura 4.12. Análise de MET de alta resolução (a) para a liga Ti-30Nb-2Sn – termopar IV após têmpera em água mostrando as fases α'' e matriz de β . A imagem de SADP (b) mostra a relação de orientação $[001]_{\beta} // [011]_{\alpha''}$.

As análises microestruturais da liga Ti-30Nb-4 Sn estão apresentadas nas figuras 4.13.a a 4.13.d, que apresentam as micrografias ópticas da liga Ti-30Nb-4Sn em cada uma das quatro regiões com taxas de resfriamento distintas, com os respectivos difratogramas de raios-X

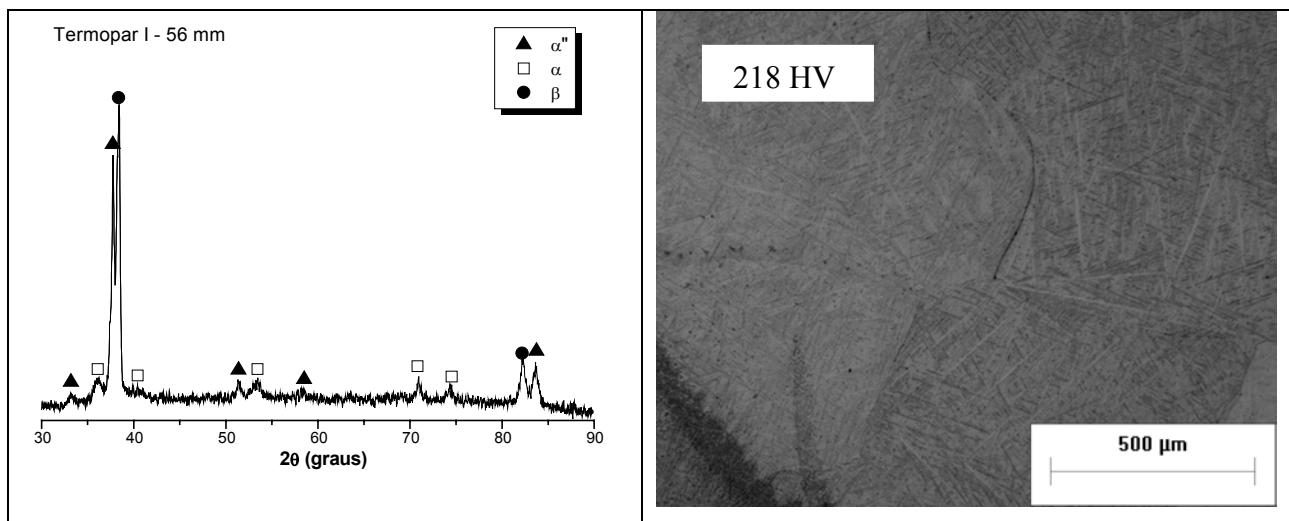


Figura 4.13.a. Difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb-4Sn da região I com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.

As medidas de dureza Vickers apresentaram valores muito próximos para as quatro regiões, de I a IV tem-se $218,4 \pm 4,7$ HV; $210,2 \pm 8,1$ HV; $214,0 \pm 7,2$ HV e $210,2 \pm 6,5$ HV. Tal nível de dureza mostra que essas microestruturas são predominantemente formadas pela fase β , que é estabilizada pela alta quantidade de Nb e também de Sn.

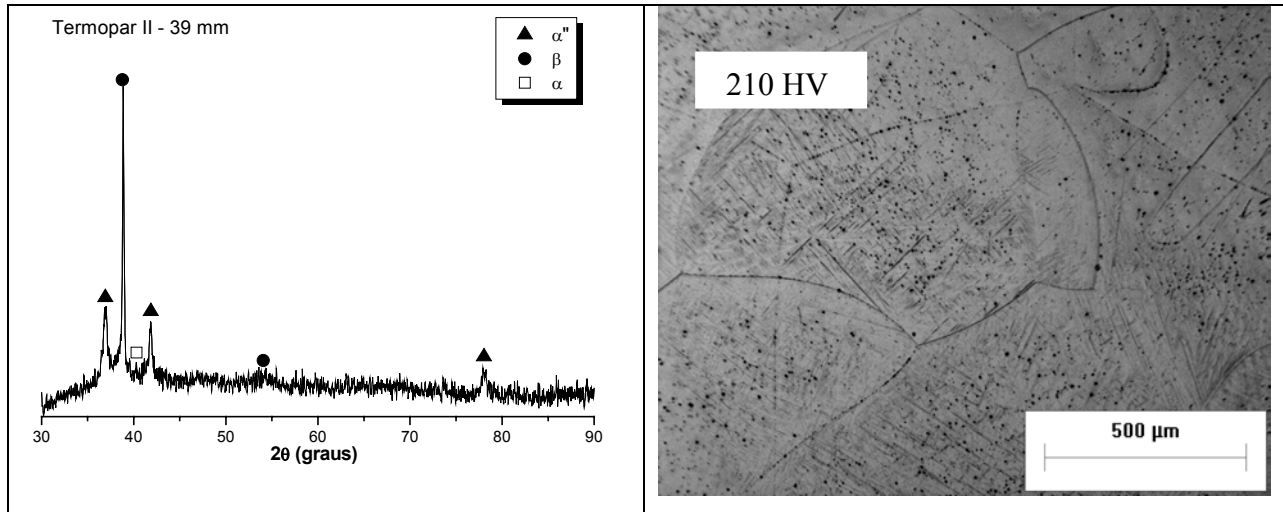


Figura 4.13.b. Difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb-4Sn da região II com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.

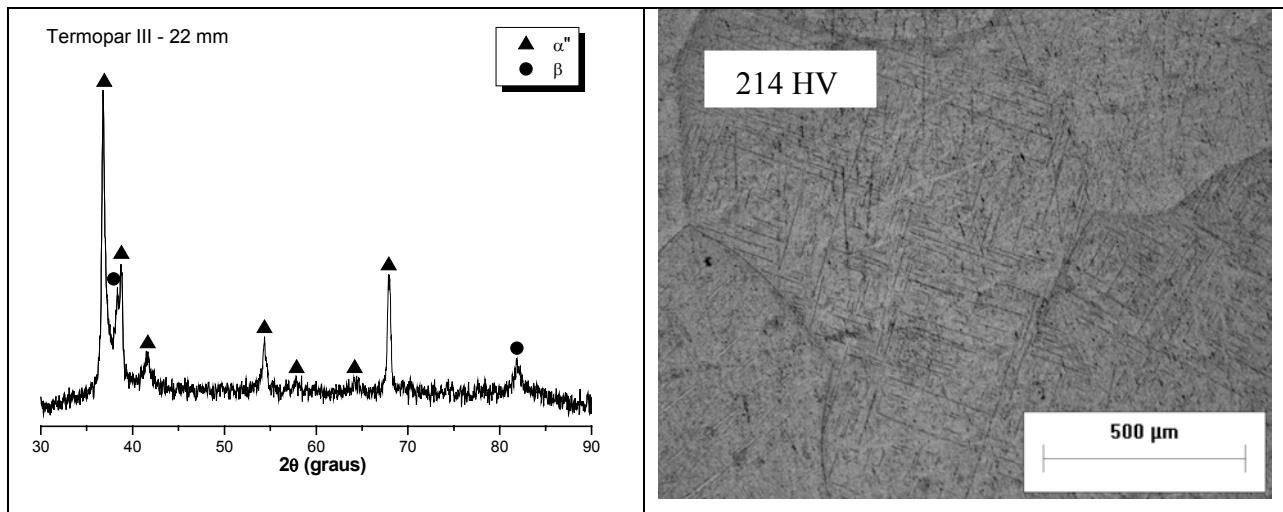


Figura 4.13.c. Difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb-4Sn da região III com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.

Além disso, para nas regiões submetidas a maiores taxas de resfriamento, constatou-se a formação da fase martensítica α'' em maior volume. Nas regiões III e IV, o pico da fase α'' foi

mais intenso e nas regiões II e I o pico de fase β foi o mais intenso. Além disso, nessas regiões tem-se também indícios de precipitação da fase α . Os resultados da liga Ti-30Nb-8Sn (figuras 4.14.a a 4.14.d) mostraram que nas regiões submetidas a baixas taxas de resfriamento (regiões I e II), a microestrutura exibiu a matriz de fase β com alguns precipitados de fase α . As respectivas durezas foram de $218,1 \pm 9,6$ HV e $210,2 \pm 7,4$, respectivamente.

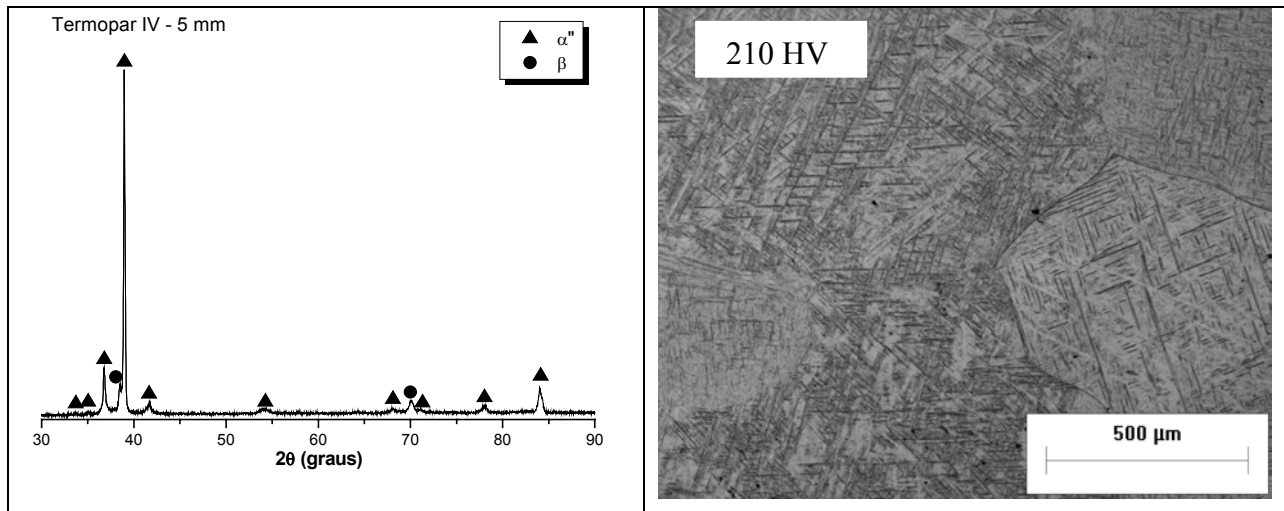


Figura 4.13.d. Difratoograma de raios-X da liga Ti-30Nb-4Sn da região IV com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.

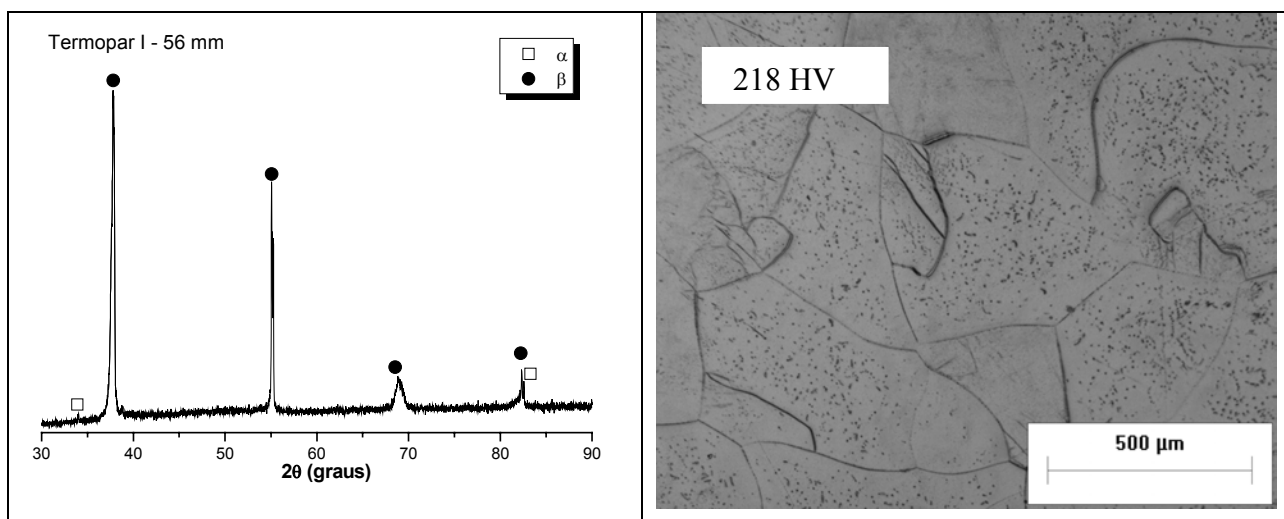


Figura 4.14.a. Difratoograma de raios-X da liga Ti-30Nb-8Sn na região I com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.

Nas regiões de taxa de resfriamento mais altas (regiões III e IV), a microestrutura é formada apenas pela fase β , com valores de dureza Vickers de $201,0 \pm 7,8$ HV e $203 \pm 6,1$, respectivamente

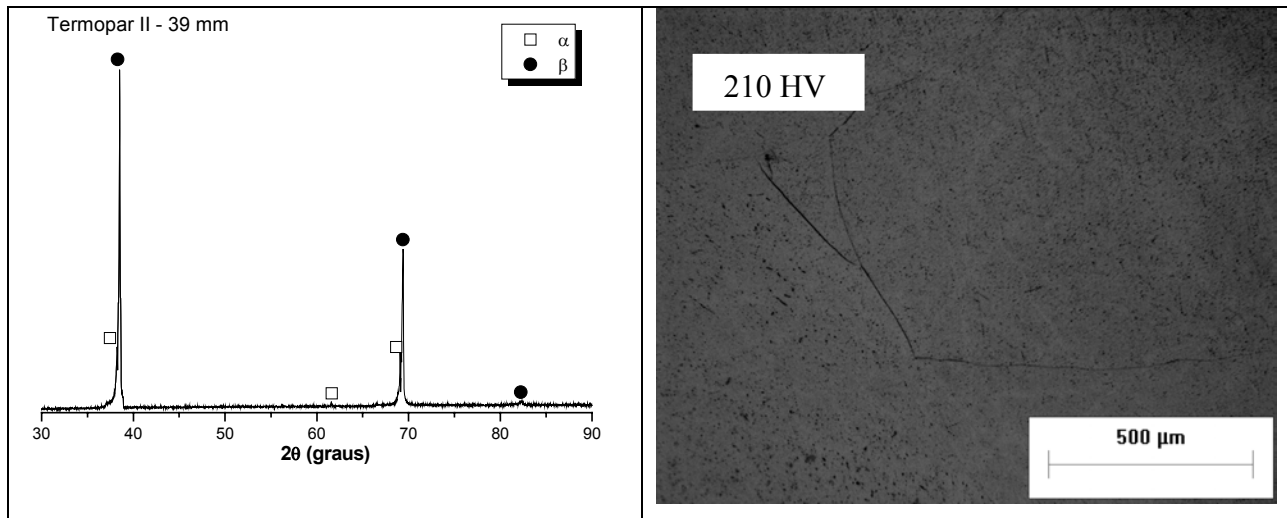


Figura 4.14.b. Difratoograma de raios-X da liga Ti-30Nb-8Sn na região II com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.

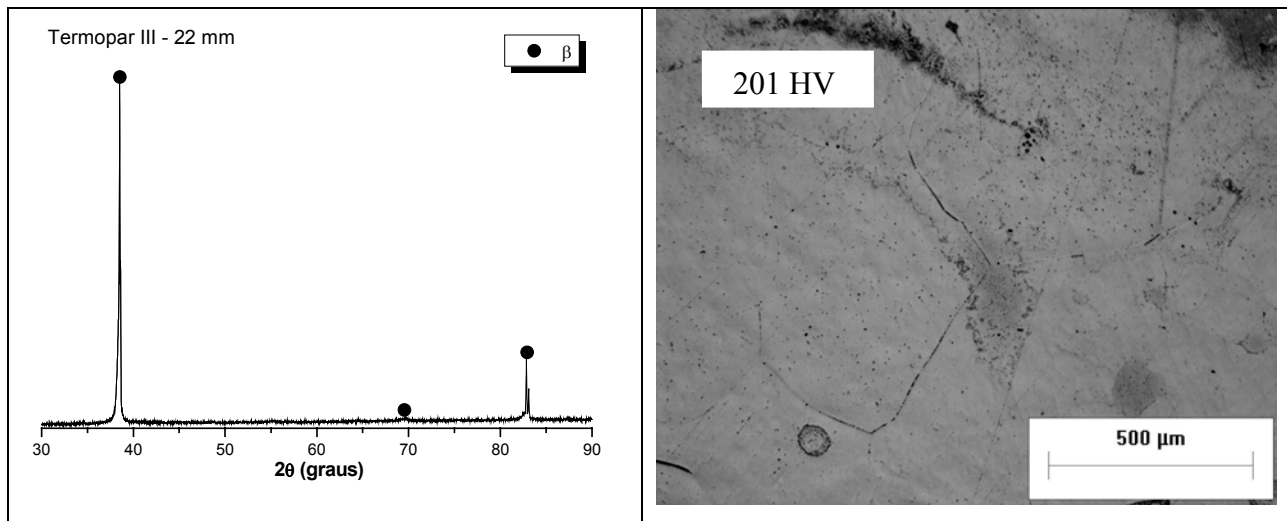


Figura 4.14.c. Difratoograma de raios-X da liga Ti-30Nb-8Sn na região III com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.

As figuras 4.15.a a 4.15.d mostram as micrografias ópticas da liga Ti-35Nb-2Sn em cada uma das quatro regiões com taxas de resfriamento distintas. Em conjunto, são também exibidos

difratogramas de raios-X e resultados de dureza. Constatou a presença das fases α' e β para os termopares III e IV. As durezas Vickers foram $180,2 \pm 7,1$ e $186,6 \pm 6,3$ HV, respectivamente. Para os termopares II e I, as fases que formam as microestruturas foram β e α , com durezas de $176,7 \pm 5,3$ e $181,8 \pm 1,9$ HV respectivamente.

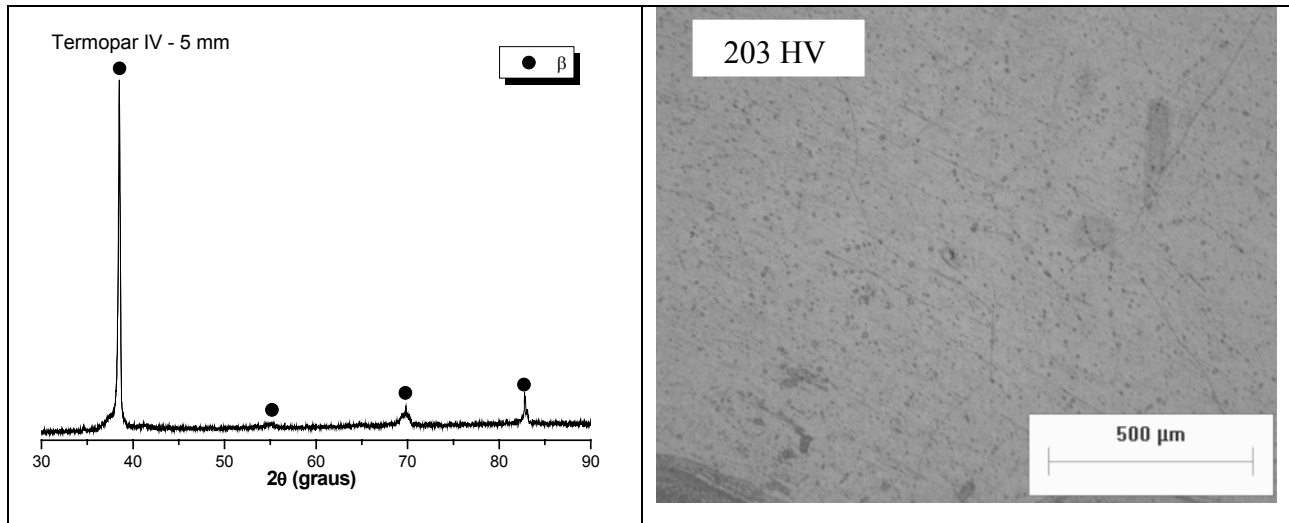


Figura 4.14.d. Difratograma de raios-X da liga Ti-30Nb-8Sn na região IV com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.

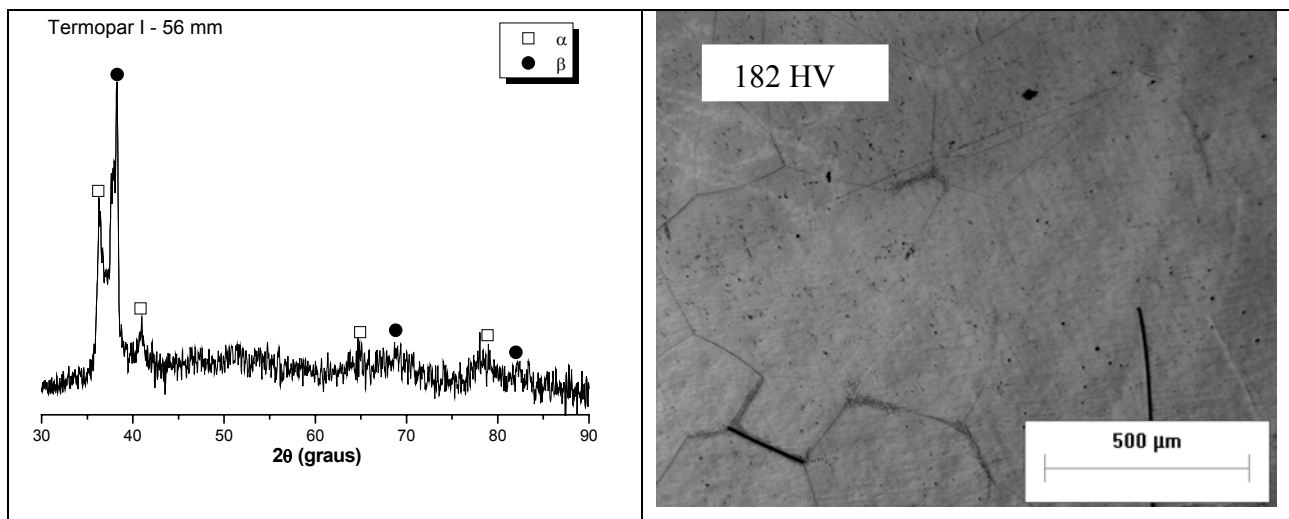


Figura 4.15.a. Difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb-2Sn da região I com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.

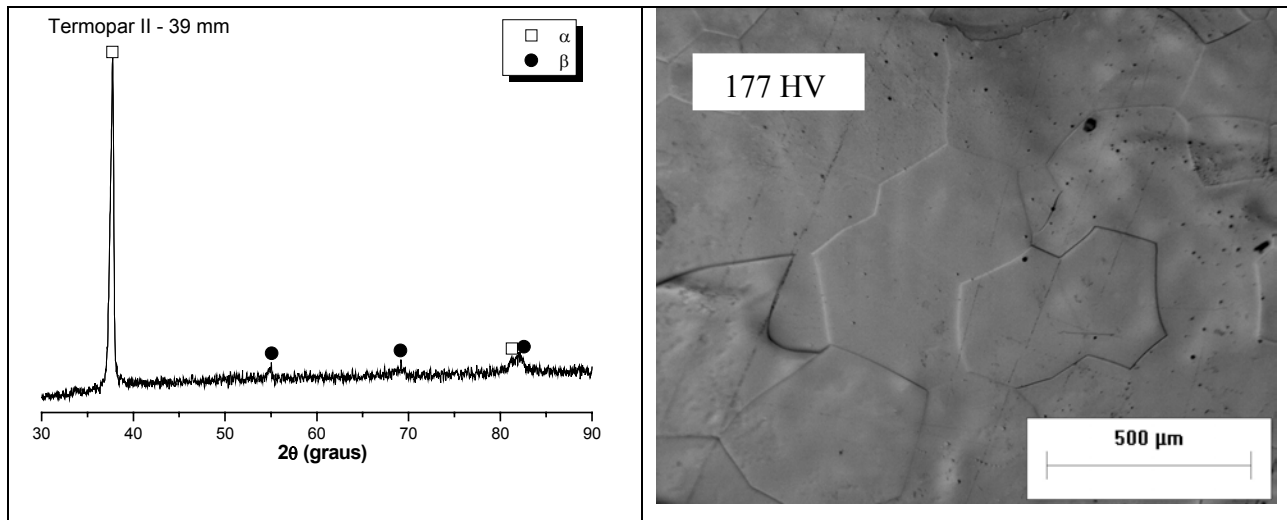


Figura 4.15.b. Difratoograma de raios-X da liga Ti-35Nb-2Sn da região II com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.

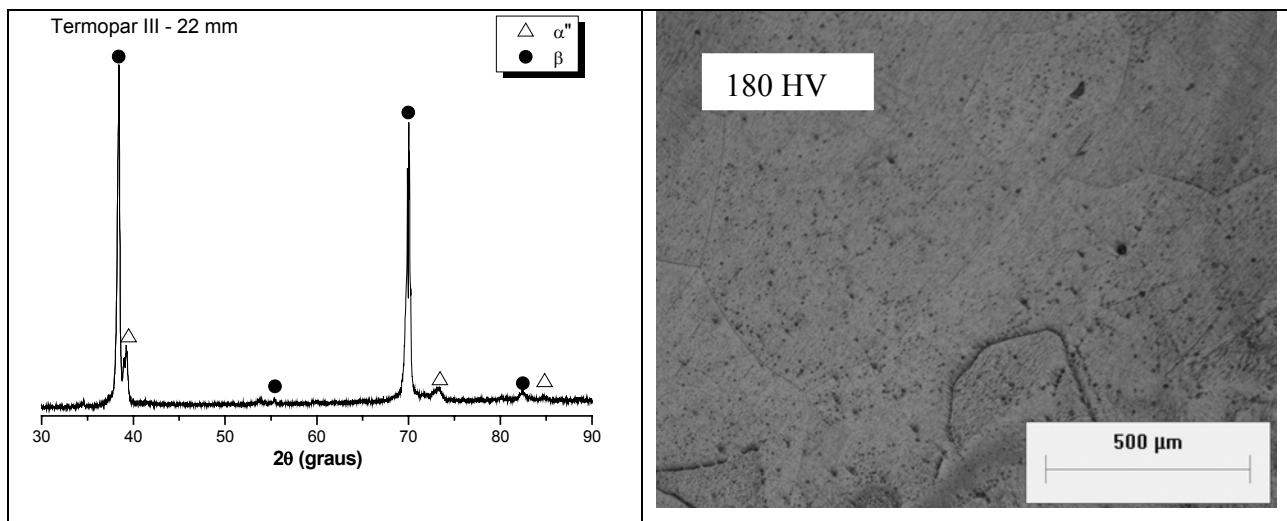


Figura 4.15.c. Difratoograma de raios-X da liga Ti-35Nb-2Sn da região III com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.

Para a liga Ti-35Nb-4Sn, vista nas figuras 4.16.a a 4.16.d, a formação da fase β foi predominante. À medida que a taxa de resfriamento diminui da região IV a I, ou seja, quanto mais distante da superfície resfriada pela água, as microestruturas apresentaram intensificação da precipitação da fase α , mesmo com o elevado teor de elemento β -estabilizador.

Os valores de dureza Vickers medidos nas regiões de I a IV foram: $190,9 \pm 7,6$ HV; $192,1 \pm 3,9$ HV; $187,2 \pm 2,9$ HV e $183,5 \pm 5,2$ HV, respectivamente. À medida que a taxa de resfriamento aumenta, a microestrutura é formada por fases menos duras, com a fase β .

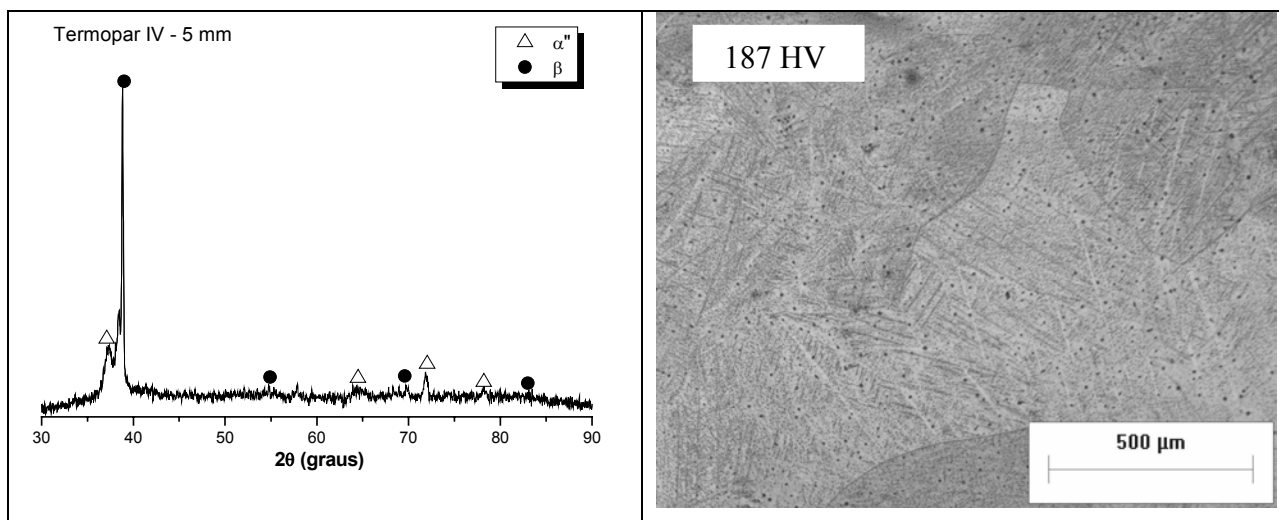


Figura 4.15.d. Difratoograma de raios-X da liga Ti-35Nb-2Sn da região IV com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.

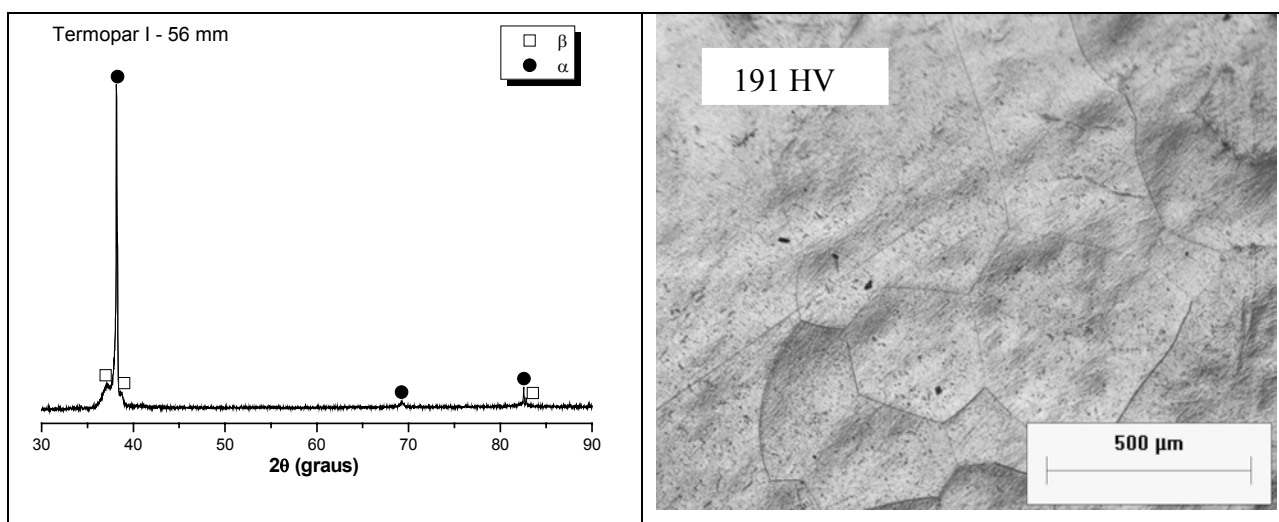


Figura 4.16.a. Difratoograma de raios-X da liga Ti-35Nb-4Sn da região I com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.

A liga Ti-35Nb-8Sn, independente da taxa de resfriamento imposta, apresentou microestrutura formada apenas pela fase β , como pode ser verificado nas figuras 4.17.a a 4.17.d.

Estas microestruturas foram submetidas também a ensaios de difração de raios-X e medidas de dureza. Os resultados obtidos indicam que não houve mudança significativa na constituição da microestrutura, com predominância da fase β .

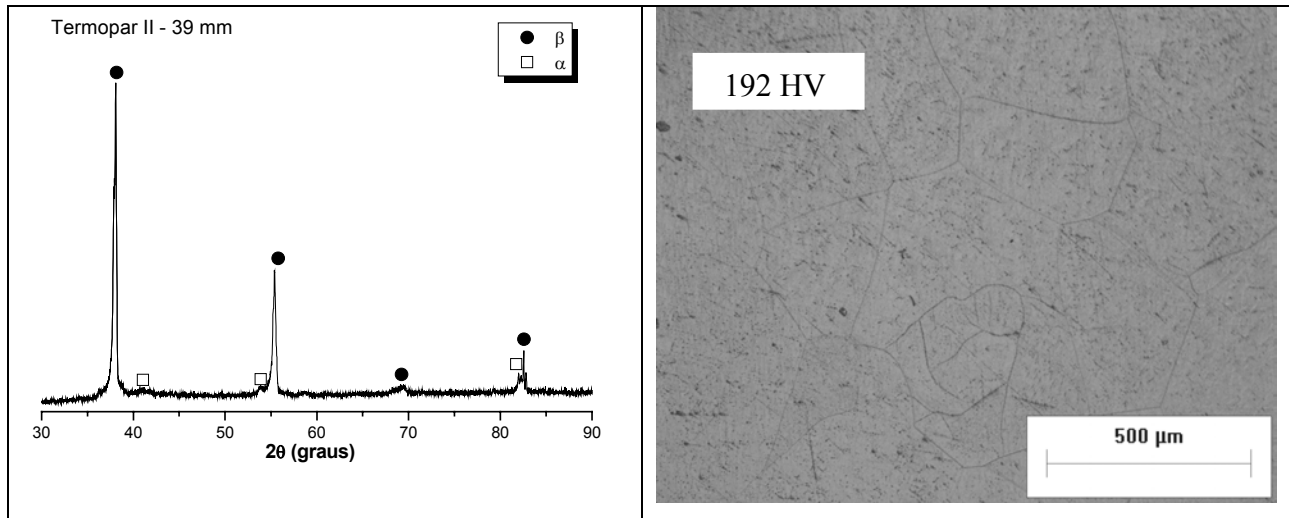


Figura 4.16.b. Difratoograma de raios-X da liga Ti-35Nb-4Sn da região II com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.

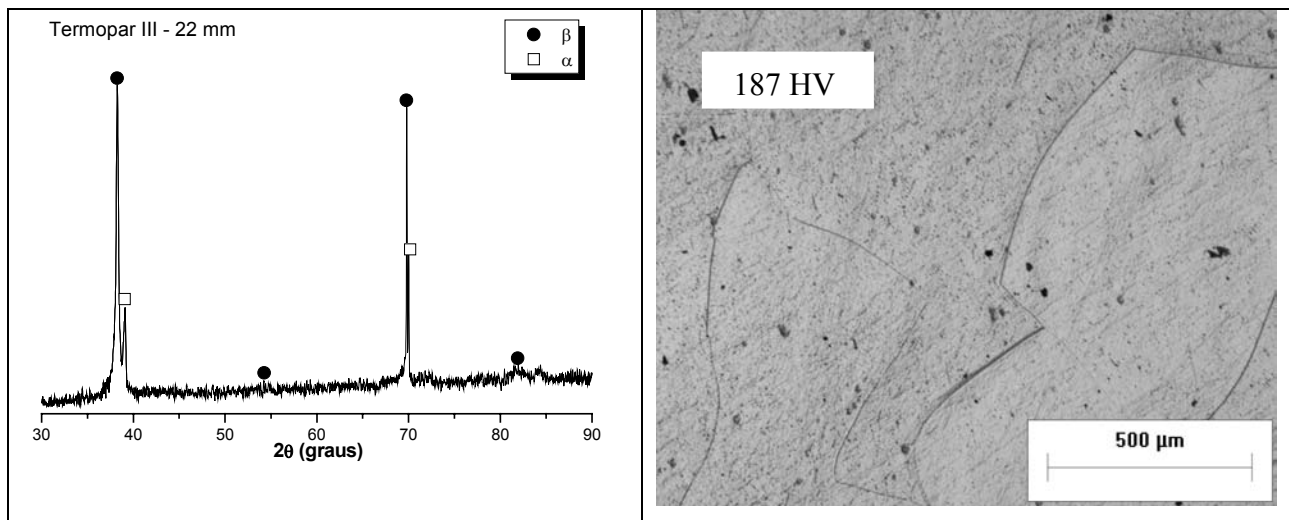


Figura 4.16.c. Difratoograma de raios-X da liga Ti-35Nb-4Sn da região III com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.

As medidas de dureza Vickers nas quatro regiões (de I a IV) da amostra Ti-35Nb-8Sn apresentaram valores muito próximos, $212,7 \pm 3,9$ HV; $214,4 \pm 7,8$ HV; $210,9 \pm 3,7$ HV e $211,6$

$\pm 5,3$ HV, respectivamente. Isso confirma a regularidade das microestruturas formadas apenas pela fase β , o que é resultado do alto teor de Nb aliado ao também, alto teor de Sn.

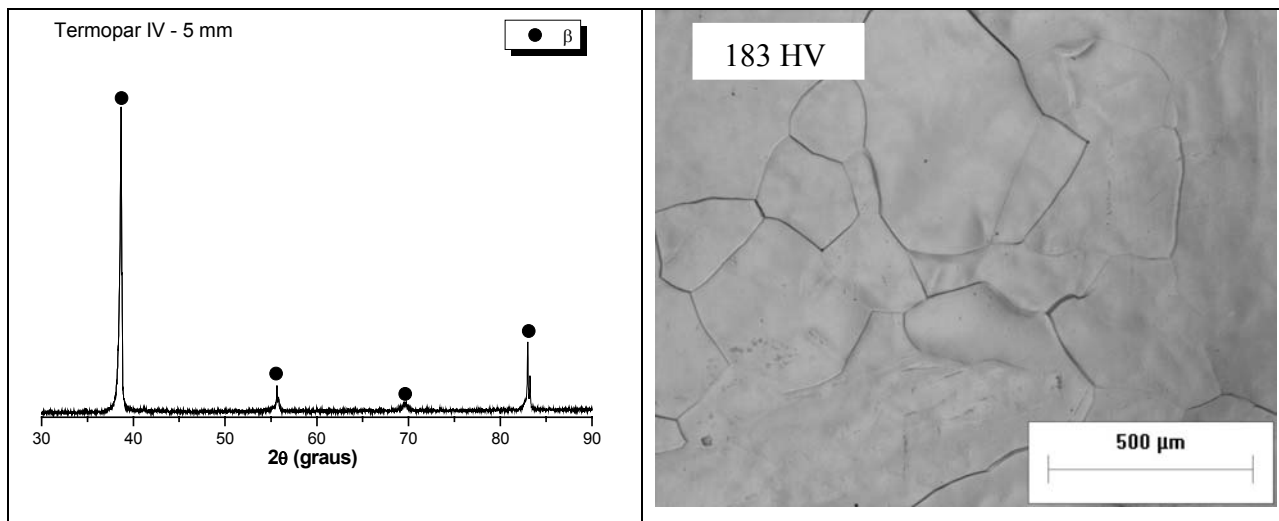


Figura 4.16.d. Difratoograma de raios-X da liga Ti-35Nb-4Sn da região IV com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.

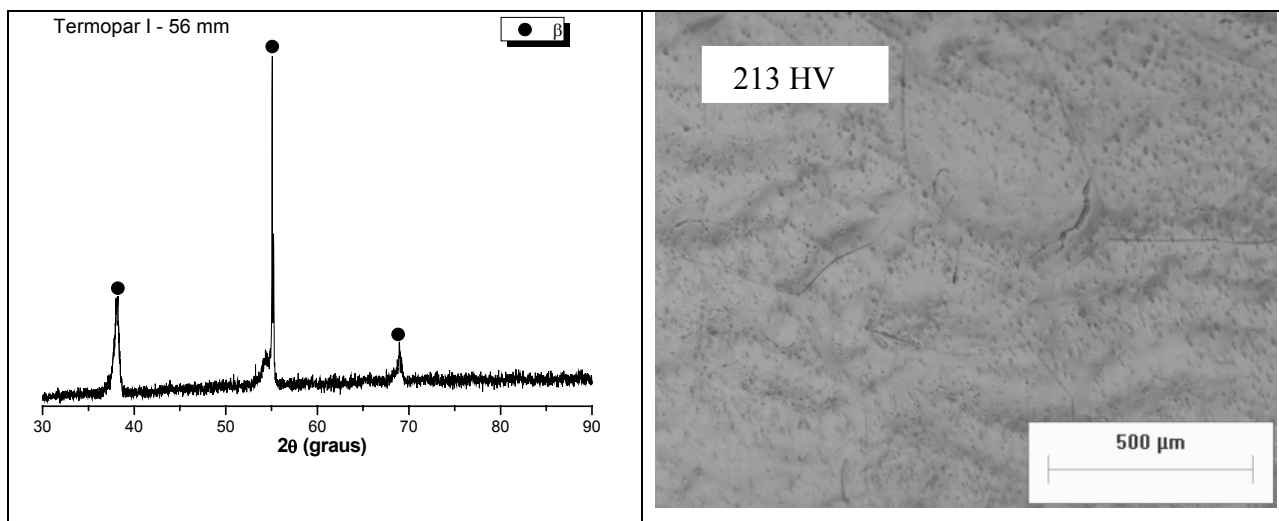


Figura 4.17.a. Difratoogramas de raios-X da liga Ti-35Nb-8Sn da região I com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.

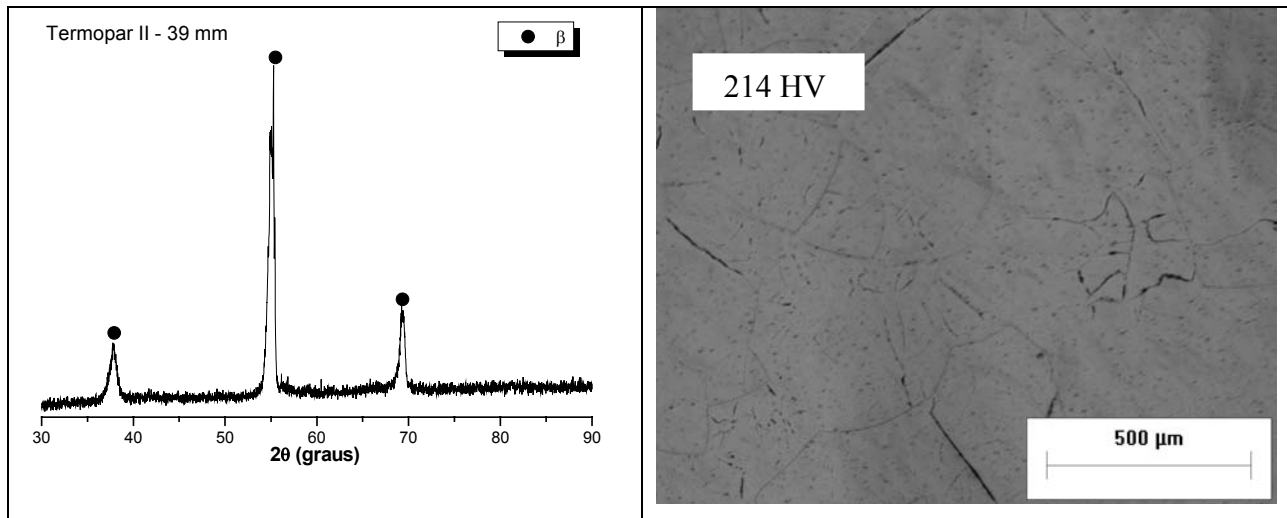


Figura 4.17.b. Difratomogramas de raios-X da liga Ti-35Nb-8Sn da região II com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.

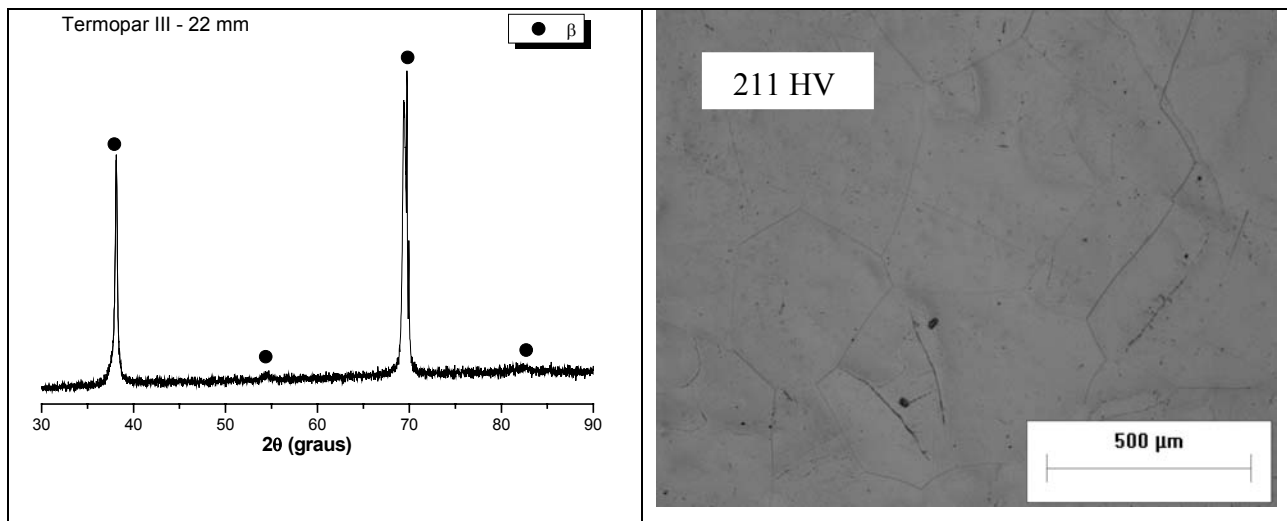


Figura 4.17.c. Difratomogramas de raios-X da liga Ti-35Nb-8Sn da região III com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.

Os resultados obtidos permitem delinear o efeito da composição e taxas de resfriamento na microestrutura de ligas Ti-Nb-Sn. Para ligas contendo 25% em peso de Nb, altas taxas de resfriamento resultam na presença das fases β e martensita ortorrômbica α'' . À medida que a taxa de resfriamento se reduz, surge também a fase α na microestrutura. A precipitação da fase ω foi identificada via difração de raios-X em ligas com baixo teor de Sn. Somente nas amostras da liga

com 2 % em peso de Sn foi possível notar a presença da fase ω . A fase ω foi identificada em amostras submetidas a baixas taxas de resfriamento e provavelmente essa fase era do tipo isotérmica. À medida que o teor de Nb foi elevado para 30 % em peso, o arranjo de fases foi alterado, em natureza e principalmente, em fração volumétrica. As amostras submetidas a altas taxas de resfriamento possibilitaram a formação da fase martensítica. Entretanto, à medida que o teor de Sn foi aumentado, a fração volumétrica dessa fase decresceu e para 8% de Sn, apenas a fase β foi observada. Para as regiões submetidas a baixas taxas de resfriamento, foi observada a precipitação da fase α . Nessas amostras não foi constatada a formação da fase ω .

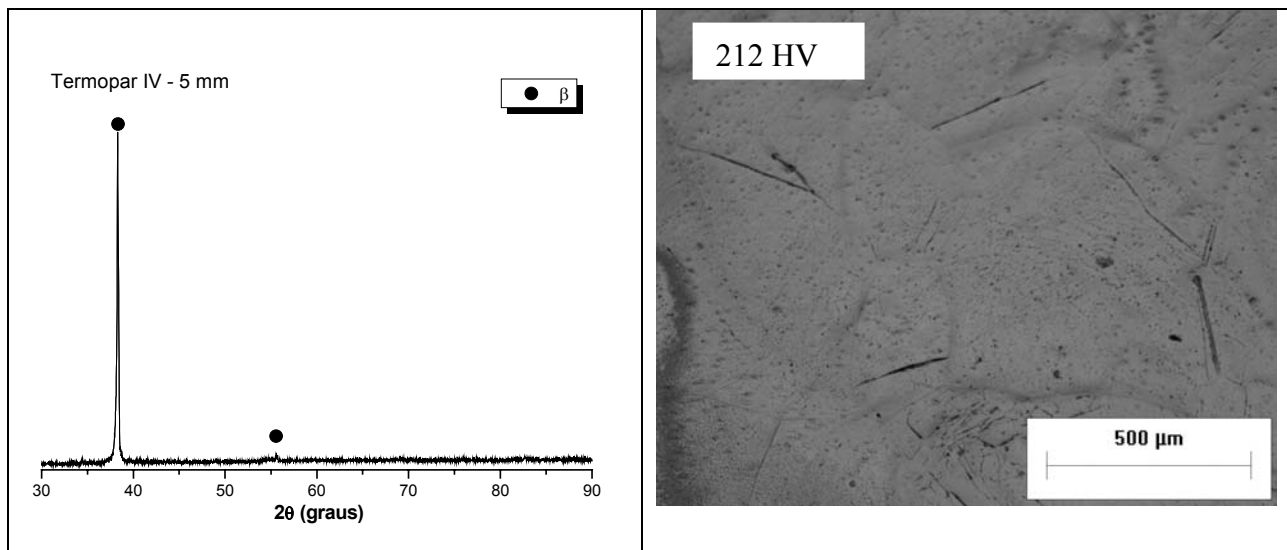


Figura 4.17.d. Difratomogramas de raios-X da liga Ti-35Nb-8Sn da região IV com as respectivas micrografias ópticas e medidas de dureza Vickers.

Na amostras contendo 35 % em peso de Nb, também houve modificações em relação à natureza e quantidade de fases na microestrutura. Nas amostras contendo 2% em peso de Sn, verificou-se a formação da fase martensítica α'' nas amostras submetidas a elevadas taxas de resfriamento. À medida que o teor de Sn aumentou, observou-se que a transformação martensítica foi limitada. Nas ligas com 4 e 8 % de Sn, altas taxas não foram suficientes para formar a martensita, uma vez que a microestrutura foi constituída apenas de fase β . Em relação à precipitação da fase α , notou-se que a mesma precipita-se em maior intensidade, quando a taxa de resfriamento diminui, o que era esperado. Foi constatado que a fase β em ligas com 8% de Sn, exibe estabilização independente da taxa de resfriamento imposta. Em todos os casos estudados,

não foi possível quantificar fração volumétrica de cada uma dessas fases através dos difratogramas de raios-X, uma vez que estes sofrem grande influência da textura da microestrutura quando as análises são realizadas. A presença da textura nestas ligas de titânio pode ser bem visualizada através dos difratogramas da liga Ti-35Nb-8Sn. O pico correspondente ao plano (0 1 1) é o de maior intensidade previsto pela ficha do JCPDS. Porém, em alguns dos difratogramas da figura 4.17., os picos correspondentes ao plano (0 0 2) apresentaram maior intensidade. Os resultados obtidos através dos ensaios de resfriamento contínuo estão sintetizados tabela 4.3.

Tabela 4.3. Relação de fases identificadas nas seções transversais de cada composição estudada. A identificação foi baseada em resultados de difração de raios-X, microscopia óptica e dureza Vickers.

Termopares	I	II	III	IV
Ligas	Fases Formadas			
Ti-25Nb-2Sn	$\alpha + \beta + \alpha''$	$\alpha + \beta + \alpha'' + \omega$	$\beta + \alpha''$	$\beta + \alpha''$
Ti-25Nb-4Sn	$\alpha + \beta + \alpha''$	$\alpha + \beta + \alpha''$	$\beta + \alpha''$	$\beta + \alpha''$
Ti-25Nb-8Sn	$\alpha + \beta + \alpha''$	$\alpha + \beta + \alpha''$	$\beta + \alpha''$	$\beta + \alpha''$
Ti-30Nb-2Sn	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta + \alpha''$	$\beta + \alpha''$	$\beta + \alpha''$
Ti-30Nb-4Sn	$\alpha + \beta + \alpha''$	$\alpha + \beta + \alpha''$	$\beta + \alpha''$	$\beta + \alpha''$
Ti-30Nb-8Sn	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	β	β
Ti-35Nb-2Sn	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\beta + \alpha''$	$\beta + \alpha''$
Ti-35Nb-4Sn	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	β
Ti-35Nb-8Sn	β	β	β	β

Tais resultados podem ser analisados sob a luz do modelo de orbitais moleculares descrito por Morinaga e co-autores [Morinaga, 1993] e de Abdel-Hady e co-autores [Abdel-Hady, 2006]. Conforme descrito anteriormente, tais estudos teóricos envolvem o cálculo dos valores de \overline{Bo} e \overline{Md} . As composições aqui estudadas foram estabelecidas a partir de estudo realizado anteriormente [Aleixo, 2006] e também, considerando que o Sn é um supressor de fase ω em ligas de Ti tipo β . Como forma de avaliar a eficiência do modelo de orbitais moleculares na previsão do comportamento de tais ligas em relação à presença de fases estáveis e metaestáveis, às composições aqui estudadas foram aplicadas os conceitos descritos por Morinaga e co-autores [Morinaga, 1993] e de Abdel-Hady e co-autores [Abdel-Hady, 2006] (tabela 4.4) e os resultados obtidos, comparados às informações presentes na tabela 4.3.

Tabela 4.4. Cálculo dos parâmetros \overline{Bo} e \overline{Md} para as ligas estudadas, utilizando as composições químicas verificadas através de espectrometria de fluorescência de raios-X.

Ligas	\overline{Bo}	\overline{Md}
Ti-25Nb-2Sn	2,85	2,43
Ti-25Nb-4Sn	2,83	2,43
Ti-25Nb-8Sn	2,82	2,41
Ti-30Nb-2Sn	2,87	2,43
Ti-30Nb-4Sn	2,86	2,42
Ti-30Nb-8Sn	2,84	2,41
Ti-35Nb-2Sn	2,88	2,43
Ti-35Nb-4Sn	2,87	2,42
Ti-35Nb-8Sn	2,86	2,41

A figura 4.18 mostra as posições das ligas Ti-25Nb-2Sn, Ti-25Nb-4Sn, Ti-25Nb-8Sn, Ti-30Nb-2Sn, Ti-30Nb-4Sn, Ti-30Nb-8Sn, Ti-35Nb-2Sn, Ti-35Nb-4Sn e Ti-35Nb-8Sn no mapa \overline{Bo} versus \overline{Md} . Em tal diagrama são também apresentados composições de ligas de titânio estudadas nos últimos anos.

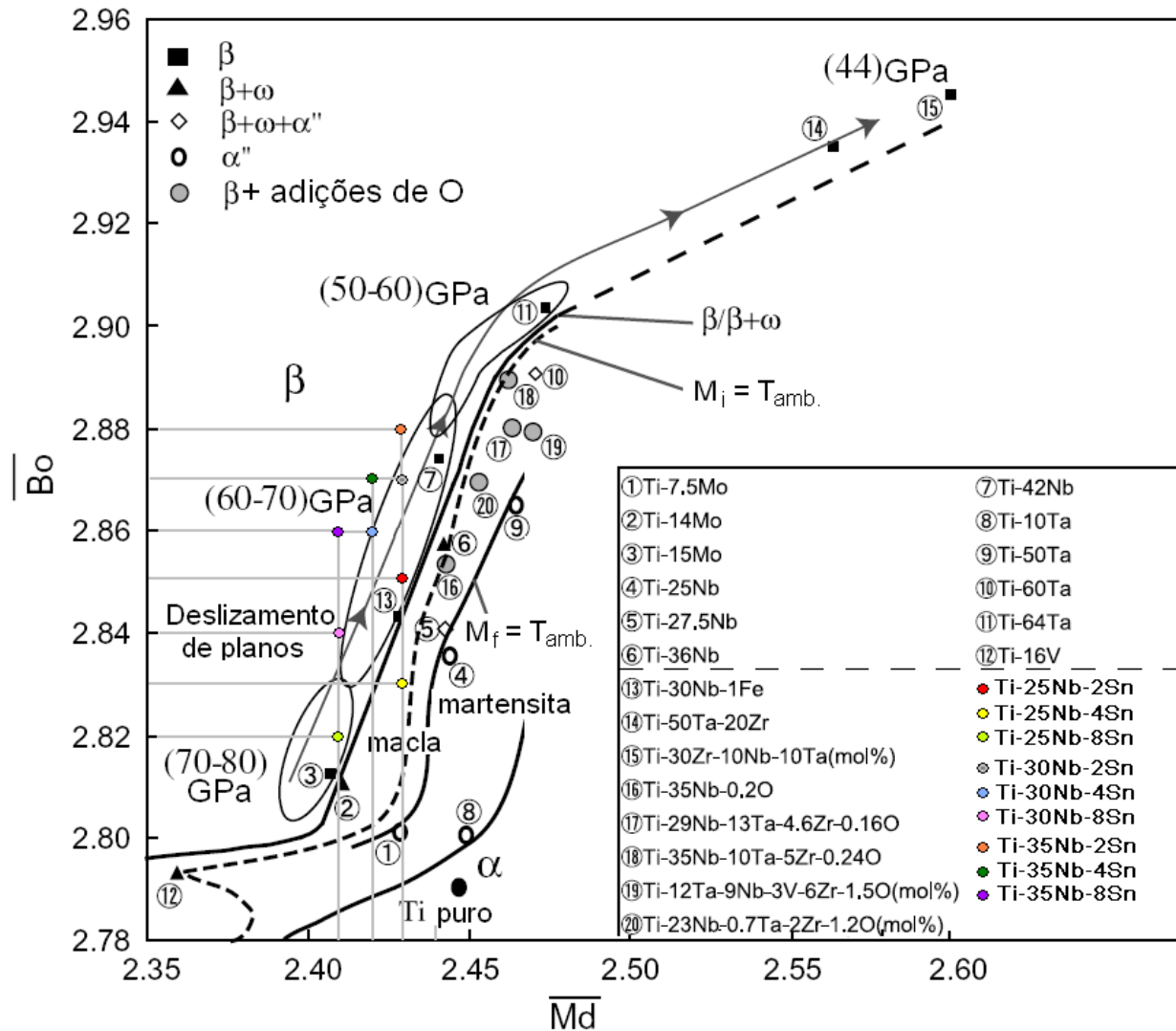


Figura 4.18. Diagrama de estabilidade de ligas de titânio a partir $\overline{B_o}$ e $\overline{M_d}$ expandido. Estão indicadas composições estudadas por outros autores [Abdel-Hady, 2006] e aquelas (símbolos coloridos) estudadas nesta pesquisa.

Pode-se notar que oito composições aqui descritas situam-se dentro do campo de fase β : Ti-25Nb-2Sn, Ti-25Nb-8Sn e Ti-30Nb-2Sn, Ti-30Nb-4Sn, Ti-30Nb-8Sn e Ti-35Nb-2Sn, Ti-35Nb-4Sn e Ti-35Nb-8Sn. As ligas Ti-25Nb-2Sn e Ti-25Nb-8Sn ficaram muito próximas da linha de interface entre as fases β e $\beta + \omega$ e a liga Ti-25Nb-4Sn ficou dentro do campo de fase descrito como $\beta + \omega$, o que confirma os resultados apresentados pelos ensaios de resfriamento contínuo para tais ligas, independente de discussões sobre as taxas de resfriamento utilizadas. Além disso, as ligas Ti-25Nb-2Sn, Ti-25Nb-4Sn, Ti-30Nb-2Sn e Ti-30Nb-4Sn estão dentro de um campo onde o módulo de

elasticidade varia de 60 a 70 GPa. Isto é de extrema importância para o desenvolvimento de novos materiais dedicados a implantes ortopédicos. O resfriamento de ligas de titânio a partir de uma temperatura dentro do campo de fases β pode gerar diversas microestruturas, formadas por fases metaestáveis e estáveis. Por outro lado, aquecer uma liga que apresenta microestrutura formada pela fase martensítica α'' pode levar à microestruturas totalmente diferentes. A variedade microestrutural dependerá da composição da liga, da velocidade de aquecimento e também, do o tempo de permanência em faixas de temperatura abaixo de β -transus. Tal fenômeno pode ser melhor avaliado submetendo-se a fase martensítica a tratamentos térmicos de envelhecimento.

Procurando entender melhor como tais transformações ocorrem com o aumento da temperatura, as composições Ti-25Nb-2Sn, Ti-25Nb-4Sn, Ti-25Nb-8Sn, Ti-30Nb-2Sn, Ti-30Nb-4Sn, Ti-30Nb-8Sn, Ti-35Nb-2Sn, Ti-35Nb-4Sn e Ti-35Nb-8Sn, após têmpera em água, foram avaliadas por meio de ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC). A aplicação da técnica DSC a amostras permite avaliar detalhes ligados à decomposição da martensita ortorrômbica e dessa forma, otimizar os tratamentos térmicos de envelhecimento com vistas à otimização do comportamento mecânico.

Os resultados obtidos com a liga Ti-25Nb são apresentados (tabela 4.5) para permitir avaliar o efeito do Sn nas temperaturas das transformações que acompanham a decomposição da martensita. Embora os resultados de DSC revelem informações sobre as transformações de fase que ocorrem com o aumento de temperatura, a correspondência com os ensaios de envelhecimento deve ser feita com cuidado, dada a dinâmica do processo [Mantani, 2006]. As figuras 4.19.a e 4.19.b apresentam os termogramas de DSC para a liga Ti-25Nb-2Sn obtidos após dois ciclos de aquecimento/resfriamento. No primeiro ciclo de aquecimento, nota-se a presença de diversos picos endotérmicos e exotérmicos.

O primeiro pico endotérmico situa-se próximo a 400 °C, seguido de um exotérmico a 440 °C. De acordo com Mantani et al. [Mantani, 2006], tais picos estão associados à transformação reversa $\alpha'' \rightarrow \beta$ (pico endotérmico), à precipitação de fase ω e finalmente, à precipitação da fase α (pico exotérmico). Tal resultado mostra ainda outra transformação de fase iniciando-se em 650 °C, que está relacionada com a temperatura β -transus. É importante lembrar que a liga é ternária e

assim, não apresenta uma única temperatura β -transus. No ciclo de resfriamento, são notados sinais sutis do pico próximo 290 °C, que possivelmente está relacionado à formação de fase ω ($\beta \rightarrow \beta + \omega$). No segundo ciclo, durante o aquecimento foram observados novamente indícios da ocorrência de transformação de fase (β -transus). No segundo ciclo de resfriamento são novamente vistos tais sinais de formação da fase ω . As figuras 4.20.a e 4.20.b apresentam os termogramas de DSC relativos aos ensaios da liga Ti-25Nb-4Sn, obtidos também após dois ciclos de aquecimento/resfriamento. O primeiro ciclo de aquecimento indica pico endotérmico em 340 °C e outro exotérmico em 395 °C correspondentes ao início da transformação reversa da fase β ($\alpha'' \rightarrow \beta$) e precipitação das fases ω e α . O próximo pico é endotérmico, em 635 °C e relacionado à β -transus. A formação de fase ω no resfriamento possivelmente ocorre em 300 °C.

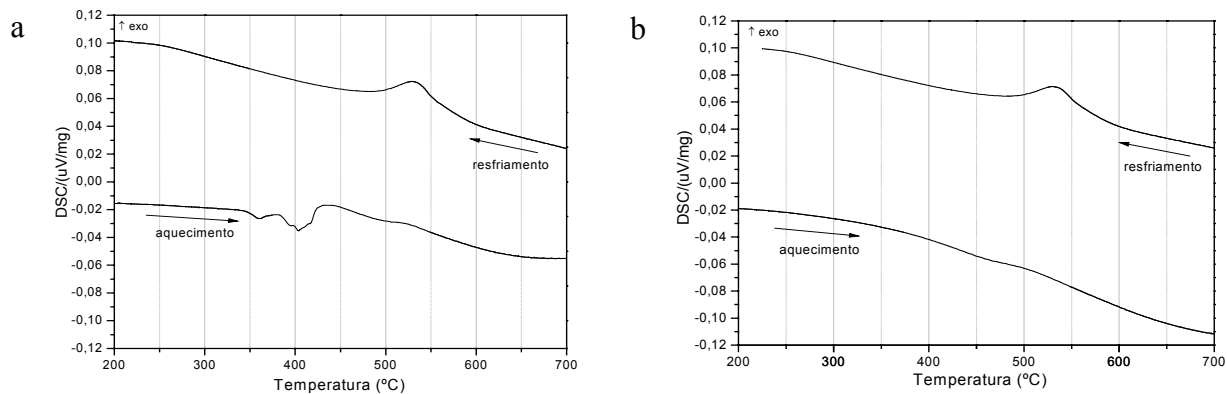


Figura 4.19. Curva de DSC da liga Ti-25Nb-2Sn após têmpera em água a partir do campo β de temperatura, com dois ciclos de aquecimento e resfriamento.

No segundo ciclo, no aquecimento e no resfriamento foram detectados sinais sutis de transformação de fase associados à β -transus. A precipitação da fase α está intimamente relacionada à formação da fase ω e os picos de baixa temperatura estão relacionados a esse fenômeno. As partículas da fase ω desempenham papel de substrato na nucleação da fase α . Assim, à medida que a fase ω surge de maneira dispersa na matriz da fase β , a fase α também surgirá de forma dispersa, o que pode otimizar o comportamento mecânico dessa liga. Em geral, esforços devem ser direcionados no sentido de aplicar tratamentos térmicos de pré-envelhecimento que facilitem apenas a nucleação da fase ω e dificultem o seu crescimento.

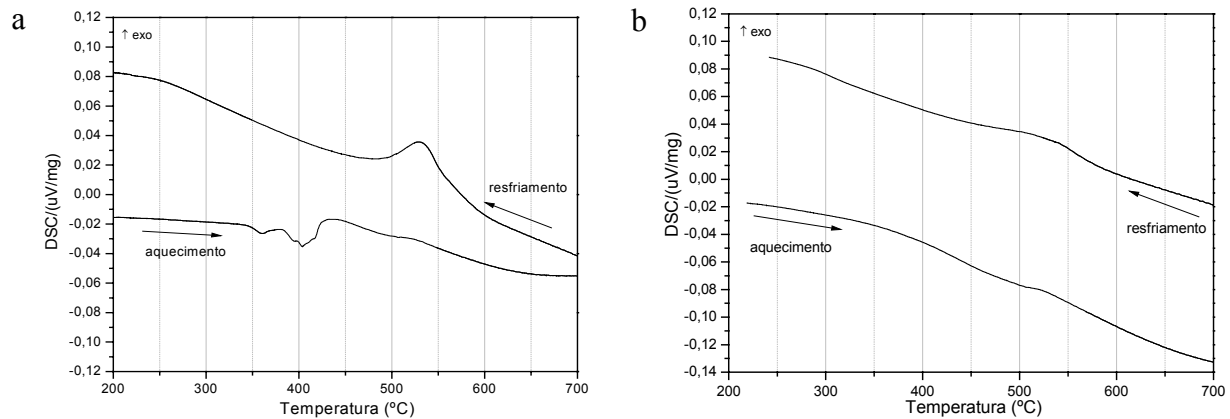


Figura 4.20. Curva de DSC da liga Ti-25Nb-4Sn após têmpera em água a partir do campo β de temperatura, com dois ciclos de aquecimento e resfriamento.

As figuras 4.21.a e 4.21.b apresentam os termogramas de DSC para a liga Ti-25Nb-8Sn obtidos também após dois ciclos de aquecimento/resfriamento. O primeiro ciclo de aquecimento não indica claramente picos de transformação de fase em baixas temperaturas. Uma avaliação cuidadosa mostra que possivelmente o pico relativo à transformação reversa ocorre à temperatura de 300 °C, o de β -transus em 600 °C e finalmente, o de formação de fase ω no resfriamento ocorre em 300 °C. A temperatura de formação da fase α não pode ser identificada, pois o baixo volume de martensita comprometeu bastante tal análise.

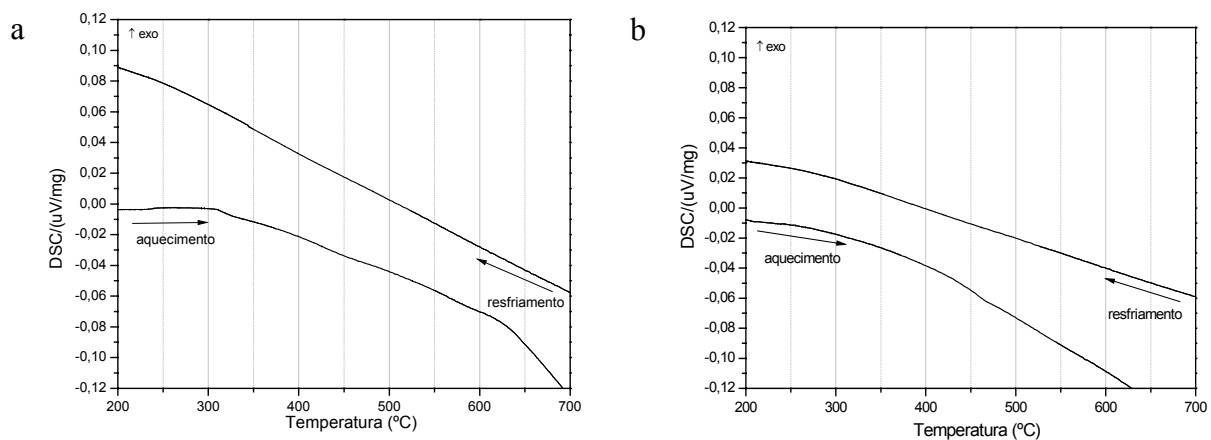


Figura 4.21. Curva de DSC da liga Ti-25Nb-8Sn após têmpera em água a partir do campo β de temperatura, com dois ciclos de aquecimento e resfriamento.

Os resultados obtidos através de análise térmica quando confrontados com as análises através de raios-X permitem delinear com bastante confiança as transformações de fase no sistema Ti-25Nb-xSn e o efeito do Sn nas mesmas. Assim, pode-se concluir que tratamentos térmicos como os efetivados podem provocar a transformação da fase α'' em β . Na matriz β pode surgir, dependendo do teor de Sn, a fase ω , que serve como substrato na nucleação da fase α [Mantani, 2006]. A tabela 4.5 sintetiza os resultados obtidos, que são comparados a resultados de DSC da liga Ti-25Nb.

As figuras 4.22.a e 4.22.b mostram os termogramas de DSC para a liga Ti-30Nb-2Sn obtidos também após dois ciclos de aquecimento/resfriamento. O primeiro ciclo de aquecimento indica pico endotérmico em 305 °C, exotérmico em 325 °C correspondentes, respectivamente, ao início da transformação reversa da fase β ($\alpha'' \rightarrow \beta$) e precipitação da fase α . O próximo pico é endotérmico em 520 °C, possivelmente está relacionado a β -transus. Nos ciclos de resfriamento é notado pico em 330 °C, que possivelmente corresponde à precipitação de fase ω .

As figuras 4.23.a e 4.23.b apresentam os termogramas de DSC para a liga Ti-30Nb-4Sn obtidos também após dois ciclos de aquecimento/resfriamento. Há apenas evidências muito sutis e relativas à precipitação de fase ω em 295 °C.

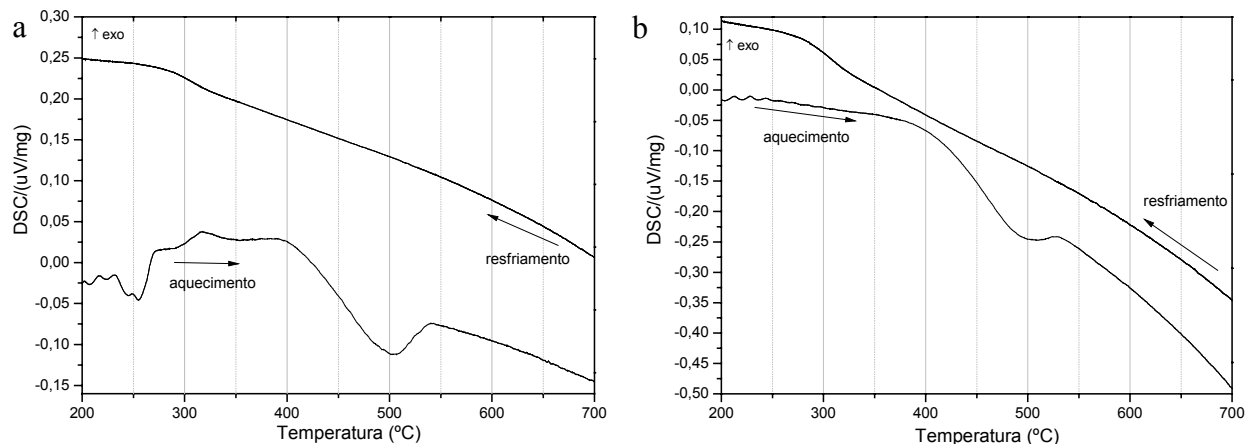


Figura 4.22. Curva de DSC da liga Ti-30Nb-2Sn após têmpera em água a partir do campo β de temperatura, com dois ciclos de aquecimento e resfriamento.

As figuras 4.24.a e 4.24.b apresentam os termogramas de DSC para a liga Ti-30Nb-8Sn obtidos também após dois ciclos de aquecimento/resfriamento. Nenhum pico associado à decomposição da martensita foi detectado, já que essa fase existe em baixa quantidade nessa amostra. A não observação de picos relativos à decomposição da martensita nas ligas contendo 30% de Nb e 4 e 8 % de Sn indica que o volume de martensita formado no resfriamento rápido diminui com a adição de Sn, indicando que esse elemento, quando combinado com o Nb atua como elemento β -estabilizador, além de inibir a formação de fase ω . A tabela 4.6 mostra os resultados obtidos, que são comparados a resultados de DSC da liga Ti-30Nb.

Tabela 4.5. Temperaturas das transformações de fase obtidas pela técnica de calorimetria diferencial de varredura.

Composição (% em peso)	Temperaturas dos Picos (°C)			
	Aquecimento		Resfriamento	
	Decomp. de α''	Precip. de α	$\beta + \alpha \rightarrow \beta$	$\beta \rightarrow \beta + \omega$
Ti-25Nb	428	454	655	280
Ti-25Nb-2Sn	400	440	650	290
Ti-25Nb-4Sn	340	395	635	300
Ti-25Nb-8Sn	300	-	600	300

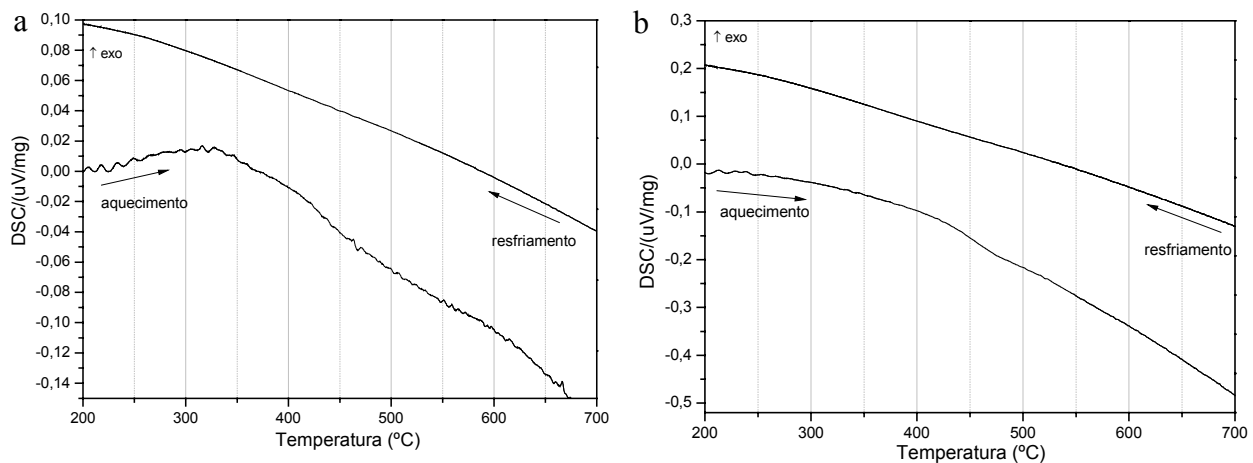


Figura 4.23. Curva de DSC da liga Ti-30Nb-4Sn após têmpera em água a partir do campo β de temperatura, com dois ciclos de aquecimento e resfriamento.

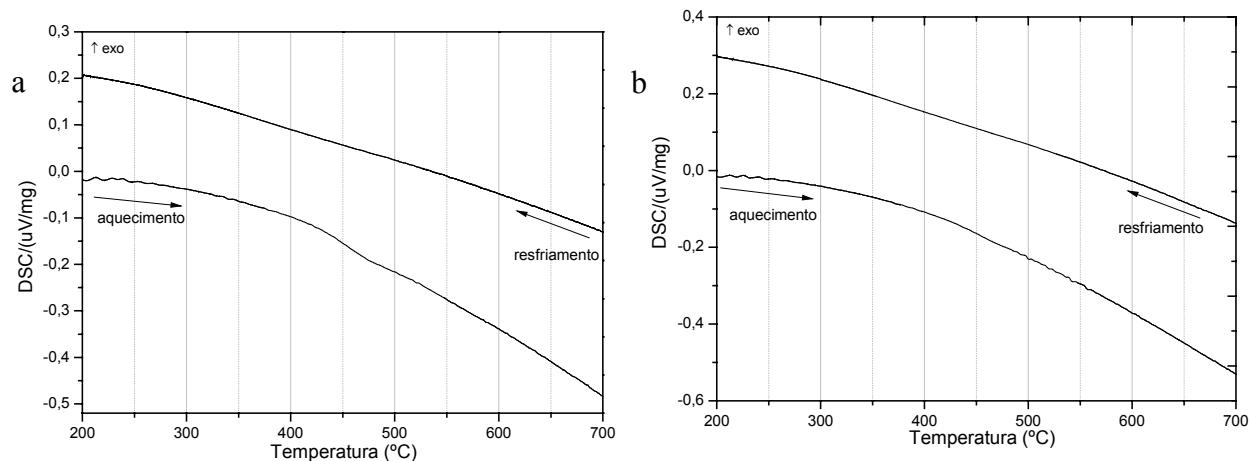


Figura 4.24. Curva de DSC da liga Ti-30Nb-8Sn após têmpera em água a partir do campo β de temperatura, com dois ciclos de aquecimento e resfriamento.

Tabela 4.6. Temperaturas das transformações de fase obtidas pela técnica de calorimetria diferencial de varredura.

Composição (% em peso)	Temperaturas dos Picos (°C)			
	Aquecimento		Resfriamento	
	Decomp. de α''	Precip. de α	$\beta + \alpha \rightarrow \beta$	$\beta \rightarrow \beta + \omega$
Ti-30Nb	313	324	536	344
Ti-30Nb-2Sn	305	325	520	330
Ti-30Nb-4Sn	-	-	-	295
Ti-30Nb-8Sn	-	-	-	-

As figuras 4.25.a e b apresentam os termogramas de DSC para a liga Ti-35Nb-2Sn obtidos também após dois ciclos de aquecimento/resfriamento. O primeiro ciclo de aquecimento indica pico exotérmico em 281,9 °C correspondente ao início da transformação reversa da fase β ($\alpha'' \rightarrow \beta$) e outro pico endotérmico em 433,7 °C, possivelmente relacionado a β -transus e precipitação da fase α . No segundo ciclo de aquecimento, nota-se pico exotérmico por volta de 490 °C e no segundo ciclo de resfriamento surge um pequeno pico em torno de 260,3 °C, que sugere a precipitação de fase ω . As figuras 4.26.a e b apresentam os termogramas de DSC para a liga Ti-35Nb-4Sn obtidos também após dois ciclos de aquecimento/resfriamento.

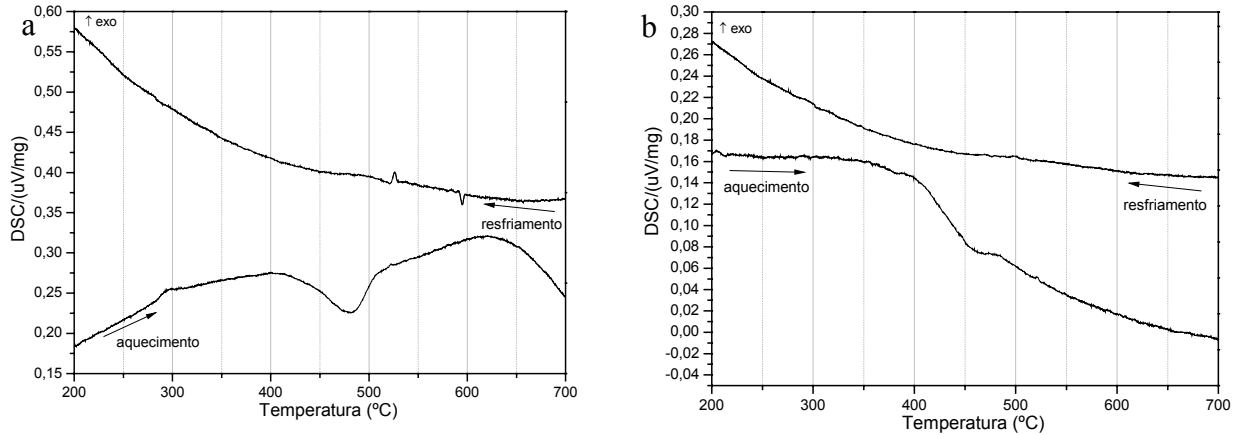


Figura 4.25. Curva de DSC da liga Ti-35Nb-2Sn após têmpera em água a partir do campo β de temperatura, com dois ciclos de aquecimento e resfriamento.

O primeiro ciclo de aquecimento indica pico exotérmico em 330 °C e um pico endotérmico em 450 °C. Não há picos no segundo ciclo de aquecimento e tampouco nos ciclos de resfriamento. As figuras 4.27.a e b apresentam os termogramas de DSC para a liga Ti-35Nb-8Sn obtidos também após dois ciclos de aquecimento/resfriamento. O primeiro ciclo de aquecimento indica pico exotérmico em 410 °C e não há indícios de picos nos outros ciclos de aquecimento e resfriamentos.

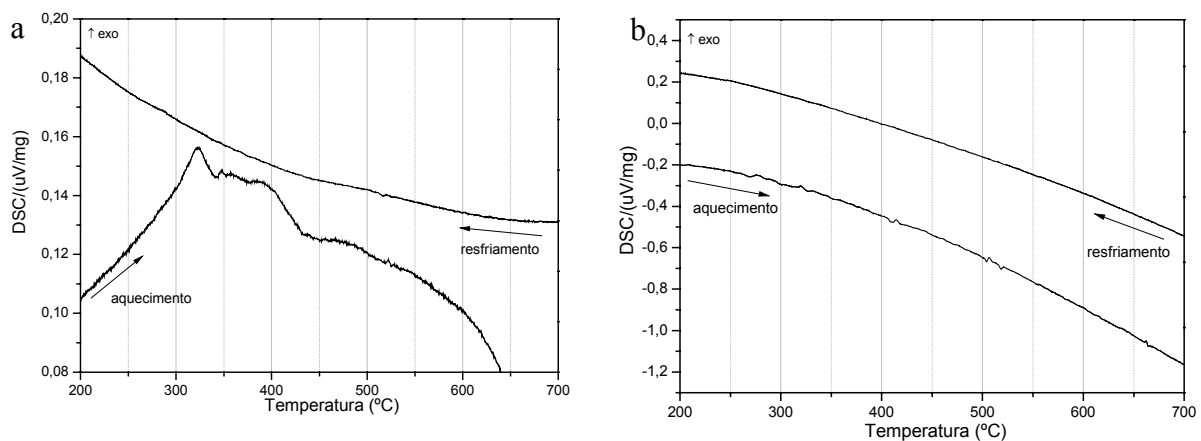


Figura 4.26. Curva de DSC da liga Ti-35Nb-4Sn após têmpera em água a partir do campo β de temperatura, com dois ciclos de aquecimento e resfriamento.

Finalmente, da mesma forma anterior, a tabela 4.7 sintetiza os resultados obtidos, que são comparados a resultados de DSC da liga Ti-35Nb.

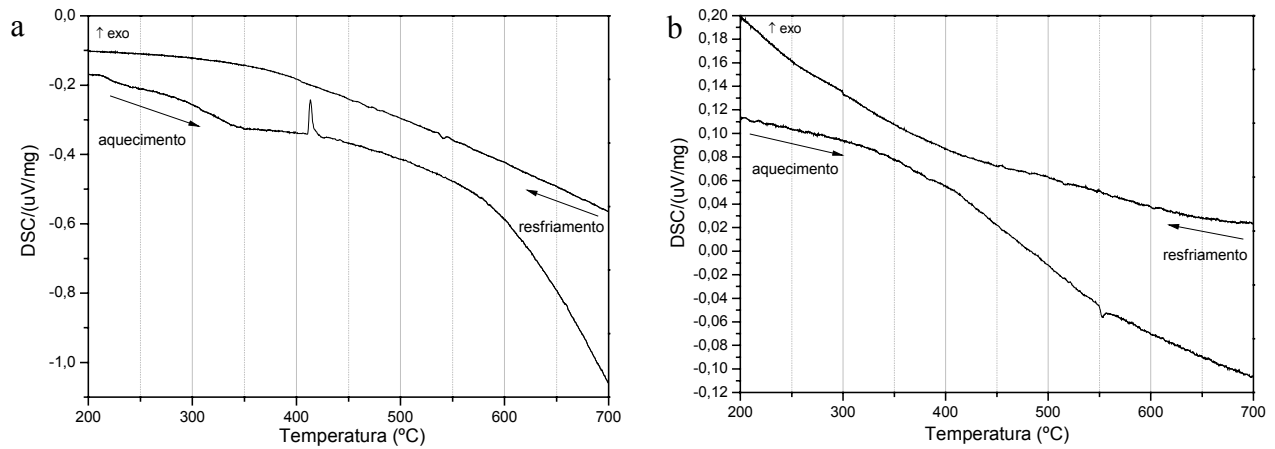


Figura 4.27. Curva de DSC da liga Ti-35Nb-8Sn após têmpera em água a partir do campo β de temperatura, com dois ciclos de aquecimento e resfriamento.

De posse dessas informações associadas às temperaturas de transformações de fases e objetivando detalhar com maior profundidade toda essa cinética de transformação que ocorre com essas ligas, amostras foram envelhecidas a partir da têmpera em água.

Tabela 4.7. Temperaturas das transformações de fase obtidas pela técnica de calorimetria diferencial de varredura.

Composição (% em peso)	Temperaturas dos Picos (°C)			
	Aquecimento			Resfriamento
	Decomp. de α''	Precip. de α	$\beta + \alpha \rightarrow \beta$	$\beta \rightarrow \beta + \omega$
Ti-35Nb	160	270	420	-
Ti-35Nb-2Sn	-	282	433,7	260,3
Ti-35Nb-4Sn	-	330	430	-
Ti-35Nb-8Sn	-	-	410	-

O aumento de resistência mecânica por meio de tratamentos térmicos de envelhecimento está associado à precipitação da fase α , o que em geral está também está ligado à precipitação da fase ω [Banerjee, 2004]. Em tal empreitada, novas amostras foram preparadas, homogeneizadas, forjadas a quente e então, submetidas a tratamento térmico a partir do campo β de temperatura (1000 °C) por aproximadamente 1 hora, seguido de resfriamento em água. Em seguida as amostras foram lixadas e polidas para análise metalográfica. As figuras 4.28.a, b e c mostram as micrografias das ligas temperadas em água de composição Ti-25Nb-2Sn, Ti-25Nb-4Sn e Ti-25Nb-8Sn, respectivamente onde se constata microestrutura formada essencialmente pelas fases α'' e β .

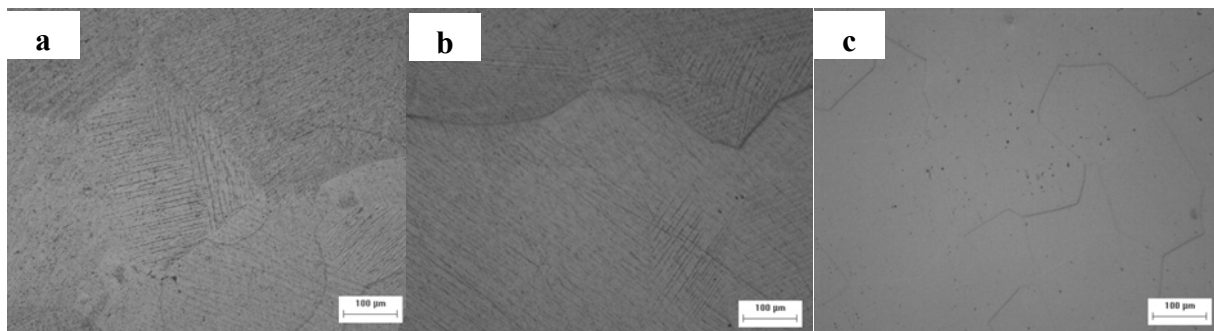


Figura 4.28. Micrografias das amostras resfriadas em água (a) Ti-25Nb-2Sn, (b) Ti-25Nb-4Sn e (c) Ti-25Nb-8Sn.

Na figura 4.28.a, a microestrutura obtida na amostras da liga Ti-25Nb-2Sn resfriada em água apresenta a fase α'' .

Além disso, nas duas ligas com teor de 25% em peso de Nb com variações de 4 e 8 % em peso de Sn apresentadas nas figuras 4.28.b e 4.28.c, respectivamente, notou-se a presença das fases β e α'' , o que está em concordância com os respectivos difratogramas de raios-X a serem apresentados a seguir realizados. As figuras 4.29.a, b e c mostram as micrografias das ligas Ti-30Nb-2Sn, Ti-30Nb-4Sn e Ti-30Nb-8Sn, respectivamente, onde se constata microestrutura formada essencialmente pelas fases α'' e β para ligas com 2 e 4% de Sn e somente fase β para liga com 8% de Sn.

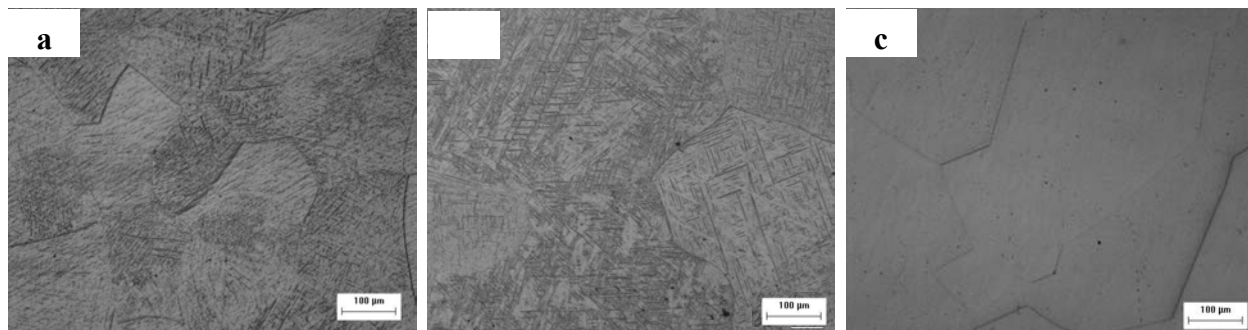


Figura 4.29. Micrografias das amostras resfriadas em água (a) Ti-30Nb-2Sn, (b) Ti-30Nb-4Sn e (c) Ti-30Nb-8Sn.

As figuras 4.30.a, b e c mostram as micrografias das ligas Ti-35Nb-2Sn, Ti-35Nb-4Sn e Ti-35Nb-8Sn respectivamente, onde se constata microestrutura formada essencialmente pelas fases α' e β para a liga com 2% de Sn e somente fase β para as ligas com 4 e 8% em peso de Sn.

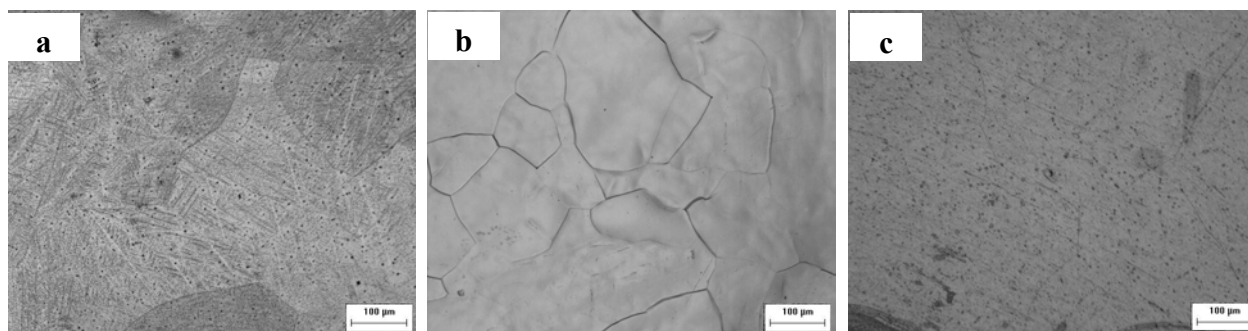


Figura 4.30. Micrografias das amostras resfriadas em água (a) Ti-35Nb-2Sn, (b) Ti-35Nb-4Sn e (c) Ti-35Nb-8Sn.

A adição de Sn a ligas de Ti-Nb resfriadas rapidamente é reconhecida como uma técnica capaz de suprimir a precipitação da fase ω . Em investigação realizada por Ozaki, a adição de 2,5 % de Sn à liga Ti-35Nb (% em peso) resultou na completa supressão da transformação martensítica, o que foi confirmada via microscopia ótica, enquanto a supressão da fase ω foi verificada por meio de microscopia eletrônica de transmissão [Ozaki, 2004]. A figura 4.31 apresenta difratograma de raios-X obtido através de radiação síncrotron da liga Ti-25Nb-2Sn durante tratamento térmico de envelhecimento. A primeira varredura do ensaio de difração de

raios-X foi realizada à temperatura ambiente logo após a amostra sofrer têmpera em água. O aquecimento da amostra até 180 °C foi realizado sob taxa de aproximadamente 15,1 °C/min. Após 3 min a 180 °C, a segunda varredura foi executada e os resultados obtidos podem ser vistos na figura 4.31. Ambas as análises indicam a presença da fase martensítica α'' , o que indica que tal aquecimento não foi suficiente para alterar o balanço de fases da amostra.

Essa amostra permaneceu em 180 °C por 4,5 h e seguido de aquecimento até 400 °C, sob taxa de aquecimento de 14,7 °C/min. Ao final de 15 min nesta temperatura foi realizada a terceira varredura. O padrão de difração de raios-X obtido em tal ensaio mostra a dissolução da fase martensítica e a nucleação e crescimento da fase hexagonal α juntamente com a fase metaestável β .

Objetivando obter maiores detalhes do processo de nucleação e crescimento de outras fases a partir da dissolução da fase α , foram também realizadas varreduras em faixas angulares mais específicas, o que é detalhado na figura 4.32. Tal ilustração mostra resultados em diversos momentos, em temperaturas de 180 e 400 °C. Nas duas análises realizadas a 180 °C, constata-se apenas a presença da martensita α'' .

Quando a temperatura é aumentada para 400 °C, essa fase martensítica sofre dissolução, gerando as fases α e β . O processo de formação dessas fases envolve a transformação reversa da martensita em fase β e possivelmente, a precipitação de fase ω , que é consumida durante a formação da fase α . A presença do Sn pode ter inibido a formação mais intensa da fase ω . Nota-se também que ao longo do período à temperatura de 400 °C, os picos característicos da fase α tornam-se mais definidos e os da fase β menos intensos.

Isso pode ser facilmente verificado a partir da quarta varredura apresentada na figura 4.31 e mais detalhadamente na figura 4.33. Segundo a literatura, o envelhecimento a 400 °C provoca a diminuição da fração de volume da fase ω acompanhado da redução do limite de resistência à tração [Kim, 2006]. O início da precipitação da fase α em igual temperatura propicia o aumento da dureza [Niinomi, 2003] e enriquecimento da fase β em elementos β estabilizadores [Laheurte,

2005]. A fase martensítica é conhecida por se transformar nas fases α e β ($\alpha'' \rightarrow \alpha + \beta$) durante o tratamento de envelhecimento, com o volume da fase α aumentando com o decorrer do tempo e sujeito a mudanças composicionais dentro dessa fase. Dependendo da quantidade de elementos de liga, essa transformação ocorre de forma que somente a fase β é obtida [Geetha, 2004].

Em seguida, o aquecimento até a temperatura final do tratamento térmico, 500 °C, foi realizado sob taxa de 11 °C/min. Após 20 min em tal temperatura foi realizada a quinta e última varredura. Nesta, a presença da fase α tornou-se mais evidente em relação à fase β . Esse aumento nas intensidades dos picos relativos à fase α está detalhado através do difratograma de raios-X da figura 4.34. A amostra foi então resfriada em forno até a temperatura ambiente.

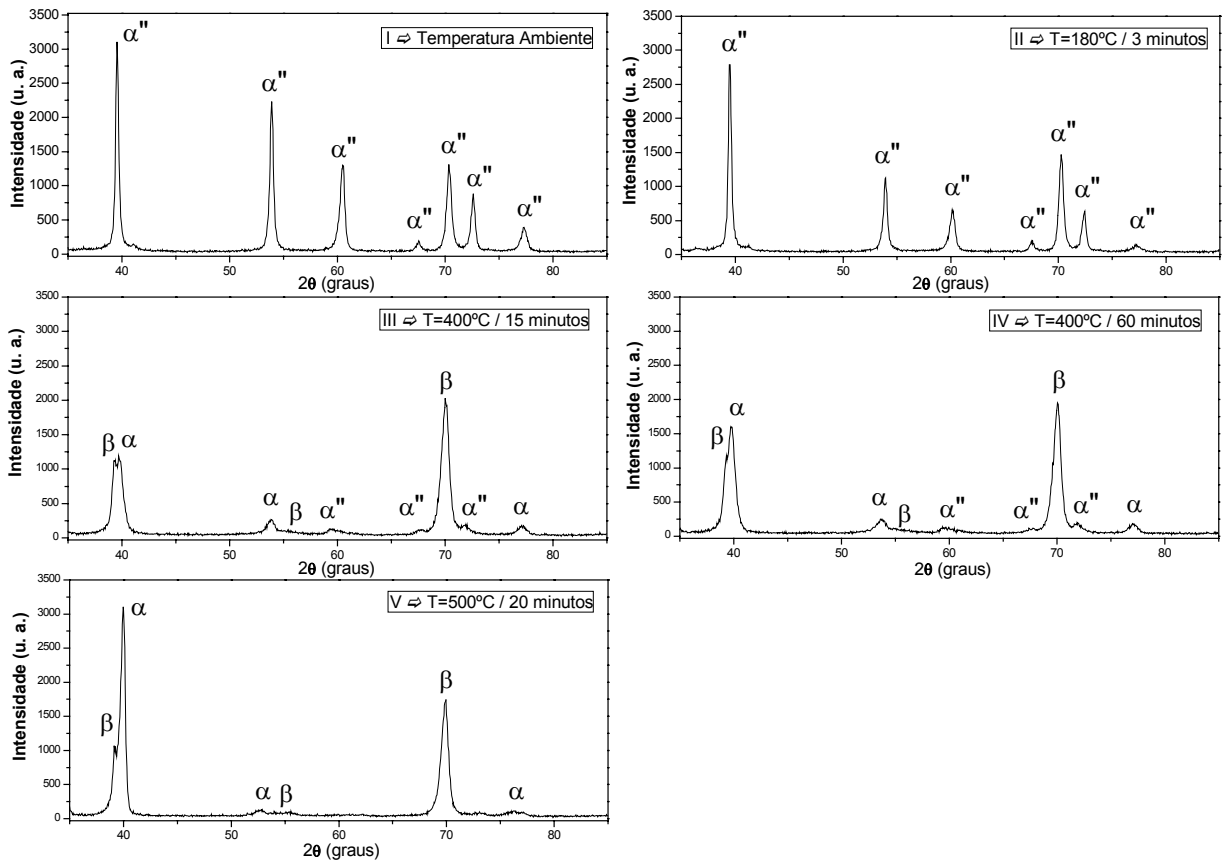


Figura 4.31. Padrão de difração de raios-X utilizando radiação síncrotron para a amostra Ti-25Nb-2Sn.

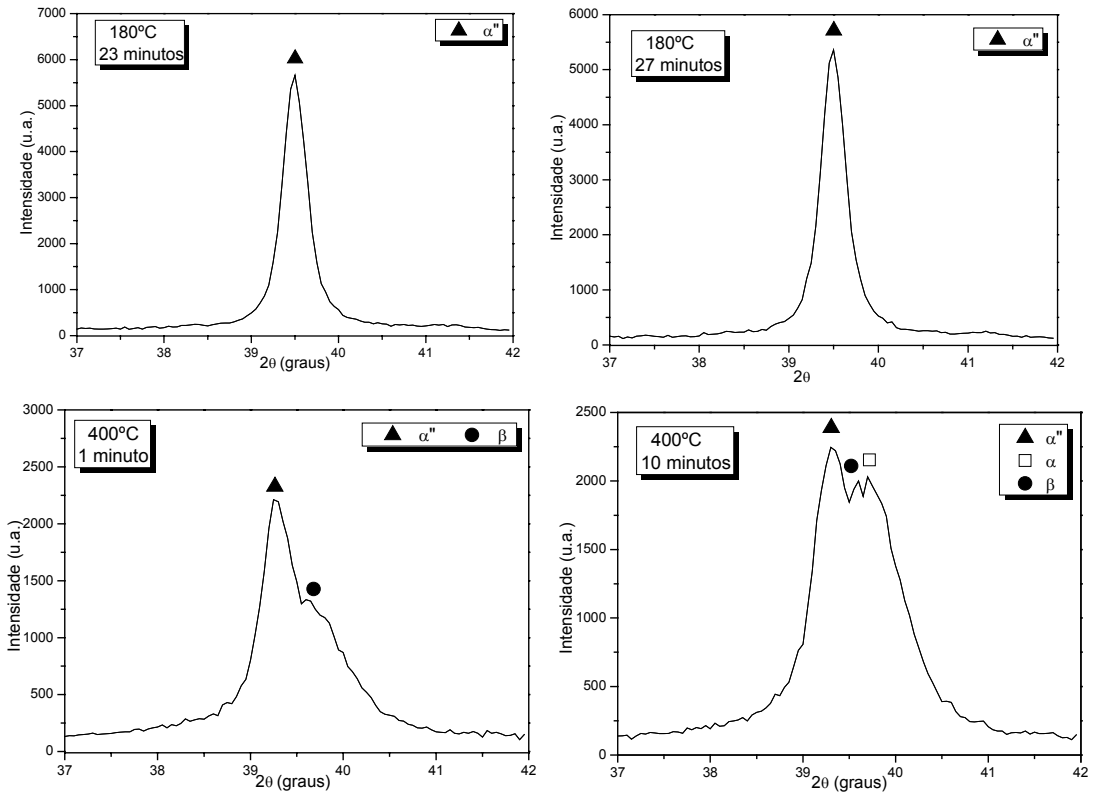


Figura 4.32. Padrão de difração de raios-X utilizando radiação síncrotron para a amostra Ti-25Nb-2Sn na faixa de $37^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$ em quatro momentos distintos. Cada varredura tem indicado a hora de ocorrência.

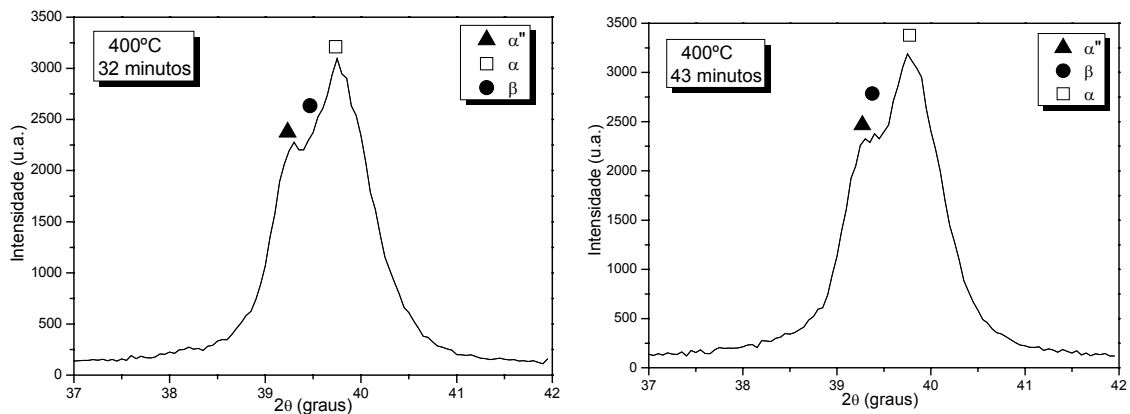


Figura 4.33. Padrão de difração de raios-X utilizando radiação síncrotron para a amostra Ti-25Nb-2Sn na faixa de $37^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$ em dois momentos distintos. Cada varredura tem indicado a hora de ocorrência.

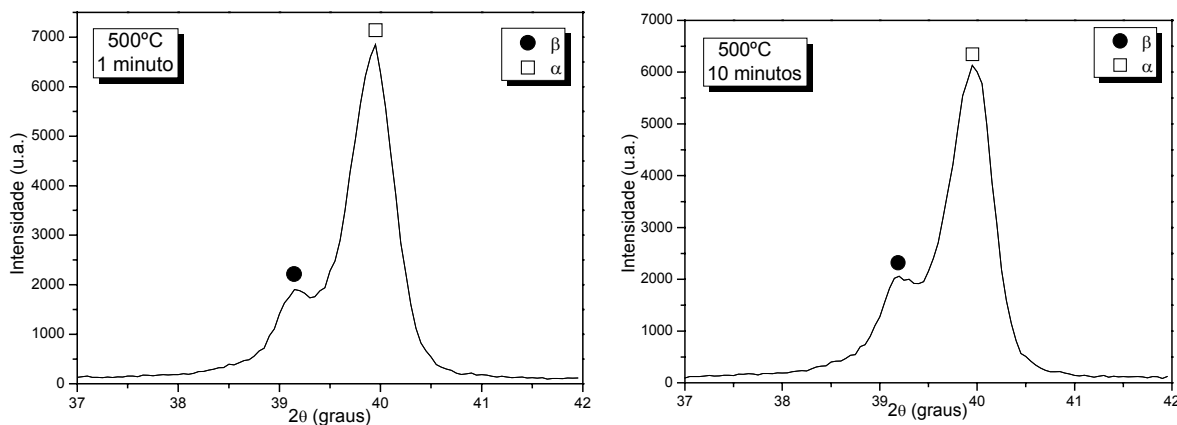


Figura 4.34. Padrão de difração de raios-X utilizando radiação síncrotron para a amostra Ti-25Nb-2Sn na faixa de $37^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$ em dois momentos distintos. Cada varredura tem indicado a hora de ocorrência.

Além da análise realizada na faixa de 37 a 42° , foram também realizados ensaios na faixa angular entre 77° e 82° objetivando verificar a possível nucleação da fase ω , em $2\theta = 79,5^\circ$.

Um estudo similar ao realizado para a liga Ti-25Nb-2Sn foi efetivado com a liga Ti-25Nb-4Sn com a finalidade de verificar a concorrência entre a nucleação das fases α e ω durante tratamentos térmicos de envelhecimento. Os resultados são apresentados na figura 4.35. Na figura 4.35, o primeiro difratograma de raios-X foi obtido à temperatura ambiente imediatamente após a amostra sofrer têmpera em água. Nessa primeira análise, podem ser constatados picos de difração correspondentes à fase martensita α'' e à fase β .

O aquecimento da amostra até 180°C foi realizado sob taxa de aproximadamente $12^\circ\text{C}/\text{min}$ e após 5 min nessa temperatura, procedeu-se a segunda análise, vista na mesma figura. Os resultados obtidos não evidenciam nenhuma transformação de fase. A amostra permaneceu em 180°C por 4,5 h e logo após tal período de tempo, sofreu aquecimento até 400°C sob taxa de $15,7^\circ\text{C}/\text{min}$.

Após 4 min nesta temperatura foi realizada a terceira análise de difração de raios-X. Nessa última análise, os resultados obtidos mostram a presença da fase metaestável β , início da nucleação de α e evidências da ocorrência da fase ω . Tais ocorrências podem ser melhor

examinadas no difratograma da figura 4.36. Após um período de tempo equivalente a 37 min a 400 °C, outra análise foi realizada e o difratograma obtido pode ser também visto na figura 4.35. Nota-se no decorrer desses 37 min a manutenção dos picos característicos da fase α , da fase β e da fase ω . Na seqüência, a mesma amostra foi aquecida até a temperatura de 500 °C, o que foi realizado sob taxa de 12,5 °C/min.

Após 15 min nessa temperatura, efetivou-se a quinta análise via difração de raios-X. Os resultados obtidos sugerem a completa dissolução da fase ω , o que é constatado em detalhes pelo exame da figura 4.37. O exame do difratograma da amostra analisada a 500 °C (figura 4.35) revela ainda a manutenção da fase β , bem como a intensificação dos picos correspondentes à fase α .

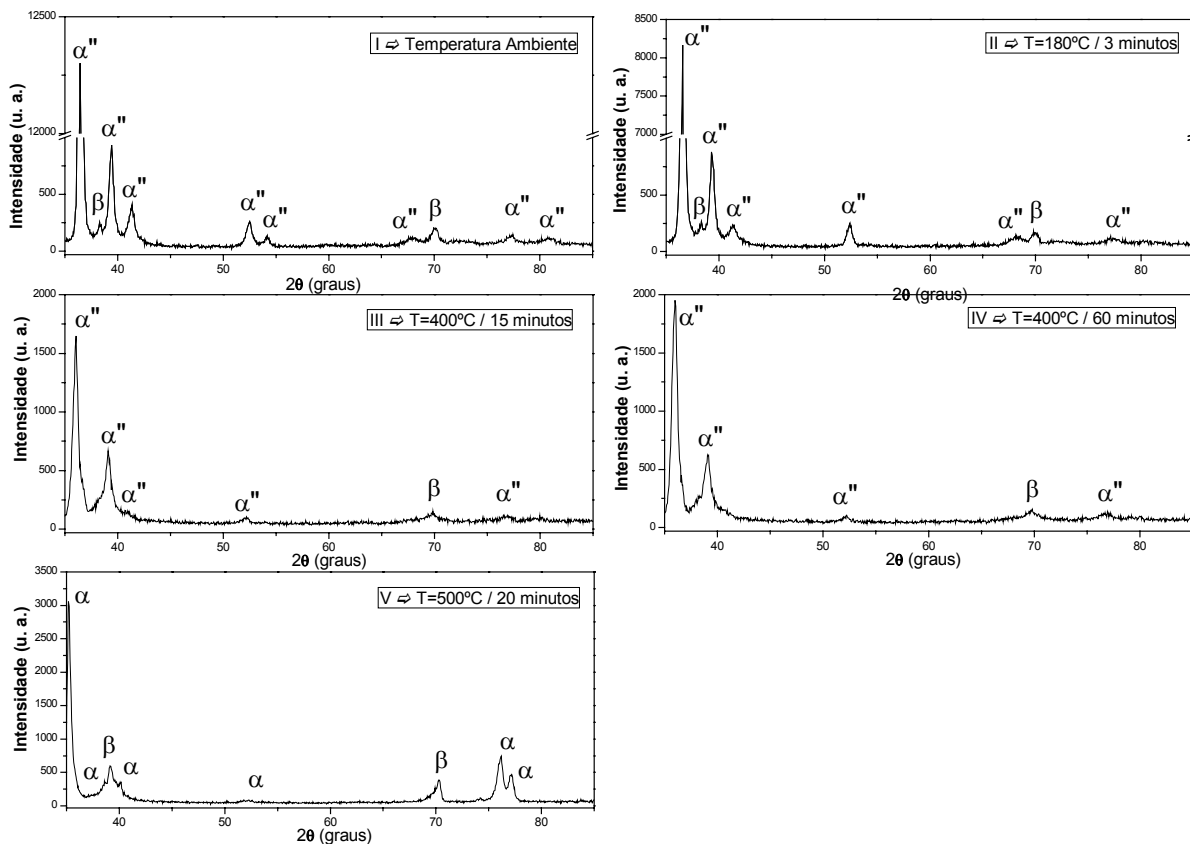


Figura 4.35. Padrão de difração de raios-X utilizando radiação síncrotron para a amostra Ti-25Nb-4Sn.

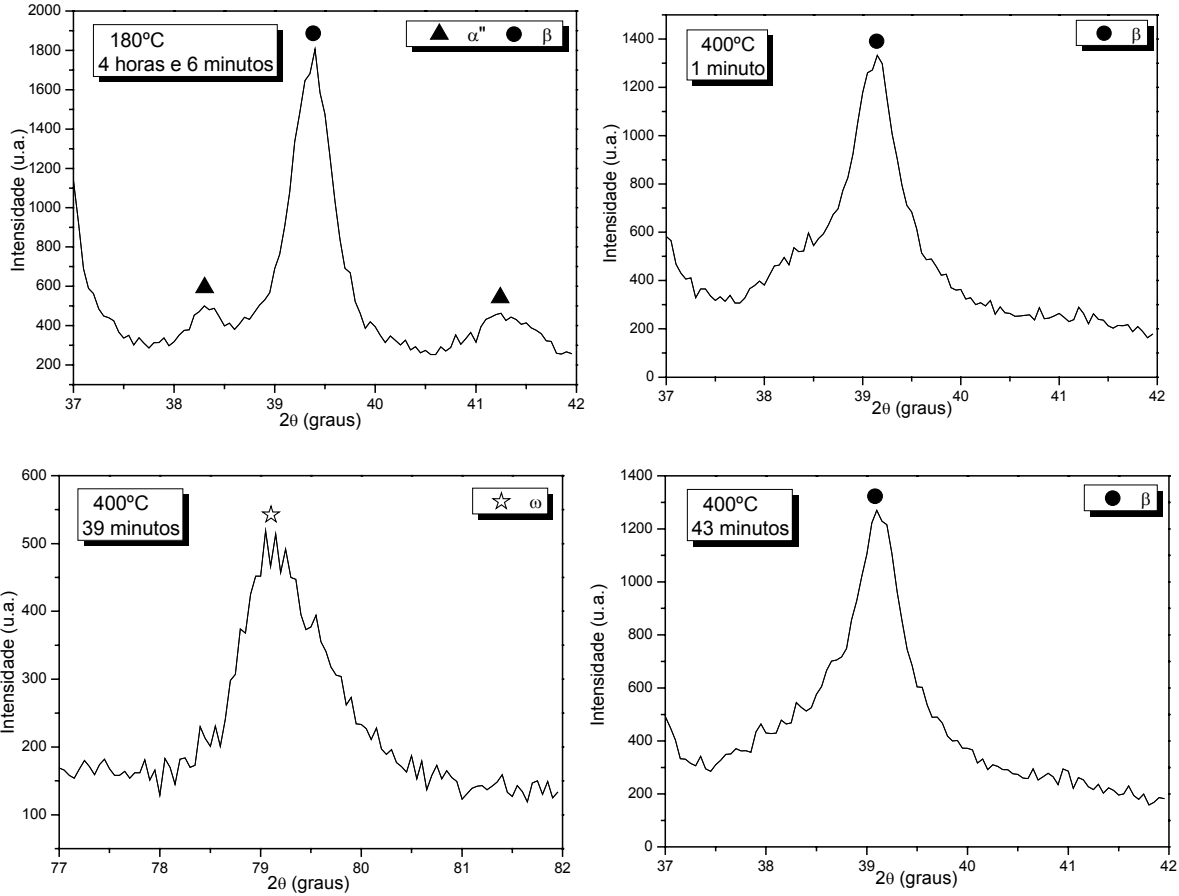


Figura 4.36. Padrão de difração de raios-X utilizando radiação síncrotron para a amostra Ti-25Nb-4Sn na faixa de $37^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$ em três momentos distintos e $77^\circ \leq 2\theta \leq 82^\circ$.

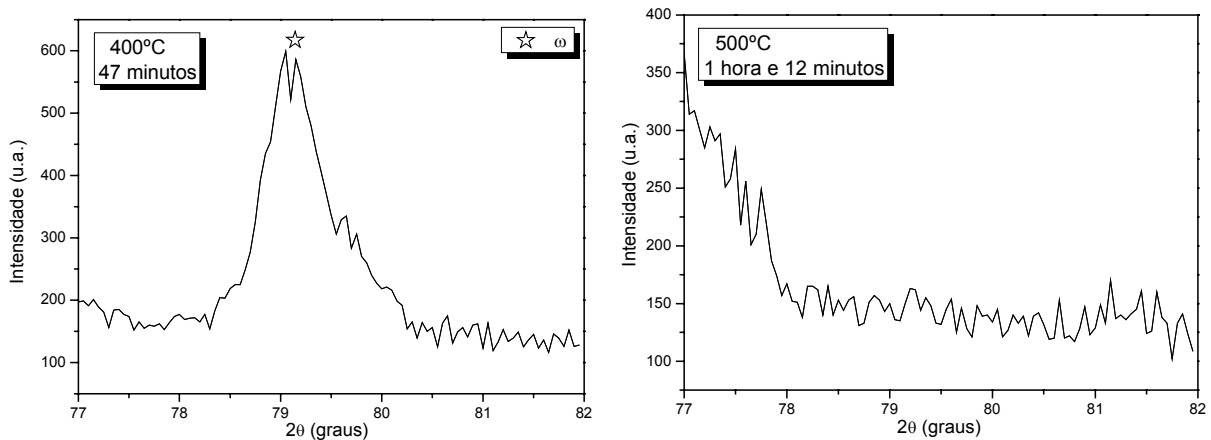


Figura 4.37. Padrão de difração de raios-X utilizando radiação síncrotron para a amostra Ti-25Nb-4Sn na faixa de $77^\circ \leq 2\theta \leq 82^\circ$ em dois momentos distintos mostrando a dissolução da fase ω .

A microestrutura, segundo o difratograma obtido, é formada pelas fases α e β , com o deslocamento dos picos em direção à direita à medida que a temperatura da amostra aumenta. Esse deslocamento se deve à dilatação da amostra e aumento das distâncias entre os planos atômicos.

Novamente, estudo similar foi realizado com a liga Ti-25Nb-8Sn com a mesma finalidade explicitada anteriormente. Os resultados obtidos são apresentados na figura 4.38. A primeira análise via difração de raios-X foi realizada à temperatura ambiente logo após a amostra sofrer têmpera em água. Nesta primeira varredura, foram identificadas as fases β e martensita α'' .

O aquecimento da amostra até 180 °C foi realizado sob taxa de aproximadamente 12 °C/min e após 5 min nessa temperatura, a segunda análise foi executada. Os resultados obtidos são ainda apresentados na figura 4.38. Essa última análise permitiu constatar que nenhuma transformação de fase ocorreu, detectando-se as mesmas fases (β e α'') em relação à primeira varredura. A amostra permaneceu em 180 °C por 4,5 h e em seguida sofreu aquecimento até 400 °C sob taxa de 15,7 °C/min. Após 4 min nesta temperatura, foi realizada a terceira análise, que tem seu difratograma novamente apresentado na figura 4.38. Os resultados obtidos mostram a presença da fase metaestável β , bem como a precipitação da fase α . Tais observações são também constatadas em maiores detalhes na figura 4.39.

Após 37 min a 400 °C, outra análise via difração de raios-X foi elaborada e seus resultados também são apresentados na figura 4.38. O difratograma obtido evidencia picos de difração das fases α e fase β . Em seguida, a amostra foi aquecida até a temperatura de 500 °C sob taxa de 12,5 °C/min e mantida nessa temperatura por 15 min, quando foi executada a quinta análise de difração de raios-X. O difratograma obtido indica o aumento de picos característicos da fase α e a manutenção daqueles da fase β . Não há indícios da formação da fase ω em nenhum momento do envelhecimento da liga Ti-25Nb-8Sn.

Estudo similar foi realizado com as ligas Ti-30Nb-4Sn e Ti-30Nb-8Sn com a finalidade de verificar a concorrência entre a nucleação das fases α e ω durante tratamentos térmicos de envelhecimento. Os resultados obtidos com a liga Ti-30Nb-4Sn são apresentados na figura 4.40

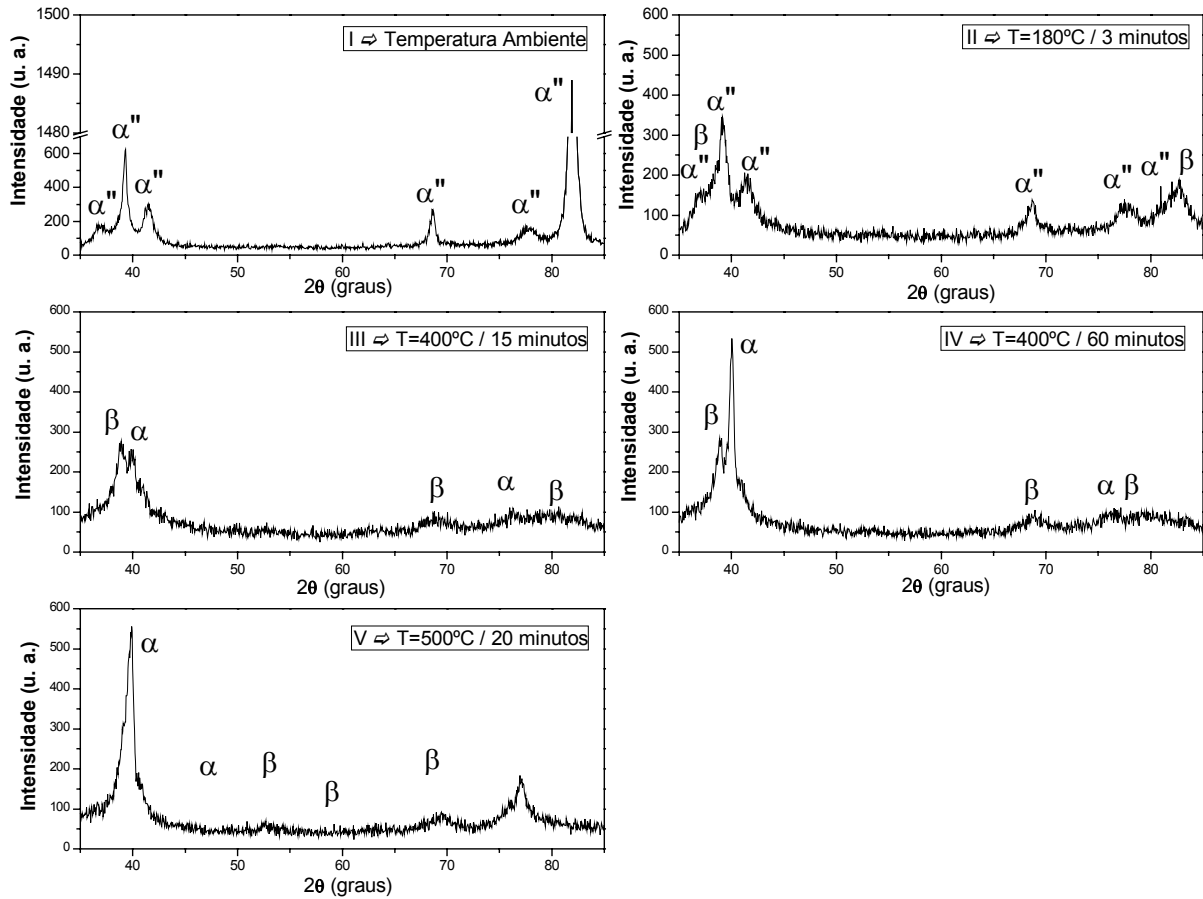


Figura 4.38. Padrão de difração de raios-X utilizando radiação síncrotron para a amostra Ti-25Nb-8Sn.

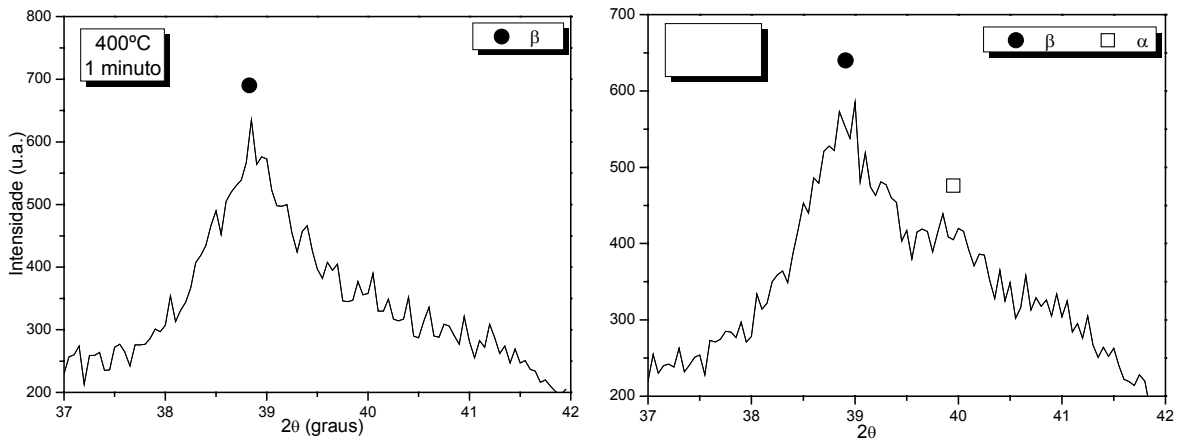


Figura 4.39. Padrão de difração de raios-X utilizando radiação síncrotron para a amostra Ti-25Nb-8Sn na faixa de $37^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$ em dois momentos distintos mostrando a nucleação de α .

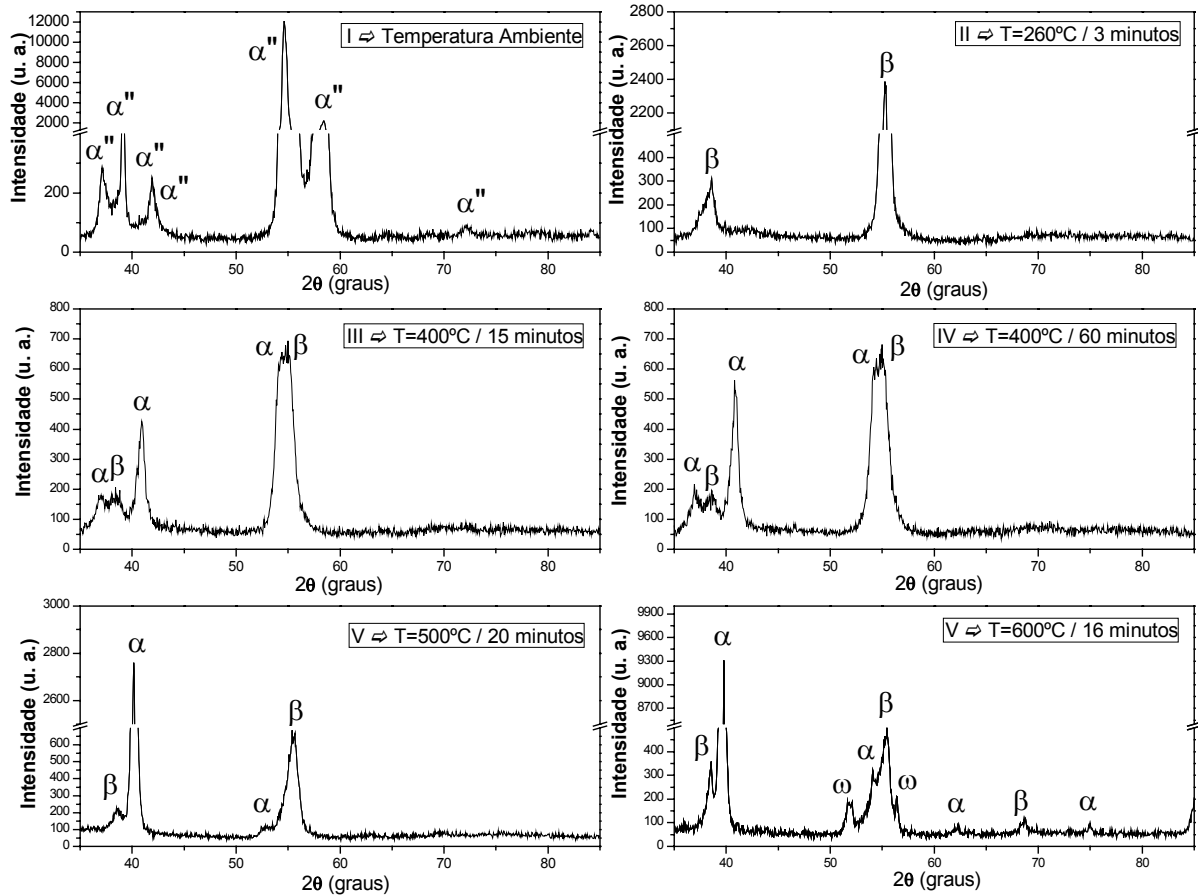


Figura 4.40. Padrão de difração de raios-X utilizando radiação síncrotron para a amostra Ti-30Nb-4Sn.

Em tal estudo, a primeira análise de difração de raios-X foi executada à temperatura ambiente, logo após a amostra sofrer têmpera em água. Nessa primeira análise, foi possível constatar as fases β e martensita α'' . Em seguida, a amostra foi aquecida até 260 °C sob taxa de aproximadamente 12,4 °C/min. Ao final de 5 min nessa temperatura, procedeu-se a segunda análise de difração de raios-X.

Os resultados obtidos são novamente apresentados na figura 4.40, onde verifica-se apenas a presença da fase β na microestrutura. A amostra permaneceu à temperatura de 260 °C por 4,5 h e em seguida foi aquecida até 400 °C sob taxa de 15,0 °C/min. Após 4 min nesta temperatura foi realizada a análise via difração de raios-X, cujo difratograma também é apresentado na figura

4.40. Tal difratograma indica a presença da fase metaestável β e início da precipitação da fase α , o que pode ser verificado em maiores detalhes na figura 4.41.

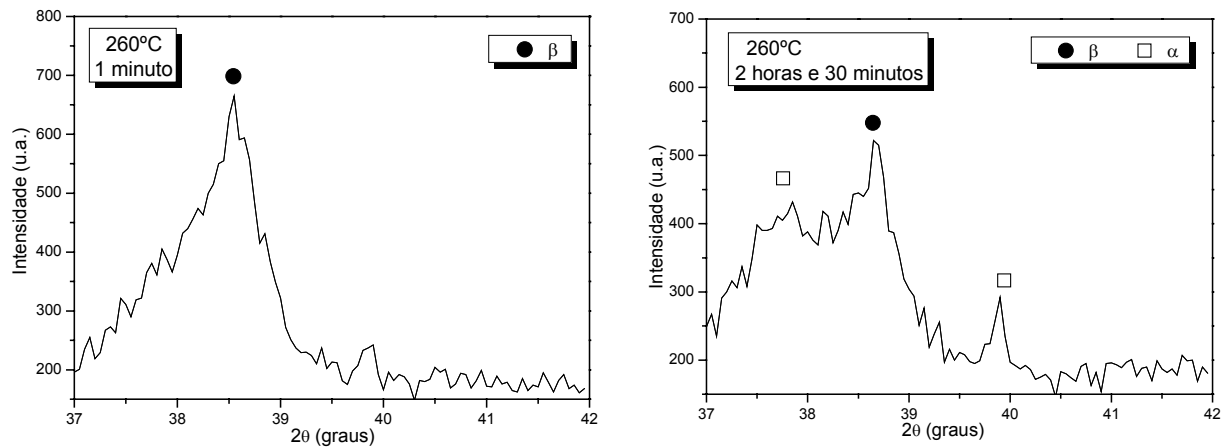


Figura 4.41. Padrão de difração de raios-X utilizando radiação síncrotron para a amostra Ti-30Nb-4Sn na faixa de $37^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$ em dois momentos distintos mostrando a nucleação da fase α na matriz β .

Após 37 min à temperatura de 400 °C, outra análise foi executada, a quarta e o difratograma obtido é também apresentado na figura 4.40. Os resultados evidenciam a manutenção das fases presentes anteriormente, sem que ocorresse nenhuma transformação de fase adicional. Em seguida, a amostra foi aquecida até a temperatura de 500 °C sob taxa de 12,9 °C/min, onde permaneceu por 15 min até que uma nova análise fosse executada. O difratograma obtido dessa análise mostra aumento de picos correspondentes à presença da fase α e a manutenção da fase β . Não há indícios da formação de fase ω em nenhum momento do envelhecimento da liga Ti-30Nb-4Sn. Não há indícios da formação de fase ω em nenhum momento do envelhecimento da liga Ti-30Nb-4Sn.

Difratogramas de raios-X da liga Ti-30Nb-8Sn após tratamentos térmicos são exibidos na figura 4.42. Novamente, a primeira análise foi realizada à temperatura ambiente logo após a amostra sofrer têmpera em água. Nessa primeira varredura é verificada a presença das fases β e martensita α'' . Da mesma forma elaborada anteriormente, a amostra foi aquecida até 260 °C sob taxa de aproximadamente 12,6 °C/min. Após 5 min nessa temperatura procedeu-se a análise de difratometria e os resultados obtidos são também apresentados na figura 4.42 e mostram somente

a presença da fase β . A amostra permaneceu na temperatura de 260 °C por 4,5 h e logo em seguida, foi aquecida até 400 °C sob taxa de 12,9 °C/min.

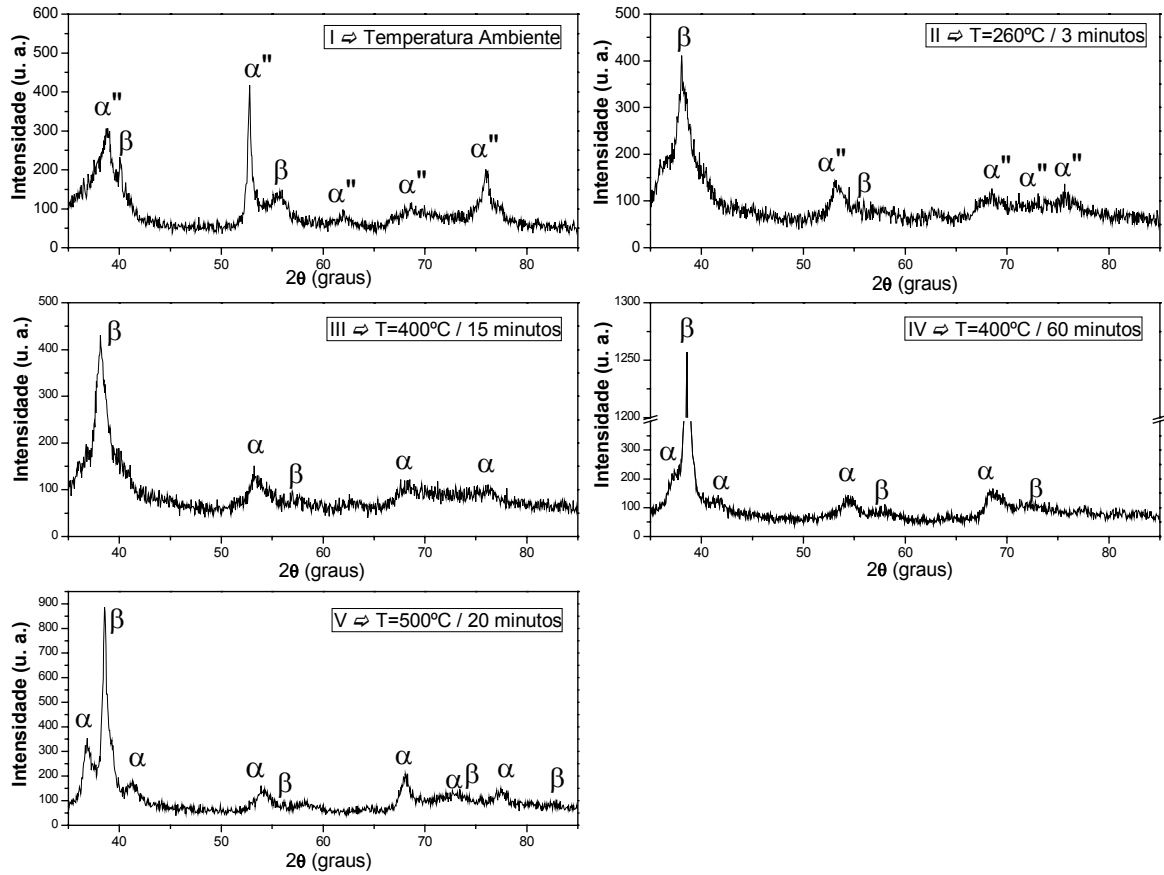


Figura 4.42. Padrão de difração de raios-X utilizando radiação síncrotron para a amostra Ti-30Nb-8Sn.

A amostra foi analisada por difratometria após permanecer 4 min nesta temperatura e os resultados obtidos são mais uma vez exibidos na figura 4.42. Após 37 min a 400 °C, mais uma análise de difração de raios-X foi executada e também é apresentada na mesma figura. Nesses dois difratogramas obtidos à temperatura de 400 °C, nota-se a ocorrência das fases α e β . Em seguida, a amostra foi novamente aquecida até 500 °C sob taxa de 12,9 °C/min. Decorridos 15 min nessa temperatura, outra análise por difração de raios-X foi elaborada, a qual indicou a presença das fases α e β . Novamente, não há indícios da formação de fase ω em nenhum momento do envelhecimento da liga Ti-30Nb-8Sn.

A figura 4.43 mostra difratogramas de raios-X obtidos durante tratamento térmico de envelhecimento da liga Ti-35Nb-4Sn.

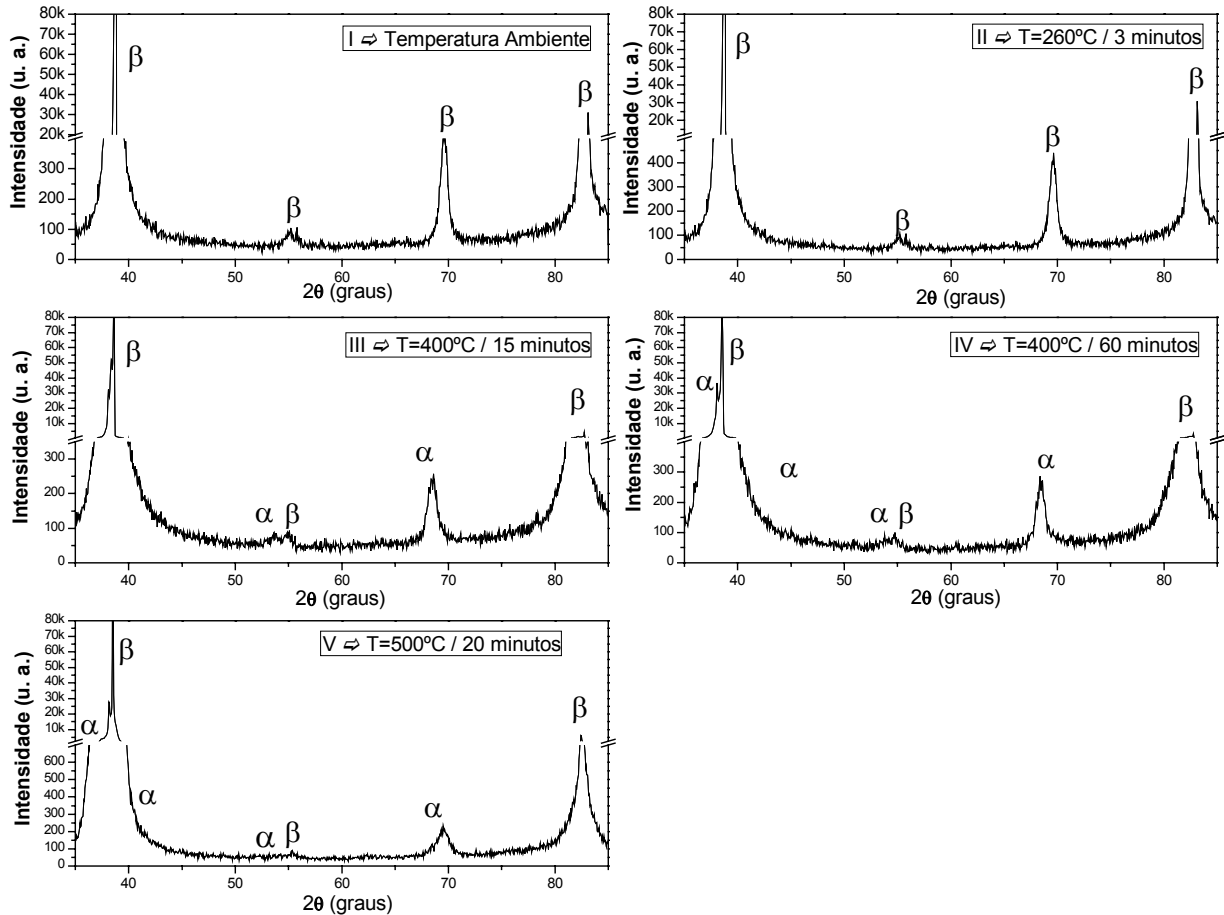


Figura 4.43. Padrão de difração de raios-X utilizando radiação síncrotron para a amostra Ti-35Nb-4Sn.

O primeiro resultado refere-se à análise realizada à temperatura ambiente, em seguida ao resfriamento da amostra em água. Tal resultado mostra apenas a presença da fase β . A amostra foi aquecida até a temperatura de 260 °C sob taxa equivalente aos valores citados anteriormente. Decorridos 5 min nessa temperatura, nova análise foi executada, a qual também é exibida na figura 4.43. Aparentemente, nenhuma mudança de fase ocorreu. A amostra permaneceu à temperatura de 260 °C por 4,5 h e logo após sofreu aquecimento até 400 °C sob taxa de 13,9 °C/min. Após 4 min nesta temperatura foi realizada a análise de difratometria, que é mais uma vez apresentada na figura 4.43. Os resultados mostram o início da precipitação da fase α .

Detalhes dessa precipitação são evidenciados na figura 4.44. Após 37 min. a 400 °C, outra análise foi efetivada, a quarta apresentada na figura 4.43. Os resultados obtidos mostram a presença da fase β combinada com a fase α . Em seguida, o último aquecimento foi realizado, até a temperatura de 500 °C. Após 15 min. nessa temperatura, a análise foi realizada e o difratograma obtido, que também é visto na figura 4.43, mostra novamente a presença das fases α e β .

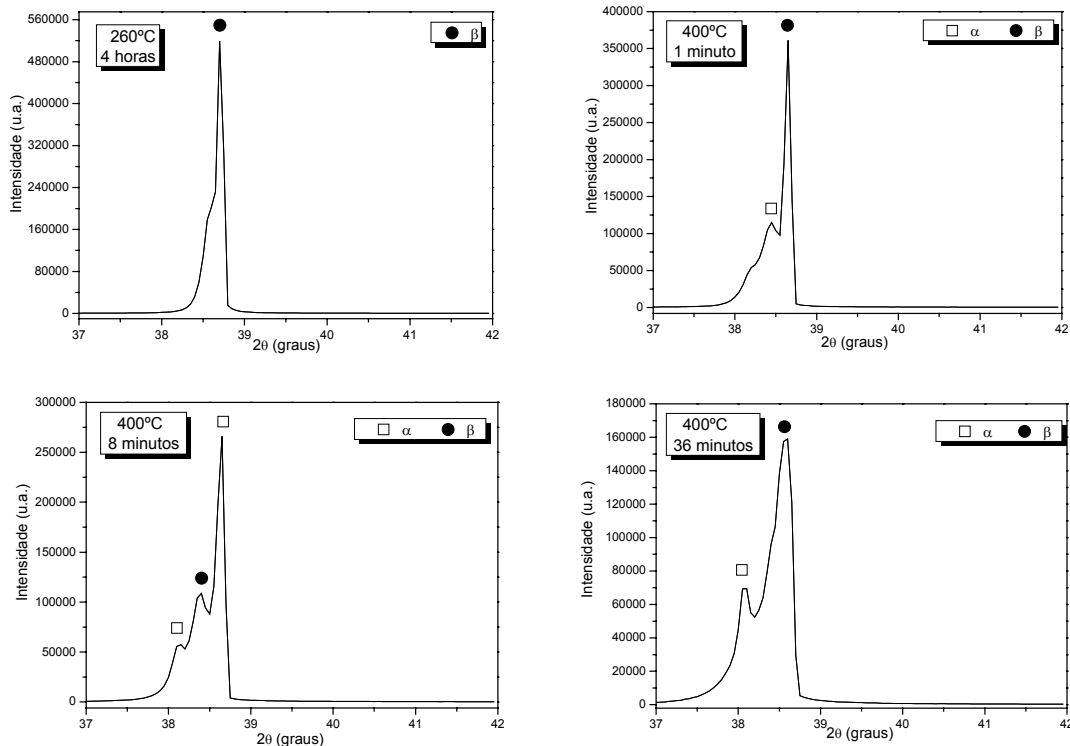


Figura 4.44. Padrão de difração de raios-X utilizando radiação síncrotron para a amostra Ti-35Nb-4Sn na faixa de $37^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$ em quatro momentos distintos, mostrando a nucleação da fase α .

Difratogramas de raios-X da liga Ti-35Nb-8Sn resfriada em água são visto na figura 4.45. O primeiro difratograma refere-se à análise à temperatura ambiente e mostra, como esperado, apenas a fase β . A amostra foi, da mesma forma executada anteriormente, aquecida até 260 °C. Novamente, decorridos 5 min nessa temperatura procedeu-se a análise por difratometria de raios-X, que novamente mostrou a presença apenas da fase β . A amostra permaneceu em 260 °C por 4,5 h e em seguida foi aquecida até 400 °C. Após 4 min. nesta temperatura foi realizada a terceira

análise, que tem seus resultados também exibidos na figura 4.46 e que indica a presença única da fase β .

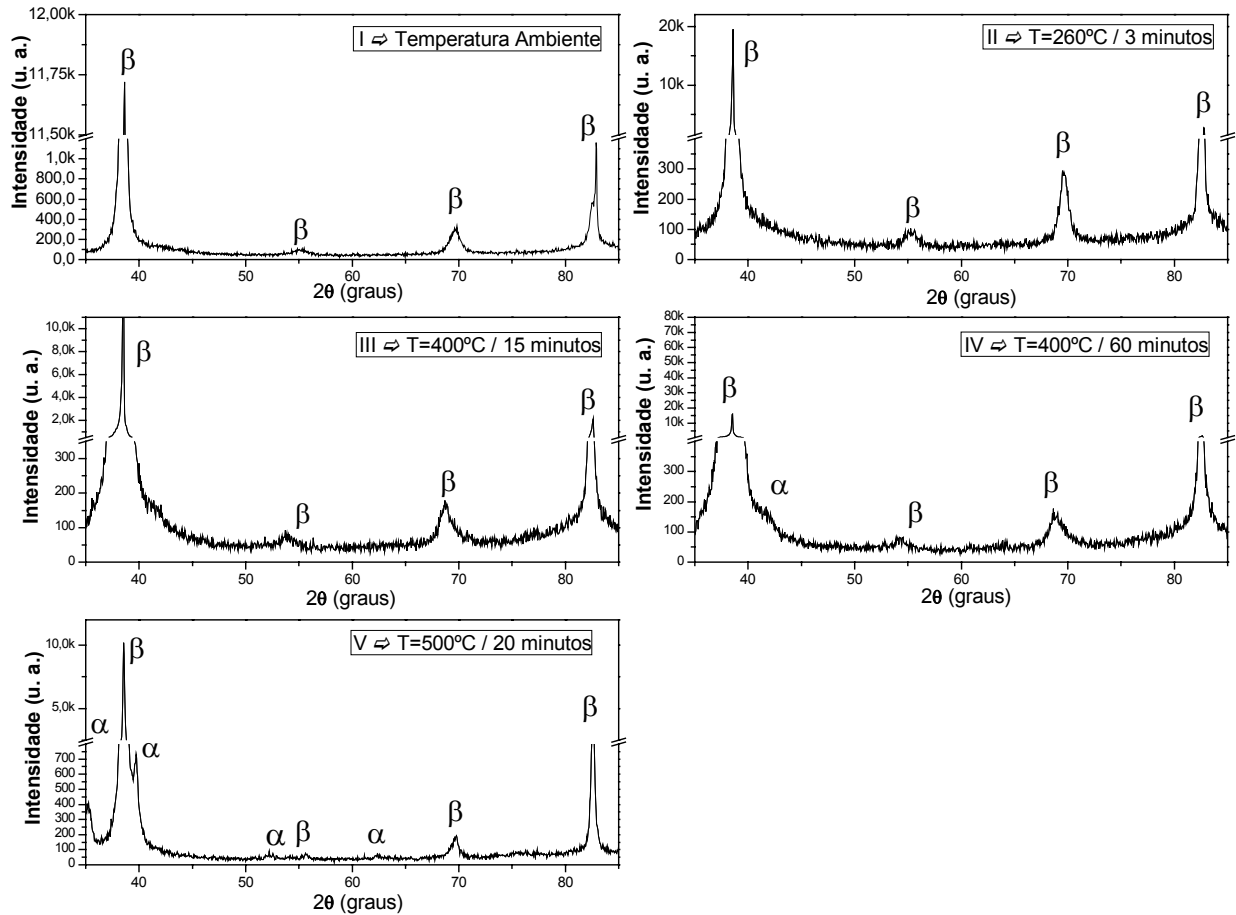


Figura 4.45. Padrão de difração de raios-X utilizando radiação síncrotron para a amostra Ti-35Nb-8Sn.

Após 37 min a 400 °C, outra análise foi efetivada e que tem seu difratograma mais uma vez exposto na figura 4.45. Nota-se no decorrer desses 37 min a manutenção da fase β e indícios da nucleação da fase α , que podem ser vistos com detalhes na figura 4.47.

Finalmente, a amostra teve sua temperatura elevada até 500 °C. Após 15 min nessa temperatura, nova análise foi efetivada, que demonstrou a presença fase α e da fase β . Mais uma vez, não houve evidências da formação da fase ω .

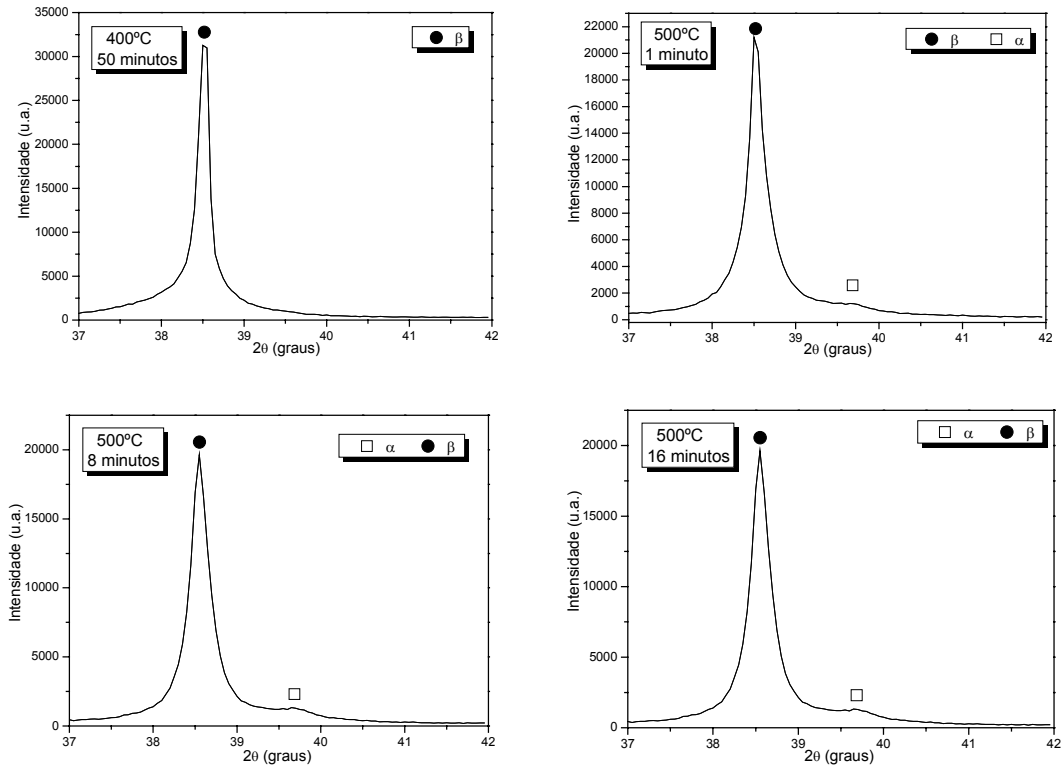


Figura 4.46. Padrão de difração de raios-X utilizando radiação síncrotron para a amostra Ti-35Nb-8Sn na faixa de $37^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$ em quatro momentos distintos mostrando a nucleação de α .

Os estudos sobre a cinética de transformações de fase durante o envelhecimento permitiram concluir que para um tempo e temperatura determinados, há a nucleação de fase α , sem o crescimento da mesma e sem a permanência da fase ω .

Tal seqüência de fenômenos poderia ser aplicada na otimização de propriedades mecânicas de ligas de titânio, ou seja, aumento de resistência mecânica sem aumento considerável do módulo de elasticidades. Para confirmar e obter valores confiáveis das principais propriedades mecânicas que caracterizam um biomaterial, resistências à tração e à fadiga, limite de escoamento, redução de área e alongamento, dureza Vickers, módulo de elasticidade, foram realizados ensaios de tração e de fadiga, além das medidas de dureza Vickers e módulo de elasticidade via técnicas acústicas.

4.2. Avaliação do Comportamento Mecânico

Com o intuito de avaliar o comportamento mecânico dos materiais estudados, amostras dos mesmos foram submetidas a ensaios de tração. Dada a inviabilidade de testar mecanicamente todas as condições de resfriamento impostas e apresentadas anteriormente nos ensaios de resfriamento contínuo, foram selecionadas duas rotas de processamento: amostras resfriadas em água, que em tese simularia a região IV dos ensaios de resfriamento contínuos e permitiria obter fases pouco duras e amostras submetidas a resfriamento ao ar (equivalente à região I dos ensaios de resfriamento contínuo), com o objetivo de promover a precipitação de fases mais duras.

4.2.1. Ensaios de Tração de Amostras Resfriadas em Água

Lingotes de 80 g foram preparados de acordo com os procedimentos já descritos anteriormente. A tabela 4.8 mostra os resultados de composição química desses lingotes, que foram determinados através da técnica de espectroscopia por dispersão de energia, EDS. Na seqüência, as amostras passaram por tratamento térmico de homogeneização em atmosfera inerte de argônio a 1.000°C por 8 horas, seguido de resfriamento lento no interior do forno.

Tabela 4.8. Composição química das amostras preparadas para caracterização mecânica.

Liga (composição nominal)	Composição medida (% em peso)		
	Ti	Nb	Sn
Ti-25Nb-2Sn	74,2	23,9	1,9
Ti-25Nb-4Sn	72,1	24,3	3,6
Ti-25Nb-8Sn	68,4	24,0	7,6
Ti-30Nb-2Sn	69,0	29,3	1,7
Ti-30Nb-4Sn	66,3	29,7	4,0
Ti-30Nb-8Sn	63,3	28,8	7,9
Ti-35Nb-2Sn	64,9	33,2	1,9
Ti-35Nb-4Sn	62,0	34,1	3,9
Ti-35Nb-8Sn	57,1	34,7	8,2

Após o tratamento térmico de homogeneização, as amostras foram forjadas a quente a 860 °C utilizando forja rotativa. Foram, em seguida, submetidas a tratamento térmico a partir do campo β de temperatura (1.000 °C) por aproximadamente 1 hora, seguido de resfriamento em água. As amostras foram usinadas para confecção dos corpos de prova de tração. Os resultados de limite de resistência à tração, limite de escoamento a 0,2%, alongamento até a fratura e redução de área foram medidos em três corpos de prova para cada liga estudada.

Os resultados dos ensaios de tração são apresentados na tabela 4.9. O limite de resistência à tração e o limite de escoamento das amostras avaliadas exibem tendência de aumento com o aumento da quantidade de Sn para uma mesma quantidade de Nb.

Porém, à medida que a quantidade de Nb aumenta, os limites de resistência à tração e de escoamento diminuem. Provavelmente, o aumento do teor de Nb resulta em microestrutura com maior fração volumétrica de fase β , que exibe baixa resistência mecânica.

Tabela 4.9. Propriedades mecânicas básicas obtidas de amostras das ligas estudadas após têmpera em água.

Liga	σ_t (MPa)	σ_e (MPa)	Alongamento (%)	RA (%)	E (GPa)
Ti-25Nb-2Sn	535,7 ± 5,6	378,8 ± 3,2	26,7 ± 0,3	66,0 ± 6,7	67,5 ± 2,4
Ti-25Nb-4Sn	611,0 ± 4,9	429,4 ± 7,1	20,0 ± 0,9	24,0 ± 5,2	74,7 ± 7,2
Ti-25Nb-8Sn	574,9 ± 6,7	341,7 ± 11,4	16,8 ± 3,9	20,0 ± 3,4	68,1 ± 1,4
Ti-30Nb-2Sn	537,3 ± 5,1	356,1 ± 8,1	36,3 ± 1,0	69,3 ± 5,2	74,3 ± 6,7
Ti-30Nb-4Sn	548,8 ± 3,8	363,5 ± 9,2	33,7 ± 5,3	68,9 ± 1,2	66,1 ± 2,2
Ti-30Nb-8Sn	563,8 ± 1,3	558,6 ± 2,8	30,2 ± 1,4	60,1 ± 3,3	57,1 ± 1,0
Ti-35Nb-2Sn	504,7 ± 3,0	378,8 ± 3,2	38,5 ± 2,1	75,6 ± 2,7	66,1 ± 0,9
Ti-35Nb-4Sn	524,0 ± 9,9	386,9 ± 6,3	27,0 ± 1,6	64,9 ± 2,2	54,8 ± 3,4
Ti-35Nb-8Sn	553,0 ± 4,1	547,4 ± 0,9	25,5 ± 4,6	62,6 ± 1,9	69,6 ± 3,9

Com relação aos parâmetros de ductilidade, o alongamento e a redução em área tiveram comportamento coerente com os limites de resistência à tração e de escoamento. O

comportamento dúctil é observado em todas as ligas, uma vez que a faixa de valores de alongamento é de 16 a 38% e apresenta superfície de fratura por micromecanismo de “*dimples*”, conforme mostra a fractografia vista na figura 4.47.

A análise da superfície de fratura da amostra da liga Ti-25Nb-4Sn após têmpera em água também possui comportamento dúctil, como indica a figura 4.48.

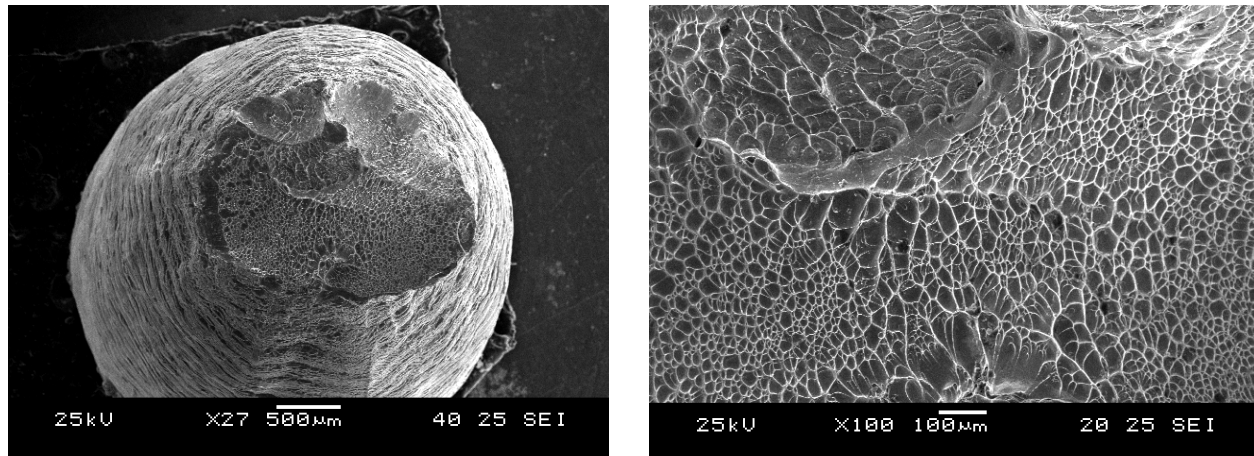


Figura 4.47. Superfície de fatura obtida por MEV da liga Ti-25Nb-2Sn após têmpera em água.

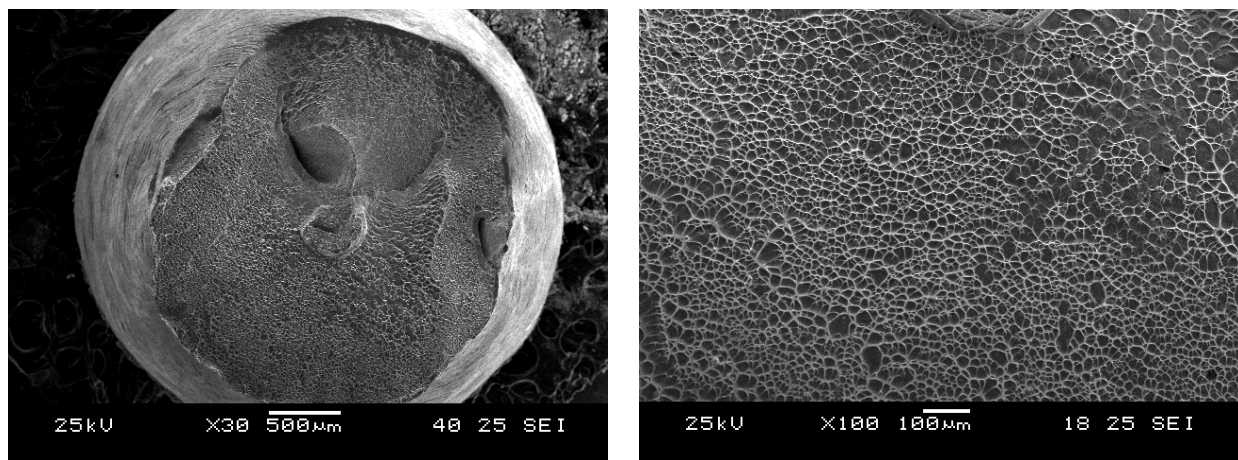


Figura 4.48. Superfície de fatura obtida por MEV da liga Ti-25Nb-4Sn após têmpera em água.

Os valores de módulo de elasticidade obtidos dos ensaios de tração exibem comportamento em relação à composição das ligas pouco linear. Em relação, à quantidade de Nb na liga, à

medida que esta aumenta nota-se ligeira queda no valor do módulo de elasticidade. Vale lembrar que o módulo de elasticidade obtido via ensaios de tração nem sempre é isento de erros de medida. Porém, analisando-se a variação da quantidade de Sn, supõe-se que haja combinação ideal entre as quantidades de Nb e Sn na liga para que haja diminuição do módulo de elasticidade. Para 25% de Nb, a adição de Sn gerou amostras com valores de módulo dentro de uma mesma faixa.

Para a liga contendo 30% de Nb, a adição de 8% de Sn resultou no menor módulo, o que provavelmente está associado à supressão da fase ω . Para a liga contendo 35% de Nb, a adição de 4% de Sn forneceu amostras com o menor módulo, o que novamente está associado à supressão da fase ω . Teores maiores de Sn deixam de ter função na supressão da fase ω , mas interferem nas características das ligações entre os átomos da liga, o que no limite leva ao aumento do módulo. Segundo Matsumoto e co-autores [Matsumoto, 2007], a liga Ti-35Nb-4Sn pode exibir valores de módulo de elasticidade na faixa entre 42 e 55 GPa, o que está de acordo com os resultados encontrados neste trabalho. O módulo de elasticidade foi medido também através de técnica de emissão acústica usando ultra-som. Os resultados são apresentados na tabela 4.10 juntamente com os valores de dureza Vickers. Esses valores são também relacionados com as fases encontradas na microestrutura por microscopia ótica e difração de raios-X.

Avaliando-se os resultados dos dois métodos nota-se que o teor de Nb é fundamental na obtenção de baixos módulos e valores limitados e controlados de Sn podem levar à redução desse módulo. Nota-se ainda que ligas contendo 35% de Nb e valores limitados de Sn produzem os valores mais reduzidos, o que possivelmente está associado à estabilização da fase β e à supressão da fase ω . Para o cálculo do módulo de elasticidade por ultra-som foi necessário medir as densidades das ligas estudadas.

Essa medida foi realizada seguindo o princípio de Arquimedes. As superfícies de fratura das ligas estudadas apresentaram predominantemente micromecanismo de “*dimples*”. Pode-se verificar através da tabela 4.9 que todas as ligas estudadas, independentemente das composições (todas após têmpera em água a partir de 1.000°C), apresentam macroscopicamente

comportamento dúctil, e através das figuras 4.47 a 4.55 com superfície de fratura apresentando predominantemente micromecanismo de “*dimples*”.

Tabela 4.10. Dureza Vickers (HV) e módulo de elasticidade medido através de técnica acústica e respectivas fases formadas identificadas através das técnicas de DRX e MO.

Liga (composição nominal)	Módulo de elasticidade (GPa)	Dureza Vickers (HV)	Fases identificadas
Ti-25Nb-2Sn	87,3 ± 5,8	218,4 ± 4,8	β e α''
Ti-25Nb-4Sn	81,0 ± 4,1	225,9 ± 7,4	β e α''
Ti-25Nb-8Sn	71,9 ± 3,7	231,5 ± 6,8	β e α''
Ti-30Nb-2Sn	69,2 ± 4,1	182,7 ± 6,3	β e α''
Ti-30Nb-4Sn	70,1 ± 5,0	210,2 ± 6,5	β e α''
Ti-30Nb-8Sn	72,3 ± 4,4	202,9 ± 6,1	β e α''
Ti-35Nb-2Sn	63,9 ± 6,1	186,6 ± 6,3	β
Ti-35Nb-4Sn	67,5 ± 7,2	183,5 ± 5,2	β
Ti-35Nb-8Sn	83,5 ± 2,6	211,6 ± 5,2	β

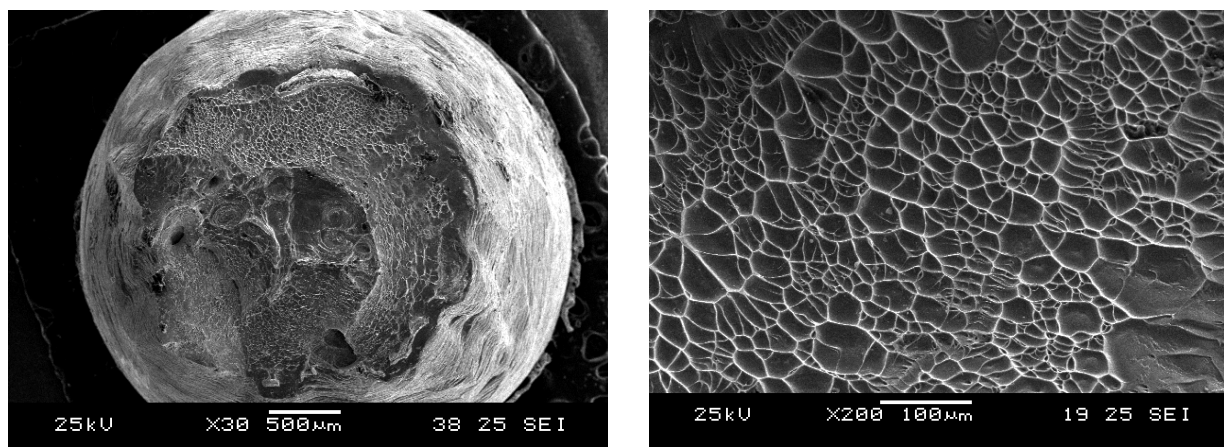


Figura 4.49. Superfície de fatura obtida por MEV da liga Ti-25Nb-8Sn após têmpera em água.

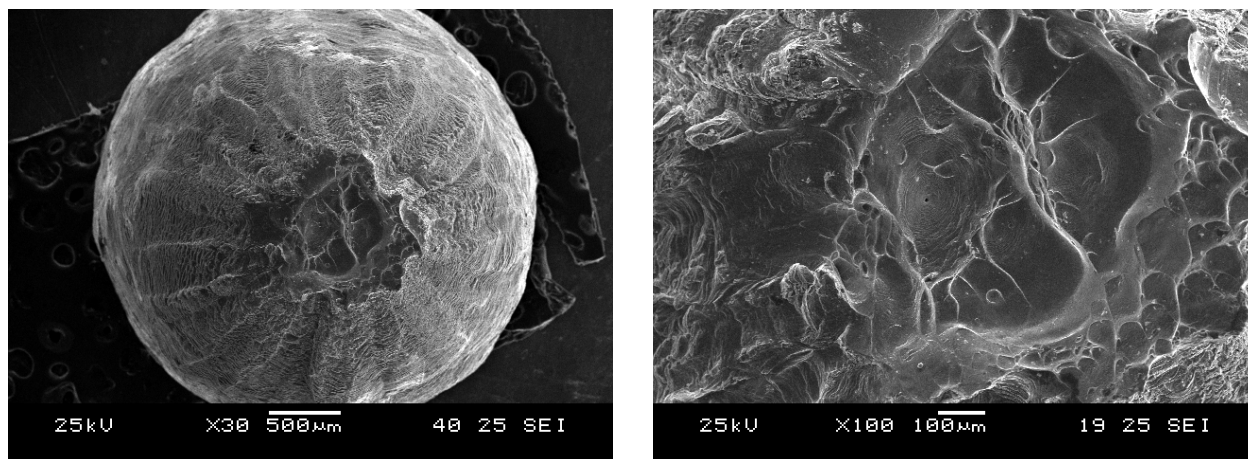


Figura 4.50. Superfície de fatura obtida por MEV da liga Ti-30Nb-2Sn após têmpera em água.

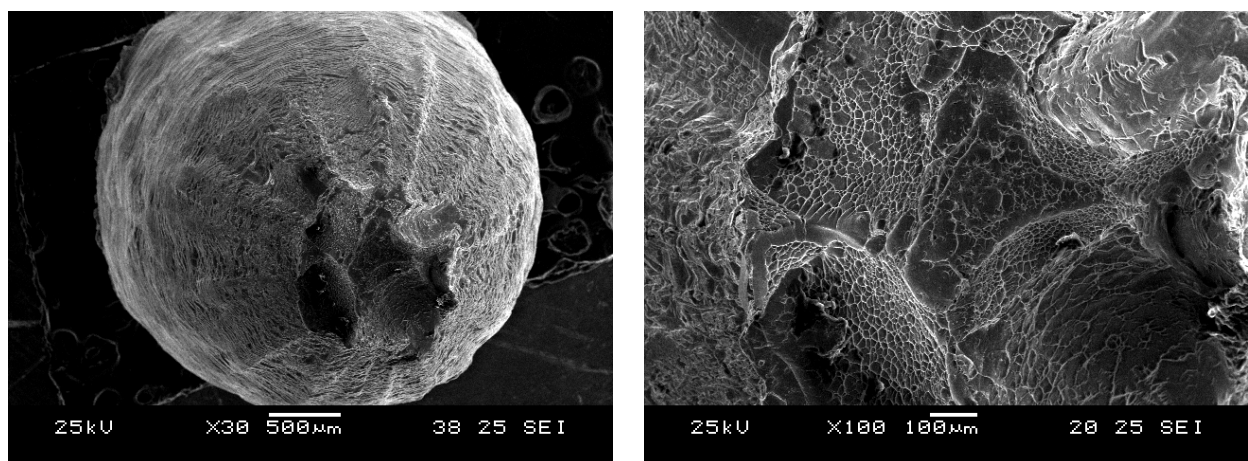


Figura 4.51. Superfície de fatura obtida por MEV da liga Ti-30Nb-4Sn após têmpera em água.

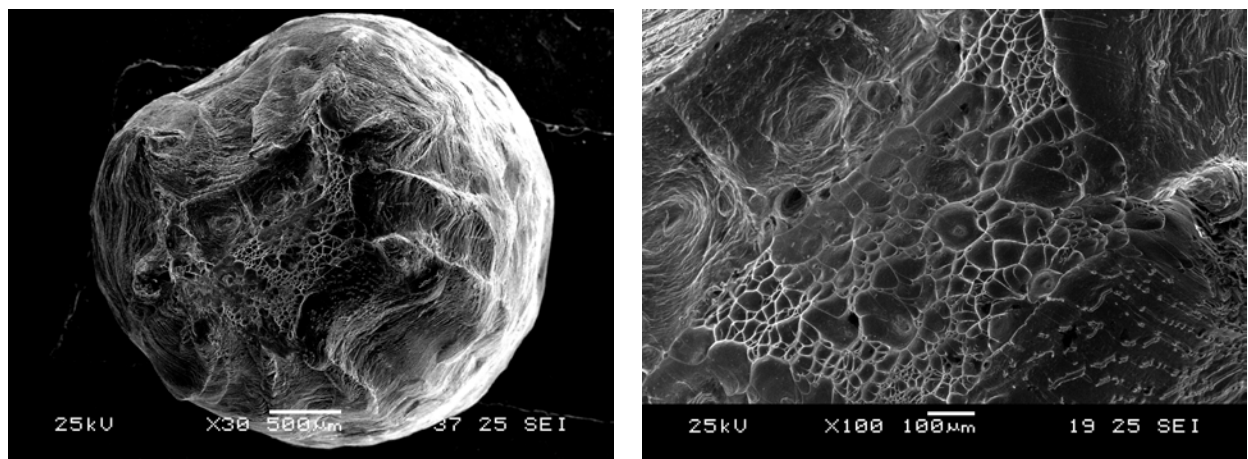


Figura 4.52. Superfície de fatura obtida por MEV da liga Ti-30Nb-8Sn após têmpera em água.

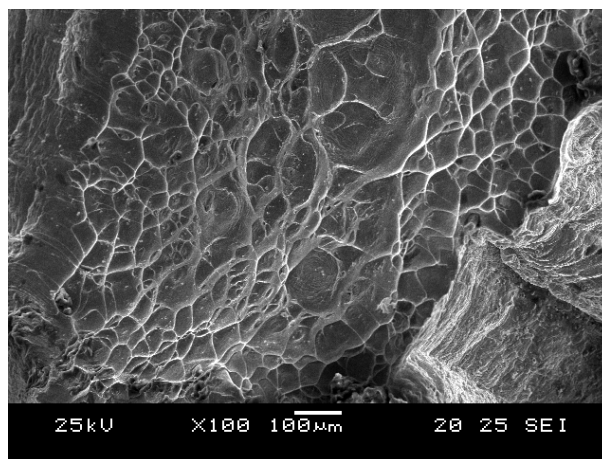
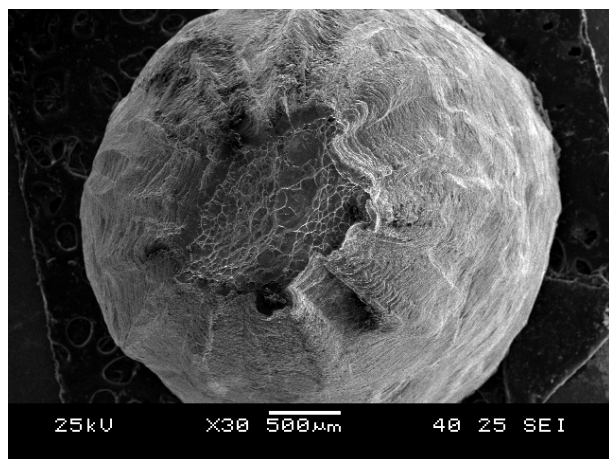


Figura 4.53. Superfície de fatura obtida por MEV da liga Ti-35Nb-2Sn após têmpera em água.

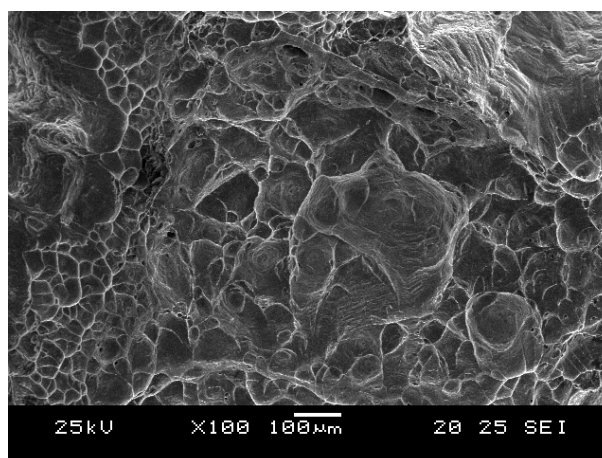
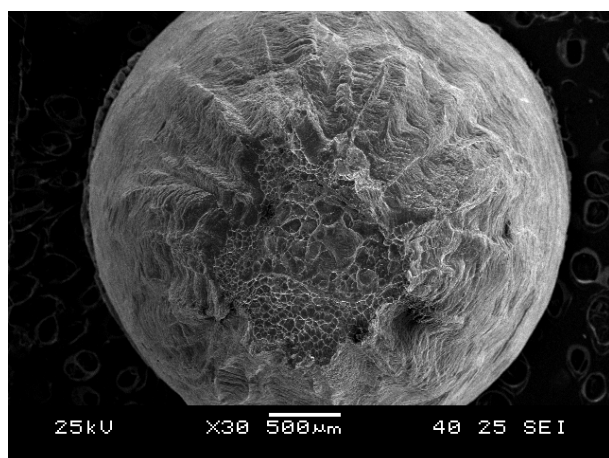


Figura 4.54. Superfície de fatura obtida por MEV da liga Ti-35Nb-4Sn após têmpera em água.

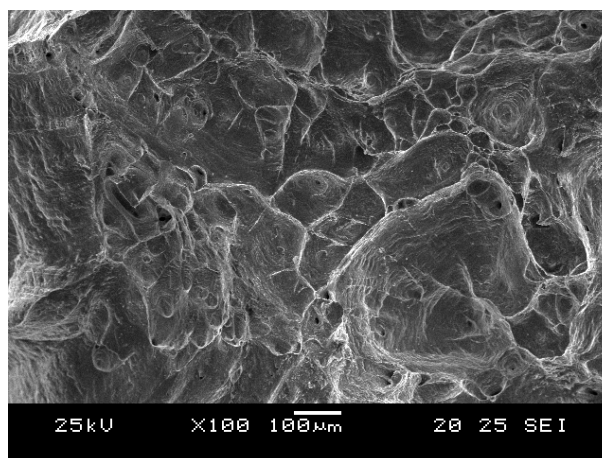
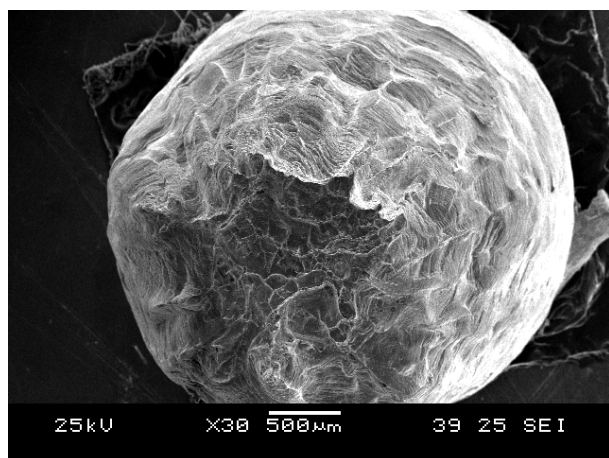


Figura 4.55. Superfície de fatura obtida por MEV da liga Ti-35Nb-8Sn após têmpera em água.

4.2.2. Ensaios de Tração de Amostras Resfriadas ao Ar

Da mesma forma descrita anteriormente, amostras foram preparadas com o objetivo de obter corpos de prova para os ensaios de tração e de fadiga. A diferença de processamento relaciona-se ao último resfriamento, que agora foi efetivado ao ar. Testes iniciais permitiram constatar que essa forma de resfriamento possibilitava o aumento da resistência mecânica sem aumento excessivo do módulo de elasticidade como já foi mencionado.

Tais estudos iniciais permitiram concluir que o resfriamento ao ar permite que surja na amostra uma pequena fração volumétrica da fase α em meio à matriz β . Isto pode ser visualizado a partir das microestruturas formadas após o resfriamento acima descrito (figuras 4.56, 4.57 e 4.58).

Difratogramas de raios-X foram obtidos para as nove amostras estudadas e são também apresentados nas figuras 4.56, 4.57 e 4.58. Tais difratogramas confirmam a formação das microestruturas e indicam picos de fase ω que não podem ser verificados via microscopia óptica. Os valores de dureza Vickers estão indicados na tabela 4.11 para cada amostra.

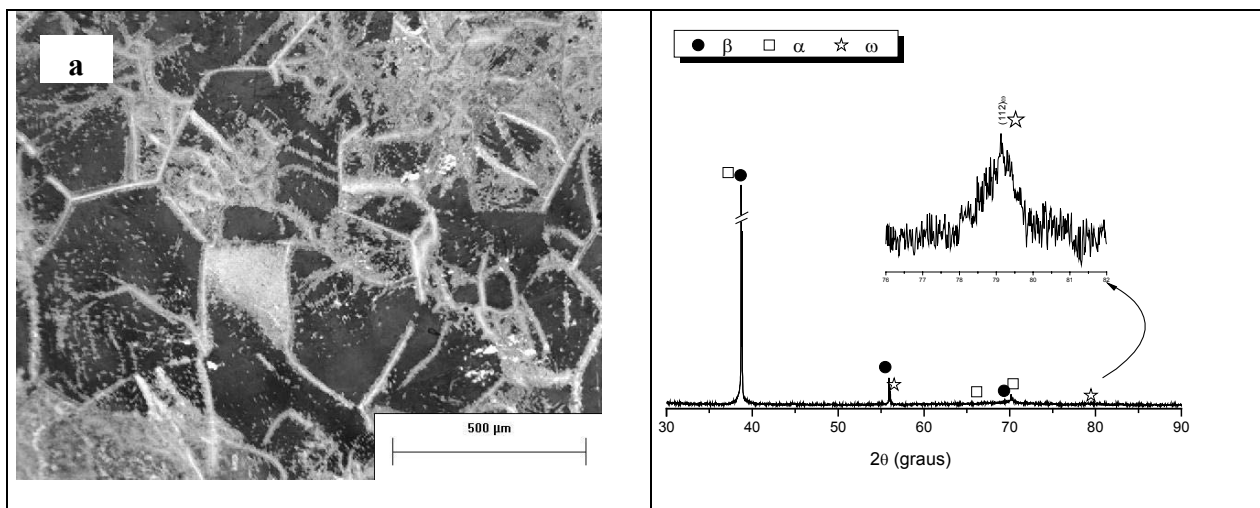


Figura 4.56.a. Micrografia e difratograma de raios-X da amostra Ti-25Nb-2Sn resfriada ao ar.

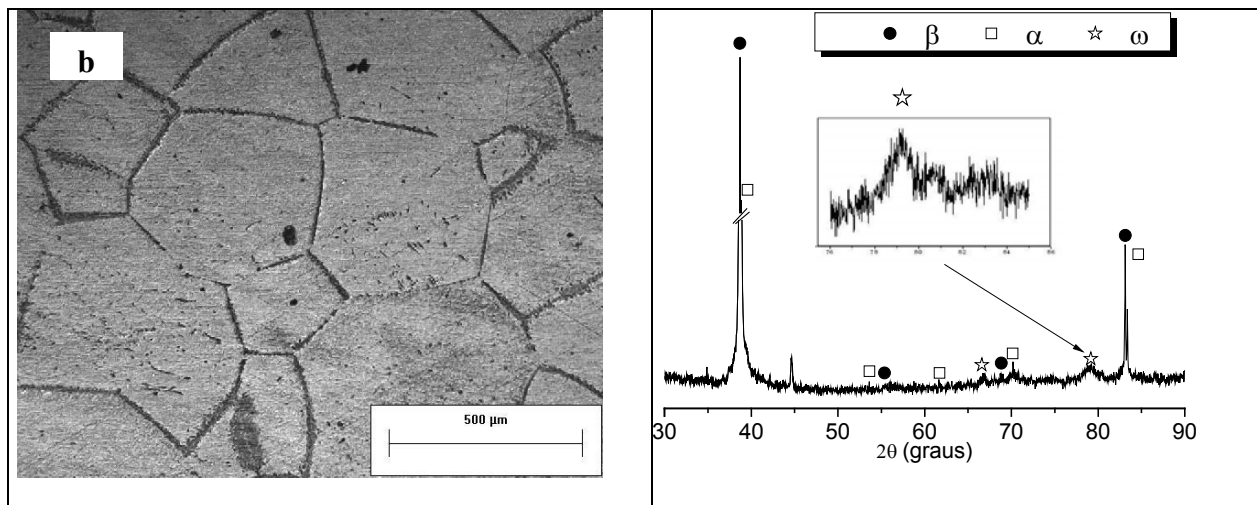


Figura 4.56.b. Micrografia e difratograma de raios-X da amostra Ti-25Nb-4Sn resfriada ao ar.

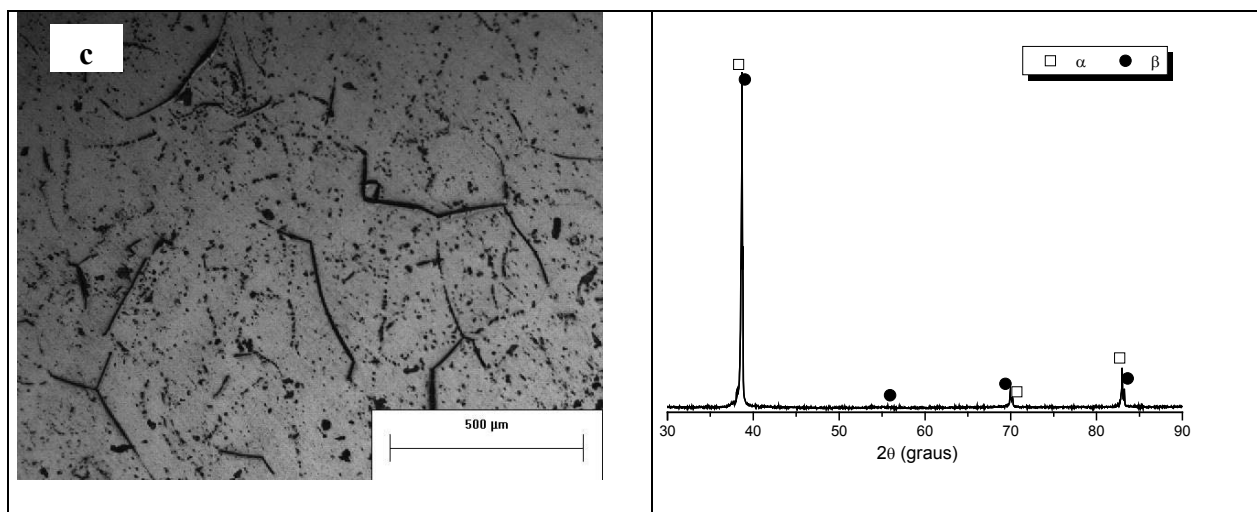


Figura 4.56.c. Micrografia e difratograma de raios-X da amostra Ti-25Nb-8Sn resfriadas ao ar.

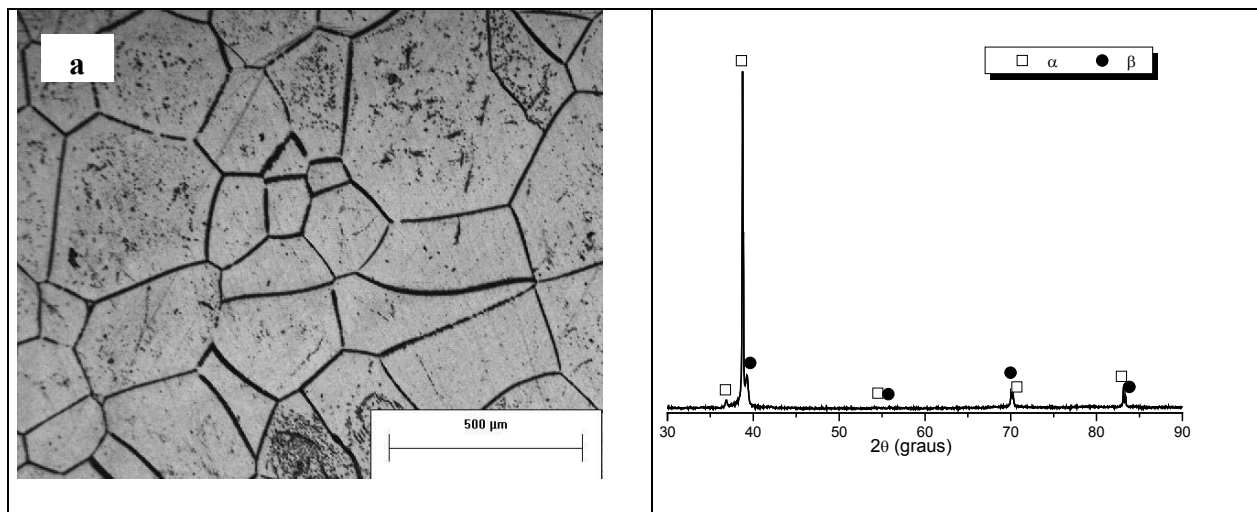


Figura 4.57.a. Micrografia e difratograma de raios-X da amostra Ti-30Nb-2Sn resfriada ao ar.

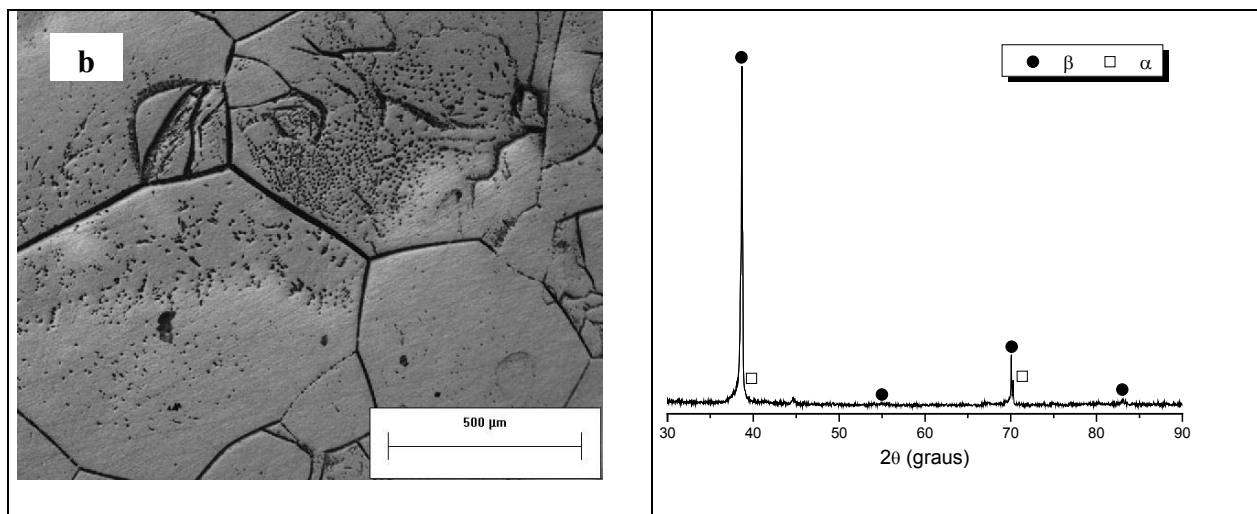


Figura 4.57.b. Micrografia e difratograma de raios-X da amostra Ti-30Nb-4Sn resfriada ao ar.

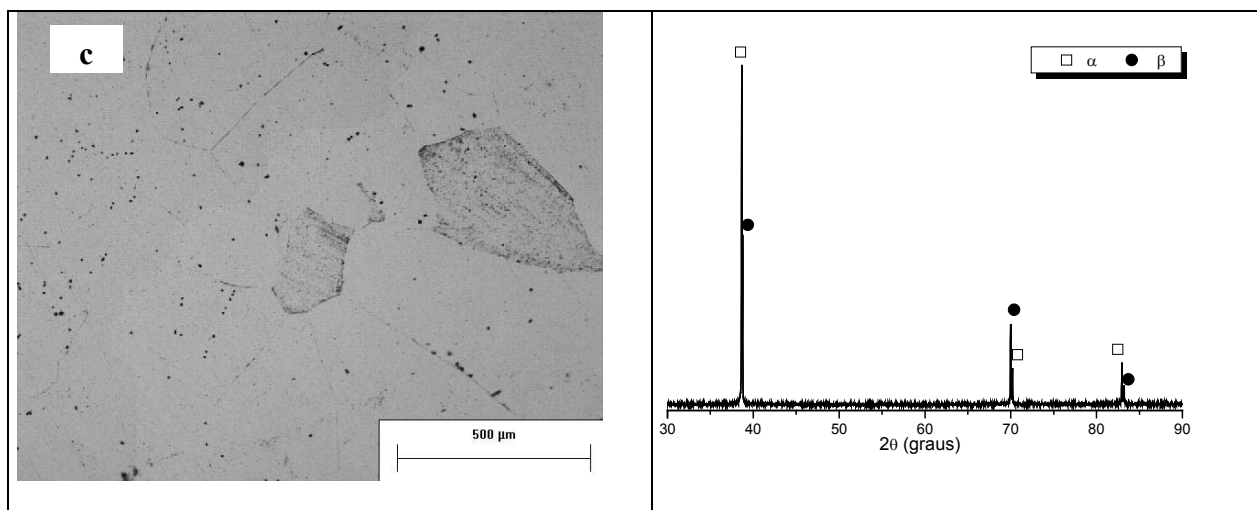


Figura 4.57.c. Micrografia e difratograma de raios-X da amostra Ti-30Nb-8Sn resfriada ao ar.

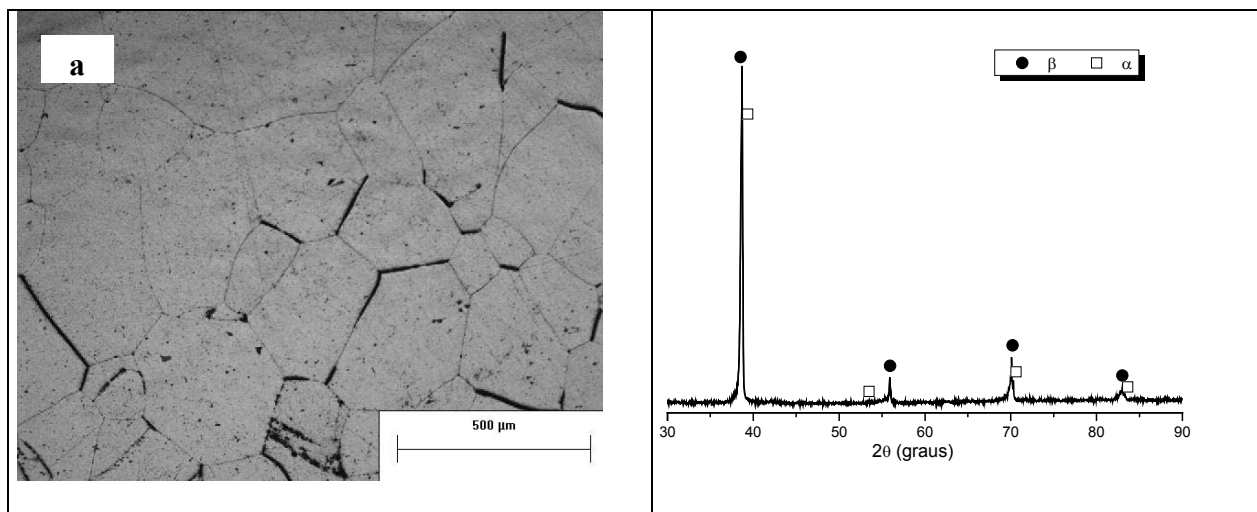


Figura 4.58.a. Micrografia e difratograma de raios-X da amostra Ti-35Nb-2Sn resfriada ao ar.

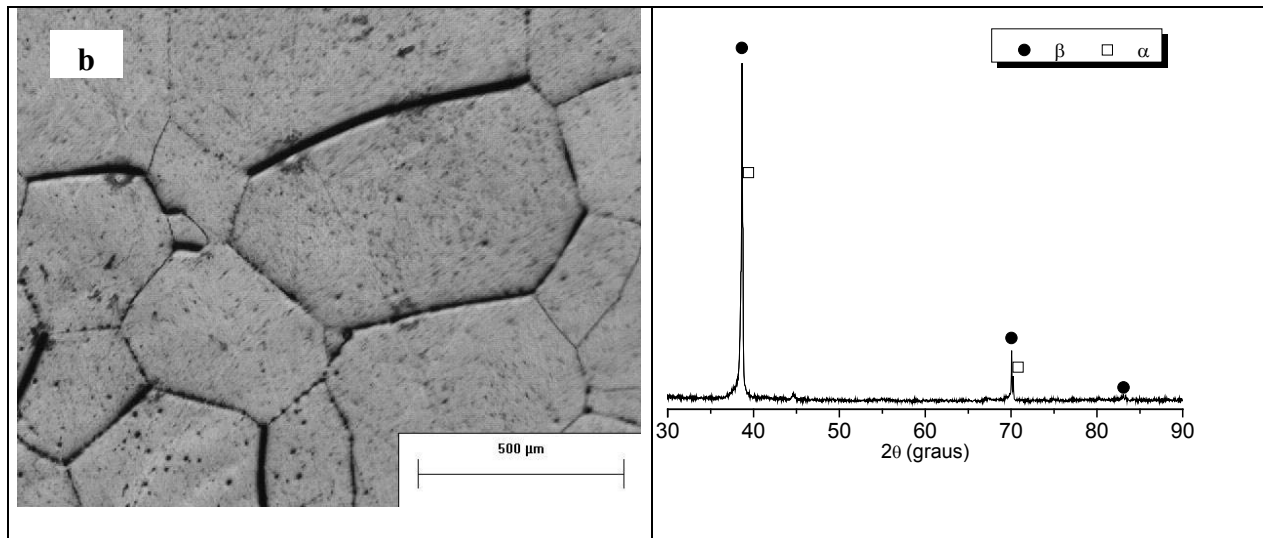


Figura 4.58.b. Micrografia e difratograma de raios-X da amostra Ti-35Nb-4Sn resfriada ao ar.

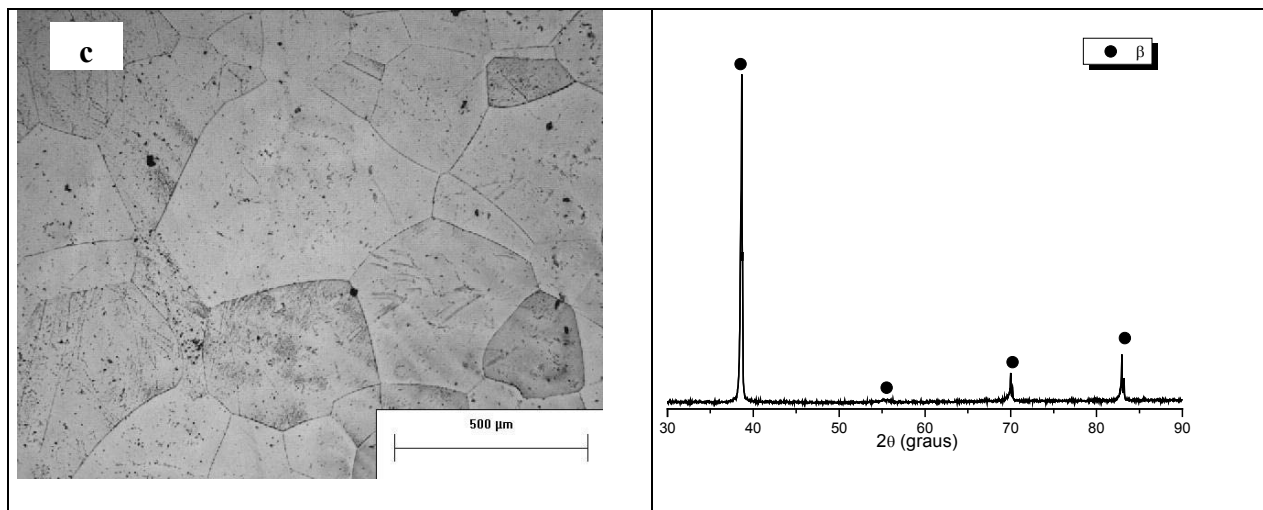


Figura 4.58.c. Micrografia e difratograma de raios-X da amostra Ti-35Nb-8Sn resfriada ao ar.

Os resultados de limite de resistência à tração, limite de escoamento a 0,2%, alongamento até a ruptura e redução de área foram medidos em quatro corpos de prova para cada composição estudada. Antes de avaliar os resultados obtidos vale examinar a evolução do módulo de elasticidade (medido via técnica de ultra-som) com o teor de Nb e sob diferentes taxas de resfriamento mostrada na figura 4.59 [Aleixo, 2008]. A análise da figura 4.59 revela que amostras com teores de 25, 30 e 35% de Nb exibem, independentemente da taxa de resfriamento, o aumento do módulo (de 25 para 30% de Nb) e o decréscimo desse parâmetro (de 30 para 35% de Nb).

Tabela 4.11. Medida de dureza Vickers e de módulo de elasticidade via técnica acústica das ligas resfriadas ao ar e as fases formadas, verificadas por meio de difração de raios-X e microscopia óptica.

Composições nominais	Dureza Vickers (HV)	Fases formadas	Módulo de elasticidade (GPa)
Ti-25Nb-2Sn	315,3 ± 9,7	$\alpha + \beta + \omega$	93,7
Ti-25Nb-4Sn	266,9 ± 8,9	$\alpha + \beta + \omega$	87,3
Ti-25Nb-8Sn	229,5 ± 9,1	$\alpha + \beta$	73,6
Ti-30Nb-2Sn	256,9 ± 1,2	$\alpha + \beta$	88,8
Ti-30Nb-4Sn	237,0 ± 9,7	$\alpha + \beta$	78,6
Ti-30Nb-8Sn	186,6 ± 4,8	$\alpha + \beta$	71,4
Ti-35Nb-2Sn	206,0 ± 3,9	$\alpha + \beta$	75,6
Ti-35Nb-4Sn	181,9 ± 7,7	$\alpha + \beta$	72,0
Ti-35Nb-8Sn	176,9 ± 4,9	β	78,6

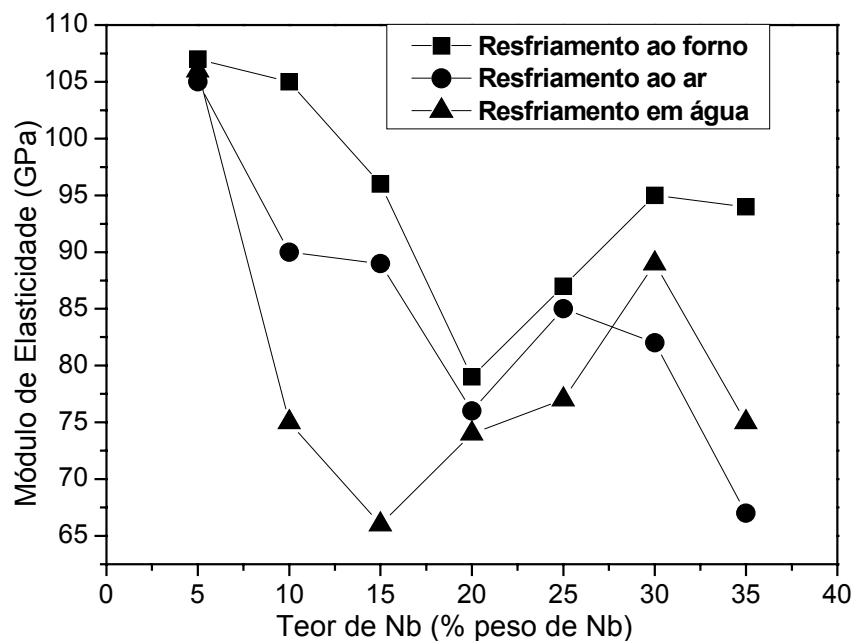


Figura 4.59. Evolução do módulo de elasticidade com o teor de Nb em ligas Ti-Nb resfriadas em forno, ao ar e em água [Aleixo, 2008].

Tal fenômeno está intimamente associado à forma como ocorre a precipitação das fases α , α'' , ω e manutenção da fase β . Sob baixas taxas de resfriamento (em forno), à medida que o teor de Nb aumenta, ocorre a manutenção mais intensa da fase β . Em equilíbrio, a fração da fase α na microestrutura é decrescente com o aumento do teor de Nb. À medida que a fase α tem sua fração volumétrica reduzida, o módulo de elasticidade deveria decrescer. Entretanto, com o aumento da fração de β , ocorre também a precipitação da fase ω , o que leva ao aumento do módulo.

Com o aumento subsequente do teor de Nb, a precipitação de ω de natureza isotérmica torna-se menor, diminuindo o módulo de elasticidade. Sob resfriamento ao ar ocorre a combinação da precipitação de ω de naturezas atérmica e isotérmica, o que também resulta no aumento e depois no decréscimo da fração volumétrica da fase ω , o que também altera o valor do módulo de elasticidade na mesma proporção.

Finalmente, ligas resfriadas rapidamente apresentam a precipitação da fase ω atérmica combinada com a fase β . Para composições entre 25 e 30% de Nb, a fração de fase ω é elevada. Porém, com o aumento do teor de 30 para 35% de Nb, essa fração diminui, o que resulta em menor módulo de elasticidade. A adição de Sn altera a precipitação da fase ω , levando a mudanças nos valores das propriedades mecânicas.

Os resultados dos ensaios de tração das ligas Ti-Nb-Sn são apresentados na tabela 4.12. O limite de resistência à tração e o limite de escoamento das amostras avaliadas exibem tendência de diminuição com o aumento da quantidade de Sn para uma mesma quantidade de Nb nas ligas com 25 e 35% em peso de Nb.

Tal fenômeno provavelmente está associado à supressão da precipitação da fase ω com adição de Sn. Já para a liga com 30 % em peso de Nb essa tendência não é observada, pois esse teor é o mais propício para a precipitação da fase ω . À medida que a quantidade de Nb aumenta, em todos os casos, os limites de resistência à tração e de escoamento diminuem. Provavelmente, o aumento do teor de Nb resulta em microestrutura com maior fração volumétrica de fase β e

menor fração de α que se precipita durante o resfriamento ao ar. Com relação aos parâmetros de ductilidade, os valores do alongamento e da redução em área tiveram comportamento oposto aos dos limites de resistência à tração e de escoamento. O comportamento dúctil é observado para as ligas com 30 e 35% em peso de Nb, uma vez que a faixa de valores de alongamento é de 16,1 a 34,9%. Isto pode ser verificado também através dos valores de redução de área (na faixa de 19,4 a 57,2%). Além disso, essas ligas apresentam superfície de fratura por micromecanismo de “*dimples*”, conforme mostram as fractografias obtidas. O mesmo não ocorre com as ligas com 25 % de Nb. Essa composição apresenta valores de alongamento na faixa de 3 a 6,4% o que indica macroscopicamente comportamento frágil e superfície de fratura predominantemente intergranular. Tal comportamento está ligado a maior fração de fase α precipitada.

Tabela 4.12. Propriedades mecânicas básicas obtidas de amostras das ligas estudadas após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora e resfriamento ao ar até a temperatura ambiente.

Liga	σ_t (MPa)	σ_e (MPa)	Alongamento (%)	RA(%)	E (GPa)
Ti-25Nb-2Sn	930,9 ± 9,6	829,7 ± 9,2	3,7 ± 0,3	4,0 ± 1,8	74,5 ± 6,7
Ti-25Nb-4Sn	780,0 ± 9,4	731,2 ± 4,3	4,0 ± 0,8	4,5 ± 2,2	74,3 ± 4,6
Ti-25Nb-8Sn	716,5 ± 9,1	460,1 ± 6,9	6,4 ± 1,2	8,0 ± 1,1	59,0 ± 6,7
Ti-30Nb-2Sn	559,5 ± 5,3	318,4 ± 8,9	31,2 ± 9,4	41,4 ± 4,3	66,0 ± 6,8
Ti-30Nb-4Sn	656,5 ± 4,6	578,9 ± 9,3	18,1 ± 5,4	19,4 ± 5,7	69,1 ± 9,4
Ti-30Nb-8Sn	577,1 ± 7,2	567,4 ± 8,4	34,9 ± 7,4	48,0 ± 6,9	58,9 ± 6,9
Ti-35Nb-2Sn	622,5 ± 3,2	554,7 ± 6,7	16,1 ± 4,1	20,1 ± 3,4	69,8 ± 9,7
Ti-35Nb-4Sn	582,9 ± 3,0	515,8 ± 6,7	19,1 ± 4,6	30,0 ± 9,2	51,5 ± 6,7
Ti-35Nb-8Sn	468,0 ± 8,6	462,2 ± 9,0	31,0 ± 5,7	57,2 ± 3,8	68,3 ± 9,3

A análise da superfície de fratura da amostra da liga Ti-25Nb-2Sn após tratamento térmico é mostrada na figura 4.60. As análises das superfícies de fratura de todas as amostras são mostradas nas figuras 4.60 a 4.68, respectivamente.

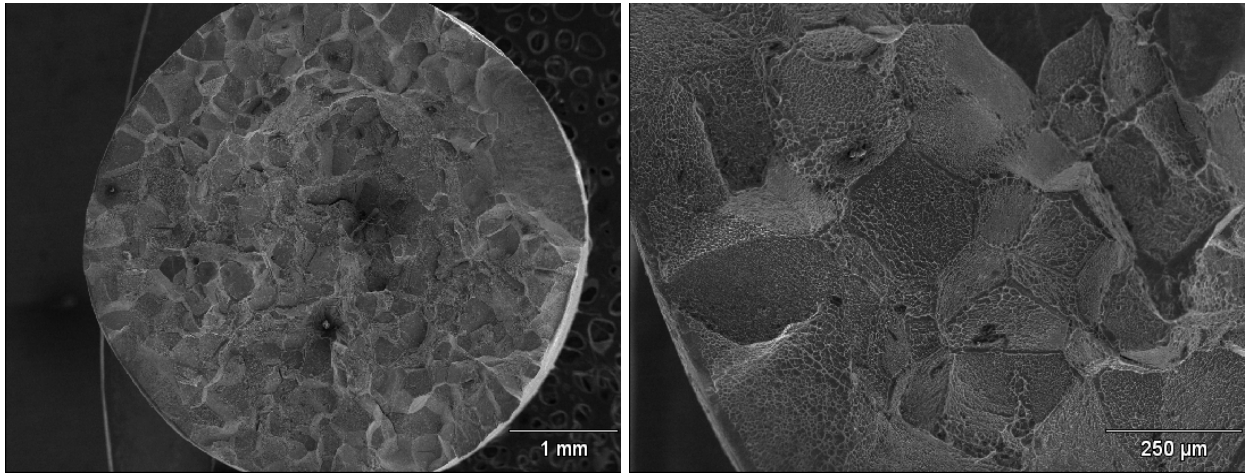


Figura 4.60. Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-25Nb-2Sn, resfriada ao ar.

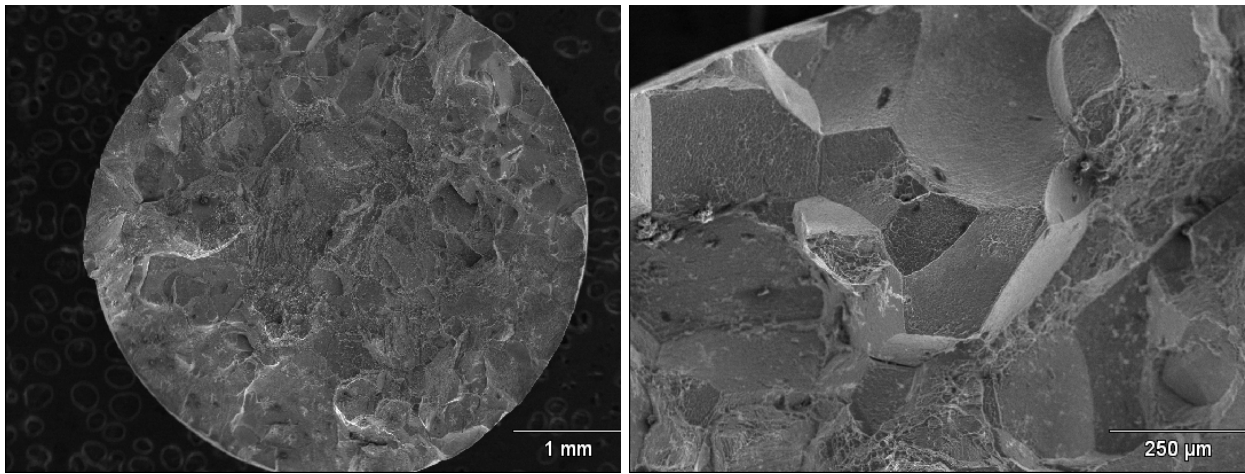


Figura 4.61. Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-25Nb-4Sn, resfriada ao ar.

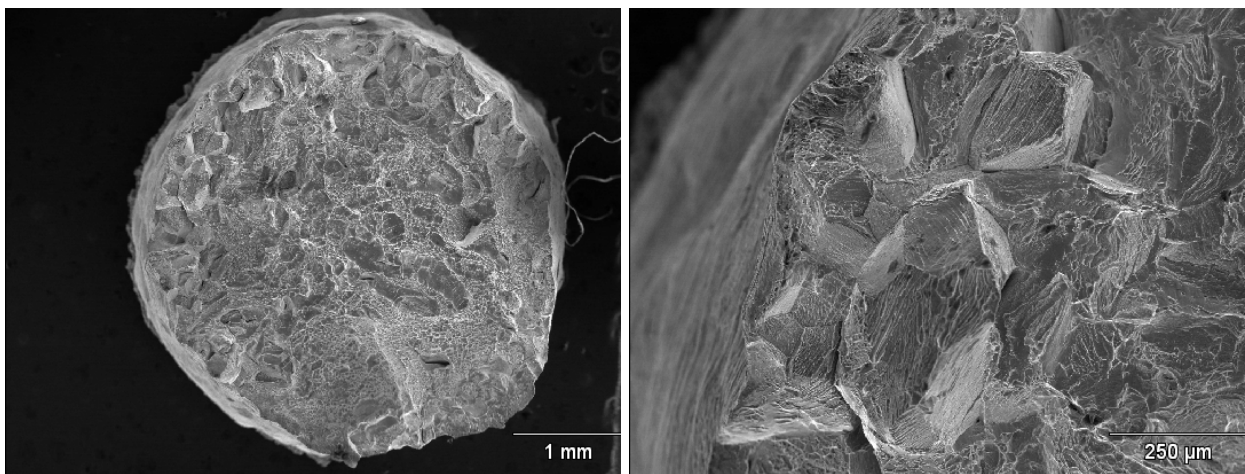


Figura 4.62. Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-25Nb-8Sn, resfriada ao ar.

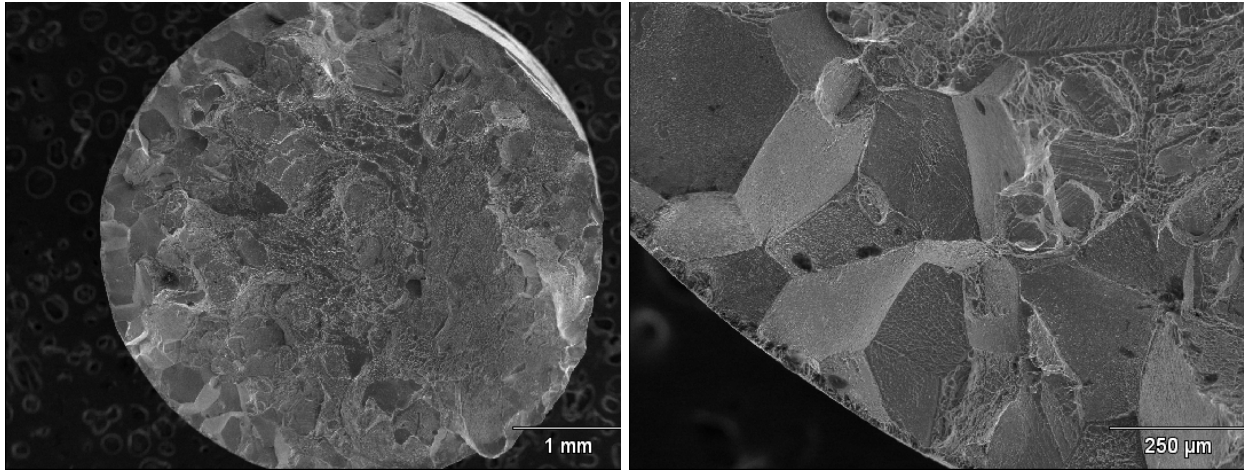


Figura 4.63. Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-30Nb-2Sn, resfriada ao ar.

Os valores de módulo de elasticidade obtidos dos ensaios de tração exibem leve tendência à diminuição conforme as quantidades de Nb e Sn aumentam nas ligas. Pouca diferença nos valores de módulo de elasticidade existe entre as ligas com 30 ou 35 % de Nb. Considerando a evolução de temperatura imposta às amostras e analisando os resultados dos ensaios de tração é possível prever que existe uma combinação ideal entre as quantidades de Nb e Sn na liga que resulte em comportamento mecânico otimizado. Nesse caso é preciso considerar que a taxa de resfriamento imposta não foi rápida como nas ligas resfriadas em água e que houve tempo para nucleação de fase α , aumentando os valores de resistência à tração e limites de escoamento das ligas.

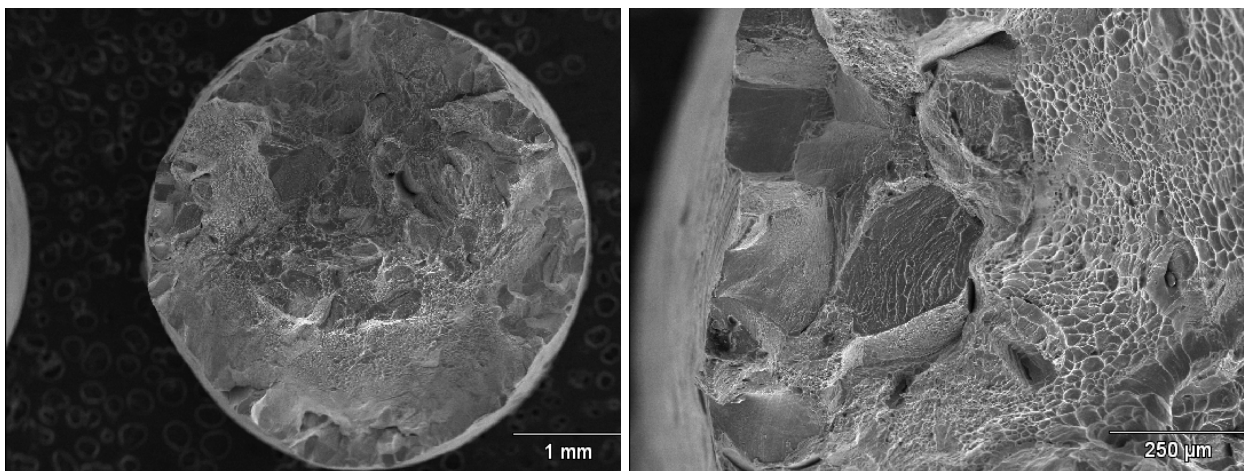


Figura 4.64. Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-30Nb-4Sn, resfriada ao ar.

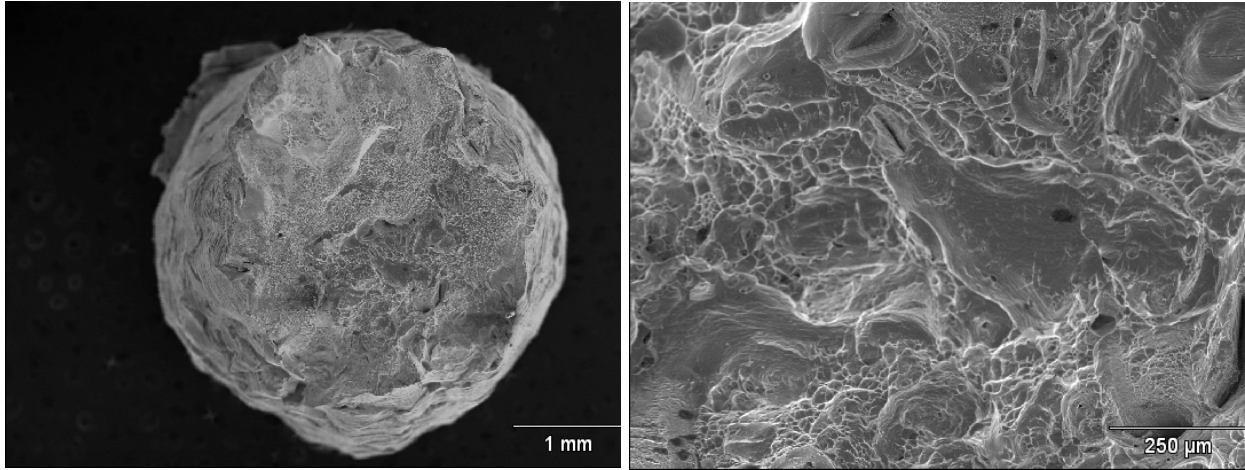


Figura 4.65. Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-30Nb-8Sn, resfriada ao ar.

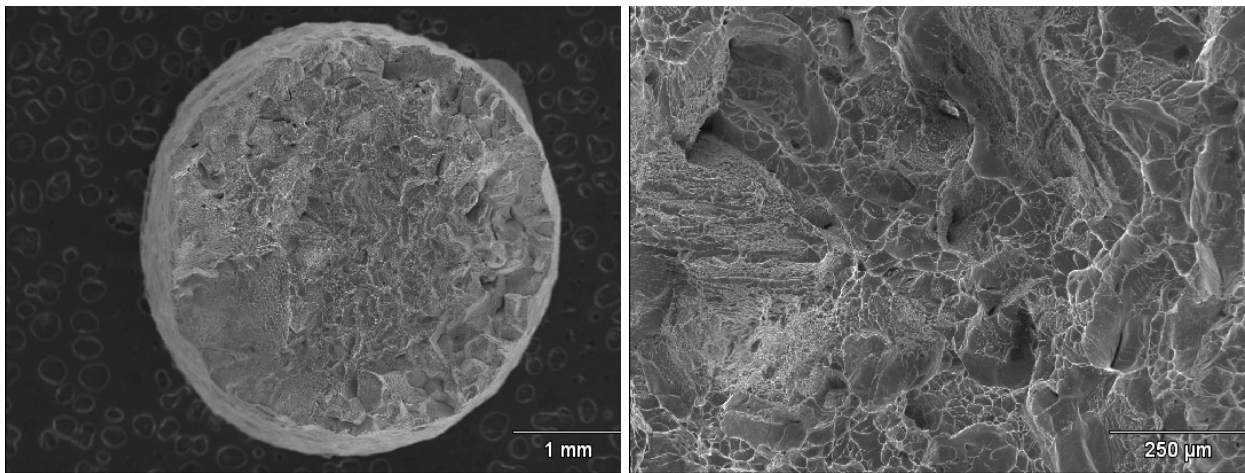


Figura 4.66. Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-35Nb-2Sn, resfriada ao ar.

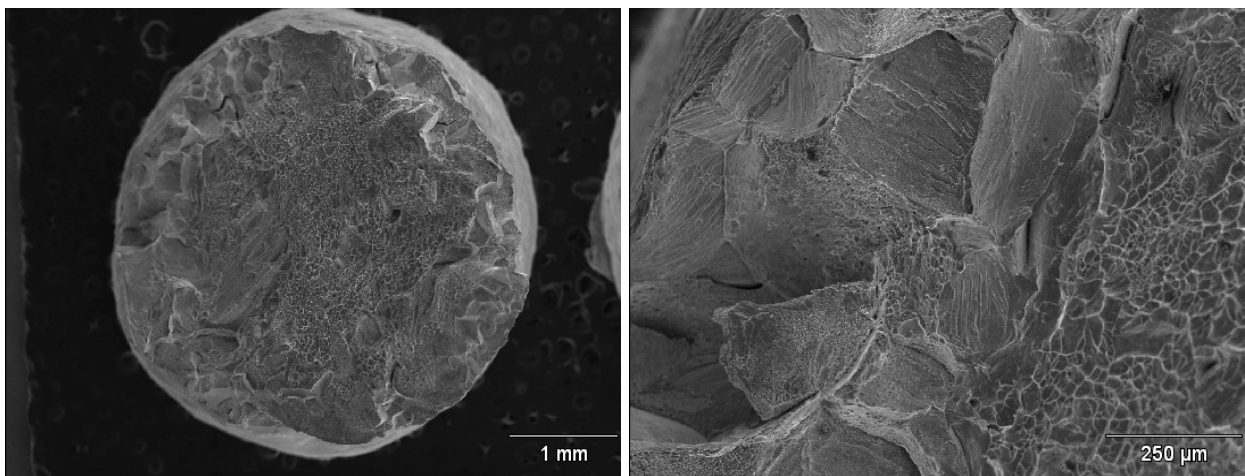


Figura 4.67. Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-35Nb-4Sn, resfriada ao ar.

Para as amostras com 25% de Nb, a adição de Sn resultou em valores de módulo de elasticidade dentro de uma mesma faixa para adições de 2 e 4% em peso de Sn. Quando esse valor aumentou para 8% em peso, o valor do módulo de elasticidade diminuiu consideravelmente para algo em torno de 59 GPa. Provavelmente, tal decréscimo está ligado à supressão de uma quantidade significativa de fase ω . As fractografias mostram nítida diferença entre as ligas com 25% de Nb e as com 30 e 35% de Nb, confirmando os resultados apresentados na tabela 4.11, onde as 3 primeiras composições possuem comportamento macroscópico frágil e micromecanismo de fratura intergranular. As outras seis composições apresentam macroscopicamente comportamento dúctil e microscopicamente fratura mista, com “*dimples*” no interior e intergranular próximo da superfície. A liga contendo 30% de Nb e 8% de Sn apresentou o menor módulo, o que também está associado à supressão da fase ω . Esse mesmo comportamento foi verificado para essa liga com resfriamento em água, inclusive com valores de módulo muito próximos. Nota-se que ligas contendo 35% de Nb e valores limitados de Sn produzem os valores mais reduzidos de módulos de elasticidade, o que possivelmente está associado à estabilização da fase β e a supressão da nucleação da fase α devido tratamento térmico. A amostra contendo 35% de Nb e 4% de Sn apresentou o menor módulo, o que novamente já havia sido verificado para ligas resfriadas em água e que está associado à supressão da fase ω . Teores mais elevados de Sn deixam de ter função na supressão da fase ω e interferem nas características das ligações entre os átomos da liga, o que no limite leva ao aumento do módulo.

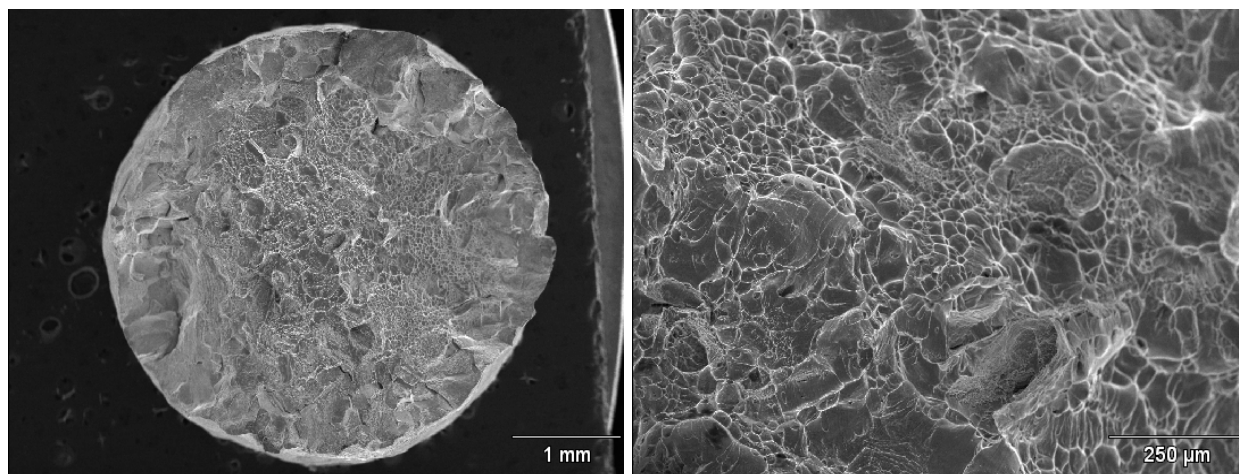


Figura 4.68. Superfície de fratura obtida por MEV da liga Ti-35Nb-8Sn, resfriada ao ar.

Considerando os resultados obtidos através dos ensaios de tração das composições e resfriamentos aplicados, optou-se por realizar os ensaios de fadiga de amostras resfriadas ao ar, que produziu valores de resistência à tração e limite de escoamento maiores. O fato de algumas ligas apresentarem fase α somente na matriz de fase β (mais dúctil) e outras, fase α e fase ω na matriz de fase β resultou em diferenças no comportamento sob fadiga.

4.3. Ensaio de Fadiga

O limite de fadiga das ligas foi avaliado através do ensaio da barra rotativa, empregando-se o método escada. Os corpos de prova foram ensaiados com amplitude de tensão constante até a falha ou até o limite de 1×10^7 ciclos (fadiga de alto ciclo) caso não ocorresse ruptura. Considerando o elevado número de corpos de prova ensaiados, optou-se por avaliar as propriedades de fadiga de amostras resfriadas a partir do campo β , ao ar. Tais amostras produziram os maiores níveis de resistência mecânica. Inicialmente, informações obtidas de ensaios de tração e de fadiga da liga Ti-35Nb [Cremasco, 2008] foram empregadas na determinação de limites prévios. Tais informações foram fundamentais na obtenção das propriedades de fadiga de ligas no sistema Ti-Nb-Sn. Essas informações resultaram na definição de um número razoável de corpos de prova que ainda fornecesse dados estatísticos confiáveis relativos ao limite de fadiga. Segundo Niinomi e co-autores [Niinomi, 2006], o limite de fadiga obtido através do ensaio rotativo para a liga Ti-6Al-4V ELI está na faixa de 423 a 515 MPa e entre 598 a 816 MPa quando a técnica de avaliação utilizada é o ensaio de fadiga uniaxial. Apesar das ligas de titânio tipo β apresentarem menor limite de resistência à fadiga que as do tipo $\alpha+\beta$, tratamentos térmicos de envelhecimento após a solubilização no campo β de temperatura podem elevar significativamente a resistência à fadiga, o que ocorre devido à precipitação da fase α . A tabela 4.13 apresenta os resultados de ensaios de fadiga utilizando o método escada, ou seja, a seqüência de corpos de prova ensaiados, tensão empregada e número de ciclos até a falha para a liga Ti-25Nb-2Sn, após tratamento térmico a 1.000 °C e resfriamento ao ar até a temperatura ambiente. Todas as ligas foram ensaiadas com mesma metodologia e utilizando sempre o método escada, mudando apenas as tensões iniciais aplicadas para o começo do ensaio de fadiga, que foram definidas a partir do limite de resistência à tração dos ensaios de tração de cada composição. Como esperado, além do número de ciclos até a falha aumentar com a diminuição

da tensão aplicada, grande dispersão nos resultados inerente à natureza estatística do ensaio de fadiga é observada.

Tabela 4.13. Resultados do ensaio de fadiga, utilizando o método escada, para Ti-25Nb-2Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente.

Corpo de Prova (Nº)	Tensão Aplicada (MPa)	Ciclos até a falha
1	223	Sem ruptura
2	235,5	Sem ruptura
3	248	Sem ruptura
4	260,5	Sem ruptura
5	273	388.500
6	260,5	Sem ruptura
7	273	Sem ruptura
8	285,5	5.985.700
9	273	Sem ruptura
10	285,5	6.176.000
11	273	9.065.800
12	260,5	2.382.800
13	248	Sem ruptura
14	260,5	2.890.200
15	248	Sem ruptura

A figura 4.69 apresenta os dados apresentados na tabela 4.13.

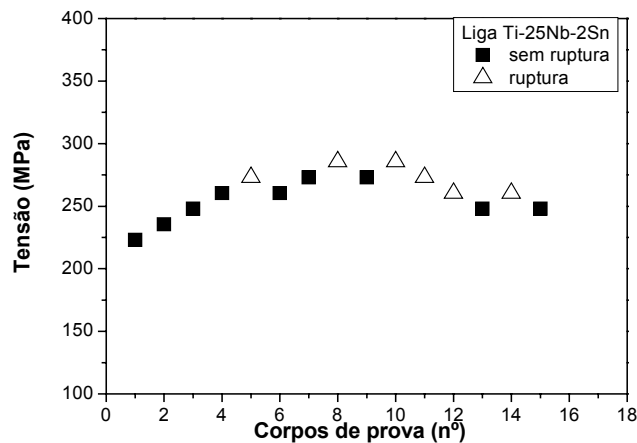


Figura 4.69. Tensão versus corpo de prova indicando ruptura/não ruptura do ensaio de fadiga da liga Ti-25Nb-2Sn.

O limite de fadiga da liga Ti-25Nb-2Sn obtido foi de $258,4 \pm 32,1$ MPa. Este valor corresponde a 27,7% do limite de resistência à tração obtido através dos ensaios de tração. Através da figura 4.69 pode-se notar que os corpos-de-prova foram ensaiados próximos da faixa de ruptura-não ruptura, o que confere confiabilidade aos ensaios de fadiga.

A tabela 4.14 apresenta os resultados dos ensaios de fadiga utilizando o método escada da liga Ti-25Nb-4Sn após tratamento térmico similar. A tabela 4.15 apresenta os resultados dos ensaios de fadiga para a liga Ti-25Nb-8Sn após tratamento similar ao da liga Ti-25Nb-4Sn.

Tabela 4.14. Resultados do ensaio de fadiga, utilizando o método escada, para Ti-25Nb-4Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente.

Corpo de Prova (N°)	Tensão Aplicada (MPa)	Ciclos até a falha
1	175	Sem ruptura
2	200	346.400
3	187,5	523.200
4	175	2.264.100
5	162,5	1.302.200
6	150	761.700
7	137,5	Sem ruptura
8	150	Sem ruptura
9	162,5	Sem ruptura
10	175	Sem ruptura
11	187,5	Sem ruptura
12	200	Sem ruptura
13	212,5	6.552.800
14	200	4.676.300
15	187,5	Sem ruptura

O limite de fadiga da liga Ti-25Nb-4Sn obtido foi de $187,5 \pm 19,1$ MPa. Este valor corresponde a 24% do σ_t . A figura 4.70 apresenta os dados referentes à tabela 4.14.

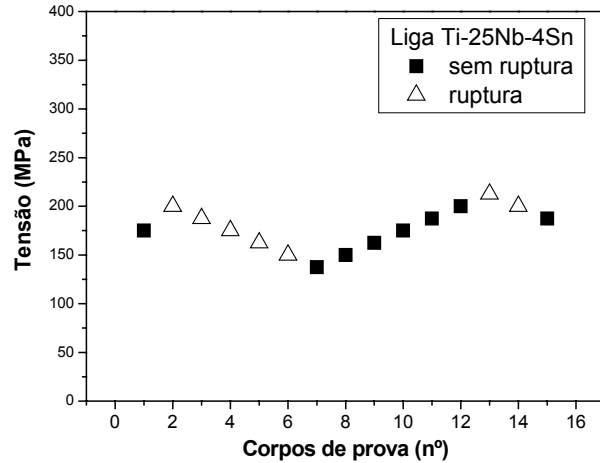


Figura 4.70. Tensão versus corpo de prova indicando ruptura/não ruptura do ensaio de fadiga da liga Ti-25Nb-4Sn.

Tabela 4.15. Resultados do ensaio de fadiga, utilizando o método escada, para Ti-25Nb-8Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente.

Corpo de Prova (Nº)	Tensão Aplicada (MPa)	Ciclos até a falha
1	147	2.512.400
2	134,5	Sem ruptura
3	147	Sem ruptura
4	159,5	Sem ruptura
5	172	822.600
6	159,5	Sem ruptura
7	172	6.178.200
8	159,5	6.961.200
9	147	4.204.100
10	159,5	Sem ruptura
11	172	3.546.100
12	159,5	1.801.700
13	147	Sem ruptura
14	159,5	2.309.500
15	147	5.617.200

O limite de fadiga da liga Ti-25Nb-8Sn obtido foi de $167,5 \pm 14,6$ MPa. Este valor corresponde a 23,4% do σ_t . A figura 4.71 apresenta os dados referentes à tabela 4.15.

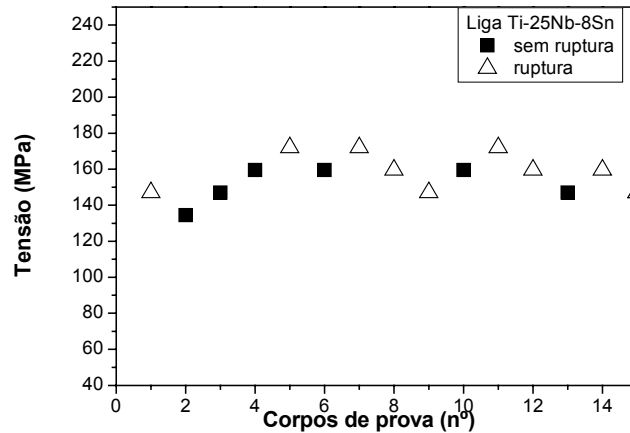


Figura 4.71. Tensão versus corpo de prova indicando ruptura/não ruptura do ensaio de fadiga da liga Ti-25Nb-8Sn.

As figuras 4.72.a a 4.72.d, 4.73.a a 4.73.d e 4.74.a e 4.74.b apresentam as fractografias realizadas nos corpos de prova de fadiga que falharam para as três composições Ti-25Nb-2Sn, Ti-25Nb-4Sn e Ti-25Nb-8Sn, respectivamente.

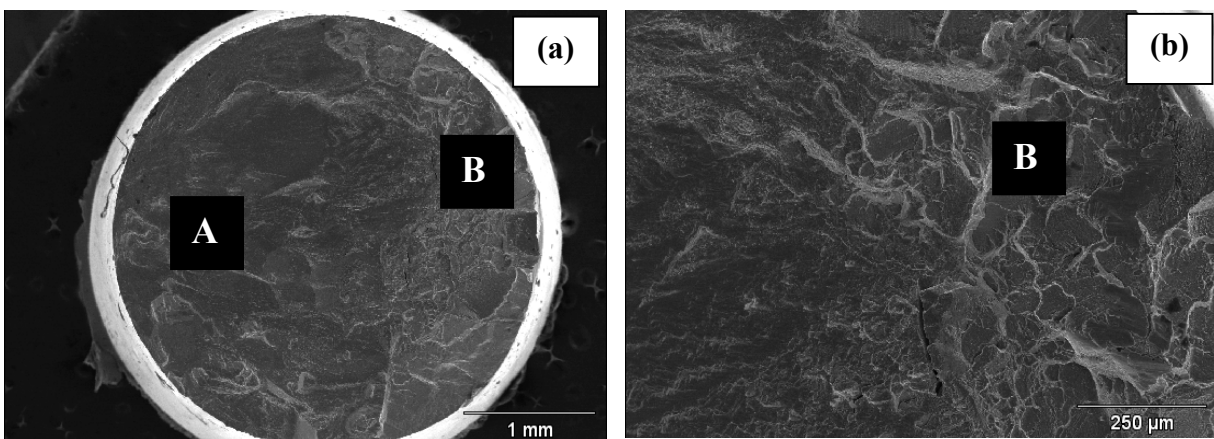


Figura 4.72. Superfície de fratura da liga Ti-25Nb-2Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente e submetida ao ensaio de fadiga: a. fractografia da superfície de fratura, região “A” (fadiga) e região “B” (fratura final) e b. fractografia da superfície de fratura, região “B”.

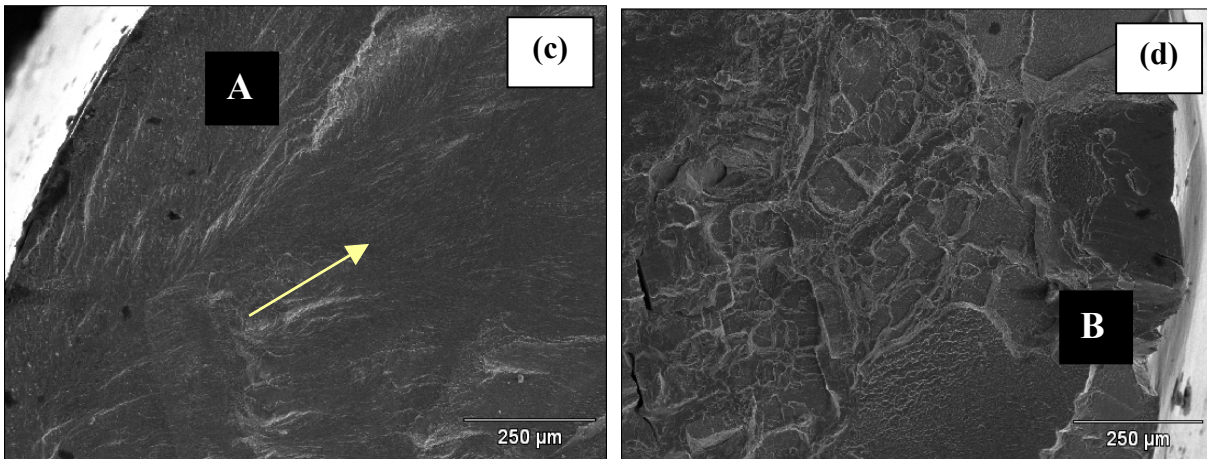


Figura 4.72. Superfície de fratura da liga Ti-25Nb-2Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente e submetida ao ensaio de fadiga: c. propagação da trinca de fadiga na região “A” e d. fractografia da superfície de fratura, região “B”.

As regiões “A” (região de fadiga) e “B” (região de fratura final) foram definidas baseando-se em detalhes da superfície de fratura dos corpos de prova de tração. Além disso, a figura 4.73.c mostra uma possível direção para a propagação de trinca por fadiga até a região de fratura final.

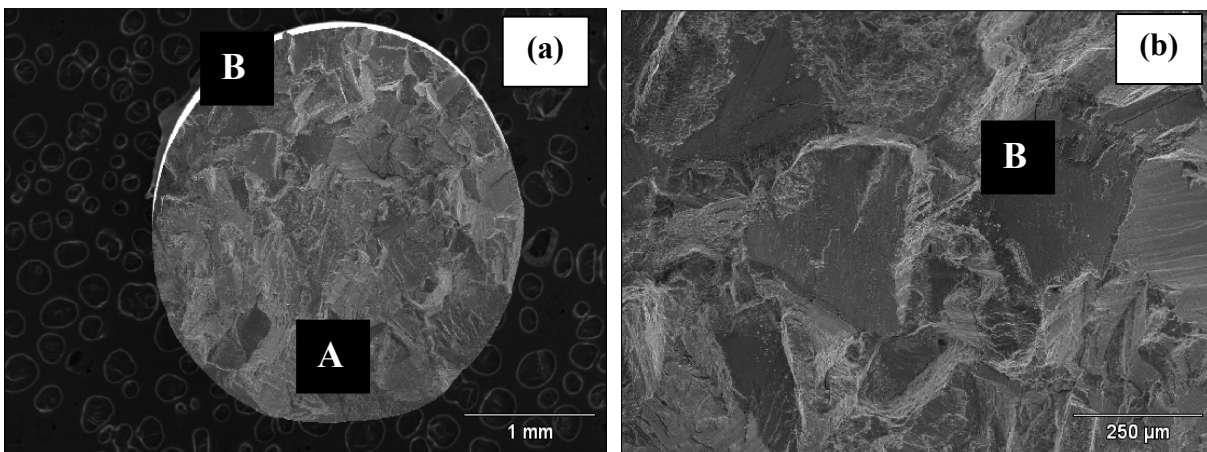


Figura 4.73. Superfície de fratura da liga Ti-25Nb-4Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente e submetida ao ensaio de fadiga: a. fractografia da superfície de fratura, região “A” (fadiga) e região “B” (fratura final) e b. fractografia da superfície de fratura, região “B”.

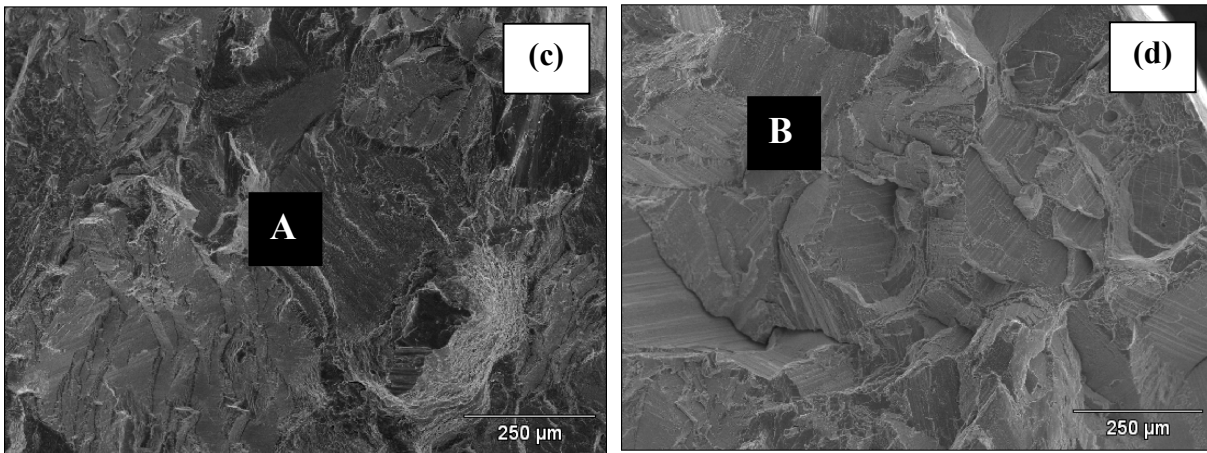


Figura 4.73. Superfície de fratura da liga Ti-25Nb-4Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente e submetida ao ensaio de fadiga: c. propagação da trinca de fadiga na região “A” e d. fratura final por micromecanismo *dimples* na região “B”.

Na figura 4.73.a pode-se verificar claramente a região de propagação de trinca por fadiga e a região de fratura final, que confirmam micromecanismos observados nas fractografias dos ensaios de tração.

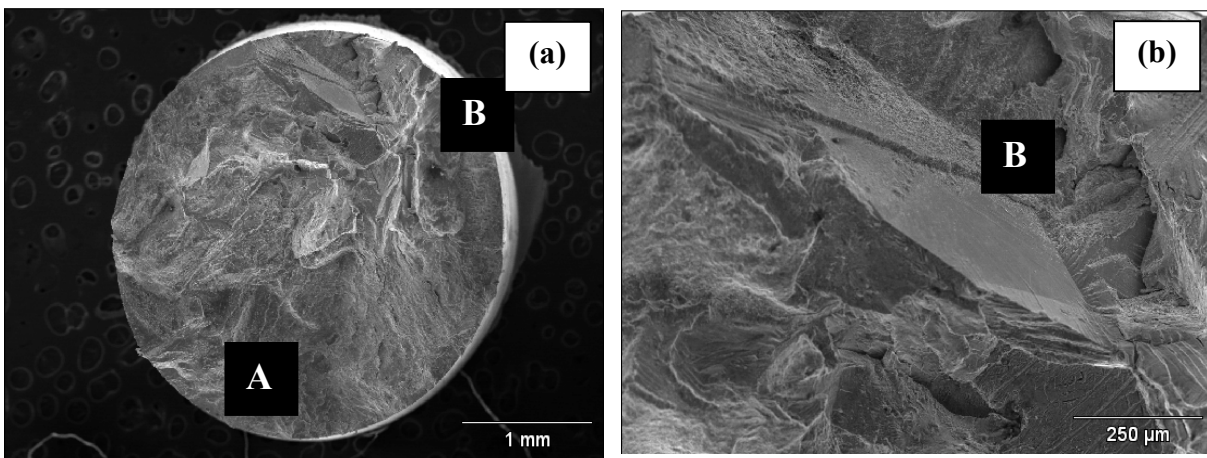


Figura 4.74. Superfície de fratura da liga Ti-25Nb-8Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente e submetida ao ensaio de fadiga: a. fractografia da superfície de fratura, região “A” (fadiga) e região “B” (fratura final) e b. fractografia da superfície de fratura, região “B”.

Analisando o comportamento à fadiga das ligas Ti-25Nb-2Sn, Ti-25Nb-4Sn e Ti-28Nb-8Sn juntamente com a dureza Vickers (315, 267 e 229 HV respectivamente) e as propriedades mecânicas obtidas por meio de ensaios de tração (tabela 4.15), conclui-se que para a condição de processamento empregada, quantidades maiores de Sn (% de Sn em peso) levam à diminuição da dureza Vickers (HV), do limite de escoamento (σ_e) e do limite de resistência à tração (σ_T) e do limite de fadiga (S_f), assim como produzem baixos valores de módulo de elasticidade (E) e leve aumento dos valores de alongamento (ΔL) e redução de área (RA), propriedades relacionadas à ductilidade das ligas. As fractografias obtidas nos ensaios de fadiga das ligas com 25 % de Nb com 2 e 4% de Sn permitem distinguir claramente a região de propagação de trinca por fadiga da região de fratura final. Tal distinção é também baseada em detalhes das fractografias obtidas dos ensaios de tração. Nas regiões “B” das duas composições nota-se fratura intergranular, o que está de acordo com os parâmetros obtidos na tabela 4.12. Já para a liga Ti-25Nb-8Sn essa distinção não está tão clara, o que também confirma a tabela 4.12 onde os valores de RA e alongamento aumentaram em relação aos valores das outras duas ligas.

A tabela 4.17 apresenta os resultados dos ensaios de fadiga utilizando o método escada para a liga Ti-30Nb-2Sn, após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar. A tabela 4.18 apresenta os resultados dos ensaios de fadiga utilizando o método escada para a liga Ti-30Nb-4Sn após o mesmo processamento.

Tabela 4.16. Propriedades mecânicas das ligas Ti-25Nb-2Sn, Ti-25Nb-4Sn e Ti-25Nb-8Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora e resfriamento ao ar até temperatura ambiente.

Propriedades mecânicas	Ti-25Nb-2Sn	Ti-25Nb-4Sn	Ti-25Nb-8Sn
σ_T (MPa)	930,9 ± 9,6	780,0 ± 9,4	716,5 ± 9,1
σ_e (MPa)	829,7 ± 9,4	731,23 ± 4,3	460,1 ± 6,9
ΔL (%)	3,7 ± 0,3	4,0 ± 0,8	6,4 ± 1,2
Redução de área (%)	4,0 ± 1,8	4,5 ± 2,2	8,0 ± 1,1
E (GPa)	74,5 ± 6,7	74,3 ± 4,6	59,0 ± 6,7
S_f (MPa)	258,4 ± 32,1	187,5 ± 19,1	167,5 ± 14,6
HV 1 (HV)	315,3 ± 9,7	266,9 ± 8,9	236,6 ± 2,3

Tabela 4.17. Resultados do ensaio de fadiga, utilizando o método escada, para Ti-30Nb-2Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente.

Corpo de Prova (Nº)	Tensão Aplicada (MPa)	Ciclos até a falha
1	140	Sem ruptura
2	152,5	1.060.500
3	140	Sem ruptura
4	152,5	Sem ruptura
5	165	Sem ruptura
6	177,5	Sem ruptura
7	190	Sem ruptura
8	202,5	Sem ruptura
9	215	Sem ruptura
10	227,5	Sem ruptura
11	240	5.292.500
12	227,5	Sem ruptura
13	240	Sem ruptura
14	252,5	665.100
15	240	9.184.100

O limite de fadiga para a liga Ti-30Nb-2Sn obtido foi de $228,7 \pm 21,6$ MPa. Esse valor corresponde a 40,9% do σ_t . Essa composição foi a que apresentou a relação entre os valores de limite de fadiga e limite de resistência à tração mais próxima da relação entre limites de resistência à fadiga e limite de resistência à tração de aços ($\sigma_f = 0,5\sigma_t$) para fadiga de alto ciclo. A figura 4.75 apresenta os dados referentes à tabela 4.17.

O limite de fadiga para a liga Ti-30Nb-4Sn obtido foi de $180,9 \pm 25,3$ MPa. A figura 4.76 apresenta os dados referentes à tabela 4.18. Esse valor corresponde a 27,5% do σ_t . A tabela 4.19 apresenta os resultados dos ensaios de fadiga utilizando o método escada para a liga Ti-30Nb-8Sn após o tratamento térmico. O limite de fadiga para a liga Ti-30Nb-8Sn obtido foi de $149,5 \pm 15,8$ MPa. Este valor corresponde a 25,9% do σ_t . A figura 4.77 apresenta os dados referentes à tabela 4.19.

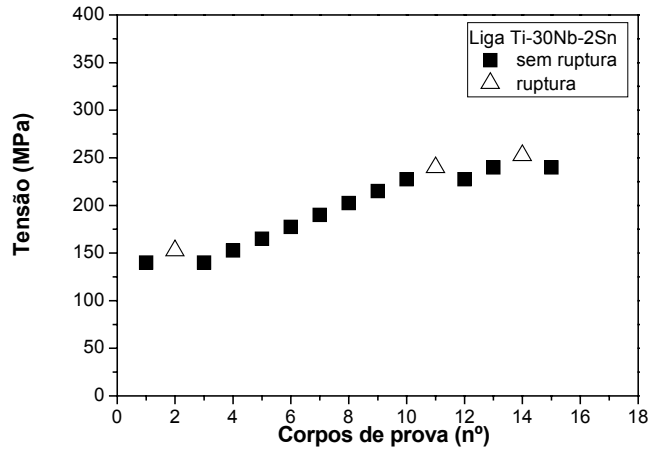


Figura 4.75. Tensão versus corpo de prova indicando ruptura/não ruptura do ensaio de fadiga da liga Ti-30Nb-2Sn.

Tabela 4.18. Resultados do ensaio de fadiga, utilizando o método escada, para Ti-30Nb-4Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente.

Corpo de Prova (Nº)	Tensão Aplicada (MPa)	Ciclos até a falha
1	133	Sem ruptura
2	158	3.081.100
3	145,5	Sem ruptura
4	158	Sem ruptura
5	170,5	1.558.300
6	158	Sem ruptura
7	170,5	Sem ruptura
8	183	Sem ruptura
9	195,5	Sem ruptura
10	208	879.300
11	195,5	649.500
12	183	Sem ruptura
13	195,5	222.800
14	183	1.065.700
15	170,5	187.600

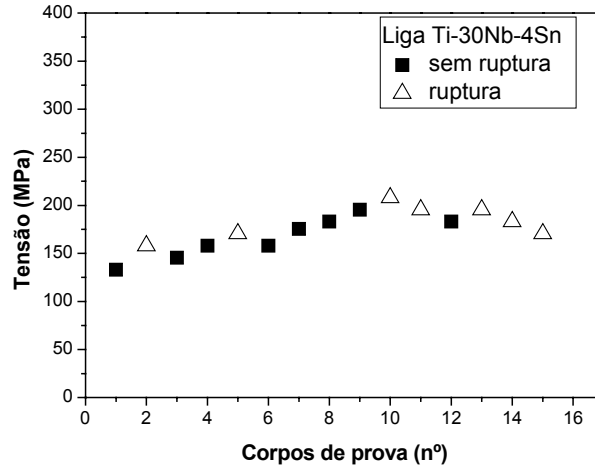


Figura 4.76. Tensão versus corpo de prova indicando ruptura/não ruptura do ensaio de fadiga da liga Ti-30Nb-4Sn.

Tabela 4.19. Resultados do ensaio de fadiga, utilizando o método escada, para Ti-30Nb-8Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente.

Corpo de Prova (Nº)	Tensão Aplicada (MPa)	Ciclos até a falha
1	137	4.947.300
2	124,5	Sem ruptura
3	137	Sem ruptura
4	149,5	260.600
5	137	Sem ruptura
6	149,5	Sem ruptura
7	162	Sem ruptura
8	174,5	488.600
9	162	Sem ruptura
10	149,5	Sem ruptura
11	162	1.335.900
12	149,5	Sem ruptura
13	162	2.816.000
14	149,5	2.287.700
15	137	Sem ruptura

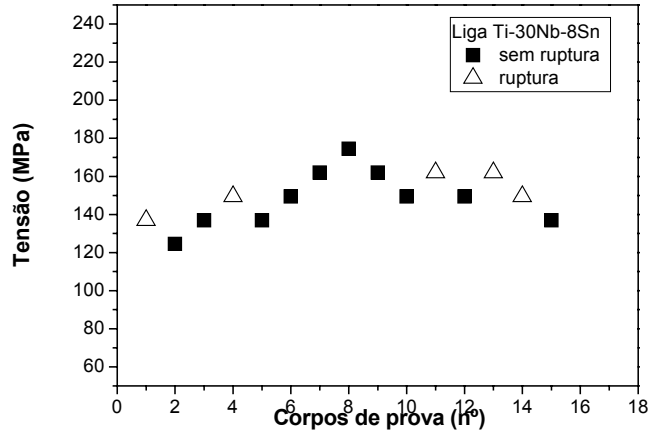


Figura 4.77. Tensão versus corpo de prova indicando ruptura/não ruptura do ensaio de fadiga da liga Ti-30Nb-8Sn.

As figuras 4.78.a e b, 4.79.a e b e 4.80.a e b apresentam as fractografias realizadas nos corpos de prova de fadiga que falharam para as três composições Ti-30Nb-2Sn, Ti-30Nb-4Sn e Ti-30Nb-8Sn, respectivamente.

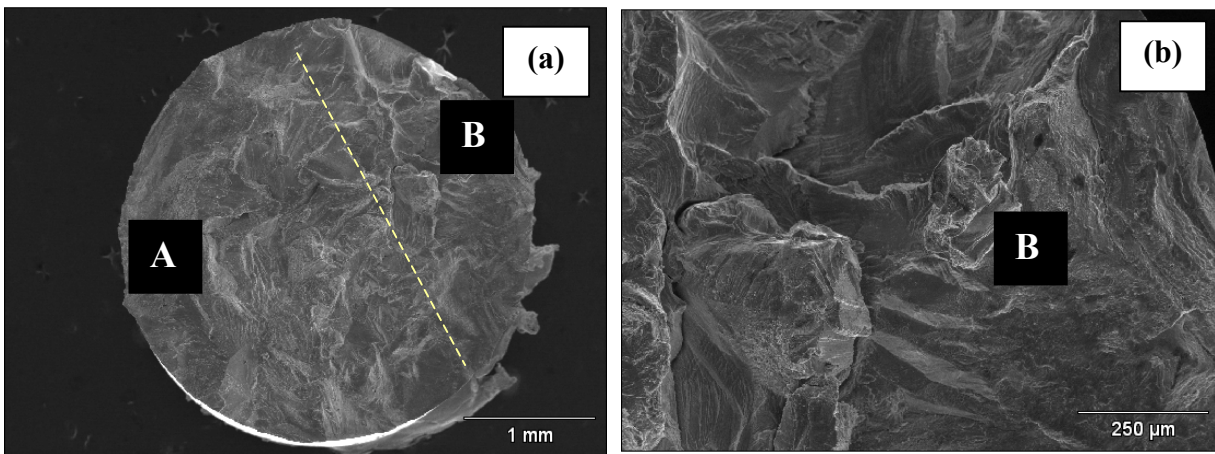


Figura 4.78 Superfície de fratura da liga Ti-30Nb-2Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente e submetida ao ensaio de fadiga: a. fractografia da superfície de fratura, região “A” (fadiga) e região “B” (fratura final) e b. fractografia da superfície de fratura, região “B”.

A linha amarela na figura 4.79 separa o que possivelmente seria uma região de propagação de trinca por fadiga (“A”) da região de fratura final (“B”).

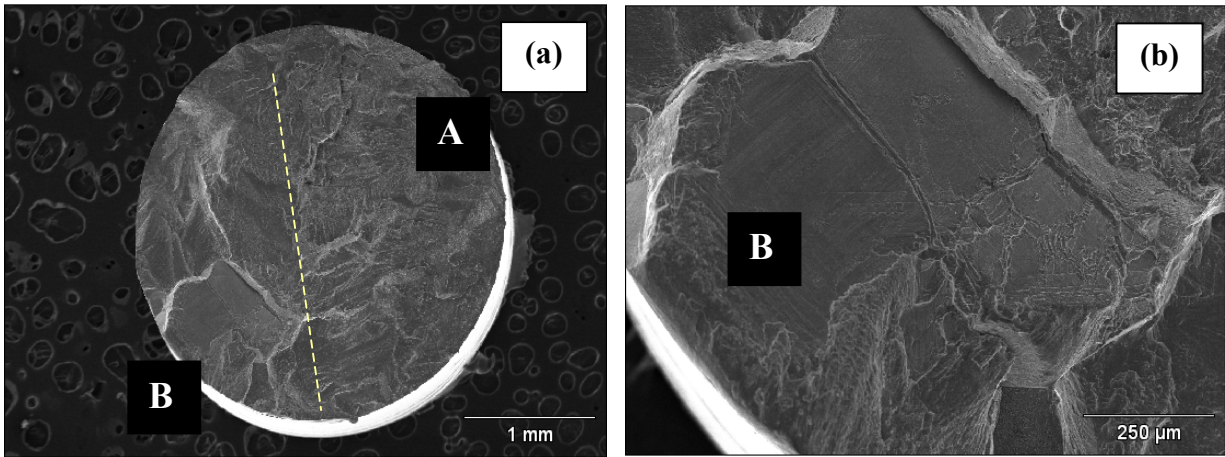


Figura 4.79 Superfície de fratura da liga Ti-30Nb-4Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente e submetida ao ensaio de fadiga: a. fractografia da superfície de fratura, região “A” (fadiga) e região “B” (fratura final) e b. fractografia da superfície de fratura, região “B”.

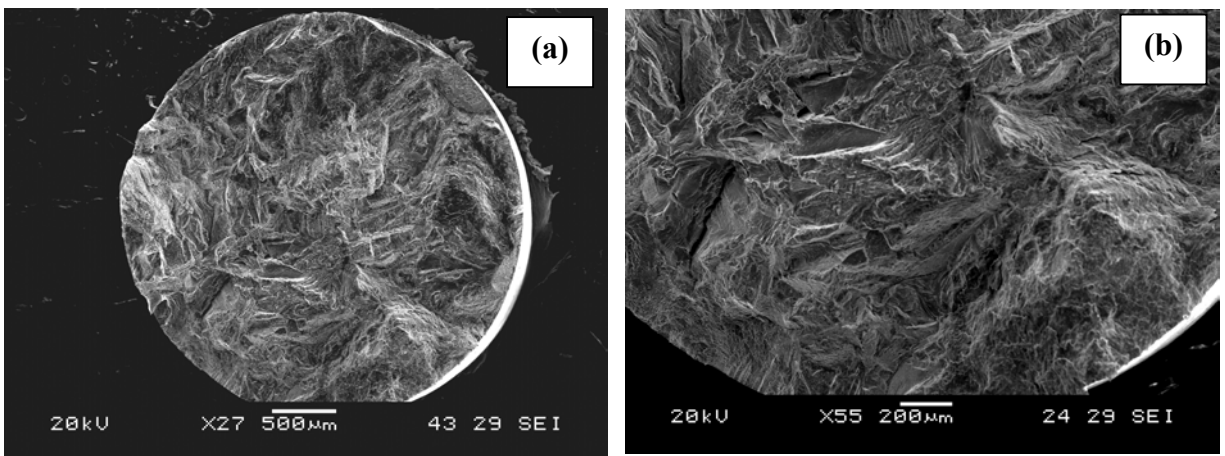


Figura 4.80. Superfície de fratura das ligas Ti-30Nb-8Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente e submetida ao ensaio de fadiga.

Na figura 4.80 não é possível distinguir as regiões de propagação de trinca por fadiga e a de fratura final. Essa impossibilidade está em concordância tanto com os resultados de alongamento e redução de área como com as fractografias obtidas nos ensaios de tração. O alongamento e a redução de área aumentaram consideravelmente em relação às ligas com 2 e 4% de Sn (vide tabela 4.12), o que indica comportamento dúctil de tal material e as fractografias dos ensaios de tração indicam apenas micromecanismo de “*dimples*”. Analisando o comportamento à fadiga das

três ligas Ti-30Nb-2Sn, Ti-30Nb-4Sn e Ti-30Nb-8Sn, bem como a dureza Vickers (254, 237 e 187 HV, respectivamente) e as propriedades mecânicas obtidas através de ensaios de tração (tabela 4.12), conclui-se que o tratamento térmico adotado e o aumento de 25 para 30 % em peso de Nb e 2% em peso de Sn, resultou em valores de limite de escoamento (σ_e) e de resistência à tração (σ_T) reduzidos se comparados com as ligas com 4 e 8 % em peso de Sn. Já as medidas de dureza resultaram em valor médio de dureza Vickers mais alto. O mesmo ocorreu com o limite de fadiga (S_f), que alcançou 40% do limite de resistência à tração. Os valores de módulo de elasticidade, alongamento e redução de área foram intermediários. É interessante notar que através de processamentos termomecânicos adequados, os limites de resistência à tração e de escoamento aumentam com o surgimento de fases mais duras em uma matriz dúctil e conseqüentemente, o valor do limite de fadiga acompanha esse crescimento. Isso foi verificado para as ligas Ti-25Nb-(2%, 4% e 8%)Sn, que exibiram valores de limite de fadiga em torno de 25% do valor do limite de resistência à tração. O mesmo ocorreu com as ligas Ti-30Nb-(4% e 8%)Sn. Já para a liga Ti-30Nb-2Sn, o limite de fadiga alcançou aproximadamente 41% do limite de resistência à tração e ainda manteve o módulo de elasticidade em torno de 70 GPa. Sabe-se que o limite de fadiga em alto ciclo é determinado pela resistência à fadiga na etapa de nucleação da trinca e varia conforme a microestrutura. Um valor razoável de limite de resistência à fadiga é alcançado quando o balanço entre resistência mecânica e ductilidade é obtido através da otimização da microestrutura. Em geral, a trinca resultante do fenômeno de fadiga tende a iniciar-se na superfície do corpo de prova e propagar-se pelo interior do mesmo, com formação de estrias na região de crescimento estável da trinca e “*dimples*” equiaxiais na região de fratura final. [Boehlert, 2007] [Niinomi, 2003]. Segundo Niinomi et. al., o maior valor de limite de resistência à fadiga encontrado para a liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr, tratada termicamente, foi devido à precipitação das fases α e ω durante envelhecimento [Niinomi, 2003]. O mesmo autor encontrou valor de limite de resistência à fadiga de 700 MPa para a liga envelhecida a 400°C por 72 horas aproximadamente. O mesmo comportamento foi citado por Kim et. al. em estudos realizados com a liga Ti-26Nb (% em átomos) [Niinomi, 2003; Kim, 2006]. A tabela 4.21 apresenta os resultados dos ensaios de fadiga utilizando o método escada para a liga Ti-35Nb-2Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora seguido de resfriamento ao ar. A tabela 4.22 apresenta os resultados dos ensaios de fadiga utilizando o método escada para a liga Ti-35Nb-4Sn e a tabela 4.23

apresenta os resultados dos ensaios de fadiga utilizando o método escada para a liga Ti-35Nb-8Sn, ambas após o mesmo processamento descrito.

Tabela 4.20. Propriedades mecânicas das ligas Ti-30Nb-2Sn, Ti-30Nb-4Sn e Ti-30Nb-8Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente.

Propriedades mecânicas	Ti-30Nb-2Sn	Ti-30Nb-4Sn	Ti-30Nb-8Sn
σ_T (MPa)	559,6 ± 5,3	656,5 ± 4,6	577,1 ± 7,2
σ_e (MPa)	318,4 ± 8,9	578,9 ± 9,3	567,4 ± 8,4
ΔL (%)	31,2 ± 9,4	18,1 ± 5,4	34,9 ± 7,4
Redução de área (%)	41,4 ± 4,3	19,4 ± 5,7	48,0 ± 6,9
E (GPa)	66,0 ± 6,8	69,1 ± 9,4	58,9 ± 6,9
S_f (MPa)	228,7 ± 21,6	180,9 ± 25,3	149,5 ± 15,8
HV 1 (HV)	253,9 ± 1,2	237,0 ± 3,7	186,6 ± 4,8

Tabela 4.21. Resultados do ensaio de fadiga, utilizando o método escada, para Ti-35Nb-2Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente.

Corpo de Prova (N°)	Tensão Aplicada (MPa)	Ciclos até a falha
1	155	1.771.300
2	142,5	Sem ruptura
3	155	2.439.400
4	142,5	Sem ruptura
5	155	Sem ruptura
6	167,5	Sem ruptura
7	180	Sem ruptura
8	192,5	Sem ruptura
9	205	Sem ruptura
10	217,5	263.700
11	205	Sem ruptura
12	217,5	404.100
13	205	Sem ruptura
14	217,5	599.100
15	205	Sem ruptura

O limite de fadiga da liga Ti-35Nb-2Sn obtido foi de $200,5 \pm 26,2$ MPa. Esse valor corresponde a 32,2% do σ_t . A figura 4.81 apresenta os dados referentes à tabela 4.20.

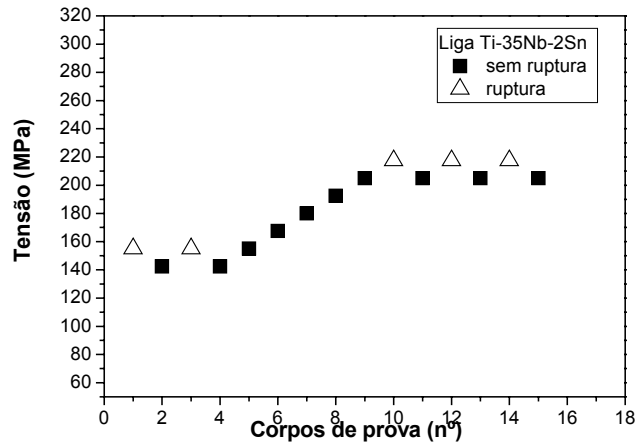


Figura 4.81. Tensão versus corpo de prova indicando ruptura/não ruptura do ensaio de fadiga da Ti-35Nb-2Sn.

Tabela 4.22. Resultados do ensaio de fadiga, utilizando o método escada, para Ti-35Nb-4Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente.

Corpo de Prova (Nº)	Tensão Aplicada (MPa)	Ciclos até a falha
1	128	Sem ruptura
2	140,5	Sem ruptura
3	153	Sem ruptura
4	165,5	466.000
5	153	Sem ruptura
6	165,5	223.600
7	153	Sem ruptura
8	165,5	Sem ruptura
9	178	167.100
10	165,5	Sem ruptura
11	178	130.300
12	165,5	321.100
13	153	Sem ruptura
14	165,5	223.900
15	153	Sem ruptura

O limite de fadiga da liga Ti-35Nb-4Sn obtido foi de $157,7 \pm 18,0$ MPa. Esse valor corresponde a 27,0% do σ_t . A figura 4.82 apresenta os dados referentes à tabela 4.22.

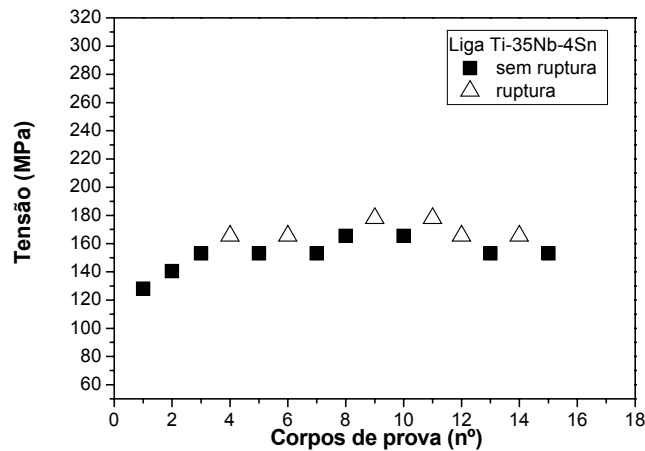


Figura 4.82. Tensão versus corpo de prova indicando ruptura/não ruptura do ensaio de fadiga da Ti-35Nb-4Sn.

Tabela 4.23. Resultados do ensaio de fadiga, utilizando o método escada, para Ti-35Nb-8Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente.

Corpo de Prova (Nº)	Tensão Aplicada (MPa)	Ciclos até a falha
1	112	Sem ruptura
2	124,5	Sem ruptura
3	137	Sem ruptura
4	149,5	Sem ruptura
5	162	Sem ruptura
6	174,5	Sem ruptura
7	187	193.100
8	174,5	560.400
9	162	Sem ruptura
10	174,5	485.800
11	162	331.400
12	149,5	214.300
13	137	Sem ruptura
14	149,5	Sem ruptura
15	162	Sem ruptura

O limite de fadiga da liga Ti-35Nb-8Sn obtido foi de $160,4 \pm 34,3$ MPa. Este valor corresponde a 34,3% do σ_t . A figura 4.83 apresenta os dados referentes à tabela 4.24.

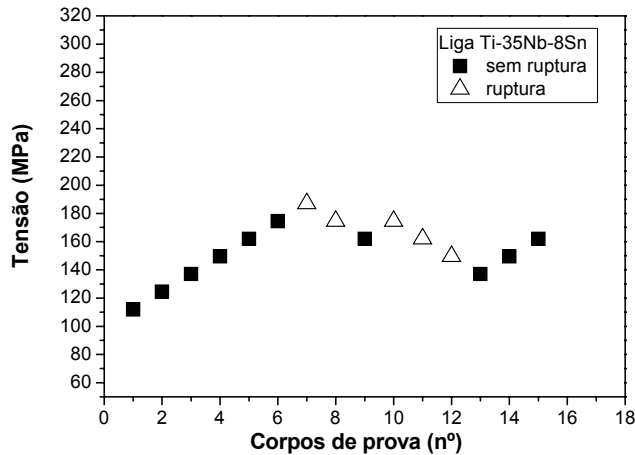


Figura 4.83. Tensão versus corpo de prova indicando ruptura/não ruptura do ensaio de fadiga da liga Ti-35Nb-8Sn.

As figuras 4.84.a a 4.84.d, 4.85.a a 4.85.b e 4.86.a a 4.86.d apresentam as fractografias realizadas nos corpos de prova de fadiga que falharam para as três composições Ti-35Nb-2Sn, Ti-35Nb-4Sn e Ti-35Nb-8Sn, respectivamente.

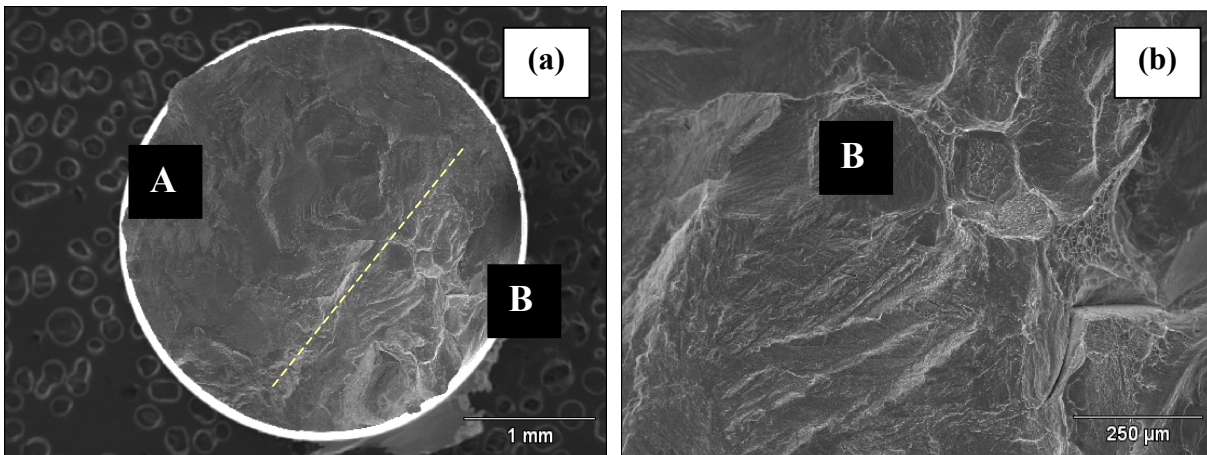


Figura 4.84. Superfície de fratura das ligas Ti-35Nb-2Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente e submetida ao ensaio de fadiga: a. fractografia da superfície de fratura, região “A” (fadiga) e região “B” (fratura final); b. fractografia da superfície de fratura, região “B”.

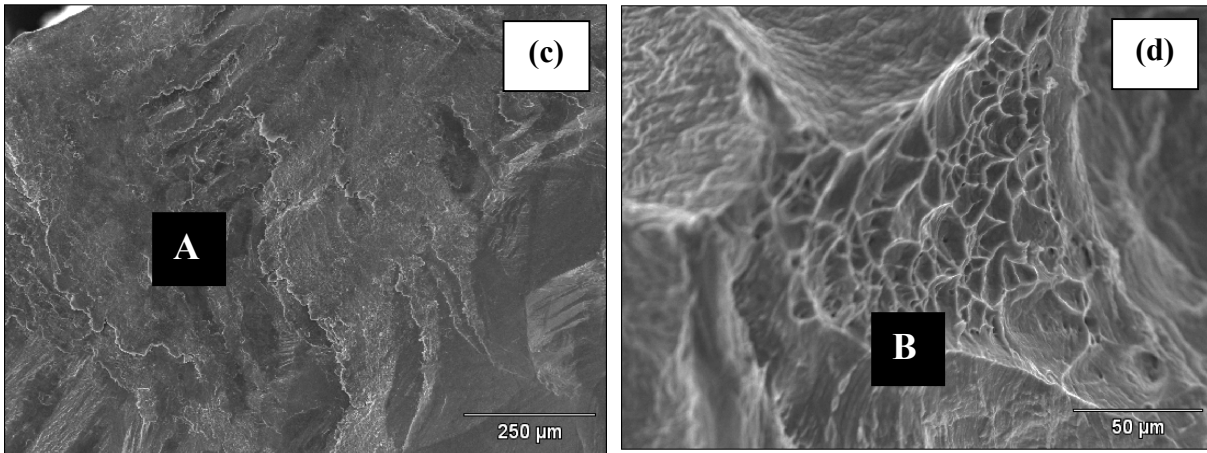


Figura 4.84. Superfície de fratura das ligas Ti-35Nb-2Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente e submetida ao ensaio de fadiga: c. propagação da trinca de fadiga na região “A” e d. fratura final na região “B”.

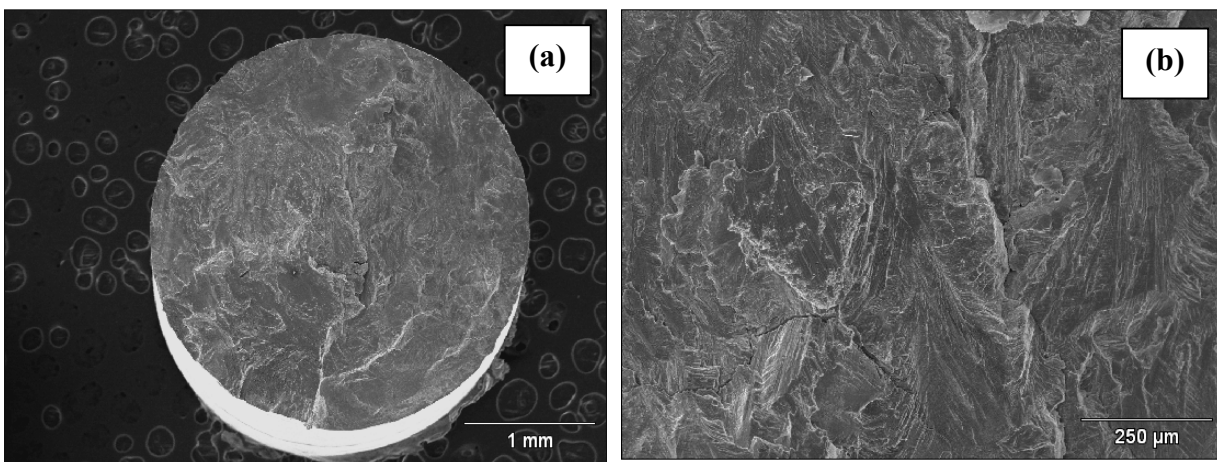


Figura 4.85. Superfície de fratura das ligas Ti-35Nb-4Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente e submetida ao ensaio de fadiga.

Analisando o comportamento à fadiga das ligas Ti-35Nb-2Sn, Ti-35Nb-4Sn e Ti-35Nb-8Sn, a dureza Vickers (206, 182 e 177 HV, respectivamente) e as propriedades mecânicas obtidas por meio de ensaios de tração (tabela 4.12), conclui-se que a aplicação do tratamento térmico de resfriamento ao ar às ligas com 35% em peso de Nb, independente das quantidades de Sn adicionadas, resulta em comportamento dúctil.

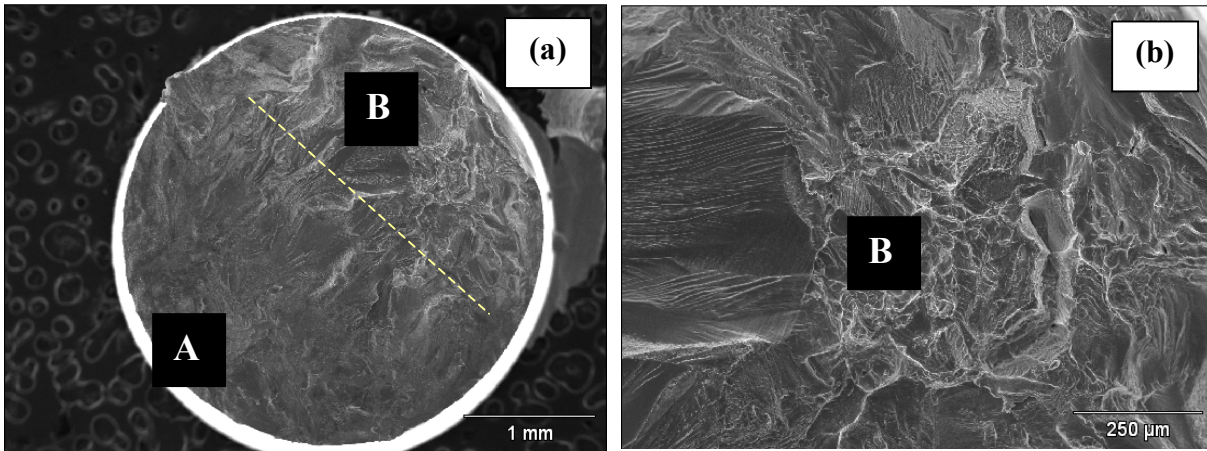


Figura 4.86. Superfície de fratura das ligas Ti-35Nb-8Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente e submetida ao ensaio de fadiga: a. fractografia da superfície de fratura, região “A” (fadiga) e região “B” (fratura final); b. fractografia da superfície de fratura, região “B”.

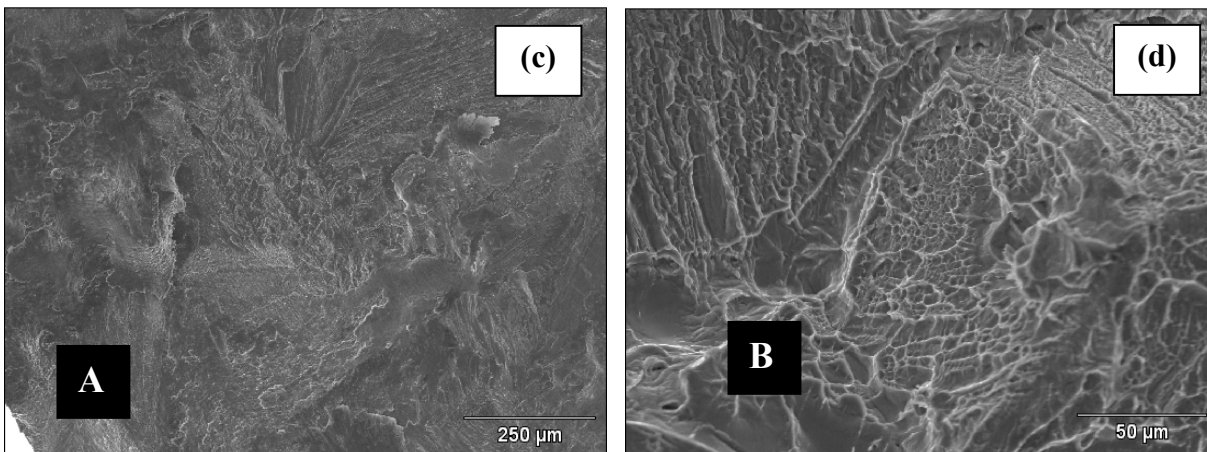


Figura 4.86. Superfície de fratura das ligas Ti-35Nb-8Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao ar até temperatura ambiente e submetida ao ensaio de fadiga: c. propagação da trinca de fadiga na região “A” e d. fratura final na região “B”.

Em relação aos valores dos limites de fadiga, a liga com apenas 2% em peso de Sn apresentou valor mais alto e isso confirma que a pequena quantidade de Sn em relação às outras duas composições resultou em uma liga menos dúctil. Isso é confirmado pelos valores de alongamento ($\Delta L = 16,1\%$) e redução de área ($RA = 20,1\%$) que são valores baixos se

comparados com os valores das outras ligas Ti-35Nb-4Sn ($\Delta L = 19,1\%$ e $RA = 30,0\%$) e Ti-35Nb-8Sn ($\Delta L = 31,0\%$ e $RA = 57,2\%$).

A fractografia da liga Ti-35Nb-8Sn (figura 4.86.d) mostra superfície de fratura final que se aproxima muito das fractografias dos ensaios de tração para a mesma composição. Vê-se o micromecanismo de “*dimples*”, que está de acordo com o comportamento macroscópico dúctil.

Tabela 4.24. Propriedades mecânicas das ligas Ti-35Nb-2Sn, Ti-35Nb-4Sn e Ti-35Nb-8Sn após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora seguido de resfriamento ar até temperatura ambiente.

Propriedades mecânicas	Ti-35Nb-2Sn	Ti-35Nb-4Sn	Ti-35Nb-8Sn
σ_T (MPa)	622,5 ± 3,2	582,9 ± 3,0	468,0 ± 8,6
σ_e (MPa)	554,7 ± 6,7	515,8 ± 6,7	462,2 ± 9,0
ΔL (%)	16,1 ± 4,1	19,1 ± 4,6	31,0 ± 5,7
Redução de área (%)	20,1 ± 3,4	30,0 ± 9,2	57,2 ± 3,8
E (GPa)	69,8 ± 9,7	51,5 ± 6,7	68,3 ± 9,3
S_f (MPa)	200,5 ± 26,2	157,7 ± 27,0	160,4 ± 20,5
HV 1 (HV)	206,0 ± 3,9	181,9 ± 7,7	176,9 ± 4,9

Como forma de permitir uma análise global dos ensaios mecânicos realizados apresenta-se as tabelas 4.25 e 4.26. Observa-se que o resfriamento rápido das amostras (resfriamento em água) resultou em comportamento dúctil, com limite de resistência à tração na faixa de 500 a 680 MPa. Os valores de módulo de elasticidade permaneceram baixos, na faixa de 55 a 75 GPa. Tais resultados estão de acordo com o modelo de orbitais moleculares proposto por Morinaga e co-autores e Abdel-Hady e co-autores [Morinaga, 1993], [Abdel-Hady, 2006]. É notável a ductilidade dessas ligas, que é confirmada pelos valores de alongamento e de redução de área, nas faixas de 17 a 38% e de 20 a 75%, respectivamente.

A tabela 4.26 apresenta as propriedades mecânicas básicas inclusive os limites de fadiga e a porcentagem desses valores em relação ao limite de resistência à tração para amostras resfriadas ao ar. Nesse caso, os limites de resistência à tração e de escoamento foram maiores apenas para as ligas com 25% em peso de Nb, com valores de módulo de elasticidade ligeiramente mais altos,

na faixa de 67 a 75 GPa. Isso sugere que apenas a menor quantidade de Nb utilizada na preparação das ligas permitiu a nucleação de fases mais duras – fase α e fase ω - com a influência do Sn seguindo comportamento linear em relação a maior estabilização de fase β .

Em ligas com 30 e 35% em peso de Nb, os limites de resistência à tração e de escoamento foram comparáveis com os encontrados para as ligas resfriadas em água. Isso era de se esperar uma vez que microestruturas formadas essencialmente pela fase β ou essencialmente pela fase martensita α'' exibem valores de dureza e módulo de elasticidade semelhantes. Isso foi também verificado por Lee et. al. [Lee, 2002] que pesquisou ligas do sistema Ti-Nb e propôs as seguintes seqüências de valores:

- Dureza: $\omega > \alpha' > \alpha'' > \beta > \alpha$ (Ti comercialmente puro).
- Módulo de elasticidade: $\omega > \alpha$ (Ti comercialmente puro) $> \alpha' > \alpha'' > \beta$.

Tabela 4.25. Propriedades mecânicas básicas obtidas de amostras das ligas estudadas após têmpera em água. (Resfriamento RÁPIDO).

Liga	σ_t (MPa)	σ_e (MPa)	ΔA (%)	Redução de área (%)	E (GPa) Tração	E (GPa) Ultrassom	Microdureza (HV)
Ti-25Nb-2Sn	535,7 ± 5,6	378,8 ± 3,2	26,7 ± 0,3	66,0 ± 6,7	67,5 ± 2,4	87,3 ± 5,8	218,4 ± 4,8
Ti-25Nb-4Sn	611,0 ± 4,9	429,4 ± 7,1	20,0 ± 0,9	24,0 ± 5,2	74,7 ± 7,2	81,0 ± 4,1	225,9 ± 7,4
Ti-25Nb-8Sn	574,9 ± 6,7	341,7 ± 11,4	16,8 ± 3,9	20,0 ± 3,4	68,1 ± 1,4	71,9 ± 3,7	231,5 ± 6,8
Ti-30Nb-2Sn	537,3 ± 5,1	356,1 ± 8,1	36,3 ± 1,0	69,3 ± 5,2	74,3 ± 6,7	69,2 ± 4,1	182,7 ± 6,3
Ti-30Nb-4Sn	548,8 ± 3,8	363,5 ± 9,2	33,7 ± 5,3	68,9 ± 1,2	66,1 ± 2,2	70,1 ± 5,0	210,2 ± 6,5
Ti-30Nb-8Sn	563,8 ± 1,3	558,6 ± 2,8	30,2 ± 1,4	60,1 ± 3,3	57,1 ± 1,0	72,3 ± 4,4	202,9 ± 6,1
Ti-35Nb-2Sn	504,7 ± 3,0	378,8 ± 3,2	38,5 ± 2,1	75,6 ± 2,7	66,1 ± 0,9	63,9 ± 6,1	186,6 ± 6,3
Ti-35Nb-4Sn	524,0 ± 9,9	386,9 ± 6,3	27,0 ± 1,6	64,9 ± 2,2	54,8 ± 3,4	67,5 ± 7,2	183,5 ± 5,2
Ti-35Nb-8Sn	553,0 ± 4,1	547,4 ± 0,9	25,5 ± 4,6	62,6 ± 1,9	69,6 ± 3,9	83,5 ± 2,6	211,6 ± 5,2

Tabela 4.26. Propriedades mecânicas básicas obtidas de amostras das ligas estudadas após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao forno até 850°C e resfriamento ao ar até a temperatura ambiente. (Resfriamento LENTO).

Liga	σ_t (MPa)	σ_e (MPa)	ΔA (%)	RA (%)	E (GPa) tração	E (GPa) ultrasom	Dureza Vickers	S_f (MPa)
Ti-25Nb-2Sn	930,9 ± 9,6	829,7 ± 9,2	3,7 ± 0,3	4,0 ± 1,8	74,5 ± 6,7	87,3	315,3 ± 11,7	258,4 ± 32,1
Ti-25Nb-4Sn	780,0 ± 9,4	731,2 ± 4,3	4,0 ± 0,8	4,5 ± 2,2	74,3 ± 4,6	81,0	266,9 ± 8,9	187,5 ± 19,1
Ti-25Nb-8Sn	716,5 ± 9,1	460,1 ± 6,9	6,4 ± 1,2	8,0 ± 1,1	59,0 ± 6,7	71,9	236,6 ± 2,3	167,5 ± 14,6
Ti-30Nb-2Sn	559,5 ± 5,3	318,4 ± 8,9	31,2 ± 9,4	41,4 ± 4,3	66,0 ± 6,8	69,2	253,9 ± 1,2	228,7 ± 21,6
Ti-30Nb-4Sn	656,5 ± 4,6	578,9 ± 9,3	18,1 ± 5,4	19,4 ± 5,7	69,1 ± 9,4	70,1	237,0 ± 13,7	180,9 ± 25,3
Ti-30Nb-8Sn	577,1 ± 7,2	567,4 ± 8,4	34,9 ± 7,4	48,0 ± 6,9	58,9 ± 6,9	72,3	186,6 ± 4,8	149,5 ± 15,8
Ti-35Nb-2Sn	622,5 ± 3,2	554,7 ± 6,7	16,1 ± 4,1	20,1 ± 3,4	69,8 ± 9,7	63,9	206,0 ± 3,9	200,5 ± 26,2
Ti-35Nb-4Sn	582,9 ± 3,0	515,8 ± 6,7	19,1 ± 4,6	30,0 ± 9,2	51,5 ± 6,7	67,5	181,9 ± 7,7	157,7 ± 18,0
Ti-35Nb-8Sn	468,0 ± 8,6	462,2 ± 9,0	31,0 ± 5,7	57,2 ± 3,8	68,3 ± 9,3	83,5	176,9 ± 4,9	160,4 ± 20,5

Capítulo 5

Conclusões e Trabalhos Futuros

5.1. Conclusões

O presente trabalho teve como meta examinar a microestrutura e propriedades mecânicas de ligas do sistema Ti-Nb contendo níveis variáveis de Sn. Os resultados obtidos permitem tecer as seguintes conclusões:

a. O procedimento experimental empregado para se obter as ligas Ti-Nb-Sn, em particular a fusão a arco e o forjamento rotativo, mostraram ser altamente eficientes, permitindo obter ligas com composições variadas e quimicamente homogêneas, mesmo tendo o Sn baixo ponto de fusão;

b. O dispositivo experimental utilizado nos experimentos de resfriamento contínuo permitiu obter taxas de resfriamento entre 3,6 a 169,27°C/s. Tal tipo de experimento permitiu correlacionar a taxa de resfriamento, composição e a microestrutura final das amostras. As análises microestruturais das ligas do sistema Ti-Nb-Sn estudadas mostraram que a taxa de resfriamento aplicada a amostras a partir de altas temperaturas é fundamental na definição da microestrutura. A partir da

extremidade resfriada mais rapidamente (em contato com a água) obteve-se microestrutura combinada da fase β e da martensita α'' . À medida que a taxa de resfriamento diminuiu com o distanciamento das regiões em relação à extremidade resfriada, a fase martensítica α'' surgiu em menor fração volumétrica e sob o resfriamento mais lento, observou-se que a microestrutura é formada pela fase β com precipitados da fase α e também, evidências de precipitação da fase ω . Esta ocorreu para ligas com 25 % em peso de Nb e 2 % em peso de Sn. Foi observado também que ligas contendo altos teores de Nb e Sn inibem a formação da fase martensítica. Os resultados obtidos ainda permitem afirmar que o elemento Sn, quando combinado com o Nb, atua como agente estabilizador da fase β . Tais resultados estão em concordância com o modelo de “orbitais moleculares”. O uso de tal modelo aparenta ser eficiente no projeto ligas de Ti tipo β com propriedades mecânicas otimizadas para fabricação de implantes ortopédicos;

c. As transformações de fase decorrentes da decomposição da martensita ortorrômbica foram estudadas por meio de ensaios de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e de difração de raios-X em altas temperaturas. Os resultados obtidos nesses ensaios permitiram avaliar detalhes das transformações de fases envolvidas em tratamentos térmicos de envelhecimento. Os ensaios de DSC permitiram obter informações sobre a seqüência de eventos (decomposição da fase α'' , transformação reversa em fase β e precipitação das fases ω e α) e principalmente, determinar de forma aproximada, as temperaturas de decomposição da fase α'' e a temperatura de transformação alotrópica β -*transus*. Por meio de difração de raios-X em médias temperaturas, confirmou-se que a fase α'' exibe transformação reversa $\alpha'' \rightarrow \beta$ e que a presença da fase β permite a nucleação da fase ω , que serve de substrato na nucleação heterogênea da fase α ;

d. Os resultados obtidos da decomposição da martensita em médias temperaturas indicam ainda que a presença de Sn pode suprimir a formação da fase ω . Em relação à fase α , está se precipita preferencialmente no contorno de grão em ligas com baixos

teores dos elementos Nb e Sn. O aumento da quantidade desses elementos faz com que a fase α surja finamente precipitada na matriz β . A dureza Vickers e o módulo de elasticidade elevam-se à medida que as fases α e ω surgem na microestrutura. A elevação da temperatura na faixa de 400 a 500°C pode conduzir a microestruturas formadas pelas fases α e β . A adição de Sn pode ser utilizada no controle e otimização da precipitação de ambas as fases e também da supressão da fase ω ;

e. Ensaaios acústicos, de dureza Vickers e de tração mostraram que a taxa de resfriamento afeta de maneira fundamental o comportamento mecânico das amostras. Ligas com 25% de Nb e 2% de Sn, resfriadas a partir de 1.000°C ao ar, exibem valores do módulo de elasticidade e de dureza Vickers significativamente superiores aos valores obtidos em amostras resfriadas em água. Tal fato se deve principalmente à presença da fase α nas microestruturas obtidas com o resfriamento mais lento. Os resultados obtidos dos ensaios de tração indicam que a liga resfriada de forma mais lenta apresenta maior limite de resistência à tração e inferior nível de ductilidade, o que está associado à precipitação da fase α junto aos contornos de grão da fase β e eventual presença da fase ω na microestrutura. De forma geral, à medida que altos valores de resistência à tração são obtidos, a ductilidade é reduzida drasticamente, principalmente pela precipitação da fase α . Além disso, concluiu-se ser virtualmente impossível obter alta resistência mecânica sem aumento expressivo do módulo de elasticidade por meio de tratamentos térmicos de envelhecimento. Ligas com 30 e 35% em peso de Nb e 4 e 8% em peso de Sn não mostraram mudanças significativas nos valores de limite de resistência à tração e de escoamento;

f. Os ensaios de fadiga mostraram que amostras das nove composições apresentaram limite de resistência à fadiga inferior ao da liga Ti-6Al-4V. Tais amostras foram submetidas a tratamentos térmicos que resultaram na precipitação da fase α em matriz β . A liga Ti-25Nb-2Sn apresentou o maior limite de resistência à fadiga, 258,4 MPa e o maior limite de resistência à tração, 930,9 MPa, o que confirma que esta liga, resfriada de forma mais lenta, apresenta fases mais frágeis que a fase β . A análise das superfícies de fratura das amostras da liga Ti-25Nb-2Sn mostra caráter mais frágil com

micromecanismo de fratura essencialmente intergranular. Sob maior ampliação, foram observados *dimples* distribuídos no interior dos grãos cristalinos. Essa fragilidade está associada à presença da fase α ao longo dos contornos e também, da formação da fase ω . As amostras com quantidades maiores de β -estabilizadores apresentaram superfícies de fratura que indicam comportamento mais dúctil, com a presença de *dimples* mais visíveis.

5.2. Trabalhos Futuros

Os resultados obtidos nesse trabalho permitem sugerir a continuação do mesmo por meio das seguintes linhas de pesquisa:

- a. Avaliação do efeito de tratamentos térmicos de envelhecimento, com temperaturas e períodos de tempo controlados, nas propriedades mecânicas e propriedades de fadiga das ligas Ti-Nb-Sn;
- b. Avaliação do efeito de tratamentos térmicos de envelhecimento em amostras solubilizadas e deformadas a frio, com análises de detalhes da decomposição da martensita e da recristalização em ligas Ti-Nb-Sn;
- c. Avaliação do comportamento de fadiga em meios corrosivos que simulem fluidos fisiológicos;
- d. Avaliação de toxicidade de partículas resultantes de desgaste de ligas Ti-Nb-Sn.

Capítulo 6

Referências Bibliográficas

Abdel-Hady, M., Hinoshita, K., Morinaga, M. General approach to phase stability and elastic properties of β -type Ti-alloys, *Scripta Materialia*, v.55, pp.447-480, 2006.

Ahmed, T., Rack, H. J., Martensitic transformations in Ti-(16-26at%)Nb alloys. *Journal of materials Science*, v. 31 pp. 4267-4276, 1996.

Aleixo, G.T., Estabilidade e Metaestabilidade Ligas Ti-Nb. *Dissertação de Mestrado*, 2005.

Aleixo, G.T., Afonso, C.R.M., Coelho, A.A., Caram, R. Effects of omega phase on elastic modulus of Ti-Nb alloys as a function of composition and cooling rate. *Solid State Phenomena*, v.138, pp. 393-398, 2008.

ASM International's Binary alloy phase diagrams, Second Edition, Plus Updates on CD-ROM, 1996.

ASM. *Metals Handbook*. 10ed. Edition Metals Handbook, v.12, 1990, 857p.

ASTM E111, 2004. American Society for Testing Materials, Philadelphia. E111; *Standard Test Method for Young's Modulus, Tangent Modulus, and Chord Modulus*, 2004.

ASTM E3, 2001. American Society for Testing Materials, Philadelphia. E3; *Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens*. 2001.

ASTM E8M, 2004. American Society for Testing Materials, Philadelphia. E3; *Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials*. 2004.

ASTM E466, 2002. American Society for Testing Materials, Philadelphia. E466; *Standard Practice for Conducting Force Controlled Constant Amplitude Axial Fatigue Tests of Metallic Materials*. 2002.

ASTM E468, 1998. American Society for Testing Materials, Philadelphia. E468; *Standard Practice for Constant Amplitude Fatigue Tests Results for Metallic Materials*. 1998.

ASTM E112, 1996. American Society for Testing Materials, Philadelphia. E112; *Standard Test Methods for Determining Average Grain Size*. 1996.

Banerjee, R., Nag, S., Stechschulte, J., Fraser, H.L. Strengthening mechanisms in Ti-Nb-Zr-Ta and Ti-Mo-Zr-Fe orthopedics alloys. *Biomaterials*, v.25, pp.3413-3419, 2004.

Boehlert, C.J., Cowen, C.J., Quast, J.P., Akahori, T., Niinomi, M. Fatigue and wear evaluation of Ti-Al-Nb alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering C*, article in press, 2007.

Callister, W.D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. São Paulo: Editora LTC, p .260 2002.

Cremasco, A. Propriedades Mecânicas e de Resistência à Corrosão de Ligas Ti-35Nb a serem Aplicadas como Biomaterial. *Dissertação de Mestrado*, 2008.

- Donachie, M. J; Titanium – A technical Guide. Metals Park: American Society for metals, p. 469, 1982.
- Fraker, A. C, Ruff, A. W. Metallic surgical implants: State of the art. *Journal of Metals*, pp.22-27, 1977.
- Froes, F.H., Bomberger, H.B., The beta titanium alloys. *Journal of Metals*, v.37, pp.28-37, 1985.
- Geetha, M., Mudali, U.K., Gogia, A.K., Asokamani, R., Raj, B. Influence os microstructure and alloying elements on corrosion behavior of Ti-13Nb-13Zr alloy. *Corrosion Science*, v.46, pp.877-892, 2004.
- Geetha, M., Singh, A. K., Asokamani, R., Gogia, A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – a review. *Progress in Materials science*, v.54, pp.397-425, 2009.
- Gotman, I. Characteristics of metals used in implants. *Journal of Endourology*, v.11, n. 6, pp.383-389, 1996.
- Hanada, S., Matsumoto, H., Watanabe, S. Mechanical compatibility of titanium implants in hard tissue. *International Congress Series*, v. 1284, pp. 239-247, 2005.
- [He, 2005] He, G., Hagiwara, M., Bimodal structure Ti-base alloy with large elasticity and low Young's modulus. *Materials Science and Engineering C*, v.25, pp.290-295, 2005.
- Hao, Y.L., Li, S.J., Sun, S.Y., Yang, R. Effect of Zr and Sn on Young's modulus and superelasticity of Ti-Nb-based alloys. *Materials Science and Engineering A*, v.441, pp.112-118, 2006.
- Hon, Y-H., Wang, J-Y., Pan Y-N., Composition/phase structure and properties of titanium-niobium alloys. *Materials Transactions*, v.44, pp 2384-2390, 2003.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Projeção da população do Brasil por sexo e idade para o período 1980–2050: revisão 2008. Rio de Janeiro: IBGE – Disponível em: <http://www.ibge.gov.br>. Acesso em: 08 dez. 2008.

[Karasevskaya, 2003] Karasevskaya, O.P., Ivasishin, O.M., Semiatin, S.L., Matviychuk, Yu.V., Deformation behavior of beta-titanium alloys, *Materials Science & Engineering A*, v.354, pp.121-132, 2003.

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 Materialia*, v.54, pp.2419-2429, 2006.

[Kuroda, 1998] Kuroda, D., Niinomi, M., Morinaga, M., Kato, Y., Yashiro, T., Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials, *Materials Science & Engineering A*, v.243, p.244-249, 1998.

Laheurte, P., Eberhardt, A., Philippe, M.J. Influence of microstructure on the pseudoelasticity of a metastable beta titanium alloy. *Materials Science and Engineering A*, v.396, pp.223-230, 2005.

Lee, C.M., Ju, C.P., Chern Lin, J.H. Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys. *Journal of Oral Rehabilitation*, v. 29, pp. 314-322, 2002.

Leyens, C., Peters, M. *Titanium and Titanium Alloys – Fundamentals and Applications*. DLR – German Aerospace Center – Institute of Materials Research, Wiley-VCH, Köln, Germany, p. 379, 2004.

Li, S.J., Cui, T.C., Hao, Y.L., Yang, R. Fatigue properties of a metastable β -type titanium alloy with reversible phase transformation. *Acta Biomaterialia*, v.4, pp.305-317, 2008.

- Lin, D.J., Chern Lin, J.H., Ju, C.P., Structure and properties of Ti-7.5Mo-xFe alloys, *Biomaterials*, V.23, p.1723-1730, 2002.
- Lin, C. W., Ju, C.P., Lin, J. H. C., A comparison of the fatigue behavior of cast Ti-7.5Mo with c.p. titanium, Ti-6Al-4V and Ti13Nb-13Zr alloys, *Biomaterials*, v.26, p.2899-2907, 2005.
- Long, M., Rack, H.J. Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective. *Biomaterials*, v. 19, pp. 1621-1639, 1998.
- Lütjering, G., Williams, J.C. *Titanium*. Springer –Verlag, Germany, p. 378, 2003.
- Mantani, Y., Tajima, M. Phase transformation of quenched α'' martensite by aging in Ti-Nb alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 438-440, pp. 315-319, 2006.
- Matsumoto, H., Watanabe, S., Hanada, S., Microstructures and mechanical properties of metastable β TiNbSn alloys cold rolled heat treated. *Journal of Alloys and Compounds*, v.439, pp.146-155, 2007.
- Matsumoto, H., Watanabe, S., Hanada, S., α' Martensite Ti-V-Sn alloys with low Young's modulus and high strength, *Science and Engineering A*, v.448, pp.39-48, 2007.
- Moffat, D.L., Larbalestier, D.C., The competition between martensite and omega in quenched Ti-Nb alloys. *Metallurgical Transactions A*, v.19, pp.1677-1686, 1988.
- Morinaga, M., Kato, M., Kamimura, T., Fukumoto, M., Theoretical design of β -type titanium alloys. *Titanium 92 – Science and Technology*, pp.217-224, 1993.
- Mudali, U. K., Sridhar, T. M., Raj, B., Corrosion of Bio Implants. *Sadhana*, v.28, pp.601-637, 2003.
- Nag, S., Influence of beta instabilities on the early stages of nucleation and growth of alpha in beta titanium alloys. *Tese de Doutorado*, The Ohio State University, 2008.

- Niinomi, M., Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 243, pp. 231-236, 1998.
- Niinomi, M. Fatigue performance and cyto-toxicity of low rigidity titanium alloy, Ti-29Nb-13Ta-4.5Zr. *Biomaterials*, v. 24, pp. 2673-2683, 2003.
- Niinomi, M., Akahori, T., Takeuchi, T., Katsura, S., Fukui, H. Toda, H., Mechanical properties and cyto-toxicity of new beta type titanium alloy with low melting points for dental applications. *Materials Science and Engineering C*, v. 25, pp. 417-425, 2005.
- Niinomi, M., Mechanical biocompatibility of titanium alloys for biomedical applications, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials I*, pp. 30 - 42, 2008.
- Nogueira, S. L., Geraldo, J. M., Machado, J. C., Riberio, R. C. L., Distribuição espacial e crescimento da população idosa nas capitais brasileiras de 1980 a 2006: um estudo ecológico. *Revista Brasileira de Estudos de População*, São Paulo, v. 25, n. 1, pp. 195-198, 2008.
- Ozaki, T., Matsumoto, H., Watanabe, S., Hanada, S., Beta Ti alloys with Young's modulus. *Materials Transactions*, v. 45, pp. 2776-2779, 2004.
- Rack, H.J., Qazi, J.I. Titanium alloys for biomedical applications, *Materials Science and Engineering C*, v.26, pp.1269, 2006.
- Ramsteiner, I. B., Shchylo, O., Mezger, M., Udyansky, A., Bugaev, V., Schöder, Reichert, H., Dosh, H., Omega-like Diffuse X-ray Scattering in Ti-V Caused by Static Lattice Distortions, *Acta Materialia*, in press, 2008.
- Risso, R. C. Obtenção e caracterização de ligas Ti-Al-Nb para uso em implantes ortopédicos. *Tese de Doutorado*, 2001.

- Shao, G., Tsakiroopoulos, P., Prediction of ω phase formation in Ti-Al-X alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 329-331, pp.914-919, 2002.
- Tang, X., Ahmed, T., rack, H.J. Phase transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys. *Journal of Materials Science*, v. 35, pp. 1805-1811, 2000.
- Teoh, S. H., Fatigue of biomaterials: a review. *International Journal of Fatigue*, v. 22-10, pp.825-837, 2000.
- Veras R., Fórum: Envelhecimento populacional e as informações de saúde do PNAD: demandas e desafios contemporâneos. *Cad. Saúde Pública*, Rio de Janeiro, v.23(10), pp.2463-2466, 2007.
- Wang, K., The use of titanium for medical applications in the USA, *Materials Science and Engineering A*, v. 213, pp.134, 1996.
- Zheng, Y.F., Wang, B.L., Wang, J.G., Li, C., Zhao, L.C. Corrosion behavior of Ti-Nb-Sn shape memory alloys in different simulated body solutions. *Materials Science and Engineering A*, article in Press, 2006.