

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA POR Alessandra  
Cremasco E APROVADA  
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 25, 02, 2008  
Rubens Caram Junior  
ORIENTADOR

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

**Propriedades Mecânicas e Resistência à  
Corrosão de Ligas Ti-35Nb Aplicadas como  
Biomaterial**

Autor: Alessandra Cremasco  
Orientador: Rubens Caram Junior  
Co-orientador: Itamar Ferreira

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

# **Propriedades Mecânicas e Resistência à Corrosão de Ligas Ti-35Nb Aplicadas como Biomaterial**

Autor: Alessandra Cremasco  
Orientador: Rubens Caram Junior  
Co-orientador: Itamar Ferreira

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

Dissertação de mestrado acadêmico apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2008  
S.P . – Brasil



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

C862p      Cremasco, Alessandra  
              Propriedades mecânicas e resistência à corrosão de  
ligas Ti-35Nb aplicadas como biomaterial / Alessandra  
Cremasco. --Campinas, SP: [s.n.], 2008.

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

1. Ligas de titânio. 2. Microestrutura. 3. Metais -  
Fadiga. 4. Metais – propriedades mecânicas. I. Caram  
Junior, Rubens. II. Ferreira, Itamar. III. Universidade  
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia  
Mecânica. IV. Título.

Titulo em Inglês: Mechanical properties and corrosion resistance of the Ti-35Nb  
alloys applied as biomaterial

Palavras-chave em Inglês: Titanium alloys, Microstructure characterization,  
Mechanical behavior, Fatigue

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: João Batista Fogagnolo, Célia Marina de Alvarenga Freire

Data da defesa: 25/02/2008

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

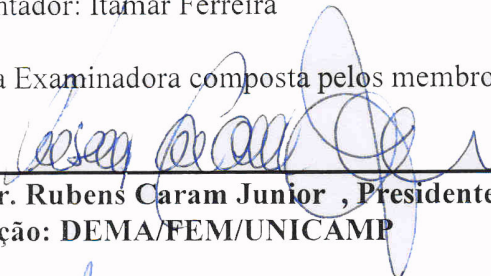
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**  
**COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO**

**Propriedades Mecânicas e Resistência à  
Corrosão de Ligas Ti-35Nb Aplicadas como  
Biomaterial**

Autor: Alessandra Cremasco  
Orientador: Rubens Caram Junior  
Co-orientador: Itamar Ferreira

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



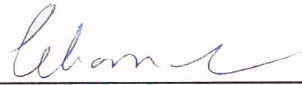
---

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



---

**Prof. Dr. João Batista Fogagnolo**  
**Instituição: USF/Itatiba**



---

**Prof. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire**  
**Instituição: DEMA/FEM/UNICAMP**

Campinas, 25 de fevereiro de 2008

**Dedicatória:**

Dedico este trabalho aos meus pais, Jurandir Cremasco e Lucia Garcia Cremasco.

## **Agradecimentos**

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

Ao plano espiritual

Ao Prof. Rubens Caram, meu orientador e grande incentivador, com reconhecimento, estima, amizade e gratidão carinhosa e singular.

Ao meu co-orientador Itamar Ferreira pelas supervisões, críticas e sugestões em fadiga e análise de fratura.

Aos meus pais Lucia e Jurandir, que amorosamente e sutilmente sempre me encorajou a dar mais um passo.

Aos meus irmãos Paulo e Andreza, aos meus cunhados Elaine e Itamar e meu sobrinho João Pedro que me mostram, a cada dia e dia-a-dia, novas dimensões do sentido família.

Aos companheiros de grupo: Sandra Andrea, Flávia Cardoso, Danielle Quemel, Peterson Ferrandini, Wilton Batista, Rodrigo Contieri, Renato Bortolozo, Cristiano Bronzoni Eder Lopes, Jimmy Unfried, pela convivência, atenção, respeito e carinho.

A Giorgia Aleixo, companheira de momentos diversos, na tese e na vida, nos quais suas palavras, ajuda e amizade me foram valiosas, parceira de ideais e idéias.

Ao aluno de iniciação científica: Ciro Mello pela ajuda experimental.

Ao Adelino Coelho, pela amizade e suporte técnico.

A Prof. Célia Marina por permitir a utilização de seu laboratório de corrosão e pelas sugestões que contribuíram para este estudo.

Ao Wislei Riuper e Eliziane Souza, pelo auxílio na execução e interpretação dos dados de corrosão.

A Grazielle Baraúna, pela sinceridade, fidelidade e companheirismo.

Aos meus amigos, uns recentes e outros nem tanto: Lucas Moura, Márcia Tomaz, Conrado Ramos, Kátia Fernanda, Marcelo Pinto, Allan Caro, Denize Furigo, Denise Christofoli, Juliana Yamamoto, Virginia Castelo, por fazerem parte da minha vida.

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

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 Sincrotron (LNLS) pela utilização do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME), especialmente ao Antônio Ramirez pela generosidade em permitir o acesso às instalações em período de recesso e ao Edwar Lopes pela ajuda em alinhar o microscópio.

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

A CAPES, FAPESP e CNPq, pelo apoio financeiro.

*“A primeira lei da natureza é a tolerância  
já que temos todos uma porção de erros  
e fraquezas”.*

**(Voltaire)**



## Resumo

CREMASCO, Alessandra, *Propriedades Mecânicas e Resistência à Corrosão de Ligas Ti-35Nb Aplicadas como Biomaterial*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2008. 87 p. Dissertação (Mestrado)

As ligas de titânio correspondem à classe mais versátil de materiais metálicos empregados em implantes ortopédicos. Dentre tais ligas, encontram-se as do tipo  $\beta$ , que devem se tornar em breve o padrão nesse tipo de aplicação. O presente trabalho tem como objetivo a preparação e a caracterização de amostras da liga de titânio tipo  $\beta$  de composição Ti-35Nb (% em peso) processadas sob duas condições distintas de resfriamento, rápida e lentamente, a partir do campo de temperaturas  $\beta$ . Foram realizados estudos ligados à estabilidade microestrutural, ao efeito de tratamentos térmicos na microestrutura, ao comportamento mecânico, à resistência à corrosão e finalmente, à resistência à fadiga, em meio neutro e em meio agressivo. Observou-se que sob resfriamento lento, a microestrutura da liga Ti-35Nb é formada pela fase  $\beta$  com precipitados da fase  $\alpha$  e da fase  $\omega$ . Sob resfriamento rápido obteve-se microestrutura combinada da fase  $\beta$  e de martensita  $\alpha''$ . Tratamentos térmicos de envelhecimento resultaram na transformação da martensita  $\alpha''$  em fase  $\beta$ , seguida da nucleação das fases  $\omega$  e  $\alpha$ . Ensaio mecânicos mostraram que o módulo de elasticidade e a dureza de ligas resfriadas lentamente foram significativamente superiores aos valores obtidos com as amostras resfriadas rapidamente. Da mesma forma, observou-se que as amostras resfriadas lentamente apresentam maior limite de resistência à tração e inferior nível de ductilidade. Ensaio de resistência à corrosão mostraram comportamento semelhante para ambas as amostras resfriadas rápida e lentamente, o que mostra que a taxa de resfriamento e conseqüentemente, as fases formadas não alteram significativamente a resistência à corrosão. Os ensaios de fadiga mostraram que as amostras processadas sob as duas

condições de resfriamento apresentaram limite de resistência à fadiga inferior ao da liga Ti-6Al-4V. A liga resfriada rapidamente apresentou valor maior que a mesma liga resfriada em forno. Os valores de resistência à fadiga em solução de 0,9% NaCl de amostras resfriadas rápida e lentamente exibiram leve tendência de redução em relação ao meio neutro.

*Palavras-Chave:* Ligas de Titânio, Caracterização Microestrutural, Comportamento Mecânico e Fadiga.

## Abstract

CREMASCO, Alessandra, *Mechanical Properties and Corrosion Resistance of the Ti-35Nb Alloys Applied as Biomaterial*, Campinas, State University of Campinas, Department of Materials Engineering, 2008. 87 p. Thesis (Mestrado)

Titanium alloys form the most versatile class of metallic materials used as biomaterials. Among them, one finds the  $\beta$  type alloy, which must soon become the standard metallic materials for orthopedic applications. The aim of this work is to prepare and characterize a type  $\beta$  titanium alloy containing 35 wt.% Nb. Samples of such alloy were rapidly and slowly cooled from the  $\beta$  field temperatures. This work includes studies of microstructure stability, effects of heat treatment on the microstructure, evaluation of corrosion resistance and finally, analysis of fatigue resistance in non-aggressive and aggressive media. The results obtained allowed one to observe that microstructure of slowly cooled samples is formed by precipitates of  $\alpha$  and  $\omega$  phases in a  $\beta$  matrix. Under rapid cooling, the microstructure consists of  $\beta$  phase and  $\alpha''$  martensite. Aging heat treatments resulted in the transformation of  $\alpha''$  martensite into  $\beta$  phase, followed by  $\omega$  phase precipitation and hence,  $\alpha$  phase nucleation. Mechanical testing showed that the elastic modulus and Vickers hardness of slowly cooled samples were significantly higher than that obtained in the case of the rapidly cooled samples. On the other hand, it was observed that slowly cooled samples showed higher tensile strength and lower ductility. Corrosion resistance testing led to the conclusion that both rapidly and slowly cooled samples have similar corrosion behavior, which allows one to conclude that cooling rate and consequently, the phases in the microstructure do not have a relevant influence on the corrosion resistance. Fatigue testing showed that both types of sample (rapidly and slowly cooled samples) have fatigue resistance lower than that of the Ti-6Al-4V alloy. The rapidly cooled sample showed fatigue resistance higher than that of slowly cooled

samples. The fatigue resistance measured in a NaCl (0,9% vol.) solution of both types of samples showed a slight tendency of reduction when compared to the same samples tested in non-aggressive medium.

*Key Words:* Titanium alloys, Microstructure Characterization, Mechanical Behavior and Fatigue.

## Índice

Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xvi
Nomenclatura	xviii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	4
3 Materiais e Métodos	21
4 Resultados e Discussões	37
5 Conclusões e Sugestões para próximos trabalhos	78
Referências Bibliográficas	82

## Lista de Figuras

1.1	Radiografia de uma prótese total de quadril implantada em paciente	2
2.1	Influência dos elementos de liga no diagrama de fases de ligas de titânio	5
2.2	Diagrama de fase binário parcial com elemento $\beta$ -estabilizador	8
2.3	Influência da taxa de resfriamento e temperatura inicial da fase $\beta$ na microestrutura final da liga Ti-6Al-4V	10
2.4	Diagrama de fases no equilíbrio do sistema binário Ti-Nb	11
2.5	Evolução do módulo de elasticidade de ligas Ti-Nb resfriadas em água a partir do campo $\beta$	12
2.6	Microestrutura obtida via TEM da liga Ti-20Nb resfriada rapidamente em água mostrando as fases $\alpha'$ , $\beta$ e $\omega$ , identificadas pelos seus padrões de difração	13
2.7	Superfície de fratura com falha provocada por fadiga indicando as regiões de início, propagação e falha	15
2.8	Curva de polarização da liga Ti-6Al-4V	19
2.9	Curva de polarização do Ti c.p.	20
3.1	Forno de fusão à arco	22
3.2	Forno de tratamento térmico	23



3.3	Microscópio óptico	25
3.4	Equipamento de difração de raios-X de alta resolução (HD-XRD)	26
3.5	História térmica da liga Ti-35Nb submetida ao envelhecimento <i>in-situ</i>	27
3.6	Corpo de Prova de tração	29
3.7	Diagrama esquemático para medição de constantes elásticas	29
3.8	Sinal obtido do ensaio de emissão acústica	30
3.9	Corpo de prova de tenacidade à fratura	31
3.10	Célula eletroquímica utilizada nos ensaios de corrosão	32
3.11	Equipamento utilizado nos ensaios de fadiga e fadiga-corrosão	33
3.12	Corpo de prova de fadiga e fadiga-corrosão	34
3.13	Fluxograma do procedimento experimental	36
4.1	Micrografias óptica (MO) da liga Ti-35Nb: (a) Estado bruto de fusão; (b) Tratada termicamente a 1000°C por 24 h e(c) Deformada plasticamente a quente 800 °C em forja rotativa	38
4.2	Micrografia da liga Ti-35Nb obtida por resfriamento em água (a) microscopia óptica (MO) e (b) microscopia eletrônica de varredura (MEV)	39
4.3	Micrografia da liga Ti-35Nb obtida por resfriamento ao forno (a) microscopia óptica (MO) e (b) microscopia eletrônica de varredura (MEV)	39
4.4	Difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb submetida a resfriamento em água à partir do campo $\beta$	40
4.5	Difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb submetida a resfriamento lento à partir do campo $\beta$	40
4.6	Análise de difração de raios-x realizada por meio de radiação síncrotron da liga Ti-35Nb tratada termicamente em diferentes temperaturas	42

4.7	Análise de difração de raios-x obtido através de radiação síncrotron na faixa $37^{\circ} \leq 2\theta \leq 42^{\circ}$ durante pré-envelhecimento a 260 °C	43
4.8	Análise de difração de raios-x obtido através de radiação síncrotron na faixa $37^{\circ} \leq 2\theta \leq 42^{\circ}$ durante envelhecimento a 400 °C	44
4.9	Análise de difração de raios-x obtido através de radiação síncrotron na faixa $37^{\circ} \leq 2\theta \leq 42^{\circ}$ durante envelhecimento a 500 °C	45
4.10	Curva de DSC da liga Ti-35Nb submetida a resfriamento em água a partir do campo $\beta$ de temperatura	46
4.11	Superfície de fratura obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da liga Ti-35Nb resfriada em água	50
4.12	Superfície de fratura obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da liga Ti-35Nb resfriada em forno	51
4.13	Diagrama de Bode obtido da análise de amostras da liga Ti-35Nb resfriadas em água e em forno e do Ti c.p., após 30 minutos de imersão	53
4.14	Diagrama de Bode-Fase obtido da análise de amostras da liga Ti-35Nb resfriadas em água e em forno e do Ti c.p., após 30 minutos de imersão	54
4.15	Curva de polarização em solução de NaCl 0,9%	55
4.16	Corpos de prova utilizados nos ensaios de tenacidade à fratura	61
4.17	Superfícies de fratura da liga Ti-35Nb resfriada em água após ensaio de tenacidade à fratura	62
4.18	Superfícies de fratura da liga Ti-35Nb resfriada em água e submetida ao ensaio de fadiga (corpo de prova 4)	63
4.19	Superfície de fratura da liga Ti-35Nb resfriada em água e submetida ao ensaio de fadiga (corpo de prova 13)	64
4.20	Micrografia óptica (MO) dos corpos de prova: (a) corpo de prova 11 e (b) corpo de prova 13	64
4.21	Micrografia óptica (MO) dos corpos de prova: (a) corpo de prova 4 e (b) corpo de prova 6	65
4.22	Difratogramas de raios-X da liga Ti-35Nb resfriada em água a partir do campo $\beta$ de temperatura e submetida ao ensaio de fadiga: (a) corpo de prova 6 e (b) corpo de prova 11	66

prova 6 e (b) corpo de prova 11

4.23	Superfícies de fratura da liga Ti-35Nb resfriada ao forno após ensaio de tenacidade à fratura	67
4.24	Superfície de fratura da liga Ti-35Nb resfriada ao forno e submetida ao ensaio de fadiga (corpo de prova 6)	68
4.25	Superfície de fratura da liga Ti-35Nb resfriada ao forno e submetida ao ensaio de fadiga (corpo de prova 15)	69
4.26	Curva S-N da liga Ti-35Nb submetida ao resfriamento em água e ao resfriamento e forno a partir do campo $\beta$ de temperatura ensaiadas em solução 0,9% NaCl	70
4.27	Superfície de fratura da liga Ti-35Nb resfriada em água submetida ao ensaio de fadiga-corrosão (corpo de prova 5)	72
4.28	Superfície de fratura da liga Ti-35Nb resfriada em água submetida ao ensaio de fadiga-corrosão (corpo de prova 12)	73
4.29	Superfície de fratura da liga Ti-35Nb resfriada ao forno e submetida ao ensaio de fadiga-corrosão (corpo de prova 2)	75
4.30	Superfície de fratura da liga Ti-35Nb resfriada ao forno e submetida ao ensaio de fadiga-corrosão (corpo de prova 8)	76

## Lista de Tabelas

3.1.	Grau de pureza e procedência dos elementos utilizados	21
3.2.	Tabela auxiliar de análise dos resultados do método escada	34
4.1	Dureza Vickers e fases formadas	47
4.2.	Valores de módulo de elasticidade obtidos por meio da técnica de emissão acústica.	48
4.3.	Propriedades mecânicas básicas obtidas de amostras da liga Ti-35Nb submetidas a tratamentos térmicos distintos	52
4.4.	Valores de potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) e taxa de corrosão obtidos em solução aquosa de 0,9% NaCl.	56
4.5.	Limite de Resistência à fadiga, tamanho de grãos e fases formadas de amostras da liga Ti-35Nb resfriadas em água e em forno.	58
4.6.	Dados do ensaio de fadiga para Ti-35Nb na condição resfriada em água, utilizando o método escada.	59
4.7	Dados do ensaio de fadiga para Ti-35Nb na condição resfriada em forno, utilizando o método escada.	60
4.8.	Cargas utilizadas na obtenção da pré-trinca de fadiga, com razão de carga 0,1, nos dois ensaios de tenacidade à fratura.	61
4.9.	Dados dos ensaios de fadiga-corrosão para a liga Ti-35Nb submetida ao resfriamento em água a partir do campo $\beta$ de temperatura	71
4.10.	Dados dos ensaios de fadiga-corrosão para a liga Ti-35Nb submetida ao resfriamento ao forno a partir do campo $\beta$ de temperatura	74

## **Equações**

3.1.	Lei de Bragg	25
3.2.	Medida de dureza	28
3.3.	Velocidade longitudinal de ondas sonoras	30
3.4.	Velocidade transversal de ondas sonoras	30
3.5.	Razão de Poisson	30
3.6.	Módulo de elasticidade	30
3.7.	Limite de resistência à fadiga médio	35
3.8.	Desvio padrão	35
4.1.	Taxa de corrosão	54

## Nomenclatura

### *Letras Latinas*

<b>Ti c.p.</b>	– titânio comercialmente puro	
<b>HC</b>	– Estrutura cristalina hexagonal compacta	
<b>CCC</b>	– Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado	
<b>Fe-C</b>	– sistema ferro-carbono	
<b>S<sub>F</sub></b>	– limite de resistência a fadiga médio	[MPa]
<b>R</b>	– razão de carga	
<b>f</b>	– frequência	[Hz]
<b>d</b>	– distância interplanar	[nm]
<b>M<sub>I</sub></b>	– linha de início da transformação martensítica	
<b>M<sub>F</sub></b>	– linha do fim da transformação martensítica	
<b>S</b>	– tensão cíclica	[MPa]
<b>N</b>	– número de ciclos até a falha	
<b>F</b>	– carga	[gf]
<b>G</b>	– módulo de elasticidade transversal	[GPa]
<b>D</b>	– media do comprimento das diagonais	[μm]
<b>E</b>	– energia do feixe	[eV]
<b>E</b>	– módulo de elasticidade	[GPa]
<b>E<sub>OCP</sub></b>	– potencial de circuito aberto	[V]
<b>E</b>	– potencial elétrico	[V]
<b>i</b>	– corrente elétrica	[μA/cm <sup>2</sup> ]
<b>Z</b>	– impedância	[Ω.cm <sup>2</sup> ]
<b>t</b>	– tempo	[s]

.....

### *Letras Gregas*

<b>α</b>	– fase do tipo hexagonal compacta
<b>β</b>	– fase do tipo cúbica de corpo centrado
<b>ω</b>	– fase metaestável do tipo hexagonal compacta ou trigonal
<b>α'</b>	– estrutura martensitica de arranjo hexagonal compacto
<b>α''</b>	– estrutura martensitica de arranjo ortorrômbico



$\theta$  - ângulo de incidência dos raios-X [graus]  
 $\lambda$  - comprimento de onda de difração de raios-X [Å]

.....

### ***Abreviações***

**DSC** – calorimetria diferencial de varredura (*differential scanning calorimetry*)  
**ELI** - teor extra-baixo de elementos intersticiais (*extra low interstitials*)  
**MO** – microscopia óptica  
**TEM** – microscopia eletrônica de transmissão (*transmission elcetron microscopy*)  
**EIE** – ensaio de impedância eletroquímica  
**MEV** – microscopia eletrônica de varredura  
**HV** – dureza vickers (*Hardness Vickers*)  
**cdp** – corpo de prova  
**TNZT** – sistema Ti-Nb-Zr-Ta  
**S-N** – curva tensão-número de ciclos  
**ECS** – eletrodo calomelano saturado  
**CNC** – controle numérico computadorizado  
**DRX** – difração de raios-X  
**HR-XRD** – raios-X de alta resolução (*high resolution X-ray difracction*)

.....

### ***Siglas***

**UNICAMP** – Universidade Estadual de Campinas  
**USF** – Universidade São Francisco  
**ASTM** – American Stardart Testing Materials  
**USP** – Universidade de São Paulo  
**LME/LNLS** – Laboratório de Microscopia Eletrônica /Laboratório Nacional de Luz Síncrotron  
**LRAC/FEQ** - Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração/ Faculdade de Engenharia Química  
**JCPDS** – Joint Committee on Powder Diffraction Standards

.....

# Capítulo 1

## 1.1 Introdução

A seleção de um material a ser empregado na confecção de dispositivos para implante no corpo humano implica em satisfazer uma série de requisitos em relação à biocompatibilidade, à resistência à corrosão e principalmente em relação à compatibilidade em termos físicos e mecânicos com o tecido a ser substituído. No caso de materiais metálicos aplicados em ortopedia, algumas ligas de titânio podem atender satisfatoriamente a tais requisitos, como ocorre na restauração das funções da articulação coxo-femoral através da cirurgia de reconstrução total de quadril. Nesse caso, o objetivo é substituir partes danificadas da articulação do quadril, por dispositivos que funcionarão articulados. O implante é formado por três partes, uma que é presa ao quadril, confeccionada em material polimérico denominada acetábulo, uma haste metálica que é inserida no fêmur a ser recuperado e uma esfera fabricada em material metálico ou cerâmico, que é fixada na haste metálica, como apresenta a figura 1.1.

Na fabricação dessa haste metálica é possível empregar diversos tipos de materiais, incluindo ligas de titânio, aços inoxidáveis ou ligas à base de Cr, Co e Mo. Atualmente, a escolha de um material em relação aos outros é principalmente baseada em fatores econômicos, à medida que as ligas de titânio, apesar de exibirem diversas vantagens técnicas, têm custo bastante superior.

No tocante a aspectos técnicos, o comportamento mecânico do material metálico utilizado é fundamental no desempenho do implante. Por exemplo, no caso de uma haste metálica implantada no fêmur e com características elásticas distintas do mesmo, a transferência de esforços mecânicos para esse osso não é completa, o que no limite leva a sua degradação e

osteoporose. Enquanto os ossos corticais exibem módulo de elasticidade entre 15 e 25 GPa, os aços inoxidáveis exibem valores próximos a 200 GPa e as ligas Cr-Co-Mo, valores superiores a 250 GPa. Por outro lado, algumas ligas de titânio exibem valores inferiores a 60 GPa [Niinomi, 1998].

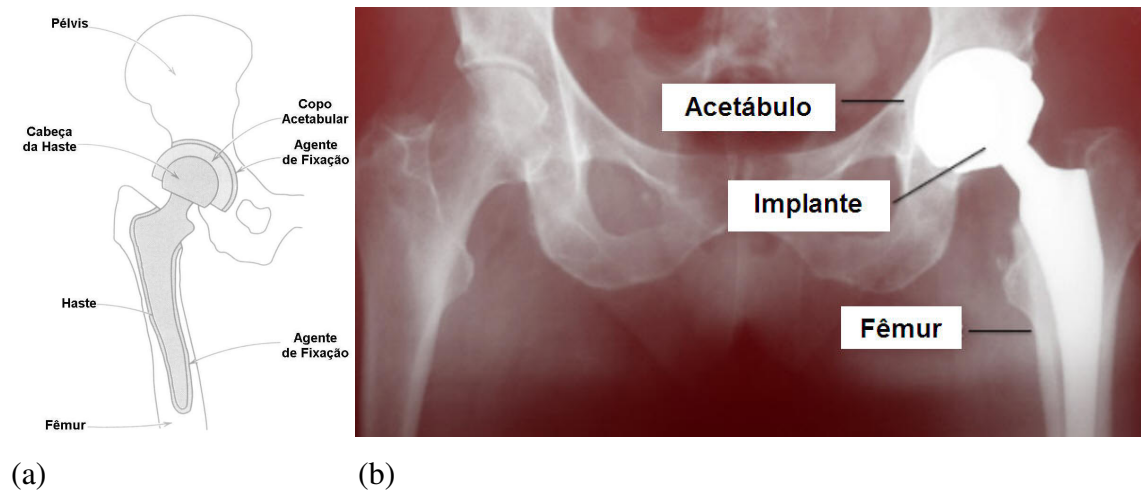


Figura 1.1. (a) Diagrama esquemático de uma prótese total de quadril e (b) Prótese implantada no paciente.

Atualmente, a liga de titânio mais utilizada em implantes ortopédicos é a de composição Ti-6Al-4V (em peso). Tal liga foi inicialmente desenvolvida para ser empregada na indústria aeroespacial e devido a sua boa disponibilidade e conjunto de propriedades mecânicas otimizadas, foi introduzida na indústria médica e odontológica. Entretanto, nos últimos anos a literatura registra diversos estudos apontando para a toxicidade do alumínio e do vanádio. Enquanto o alumínio é descrito como responsável por doenças neurológicas, o vanádio pode ser responsável por enfermidades relacionadas com o sistema respiratório [Lin, 2005][Lee, 2002] [Geetha, 2004]. Tal situação tem estimulado de maneira intensa o desenvolvimento de novas ligas de titânio, que apresentem além de biocompatibilidade elevada e alta resistência à corrosão, comportamento mecânico compatível com aplicações ortopédicas, o que implica em alta resistência mecânica, alta resistência à fadiga e baixo módulo de elasticidade.

Atualmente, o cenário nacional ligado a implantes ortopédicos é socialmente pouco justo. Pacientes com alto poder aquisitivo podem ter acesso a produtos de maior qualidade, com

implantes à base de ligas de titânio importadas, enquanto os de menor poder aquisitivo utilizam-se de outros materiais, como o aço inoxidável. A indústria nacional voltada à fabricação de implantes ortopédicos à base de ligas de titânio é medianamente desenvolvida quando comparada aos mesmos setores de países do 1º. Mundo, principalmente em relação à origem da matéria prima. No tocante aos implantes fabricados em ligas de titânio, um dos fatores que impedem o desenvolvimento mais amplo está associado à disponibilidade e custo da matéria prima.

O desenvolvimento de novas ligas de titânio para aplicação ortopédica é um tema que necessariamente deve explorar as ligas do tipo  $\beta$ , pois as mesmas além de exibirem comportamento mecânico compatível com aplicações ortopédicas, são obtidas a partir de elementos não tóxicos e não alérgicos como Nb. Além de sua elevada biocompatibilidade, o Nb apresenta alto efeito  $\beta$ -estabilizador e tem o Brasil como seu maior produtor. Tal fato, em princípio, sugere a possibilidade de se obter ligas metálicas no sistema Ti-Nb de custo reduzido.

## **1.2. Objetivos**

O objetivo deste trabalho é a preparação e a caracterização de amostras da liga Ti-35Nb processadas sob duas condições distintas de resfriamento a partir do campo  $\beta$  de temperaturas. A variação da taxa de resfriamento propicia diferentes microestruturas e conseqüentemente, diferentes comportamentos mecânicos e em relação à corrosão. Tal objetivo foi alcançado por meio da realização dos seguintes estudos:

- a. Avaliação da estabilidade microestrutural e possíveis transformações de fases das amostras processadas e submetidas a tratamentos térmicos sob diferentes condições;
- b. Avaliação de propriedades mecânicas por meio de ensaios de tração, de dureza e acústicos (para medidas de módulo de elasticidade), relacionando os resultados obtidos com as microestruturas obtidas;
- c. Avaliação da resistência à corrosão em solução 0,9% NaCl, do comportamento à fadiga e fadiga-corrosão no regime de alto ciclo e relacionando os resultados obtidos com as microestruturas.

## Capítulo 2

### Revisão Bibliográfica

#### 2.1. Aspectos Fundamentais da Metalurgia Física do Titânio

Os primeiros indícios da existência do titânio remontam ao ano de 1791 quando esse elemento foi descoberto pelo mineralogista e químico William Gregor, na Inglaterra a partir do minério ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ). Pouco mais tarde, em 1795, o óxido desse metal foi identificado pelo químico alemão Martin Klaproth, que o denominou de titânio (“Titans” da mitologia grega) [Lütjering, 2003], [Atkins, 2001]. A obtenção do titânio puro ocorreu apenas em 1910, a partir da redução do  $\text{TiO}_2$  pela ação de cloro e carvão em alta temperatura, obtendo o  $\text{TiCl}_4$ , que podia ser reduzido com a adição de sódio ou magnésio.

O titânio é o quarto metal mais abundante na crosta terrestre, quimicamente é um metal de transição do bloco d da tabela periódica, tem dois elétrons no orbital 4s e outros dois no 3d. Essa sua configuração de elétrons de valência e raio atômico igual a 0,145 nm possibilita a formação de solução sólida substitucional com outros elementos de raios atômicos diferentes em até 20%. O titânio é um metal branco e brilhante, seu estado de oxidação mais comum é o (+4), embora outros estados também sejam conhecidos, (+3) e (+2), possui ponto de fusão de 1.660 °C e densidade de 4,51 g/cm<sup>3</sup>.

Com relação a sua metalurgia física, o titânio puro exhibe transformação alotrópica, passando da estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) para a estrutura cúbica de face centrada (CCC) à temperatura de transformação ( $\beta$ -transus) de 882,5 °C. Enquanto a fase de baixa temperatura é denominada de fase  $\alpha$ , a de alta temperatura é a fase  $\beta$ . A manipulação dessa

transformação alotrópica é de fundamental importância na concepção das ligas de titânio. Dependendo da forma que os elementos de liga influenciam a temperatura de transformação alotrópica, tais elementos são classificados como  $\alpha$ -estabilizadores,  $\beta$ -estabilizadores ou neutros, como mostra a figura 2.1.

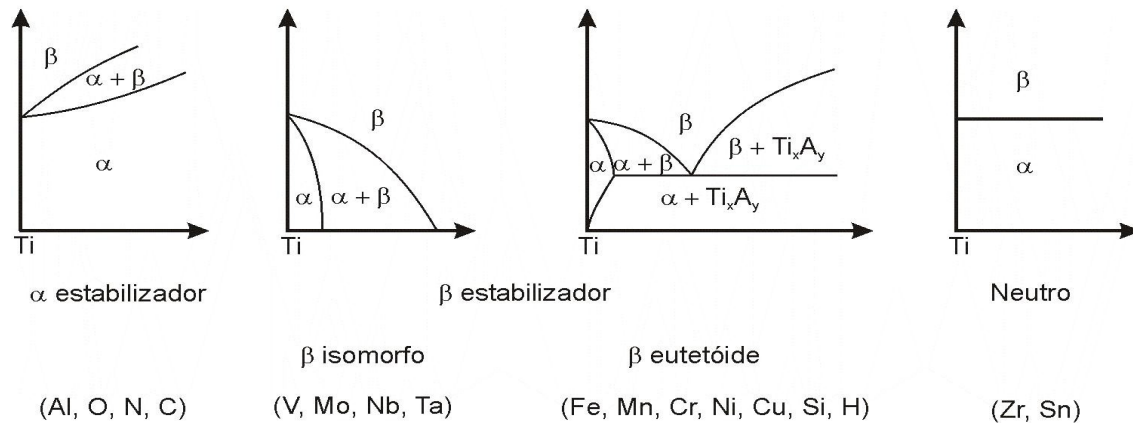


Figura 2.1. Influência dos elementos de liga no diagrama de fases de ligas de titânio [Lütjering, 2003].

O elemento substitucional Al e os intersticiais O, N e C são conhecidos por aumentarem a temperatura  $\beta$ -transus. Ganham destaque neste grupo o Al por ter elevada solubilidade, tanto na fase  $\alpha$ , como na fase  $\beta$  e o O, que é utilizado para aumentar a resistência mecânica do titânio. Os elementos  $\beta$ -estabilizadores permitem diminuir a temperatura  $\beta$ -transus e podem ser subdivididos, dependendo do diagrama de fase binário, em  $\beta$ -isomorfos, englobando os elementos Mo, Nb, Ta e V ou  $\beta$ -eutetóide, como Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Si, os quais propiciam a formação de compostos intermetálicos com o titânio. Elementos como o Zr e o Sn são designados como neutros por apresentarem pouca ou nenhuma influência na temperatura  $\beta$ -transus e possuem alta solubilidade em ambas as fases [Leyens, 2003]. Alguns estudos sugerem que o Zr é também um elemento  $\beta$ -estabilizador, apesar de normalmente ser empregado com o objetivo de aumentar a resistência mecânica pela formação de solução sólida com o titânio ou como agente supressor da precipitação da fase  $\omega$  [Abdel-Hady, 2006]. A literatura relata que o Sn também pode desempenhar tal papel frente à precipitação indesejável da fase  $\omega$  [Ozaki, 2004], [Hanada, 2005]. A fase  $\omega$  é uma fase de transição com estrutura cristalina hexagonal ou trigonal que ocorre



durante a transformação da fase  $\beta$  para fase  $\alpha$  em ligas contendo alto teor de  $\beta$ -estabilizadores e afeta negativamente as propriedades mecânicas do material [ASM, 1990].

## **2.2. Classificação das ligas**

As ligas de titânio podem ser classificadas em tipo  $\alpha$ , tipo  $\alpha+\beta$ , tipo  $\beta$  metaestável e tipo  $\beta$  estável, dependendo da microestrutura à temperatura ambiente [Liu, 2004] e da fração volumétrica das fases  $\alpha$  e  $\beta$  [Malinov, 2004].

### **Ligas $\alpha$**

O grupo de ligas denominado tipo  $\alpha$  envolve o titânio comercialmente puro (Ti c.p.) em diversos graus de pureza, que são classificados de acordo com a quantidade de oxigênio e outras impurezas e as ligas de titânio contendo pequena quantidade de fase  $\beta$  (2-5% em volume) resultante da adição de elementos  $\beta$ -estabilizadores. Em geral, as ligas tipo  $\alpha$  possuem excelente comportamento à corrosão, porém exibem limitada resistência mecânica à baixa temperatura. Como elemento intersticial, a adição de oxigênio ao titânio provoca o aumento da resistência mecânica, mas leva à redução de sua ductilidade. A adição dos elementos paládio e rutênio em pequenas quantidades podem gerar ligas tipo  $\alpha$  com elevada resistência à corrosão, embora o primeiro elemento tenha custo elevado. A liga Ti-8Al-1Mo-1V foi a primeira liga tipo  $\alpha$  desenvolvida para ser utilizada em altas temperaturas.

### **Ligas $\alpha+\beta$**

A presença conjunta das duas fases  $\alpha$  e  $\beta$  à temperatura ambiente define este tipo de liga. Tais ligas são concebidas pela adição de elementos  $\alpha$  e  $\beta$ -estabilizadores, os quais resultam na ampliação da região de coexistência das fases  $\alpha$  e  $\beta$ , estendendo-a até a temperatura ambiente [Ahmed, 1998]. A microestrutura das ligas tipo  $\alpha+\beta$  pode ser de três formas básicas, de acordo com os tratamentos termomecânicos aplicados: equiaxial, lamelar, ou bi-modal ( $\alpha$  equiaxial em matriz  $\alpha+\beta$  lamelar) [Lütjering, 2003].

A liga Ti-6Al-4V é um exemplo clássico de liga do tipo  $\alpha+\beta$  [Qazi, 2003] e foi concebida para ser aplicada na indústria aeroespacial. Por exibirem um conjunto interessante de propriedades, que alia alta resistência mecânica, boa ductilidade, elevada resistência à fadiga e ótima tenacidade à fratura, as ligas tipo  $\alpha+\beta$  são largamente empregadas na fabricação de dispositivos para implante em ortopedia e odontologia. Outras propriedades como soldabilidade, moderada resistência mecânica em altas temperaturas e tolerância à fragilização por hidrogênio também são encontradas nessa classe de ligas [Marmy, 2000]. Em aplicações da liga Ti-6Al-4V como biomaterial, a presença de vanádio pode causar danos colaterais ao implantado, principalmente ao seu sistema respiratório [Keegan, 2007]. A procura por alternativas à liga Ti-6Al-4V resultou na substituição do vanádio por outros elementos de transição e como exemplo de sucesso pode-se citar a liga Ti-6Al-7Nb [Long, 1998]. Apesar de o vanádio estar ausente nessa liga, a presença do alumínio, que é citado por não ser biocompatível, torna restrita sua aplicação de forma mais intensa [Zaffe, 2004]. Outra alternativa é a versão ELI (Extra Low Interstitial) da liga Ti-6Al-4V, com composição levemente modificada, com menores teores dos elementos hidrogênio, ferro e oxigênio. Essa liga possui algumas propriedades mecânicas otimizadas, como melhor tenacidade à fratura [Li, 2007] [Bache, 2001].

### **Ligas $\beta$ - Metaestável e Estável**

As ligas de titânio tipo  $\beta$  são produzidas pela adição de elementos  $\beta$ -estabilizadores em quantidade suficiente para deslocar a linha  $\beta$ -transus para posições inferiores à temperatura de transformação alotrópica do titânio puro [Froes, 1985]. Em adição, as ligas  $\beta$  com teor de elementos  $\beta$ -estabilizadores elevado caracterizam-se por não exibir transformação martensítica quando resfriadas rapidamente a partir do campo  $\beta$  de temperaturas até a temperatura ambiente. Nesse caso, a microestrutura obtida apresenta apenas a fase  $\beta$  metaestável. Ao se aumentar o teor de elementos  $\beta$ -estabilizadores, tem-se a fase  $\beta$  estável.

No diagrama apresentado na figura 2.2, quando o teor de elementos  $\beta$ -estabilizadores é superior a um valor crítico ou  $\beta_m$ , o resfriamento rápido da liga permite obter a fase  $\beta$  metaestável, sem a formação de martensita. Como essa composição está dentro do campo  $\alpha + \beta$ , tratamentos térmicos de envelhecimento podem levar à precipitação de uma segunda fase

(fase  $\alpha$ ). Caso o teor de elementos  $\beta$ -estabilizadores seja superior a  $\beta_e$ , a fase  $\beta$  estável é obtida. Nessa situação, tratamentos térmicos subsequentes não provocam precipitação de outras fases [Long, 1998].

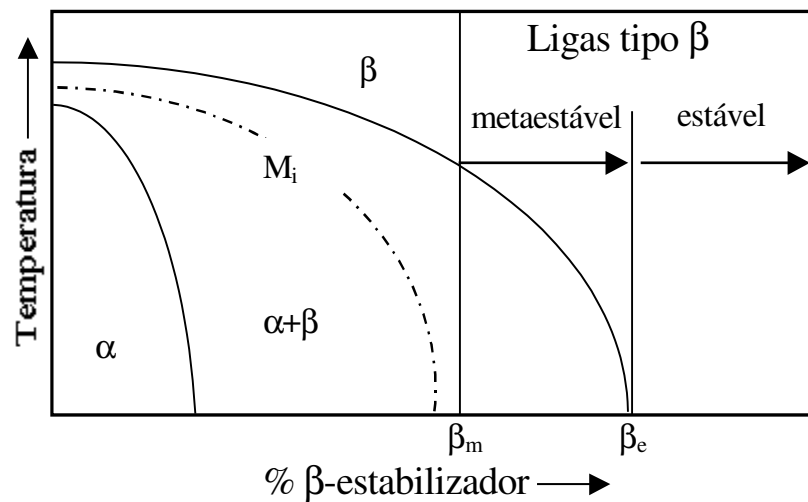


Figura 2.2. Diagrama de fase binário parcial com elemento  $\beta$ -estabilizador [Long, 1998].

As principais propriedades das ligas tipo  $\beta$  incluem elevada resistência mecânica específica, alta tenacidade à fratura, moderada resistência à fadiga e alta resistência à corrosão. No entanto, podem exibir densidade e custos mais elevados que os outros tipos de liga.

As ligas de titânio contendo elementos  $\beta$ -estabilizadores podem formar diversos tipos de fases metaestáveis, incluindo as fases martensíticas e a fase  $\omega$  [Moffat, 1988]. Existem dois tipos de estruturas martensíticas formadas no resfriamento da fase  $\beta$  [Dobromyslov, 2001]. O primeiro tipo refere-se à martensita tipo  $\alpha'$ , cuja estrutura é hexagonal compacta (HC) e os respectivos parâmetros de rede assemelham-se aos da estrutura HC do titânio puro. Esse tipo estrutural é formado em ligas contendo baixos teores de elementos  $\beta$ -estabilizadores que foram submetidas ao resfriamento rápido. O segundo tipo de estrutura é a martensita  $\alpha''$ , que apresenta estrutura ortorrômbica e é formada quando se aumenta o teor de elementos  $\beta$ -estabilizadores. A formação da martensita  $\alpha''$  se dá pela transformação da estrutura CCC da fase  $\beta$  na estrutura HC da fase  $\alpha$ , com mecanismo de formação semelhante ao da estrutura martensítica no sistema Fe-C.

Ligas de titânio contendo elementos  $\beta$  estabilizadores podem produzir diferentes microestruturas dependendo do tratamento térmico aplicado. A fase  $\beta$ , quando resfriada rapidamente a partir de altas temperaturas, tende a se transformar em fases metaestáveis. Tal processo pode ser melhor compreendido pela análise da figura 2.3, onde a liga Ti-6Al-4V é resfriada sob diferentes condições.

A fase  $\beta$ , ao ser resfriada lentamente a partir do campo  $\beta$  produz as fases de equilíbrio  $\alpha$  e  $\beta$ , como apresenta a figura 2.3.a. Tal condição de resfriamento permite que a fase  $\alpha$  cresça na forma de grãos lamelares, enquanto que a fase  $\beta$  precipita-se junto aos contornos de grão da fase  $\alpha$ . Quando a temperatura inicial é reduzida e o resfriamento é iniciado em temperaturas dentro do campo  $\alpha+\beta$ , o resfriamento lento até a temperatura ambiente permite a formação de grãos da fase  $\alpha$ , com precipitados da fase  $\beta$  nos contornos de grão, que são vistos nas figuras 2.3.c e 2.3.e. Ao se executar o resfriamento de maneira mais rápida, em água, a partir do campo  $\beta$ , a fase  $\beta$  transforma-se em martensita, vista na figura 2.3.b. Quando a fase  $\beta$  é resfriada rapidamente até a temperatura ambiente a partir de temperaturas localizadas dentro do campo  $\alpha+\beta$ , a fase  $\beta$  transforma-se em martensita, enquanto que a fase  $\alpha$  permanece estável, como mostra a figura 2.3.d. Caso o resfriamento rápido se inicie a partir de temperaturas inferiores a de início da formação da martensita, esta será suprimida, gerando microestrutura constituída pela fase  $\alpha$  e pela fase  $\beta$ , como mostra a figura 2.3.f, pois abaixo de  $M_s$ , a fase  $\beta$  não se transforma em martensita.

Outra possibilidade de transformação da fase  $\beta$ , além da formação de estruturas martensíticas do tipo  $\alpha'$  e  $\alpha''$ , é a transformação parcial na fase  $\omega$  em ligas com altos teores de elementos  $\beta$ -estabilizadores. Nesse caso, a fase  $\beta$  pode ser mantida em temperaturas mais baixas através do super-resfriamento térmico e sofre modificações no parâmetro de rede de sua estrutura cristalina quando as condições são favoráveis à formação da fase  $\omega$ , que são ocasionadas pela segregação de elementos de liga aumentando a sua concentração na fase  $\beta$ . A formação da fase  $\omega$  depende diretamente das condições de resfriamento da fase  $\beta$ , que pode ocorrer através de dois caminhos distintos. Ao ser submetida ao resfriamento rápido há a possibilidade da ocorrência da fase  $\omega$  atérmica ( $\omega_{\text{atérmica}}$ ), que não necessita de tratamento térmico posterior para a sua formação. Outra alternativa é o resfriamento rápido da fase  $\beta$  até uma temperatura maior que a da

transformação martensítica ( $M_I$ ) e a posterior manutenção da temperatura na faixa de 350 a 450°C, o que promove a formação de precipitados da fase  $\omega$ , denominada isotérmica ( $\omega_{\text{isotérmica}}$ ). A formação da fase  $\omega$  deve ser evitada devido ao caráter frágil da sua estrutura, que prejudica as propriedades mecânicas da liga.

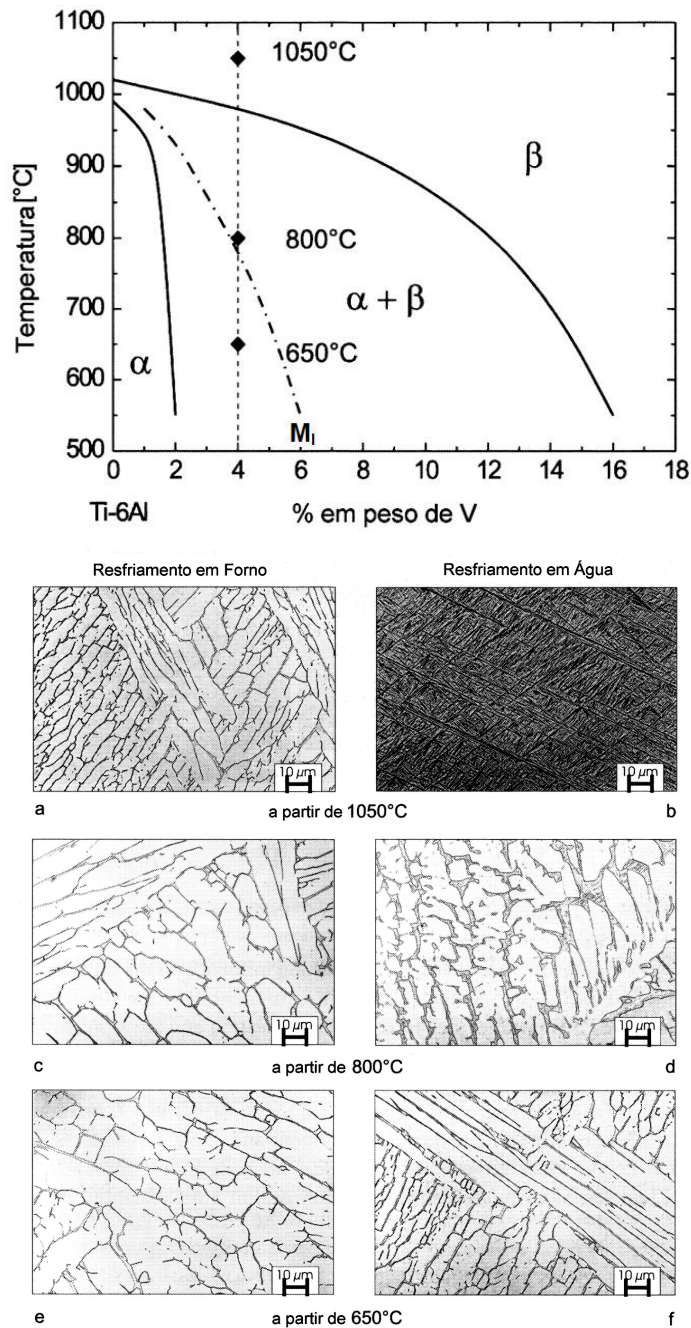


Figura 2.3. Influência da taxa de resfriamento e temperatura inicial da fase  $\beta$  na microestrutura final da liga Ti-6Al-4V [Leyens, 2003].

### 2.3. Sistema Ti-Nb

O diagrama de fases do sistema Ti-Nb é apresentado na figura 2.4. Em tal diagrama, a única fase sólida e estável acima de 882,5 °C é a fase  $\beta$ . Por outro lado, em baixas temperaturas, as fases estáveis são as fases  $\alpha$  e  $\beta$  [Ahmed, 1996]. Porém, quando são aplicados resfriamentos rápidos, o sistema deixa o equilíbrio e a ocorrência de fases metaestáveis é admitida.

Sob resfriamento rápido, a fase  $\beta$  pode transformar-se em martensita  $\alpha'$  ou  $\alpha''$ . A formação de um tipo ou outro de martensita está associada ao teor de elementos  $\beta$ -estabilizadores. Para o sistema Ti-Nb, a formação da martensita  $\alpha'$  ocorre quando a quantidade de soluto é inferior a 12% em peso de Nb [Ping, 2006]. Ligas com teores de Nb acima desse valor apresentam estrutura martensítica  $\alpha''$ , de estrutura ortorrômbica. Por outro lado, se o teor de Nb ultrapassa um valor crítico, não há a formação de martensita e a fase  $\beta$  permanece estável até a temperatura ambiente.

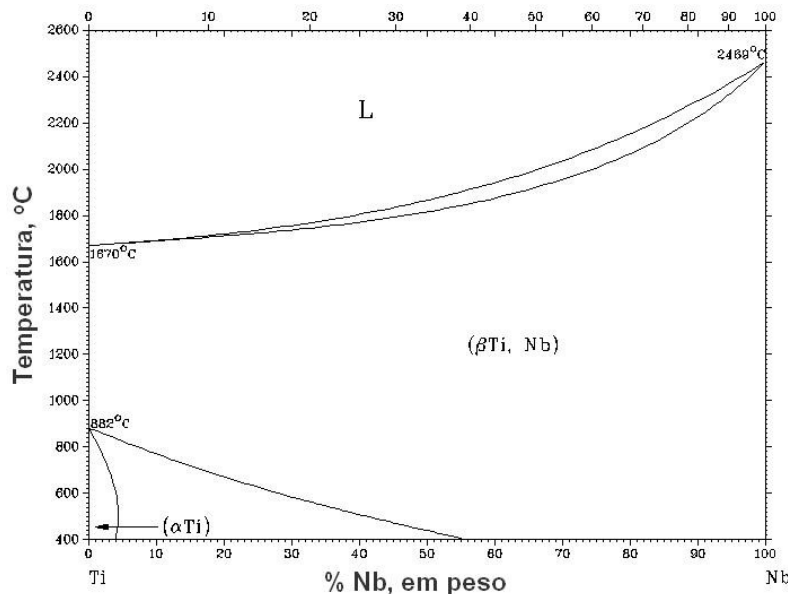


Figura 2.4. Diagrama de fases no equilíbrio do sistema binário Ti-Nb [ASM International, 1996].

Da mesma forma, a formação da fase  $\omega$  depende do teor de elementos  $\beta$ -estabilizadores. No resfriamento rápido, essa fase forma-se no sistema Ti-Nb em ligas contendo entre 14 - 34% Nb em peso [Ahmed, 1996]. As temperaturas de início e de final da transformação martensítica

$\beta \rightarrow \alpha'$  ou  $\beta \rightarrow \alpha''$  não dependem da taxa de resfriamento, mas da quantidade de elementos  $\beta$  estabilizantes presente. Quanto maior esta quantidade menor será a temperatura de início ( $M_I$ ) e de fim ( $M_F$ ) da transformação martensítica [Kubiak, 1998]. A temperatura de início de transformação martensítica  $M_I$  pode ser controlada com a adição de elementos de liga. Essa temperatura diminui cerca de 316 °C para cada 1% Nb em átomos adicionado [Kim, 2004]. A temperatura  $M_I$  também é bastante sensível à presença de elementos intersticiais em ligas Ti-Nb. Tais elementos intensificam a formação de  $\alpha''$  [Kim, 2005].

O comportamento mecânico das ligas de titânio é determinado essencialmente por dois fatores: a composição química e as condições de processamento impostas. As condições de processamento, em particular a taxa de resfriamento a partir do campo  $\beta$  de temperatura, são determinantes. Em trabalho recente, Aleixo e co-autores [2008] observaram que o módulo de elasticidade de ligas de titânio contendo Nb e resfriadas rapidamente apresenta decréscimo com o aumento do teor elemento de liga até 15 % em peso de Nb. Nesse caso, a redução do módulo se deve à substituição da fase  $\alpha$  por martensita e também pela fase  $\beta$ . Teores superiores resultam no aumento do módulo, o que é motivado pela formação da fase metaestável  $\omega$ . Ligas com teores superiores a 35% de Nb aparentam exibir tal precipitação em menor escala. A figura 2.5 ilustra a evolução do módulo de elasticidade com o teor de Nb para ligas resfriadas rapidamente em água.

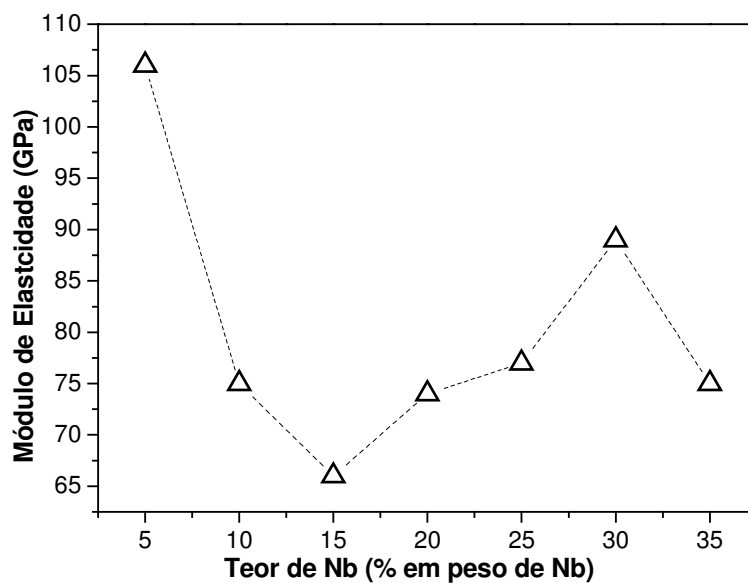


Figura 2.5. Evolução do módulo de elasticidade de ligas Ti-Nb resfriadas em água a partir do campo  $\beta$  [Aleixo, 2008].

O aumento do módulo de elasticidade em ligas com teores acima de 15% se deve à precipitação da fase  $\omega$ , o que é confirmado pela análise via microscopia eletrônica de transmissão (TEM), com resultados expostos na figura 2.6 [Aleixo, 2008]. As fases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\omega$  possuem diferentes módulos de elasticidade. De acordo com Hon *et al.* [2003], o módulo de elasticidade da fase  $\alpha$  é dado por  $E_{\alpha}=1,5E_{\beta}$ , enquanto que o da fase  $\omega$  é dado  $E_{\omega}=2,0E_{\beta}$ . A diminuição, acréscimo e subsequente diminuição nas constantes elásticas no sistema Ti-Nb com o aumento do teor de Nb estão diretamente relacionados à quantidade inicial da fase  $\alpha$ , ao aumento da quantidade da fase  $\beta$  e finalmente, ao aparecimento e dissolução da fase  $\omega$  [Hon, 2003].

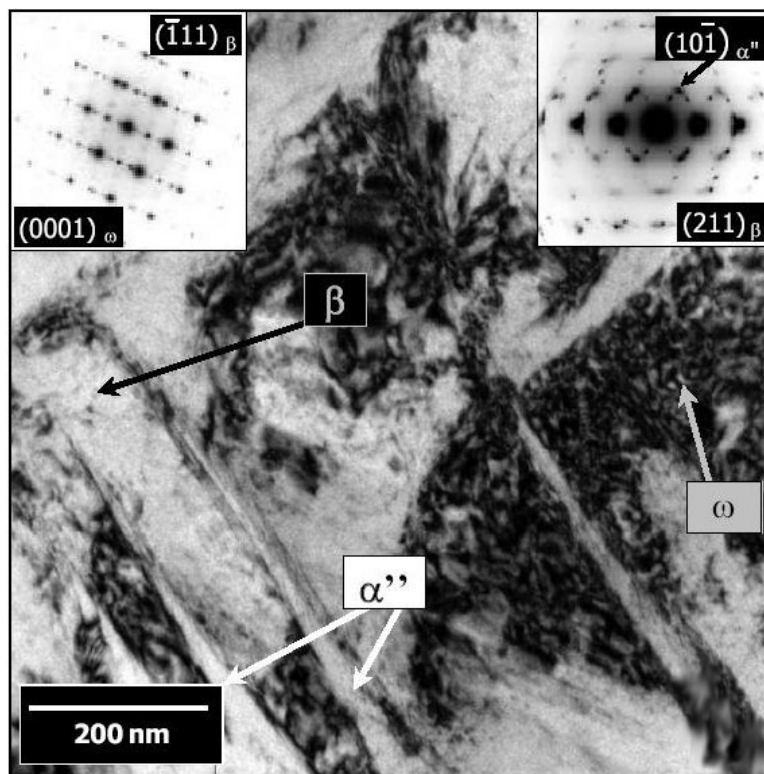


Figura 2.6. Microestrutura obtida via TEM da liga Ti-20Nb resfriada rapidamente em água mostrando as fases  $\alpha''$ ,  $\beta$  e  $\omega$ , identificadas pelos seus padrões de difração [Aleixo, 2008].

## 2.4. Fadiga

Segundo a norma ASTM 1823, fadiga dos materiais pode ser definida como um fenômeno permanente, progressivo e localizado que ocorre em materiais sujeitos a solicitações mecânicas cíclicas em um ou mais pontos, culminando em trincas e fratura completa após um número



suficiente de ciclos. O fenômeno de fadiga já era conhecido na indústria ferroviária desde o século 19. Sua importância aumentou consideravelmente em meados do século 20 com o desenvolvimento da indústria aeronáutica e aeroespacial, em particular após o desenvolvimento dos primeiros aviões a jato comerciais *Comet De Havilland*, na Inglaterra em 1949. A utilização dessas aeronaves em condições mais agressivas que aquelas utilizadas até então levou a diversos acidentes, com perdas significativas em vidas. A causa de tais acidentes foi o fenômeno de fadiga, pouco estudado até aquela época.

O fenômeno de fadiga corresponde à ação simultânea de tensão cíclica, tensão normal de tração e deformação plástica. A tensão normal de tração é responsável pela formação inicial de trincas, enquanto que a deformação plástica provocada pelo carregamento cíclico resulta no deslocamento de planos de escorregamento ou cisalhamento de um plano para o plano adjacente, cuja ocorrência depende do tipo de cristal, da presença de descontinuidades, precipitados ou vacâncias [Madayag, 1969] [Osgood, 1970].

O processo de fadiga tem aparência muito semelhante à fratura frágil e pode ser dividido em três estágios: (a) Estágio I, corresponde à iniciação de uma ou mais micro-trincas devido à deformação plástica cíclica, seguida de sua propagação cristalográfica por uma distância de 2 a 5 grãos; (b) Estágio II, refere-se à evolução de micro-trincas a macro-trincas e pode apresentar marcas de praia ou aspecto liso, dependendo da ocorrência de mudanças de nível e frequência de carregamento e por fim, (c) Estágio III, que corresponde à ruptura final, quando o material não mais suporta a carga e, portanto, fratura de forma frágil, dútil ou pela combinação de ambas [Shigley, 2004]. A figura 2.7 mostra uma superfície de fratura com falha provocada por fadiga.

Diversos são os fatores que influenciam o comportamento de fadiga de um dado material, sejam eles relacionados ao processo, à metalurgia ou às condições de carregamento. Uma vez que a fadiga tem seu início na superfície da amostra, irregularidades superficiais inerentes ao projeto, produzidas em serviço ou resultante do processamento afetam a resistência à fadiga. Além disso, as tensões, sejam elas residuais ou de serviço, somam-se algebricamente.

O fenômeno de fadiga pode ser avaliado pelos ensaios de fadiga. Tais ensaios são realizados com dois propósitos, quais sejam: a determinação da curva S-N de fadiga ou a determinação do limite de resistência à fadiga ou limite de fadiga. A curva S-N foi concebida por

August Wohler em 1858 e consiste em registrar em um gráfico a tensão cíclica (S) e o número de ciclos até a falha (N). Enquanto que no eixo das ordenadas é representada a tensão S em escala linear, no eixo das abscissas representa-se o número de ciclos até a falha (N), em escala logarítmica. Nesse ensaio, um grupo de amostras é submetido a um determinado nível de tensão e computado o número de ciclos até a falha. O número de amostras necessário para se obter a curva S-N ou qualquer outra variável de fadiga dependerá de fatores relativos à natureza estatística do fenômeno, como o espalhamento dos resultados e o nível de confiança desejado.

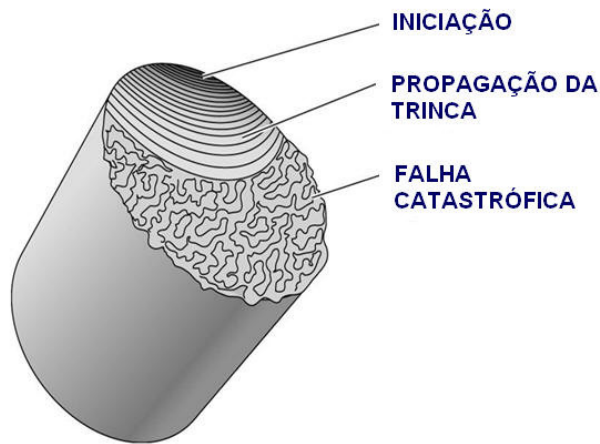


Figura 2.7. Superfície de fratura com falha provocada por fadiga indicando as regiões de início, propagação e falha.

Por outro lado, a determinação do limite ou resistência à fadiga envolve métodos estatísticos, como o método probit e o método escada [Madayag, 1969]. No método probit, um grupo de corpos de prova é ensaiado por um determinado número de ciclos, sob diferentes níveis de tensão mecânica, de forma tal que o limite de fadiga esteja contido no intervalo de tensões aplicadas. O limite de fadiga é determinado a partir da fração de corpos de prova que apresentou falha. A tensão correspondente a 50% de probabilidade de fratura corresponde ao limite de fadiga médio [Osgood, 1970]. O método escada é uma variação do método probit, com a vantagem de necessitar de menor quantidade de corpos de prova (mínimo de 18 corpos de prova).

Nesse método, o primeiro corpo de prova é ensaiado por determinado número de ciclos sob tensão equivalente ao limite estimado de resistência à fadiga. Para aços e ligas de titânio, a tensão a ser aplicada equivale, geralmente, a 50% do limite de resistência à tração. Na sequência, caso não ocorra a falha, o segundo corpo de prova é ensaiado sob tensão mecânica equivalente à

anterior acrescida de um incremento fixo. Caso ocorra a falha, o terceiro corpo de prova é ensaiado com tensão inferior a do segundo ensaio e assim, sucessivamente [Osgood, 1970]. De posse dos resultados, a resistência à fadiga é obtida pela aplicação das equações de Dixon e Mood, explicitadas no capítulo 3. No método escada, o limite de fadiga ou resistência à fadiga é assumido como sendo uma variável estatística que segue uma distribuição gaussiana, o que permite calcular a média e desvio padrão [Morrissey, 2006]. Ao contrário da determinação da curva S-N, o método escada não envolve o número de ciclos até a falha e sim se o corpo de prova falhou ou não.

O comportamento em relação à fadiga das ligas de titânio é alterado de acordo com a microestrutura da amostra, da composição química da liga, do ambiente e temperatura do ensaio e das condições de carregamento empregado.

Com relação à microestrutura, dependendo da classe da liga, tamanho de grão (dimensão da fase e morfologia), condições de endurecimento por precipitação (envelhecimento), grau de encruamento, constantes elásticas e textura cristalográfica, tem-se uma importante influência na resistência à fadiga. Para as ligas tipo  $\alpha$ , a diminuição no tamanho de grão de 110 para 6  $\mu\text{m}$  aumenta o limite de resistência à fadiga de 160 para 210 MPa. Da mesma forma, um aumento de resistência à fadiga é obtido quando se aumenta o teor de oxigênio ou de encruamento da amostra [Leyens, 2003].

Em ligas  $\alpha+\beta$ , além dos aspectos já mencionados, a morfologia e arranjo das fases  $\alpha$  e  $\beta$  nas estruturas equiaxial, lamelar ou bimodal devem ser considerados. O tamanho de grão da fase  $\beta$ , volume da fase  $\alpha$  primária e o tamanho das colônias lamelares de fases  $\alpha$  e  $\beta$  são alguns dos fatores que devem ser analisados, uma vez que reduzindo-se a distância entre as lamelas na microestrutura lamelar ou o tamanho dos grãos na microestrutura equiaxial, é obtido aumento na resistência à fadiga. [Leyens, 2003]. Geralmente, a resistência à fadiga em ligas  $\alpha+\beta$  de estrutura  $\alpha$  equiaxial é superior àquela com estrutura  $\alpha$  acicular ou  $\alpha$  Widmanstätten [Niinomi, 2006].

Na estrutura lamelar, a iniciação da trinca ocorre nas bandas de deslizamento dentro das lamelas da fase  $\alpha$  ou ao longo de contornos de grãos da fase  $\beta$ . Em se tratando de estrutura equiaxial, embora a nucleação da trinca ocorra ao longo das bandas de deslizamento, ela também

pode ocorrer dentro dos grãos da fase  $\alpha$ . Na estrutura bimodal, a trinca tanto pode nuclear-se na matriz lamelar, como na interface da matriz lamelar com a fase  $\alpha$  primária e também, no interior da fase  $\alpha$  primária, o que vai depender da taxa de resfriamento e da fração volumétrica da fase  $\alpha$  [Leyens, 2003].

Para as ligas  $\beta$ , o aumento da resistência à tração por envelhecimento até um dado limite pode aumentar a resistência à fadiga [Leyens, 2003]. Resultados relativos à liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr indicam que a conformação a frio seguida de envelhecimento em temperaturas na faixa de 325 °C a 400 °C pode elevar sua resistência à fadiga a níveis superiores ao da liga Ti-6Al-4V, aproximadamente 700 MPa. Esse valor é cerca de duas vezes maior que aquele da mesma liga apenas solubilizada, cujo limite de resistência à fadiga é de 320 MPa. Esse fenômeno está relacionado ao balanço de resistência mecânica e ductilidade alcançados através da precipitação da fase  $\alpha$  e pequena quantidade de fase  $\omega$ , proporcionando o aumento da resistência à fadiga [Niinomi, 2003].

O módulo de elasticidade de ligas  $\beta$  metaestáveis é bastante reduzido em comparação a outras ligas de titânio. Entretanto, essa condição não permite obter resistência à fadiga elevada e assim, caso a aplicação esteja voltada a implantes ortopédicos, é interessante aplicar tratamentos termomecânicos que resultem em balanço otimizado de resistência à fadiga e de propriedades elásticas [Long, 1999].

## **2.5. Resistência à Corrosão**

Uma das propriedades mais interessantes das ligas de titânio e que permite seu uso como biomaterial é sua elevada resistência à corrosão. Tal resistência se deve à formação de um filme de óxido estável, contínuo, aderente e protetor na superfície do material. Tal filme é formado espontaneamente e instantaneamente quando em contato com oxigênio, proveniente do ar ou de soluções aquosas, que atua como uma barreira eletroquimicamente passiva inibindo os íons negativos de invadir a matriz da liga [Niinomi, 1998].

A natureza, composição e espessura do filme formado nas ligas de titânio dependem das condições ambientais. Em soluções aquosas em altas temperaturas, o óxido TiO<sub>2</sub> apresenta-se na sua forma cristalina chamada de rutilo e em baixas temperaturas, na forma amorfa, denominada

de anatase. Eventualmente, uma mistura de ambas as fases pode ser observada. Embora bastante fino, de 10 a 30 nm de espessura, esse filme de óxido é bastante resistente quimicamente. Os óxidos de titânio, por serem estáveis são insolúveis nos fluidos biológicos, o que contribui para a excelente biocompatibilidade das ligas de titânio [Digesi, 2000].

A determinação da composição do filme de passivação é de relevante importância na compreensão da resistência à corrosão dos biomateriais, uma vez que são as camadas mais externas do material que estarão em contato direto com os tecidos biológicos. Além disso, as características desse filme podem influenciar os valores de densidade de corrente de passivação. Com a finalidade de limitar o fenômeno de corrosão, o filme de óxido deve ser denso e recobrir toda a extensão da superfície metálica, ter estrutura atômica que limite a migração de íons e elétrons através da interface óxido-solução e ter aderência para permanecer na superfície mesmo quando sob tensões mecânicas [Jacobs, 2006].

Deformações superficiais propiciam a ruptura do filme e a perda localizada da passivação, em consequência, o potencial de corrosão livre se torna mais negativo. Em meios contendo oxigênio, um novo filme será criado imediatamente devido à repassivação e desta maneira, o fluxo de íons dentro da solução será reduzido, resultando na queda da corrente de corrosão e aumento do potencial de corrosão [Leinenbach, 2006]. Com relação aos fatores metalúrgicos, a presença de elementos de liga ou impurezas em pequena quantidade em geral não afeta as propriedades de corrosão e seu efeito somente é observado quando o elemento de liga estiver em uma quantidade razoável e for ativo, como é o caso do alumínio [Geetha, 2004].

A microestrutura, textura, composição e ambiente possuem pronunciado efeito na resistência à corrosão de ligas de titânio. Por exemplo, a diminuição da resistência à corrosão de ligas de titânio tratadas termicamente em baixas temperaturas é atribuída a mudanças de textura, enquanto que para as ligas tratadas termicamente em altas temperaturas essa diminuição está relacionada à formação da fase  $\alpha$  acicular. Estudos sobre as propriedades de corrosão da liga Ti-6Al-4V mostram que a densidade de corrente de corrosão aumenta quando a quantidade da fase  $\beta$  aumenta. Isto se deve à formação de células galvânicas entre as duas fases, com a fase  $\beta$  enriquecida em nióbio ou vanádio e a fase  $\alpha$ , em alumínio. No caso da liga Ti-6Al-2Sn com microestrutura do tipo Widmanstätten, a baixa resistência à corrosão é atribuída às variações

composicionais dentro dessa estrutura. Acredita-se que os elementos Nb, Mo e Zr estão associados à redução no valor do potencial anódico de repassivação [Geetha, 2004].

Em geral, o ensaio de polarização anódica constitui-se em uma importante ferramenta na análise das propriedades de corrosão de um material metálico em meio corrosivo. As figuras 2.8 e 2.9 mostram as curvas de polarização anódica obtidas através desse ensaio com a liga Ti-6Al-4V e com o Ti c.p.. Tais curvas apresentam o potencial aplicado em função da densidade de corrente (versus eletrodo de calomelano saturado (ECS)). Essas curvas foram obtidas usando solução de 5 g/l de NaCl, pH 4 como meio eletrolítico à temperatura a 37 °C. O potencial foi varrido usando a taxa de varredura de 0,1 mV/s [Oliveira, 1998].

A porção anódica da curva de polarização permite avaliar a resistência à corrosão em um dado meio. Tal avaliação é obtida determinando-se a faixa de potenciais onde o filme de passivação é estável, e também, obtendo-se a densidade de corrente de passivação. Usualmente, ensaios de polarização iniciam-se com o potencial inferior ao potencial em circuito aberto ( $E_{OCP}$ ), atingindo valores de potencial mais positivo. Na curva de polarização apresentada, o setor inicial corresponde ao início do fenômeno de corrosão, onde o material metálico reage com o eletrólito, levando à corrosão ativa. O segmento seguinte relaciona-se à formação da camada de passivação. À medida que o potencial aumenta, a densidade de corrente também aumenta e eventualmente, o filme de óxido se rompe. Nesse ponto, a camada de óxido protetora perde sua eficiência, o que pode levar à corrosão por pite.

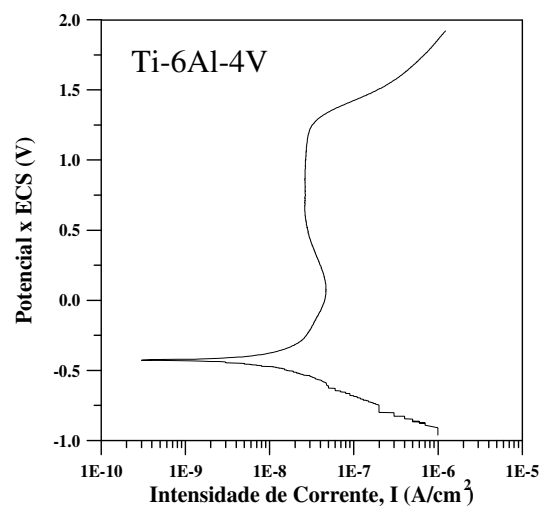


Figure 2.8. Curvas de polarização da liga Ti-6Al-4V varredura de 0,1mV/s [Oliveira, 1998].

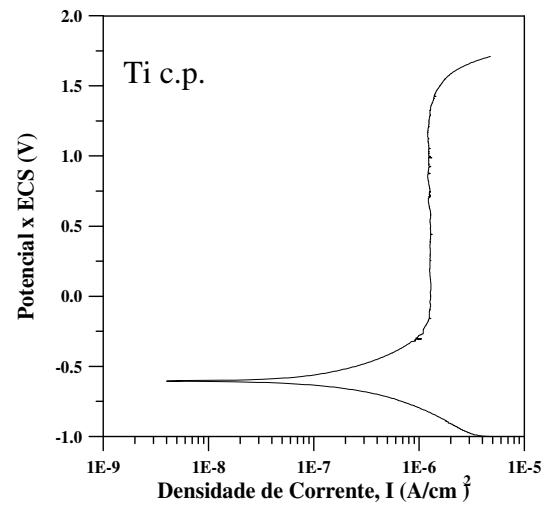


Figure 2.9. Curvas de polarização do Ti c.p. varredura de 0,1mV/s [Oliveira, 1998].

## Capítulo 3

### Materiais e Métodos

O presente trabalho envolveu a preparação de ligas Ti-35Nb por fusão em forno a arco voltaico, processamentos termomecânicos e finalmente, a caracterização microestrutural, mecânica e eletroquímica.

#### 3.1. Preparação das Ligas

A primeira etapa do processo envolveu o corte da matéria-prima Ti e Nb de grau de pureza e procedência indicados na Tabela 3.1, em pedaços suficientemente pequenos para a acomodação no interior do cadinho do forno a arco, utilizando-se para tanto guilhotina manual ou tesoura de chapa.

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

Elemento	Grau de Pureza (%)	Procedência
Titânio	99,81	Titânio Brasil Ltda
Nióbio	99,99	USP – Lorena

Na seqüência, a matéria prima passou por processo de decapagem para remoção de óxidos superficiais que, se não removidos, alterariam a qualidade do produto fundido, interferindo nos resultados. Enquanto a solução de decapagem para titânio é composta de água destilada (H<sub>2</sub>O), ácido fluorídrico (HF) e ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) na proporção (1:1:1) em volume, a do nióbio foi preparada com água destilada (H<sub>2</sub>O), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ácido nítrico e ácido fluorídrico, na proporção (1:2:2:2) em volume. Após a decapagem, o material passou por limpeza rápida com



acetona, secagem com auxílio de um secador manual de ar quente e pesados. As massas dos elementos foram calculadas e pesadas em balança analítica, visando obter lingotes de 70 g.

O forno de fusão a arco utilizado na preparação das ligas é mostrado na figura 3.1. Tal equipamento opera sob atmosfera controlada e é composto de três partes: sistema de vácuo mecânico e de injeção de gás inerte, que permite atmosfera controlada na câmara de fusão; fonte de corrente contínua, que possibilita a abertura do arco responsável pela fusão e finalmente, a câmara de fusão, composta por parede de aço inoxidável dupla e cadinho de cobre por onde circula água de refrigeração. Antes de iniciar a fusão das amostras, a câmara era previamente limpa com acetona para a total eliminação de impurezas. A acomodação da matéria prima no interior do cadinho foi feita de maneira que o nióbio, que apresenta maior ponto de fusão ( $T_f=2.425\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) que o titânio ( $T_f=1.660\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) permanecesse na porção superior. Dessa maneira, o nióbio foi primeiramente fundido, o que assegurava que ao final do processo não existissem restos desse elemento não fundidos. Após tal operação, iniciava-se o controle da atmosfera interna à câmara pelo acionamento da bomba de vácuo por um período de 15 minutos. Após tal período, argônio (grau 5.0 analítico, White Martins) era inserido até atingir a pressão de 1.000 bar. Este procedimento foi repetido por três vezes consecutiva para garantir que a atmosfera no interior do forno se tornasse inerte.

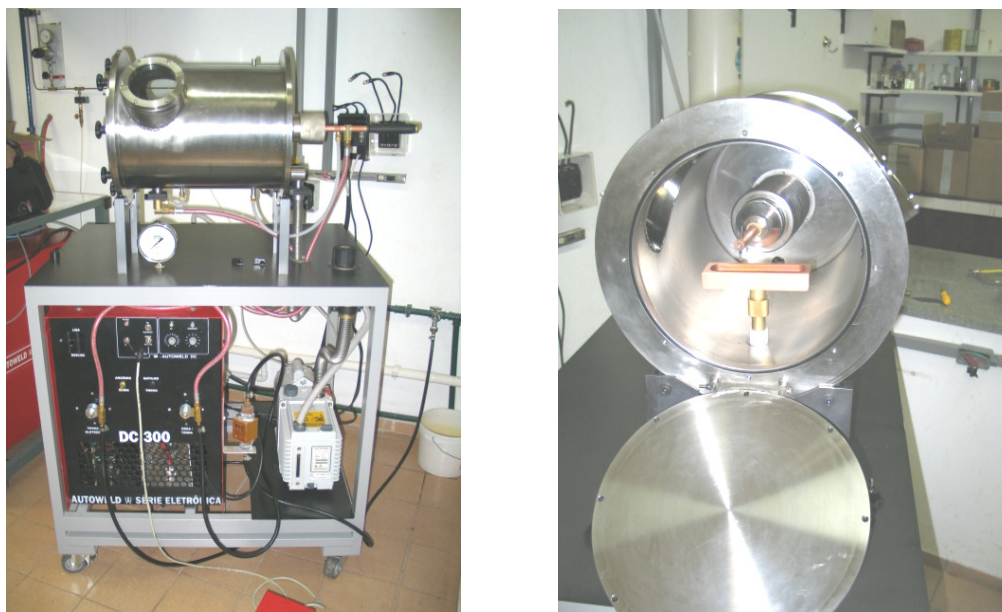


Figura 3.1. Detalhes do forno de fusão a arco.

A geração de arco voltaico junto ao cadinho de fusão é obtida por meio de eletrodo de tungstênio não consumível. A abertura do arco é realizada por intermédio de uma fonte de rádio-freqüência que ioniza o gás argônio, permitindo o fluxo de elétrons entre o eletrodo e amostra. Um fole e um sistema de rolamentos permitem que o plasma gerado seja dirigido a toda extensão do cadinho, possibilitando a fusão homogênea da amostra. Ao término dessa fusão, o lingote é girado dentro do cadinho e repete-se o processo, de forma que a região que estava em contato com o cadinho possa ser fundida. Tal procedimento é repetido por cinco vezes, o que leva a completa homogeneização do lingote do ponto de vista macroscópico.

Após a preparação das ligas no forno a arco, as mesmas foram submetidas ao tratamento térmico de homogeneização em forno de aquecimento resistivo (figura 3.2). Esse equipamento é composto por um tubo de quartzo envolvido por resistência elétrica e isolado termicamente por manta cerâmica. O controle de temperatura é feito eletronicamente por sistema realimentado com o auxílio de um termopar tipo K, o que permite atingir temperaturas de até 1.100 °C. Tal equipamento conta ainda com sistema de vácuo e de injeção de gás inerte para controle da atmosfera.

A etapa de homogeneização envolveu tratamento térmico a 1.000 °C por 24 horas, tempo necessário para ocorrer difusão em ligas com altos teores de nióbio. O resfriamento ocorreu no forno até que esse atingisse a temperatura ambiente.

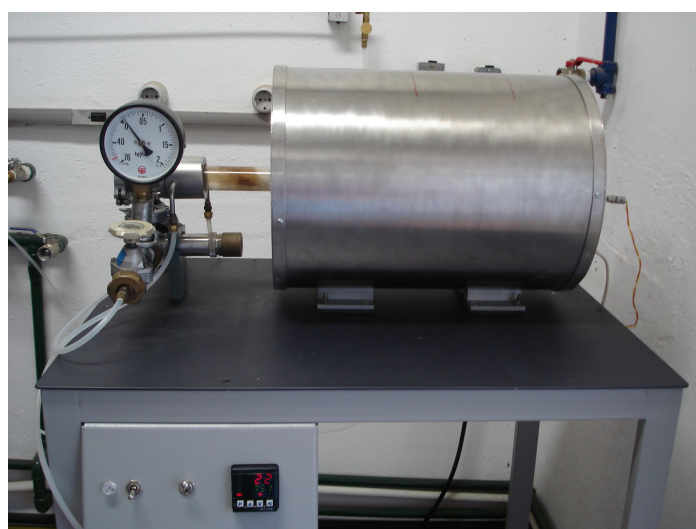


Figura 3.2. Forno de tratamento térmico.

Em seguida, as amostras foram processadas por meio de forjamento rotativo, realizado a 800 °C, temperatura acima da  $\beta$ -transus e resfriadas ao ar até a temperatura ambiente. A redução em área obtida em cada etapa foi de aproximadamente 20%. Após o forjamento, os lingotes foram usinados em torno de controle numérico computadorizado (CNC) e finalmente, submetidos a tratamento térmico de solubilização para alívio de tensões à temperatura de 1.000 °C por 1 hora. O resfriamento a partir do campo  $\beta$  de temperatura foi realizado em água ou em forno, visando obter as duas condições microestruturais já mencionadas.

### **3.2. Análise Metalográfica**

A preparação metalográfica foi realizada com base na norma ASTM E3 [2001]. As amostras foram seccionadas por meio de disco diamantado na cortadeira Buehler Isomet 2000 e embutidas em resina de poliéster para facilitar no processo de lixamento e polimento. As amostras foram lixadas seguindo-se a seqüência de lixas de carboneto de silício com granulometria 360, 600, 800 e 1500. Em seguida, foram enxaguadas em água e detergente e lavadas em banho de ultrassom Brasonic 220 por 3 segundos para retirada de impurezas retidas durante o lixamento. Na seqüência, as amostras foram polidas com panos Strüers DP-MOL e pasta de diamante de 6  $\mu$ m lubrificada com álcool etílico absoluto. Após essa etapa, as amostras foram novamente lavadas com acetona em ultra-som. Finalmente, as amostras foram polidas em pano de polimento Arotec 3  $\mu$ m lubrificado com solução de KOH, sílica coloidal e água.

A revelação da microestrutura foi obtida por ataque químico de Kroll, constituído de solução aquosa contendo 6 mL de HNO<sub>3</sub>, 3 mL de HF e 91 mL de H<sub>2</sub>O ou em sua versão mais concentrada, na qual se emprega 30 mL de HNO<sub>3</sub>, 5 mL de HF e 65 mL de água. A análise da microestrutura foi efetivada em microscópio óptico, modelo Olympus BX60M, mostrado na figura 3.3. Tal microscópio conta com câmera digital de aquisição de imagens (Evolution LC Color) e programa de análise de imagens (Image-Pro Plus e Materials-Pro).

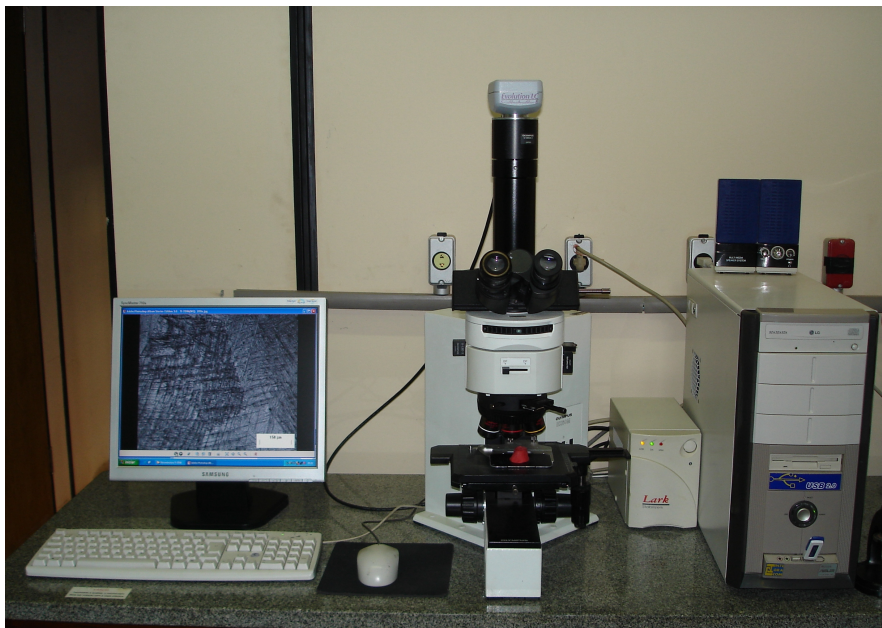


Figura 3.3. Microscópio óptico Olympus BX60M.

### 3.3. Difração de raios X

A análise por difração de raios-X foi realizada visando identificar as fases constituintes das microestruturas nas duas condições. Em adição, utilizou-se difratometria de alta resolução no sentido de verificar a evolução de fases durante tratamento térmico de envelhecimento. As amostras analisadas passaram por processo de preparação semelhante àquele realizado na análise microestrutural. Inicialmente, foi utilizado difratômetro da marca Rigaku, modelo DMAX2200, empregando-se alvo de Cu -  $K_{\alpha}$  com filtro de Ni e radiação com comprimento de onda  $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ . Os parâmetros operacionais incluíram tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e intervalo angular de varredura entre  $30^{\circ} \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$ . De posse dos espectros de difração, a identificação das fases foi realizada com o auxílio de banco de dados JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards). Na difratometria de raios-X, o feixe que incide no cristal pode ser difratado por seus átomos. Dessa forma, a difração é função do comprimento de onda do feixe incidente, do ângulo de incidência e da distância interplanar, correlacionados por meio da Equação 3.1 (Lei de Bragg):

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{Equação 3.1})$$

Com objetivo de complementar as informações sobre a estabilidade de fases constituintes da microestrutura, amostras da liga Ti-35Nb foram envelhecidas e analisadas “*in situ*” por meio de difração de raios-X de alta resolução. A técnica de difração de raios-X de alta resolução (HR-XRD) utilizando luz síncrotron possibilita alta intensidade do feixe e comprimento de onda ajustável.

Tal técnica de análise foi implementada por meio da aplicação de luz síncrotron no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), empregando-se feixe com energia  $E=8.043,53$  eV e comprimento de onda  $\lambda=1,5406$  Å. A figura 3.4 exibe o difratômetro de raios-X empregado em tal ensaio. Para avaliar a estabilidade de fases, tal ensaio foi realizado em altas temperaturas. Nesse caso, foi empregado um forno resistivo com capacidade de aquecimento até 1.300 °C, com atmosfera controlada por vácuo.

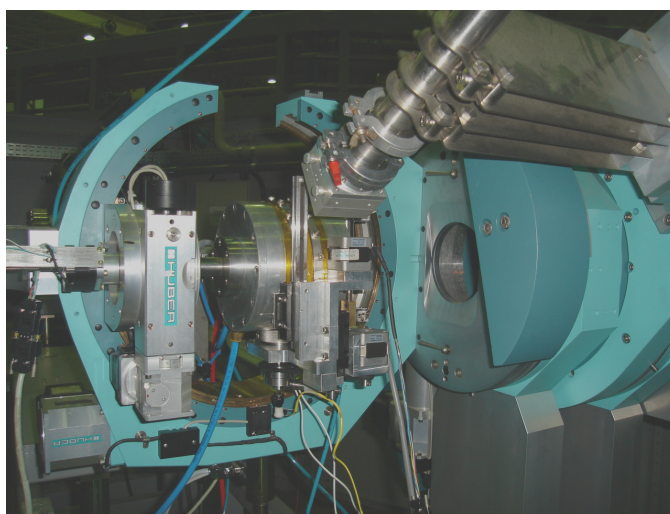


Figura 3.4. Equipamento de difração de raio-X de alta resolução (HR-XRD) com fonte de radiação síncrotron.

O ensaio usando HR-XRD envolveu análise inicial à temperatura ambiente. Em seguida, a amostra foi aquecida até as temperaturas de 260 °C, 400 °C e 500 °C. Os períodos de tempo de permanência nessas temperaturas foram de aproximadamente 16.200 s, 8.400 s e 4.800 s, respectivamente. A história térmica da amostra, com os respectivos instantes que foram feitas as varreduras pode ser observada na figura 3.5. A estabilidade da temperatura foi de  $\pm 1$  °C.

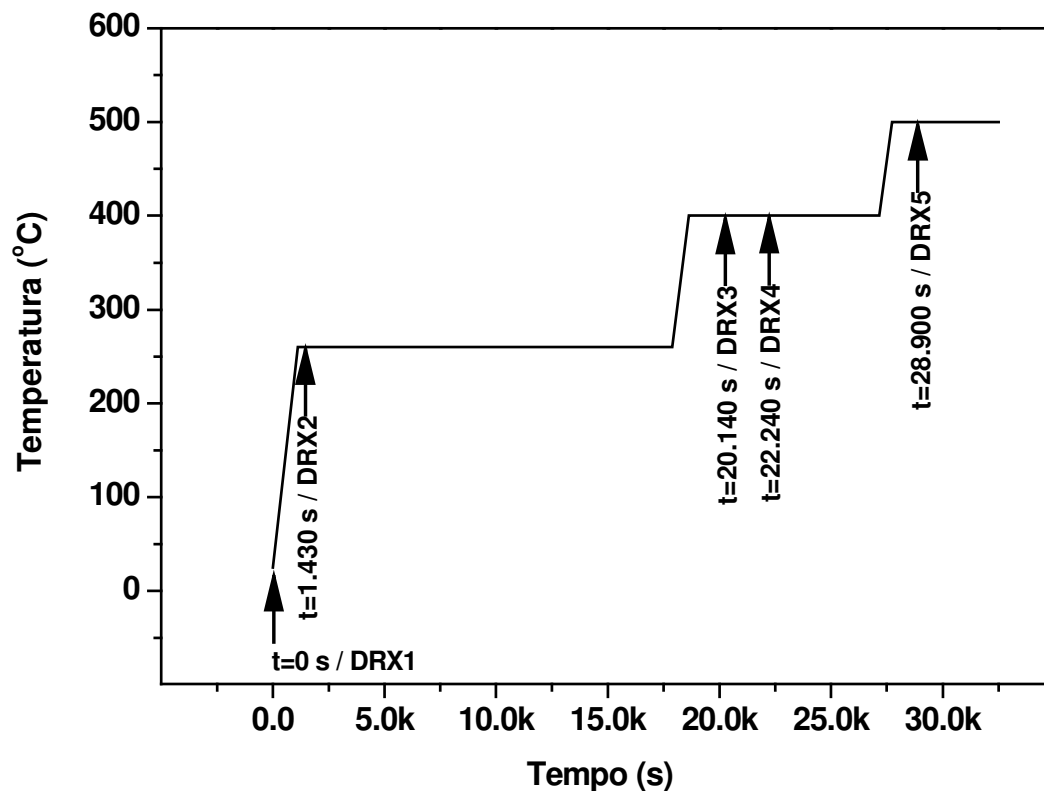


Figura 3.5. História térmica da liga Ti-35Nb submetida ao envelhecimento *in-situ*.

As medidas de difração foram realizadas sob condições isotérmicas com passo de  $0,05^\circ$  no intervalo angular de varredura de  $35^\circ \leq 2\theta \leq 85^\circ$ , com duração total da medida de cerca de 60 minutos. Em alguns casos, visando minimizar o tempo de análise e assim, detectar transformações de fase, as medidas foram efetuadas nos intervalos  $37^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$  e  $77^\circ \leq 2\theta \leq 82^\circ$ .

### 3.4. Análise Térmica

A estabilidade de fases em ligas de titânio metaestáveis pode ser examinada através de ensaios de análise térmica no modo DSC (calorimetria diferencial de varredura). 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 da liga Ti-35Nb

resfriadas rapidamente foram ensaiadas em equipamento STA 409C, marca Netzsch. 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.. Nesses experimentos, foram empregadas amostras com aproximadamente 200 mg e cadinhos de platina.

### **3.5. Ensaios Mecânicos**

A análise do comportamento mecânico envolveu ensaios de dureza Vickers, de tração, de emissão acústica para medida do módulo de elasticidade e de tenacidade à fratura.

#### **Ensaio de Dureza Vickers**

O ensaio de dureza Vickers foi realizado ao longo de todas as etapas de processamento. Foi empregado um equipamento da marca Buehler, modelo 2100. Esse equipamento conta com um penetrador de diamante de geometria piramidal, de base quadrada com ângulo de 136° entre as faces opostas. O penetrador é acoplado a um microscópio óptico, que permite a medida das diagonais da impressão resultantes do ensaio. O valor da dureza é determinado pela Equação 3.2, que relaciona carga (F) com a média das diagonais (D). Cada medida é resultado de 10 impressões utilizando carga de 1 kgf aplicada por um período de tempo de 15 segundos.

$$HV = \frac{1,8544 F}{D^2} \quad (\text{Equação 3.2})$$

#### **Ensaio de Tração**

O limite de escoamento, limite de resistência à tração, alongamento, redução de área e módulo de elasticidade foram determinados por meio de ensaio de tração realizado em equipamento Mechanical Test System (MTS), modelo 810 à temperatura ambiente e com taxa de deformação constante de 0,02 mm/s, em concordância com a norma ASTM E8M [2004]. As dimensões dos corpos de prova utilizados neste ensaio são apresentadas nas figuras 3.6 (a) e (b), Para cada condição foram ensaiados três corpos de prova. Um extensômetro foi utilizado e mantido junto à amostra até que o limite de escoamento fosse atingido, sendo então removido.



Os valores de carga e deslocamento foram dinamicamente registrados por um computador acoplado ao sistema.

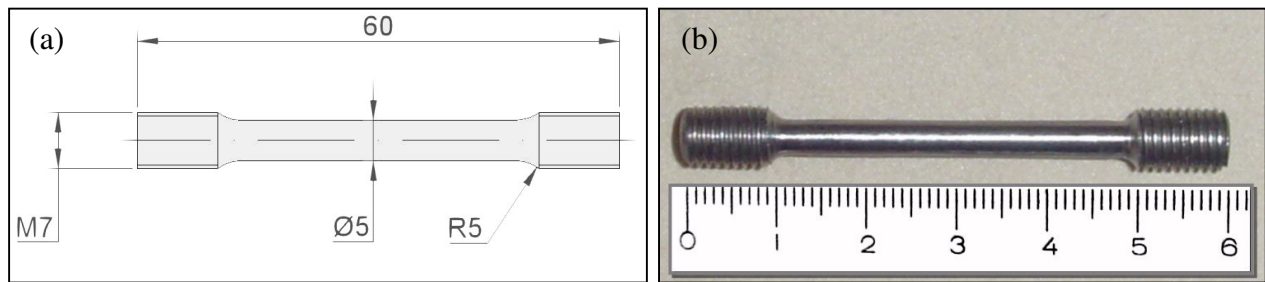


Figura 3.6. (a) Dimensões nominais do corpo de prova (b) Corpo de Prova de tração.

### Ensaio de Emissão Acústica

O módulo de elasticidade foi também medido através da técnica de emissão acústica pulso-eco utilizando-se o conjunto de medidas mostrado na figura 3.7, em amostras cilíndricas de dimensões de  $\varnothing 11 \times 2$  mm preparadas conforme procedimento metalográfico descrito anteriormente. Esse conjunto de medidas conta com um gerador de ultra-som e transdutores piezoelétricos dos tipos longitudinal e transversal. Tais transdutores permitem determinar velocidades de propagação no meio analisado. As velocidades longitudinais e transversais são determinadas pela análise das ondas emitidas e recebidas pelos transdutores usando um osciloscópio, como mostra a figura 3.8.

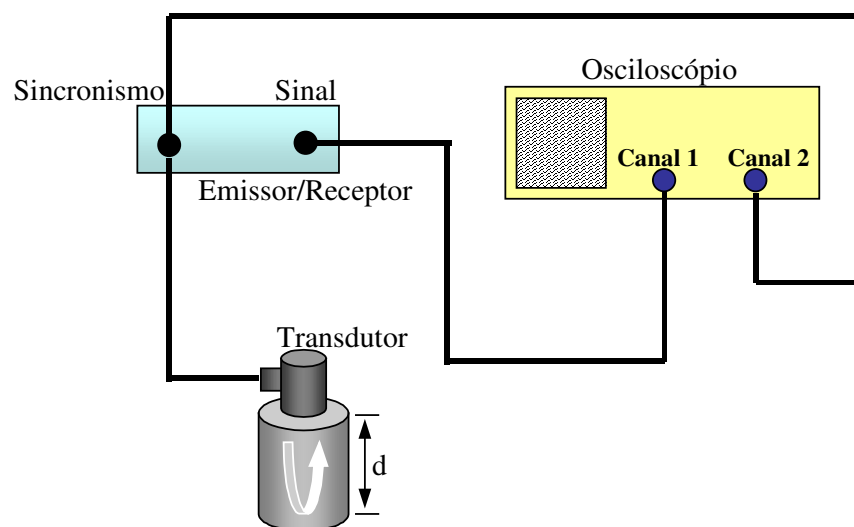


Figura 3.7. Conjunto de medidas empregado na determinação de constantes elásticas em ligas de titânio.



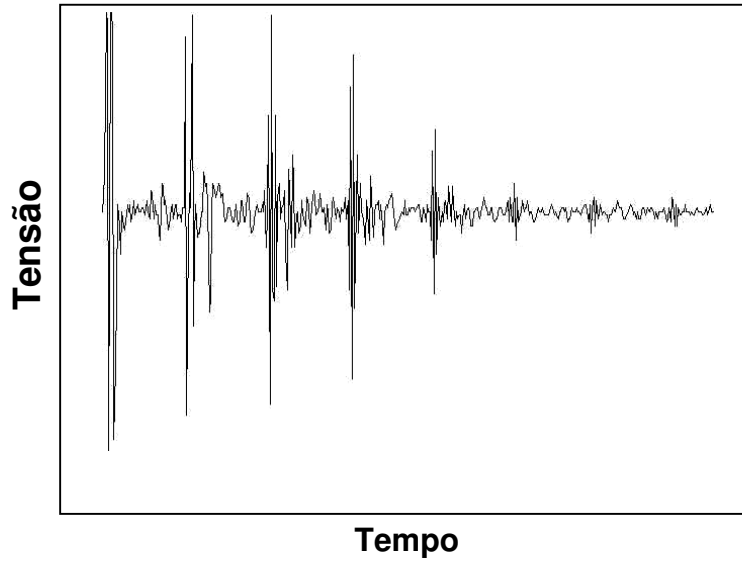


Figura 3.8. Sinal obtido durante ensaio de medida de constante elástica: o período entre dois picos refere-se ao tempo de “viagem” através da amostra.

As constantes elásticas do meio (módulo de elasticidade longitudinal,  $E$ , módulo de elasticidade transversal,  $G$ , e a razão de Poisson,  $\nu$  foram determinadas a partir das seguintes relações obtidas segundo as velocidades de propagação no sentido longitudinal  $V_L$  e transversal  $V_T$ : A densidade,  $\rho$ , foi determinada pela técnica de Arquimedes.

$$V_L = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}} \quad (\text{Equação 3.3})$$

$$V_T = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\nu)}} = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (\text{Equação 3.4})$$

$$\nu = \frac{1 - 2\left(\frac{V_T}{V_L}\right)^2}{2 - 2\left(\frac{V_T}{V_L}\right)^2} \quad (\text{Equação 3.5})$$

$$E = 2\rho V_T^2(1+\nu) \quad (\text{Equação 3.6})$$

### Ensaio de tenacidade à fratura

Ensaaios de tenacidade à fratura foram realizados para cada condição analisada com corpos de prova do tipo tração-compacto apresentando entalhe com comprimento de 12 mm. A finalidade da realização deste ensaio foi gerar superfícies de fratura por fadiga e fratura final, os quais foram observados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e serviram como referência de micro-mecanismos de fratura. A direção de propagação da trinca foi perpendicular à direção da laminação. As dimensões dos corpos-de-prova utilizados estão indicadas na figura 3.9.

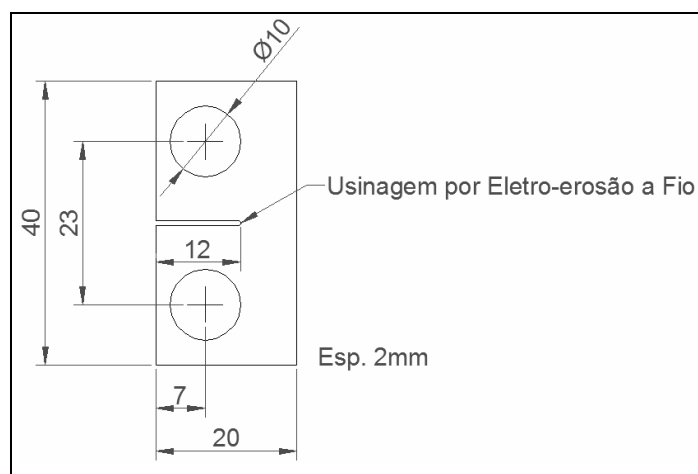


Figura 3.9. Dimensões nominais do corpo-de-prova de tenacidade à fratura.

### 3.6. Ensaios de Corrosão

A resistência à corrosão foi avaliada por meio de técnicas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Polarização por extrapolação de Tafel utilizando-se célula eletroquímica composta por placas de teflon e tubo de vidro com orifícios para conexão dos eletrodos. Foi utilizado como contra-eletródo uma placa de platina e como padrão de referência, Eletrodo Calomelano Saturado (ECS). O arranjo experimental pode ser verificado na figura 3.10.

As amostras (eletrodos de trabalho) foram preparadas por lixamento e polimento, usando a norma ASTM E3-[2001], seguidos de lavagem em ultra-som e secagem com ar quente. Todos os ensaios de corrosão foram conduzidos em solução aquosa 0,9% NaCl, à temperatura ambiente. Os ensaios de EIE foram realizados antes do ensaio de polarização, após 30 minutos de imersão objetivando atingir o potencial de circuito aberto ( $E_{OCP}$ ).

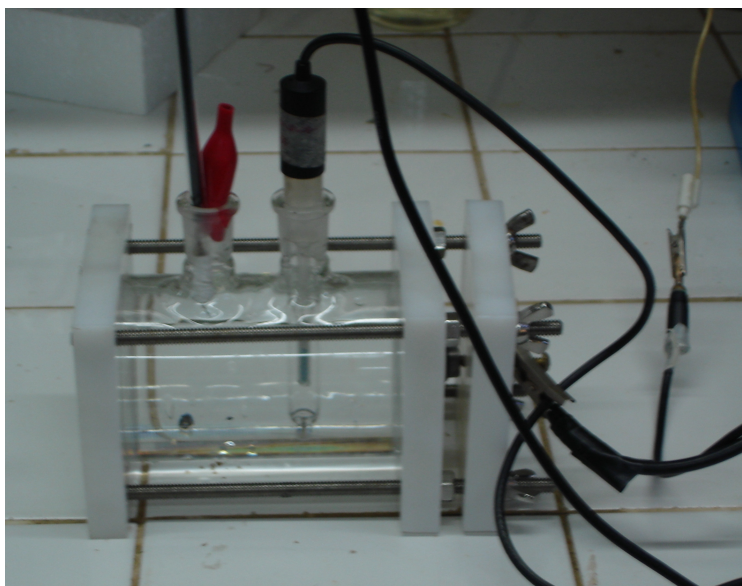


Figura 3.10. Célula eletroquímica utilizada nos ensaios de corrosão.

Os ensaios de EIE foram realizados em equipamento EG & G Princeton Applied Research, combinado com analisador de frequência Solartron 1250, em frequências de  $10^{-2}$  a  $10^4$  Hz e amplitude de 10 mV. Os ensaios de polarização foram realizados com o mesmo equipamento, exceto o analisador de frequência com taxa de varredura de 5 mV/s de -800 mV para +2.800 mV em relação ao potencial em circuito aberto. No ensaio de polarização utilizando-se potenciostato, é possível impor ao eletrodo um dado potencial e medir a corrente de polarização como função desse potencial. As curvas de polarização obtidas são expressas como função da densidade de corrente e do potencial de eletrodo, o que permite determinar a densidade de corrosão ( $I_{\text{corr}}$ ) e o potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) [Wolyneć, 2003].

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) consiste na aplicação através de um potenciostato de um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequências, com a mudança de fase e amplitude de corrente medidos pelo detector em resposta à frequência e registrando os dados obtidos em microcomputador para processamento. A análise dos resultados obtidos pela técnica de EIE foi qualitativamente realizada mediante representações gráficas, Bode e Bode-Fase, com  $\log |Z|$  (impedância) versus  $\log f$  (frequência) e ângulo de fase versus  $\log f$  (frequência), respectivamente.

### 3.7. Ensaios de Fadiga e de Fadiga-Corrosão

O ensaio de fadiga foi realizado conforme as normas ASTM E466 [2002] *Standard Practice for Conducting Force Controlled Constant Amplitude Axial Fatigue Tests of Metallic Materials* e ASTM E468 [1998] *Standard Practice for Constant Amplitude Fatigue Tests Results for Metallic Materials*. 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 3.11), com razão de carga  $R=-1$  e frequência de 83 Hertz em meio não agressivo (ambiente) e em meio agressivo (solução aquosa 0,9% NaCl). Nesse último caso foi utilizada razão de carga  $R=-1$  e frequência de 33 Hertz, de acordo com a norma ASTM F 1801 [1997].



Figura 3.11. Equipamento utilizado nos ensaios de fadiga e fadiga corrosão.

Os corpos de prova de dimensões apropriadas para uso em tal equipamento, figura 3.12, foram também usinados em torno CNC, lixados e polidos longitudinalmente, 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. Foram preparados 20 corpos de prova para cada condição da liga avaliada. A área

reduzida do corpo de prova foi medida com auxílio de paquímetro, para o ajuste do momento fletor e consequentemente, da tensão requerida. Os corpos de prova foram alinhados no equipamento por meio de um relógio comparador.

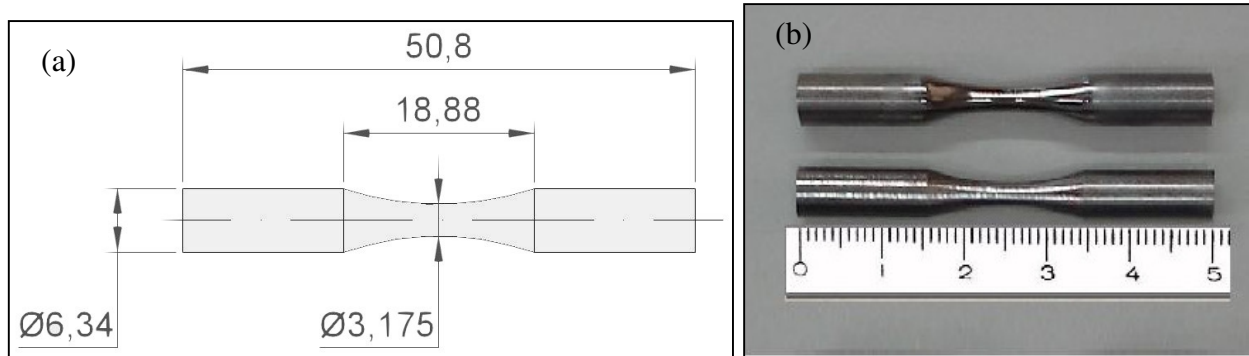


Figura 3.12. (a) Dimensões nominais do corpo de prova (b) Corpo de prova de fadiga, usinado e após polimento.

Para a determinação do limite de resistência à fadiga foi utilizado o método estatístico escada e montada uma tabela auxiliar, exemplificada na Tabela 3.2, que leva em consideração 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 corresponde à soma de  $n_i$ ,  $in_i$  e  $i^2n_i$ , respectivamente. Aplicando-se os resultados nas Equações de Dixon e Mood 3.7 e 3.8 [Dixon, 1948], [Morrissey, 2006] obteve-se o limite de resistência à fadiga médio e desvio padrão correspondente.

Tabela 3.2. Exemplificação de tabela auxiliar para análise dos resultados do método estatístico escada para a liga Ti-35Nb na condição resfriada em água.

Tensão (MPa)	$i$	$n_i$	$in_i$	$i^2n_i$
300	4	4	16	64
287.5	3	2	6	18
280	2	1	2	4
275	1	1	1	1
262,5	0	0	0	0
Total	-	$N = 8$	$A = 25$	$B = 87$

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

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

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.

Nos ensaios de fadiga-corrosão optou-se por levantar a curva S-N utilizando-se 3 corpos de prova para cada nível de tensão. Para as amostras submetidas ao resfriamento em água foram utilizados cinco níveis de tensões: 275, 295, 350, 400 e 450 MPa. Para as amostras resfriadas ao forno, os cinco níveis de tensões foram de 150, 180, 215, 250 e 300 MPa. Os ensaios de fadiga-corrosão foram realizados no mesmo equipamento descrito anteriormente, onde foi acoplada uma célula de corrosão construída em teflon que permite a exposição da área útil do corpo de prova à solução fisiológica. O volume de eletrólito utilizado foi de 1 litro e substituído a cada ensaio. O eletrólito permanecia em reservatório externo aquecido em “banho Maria” da marca Quimis, modelo Q218 sendo gotejado sob o corpo de prova contido na célula. Esses ensaios foram realizados à temperatura de  $37 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , com circulação do eletrólito entre a célula e o reservatório auxiliado por bomba da marca Sarlo Better modelo S90, com capacidade máxima de 90 litros por hora.

Após a ruptura do corpo de prova, a superfície fraturada era 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, modelo JSM 5900LV do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LME/LNLS ou em microscópio Leica, modelo LEO 440i do Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração da Faculdade de Engenharia Química -Unicamp (LRAC/FEQ/Unicamp), tal camada foi removida com o uso de acetona. Todos os corpos de prova ensaiados foram submetidos à análise química via fluorescência de raios-X, em equipamento marca Rigaku, modelo RIX3100. A secção longitudinal de determinados corpos de prova foi preparada metalograficamente para microscopia óptica e medição de tamanho de grãos. Essa medida envolveu a norma ASTM E112 [1996],

usando o método de contagem de intersecções de contornos com uma linha reta de comprimento preestabelecido.

Um fluxograma apresentando o procedimento experimental empregado pode ser visualizado na figura 3.13.

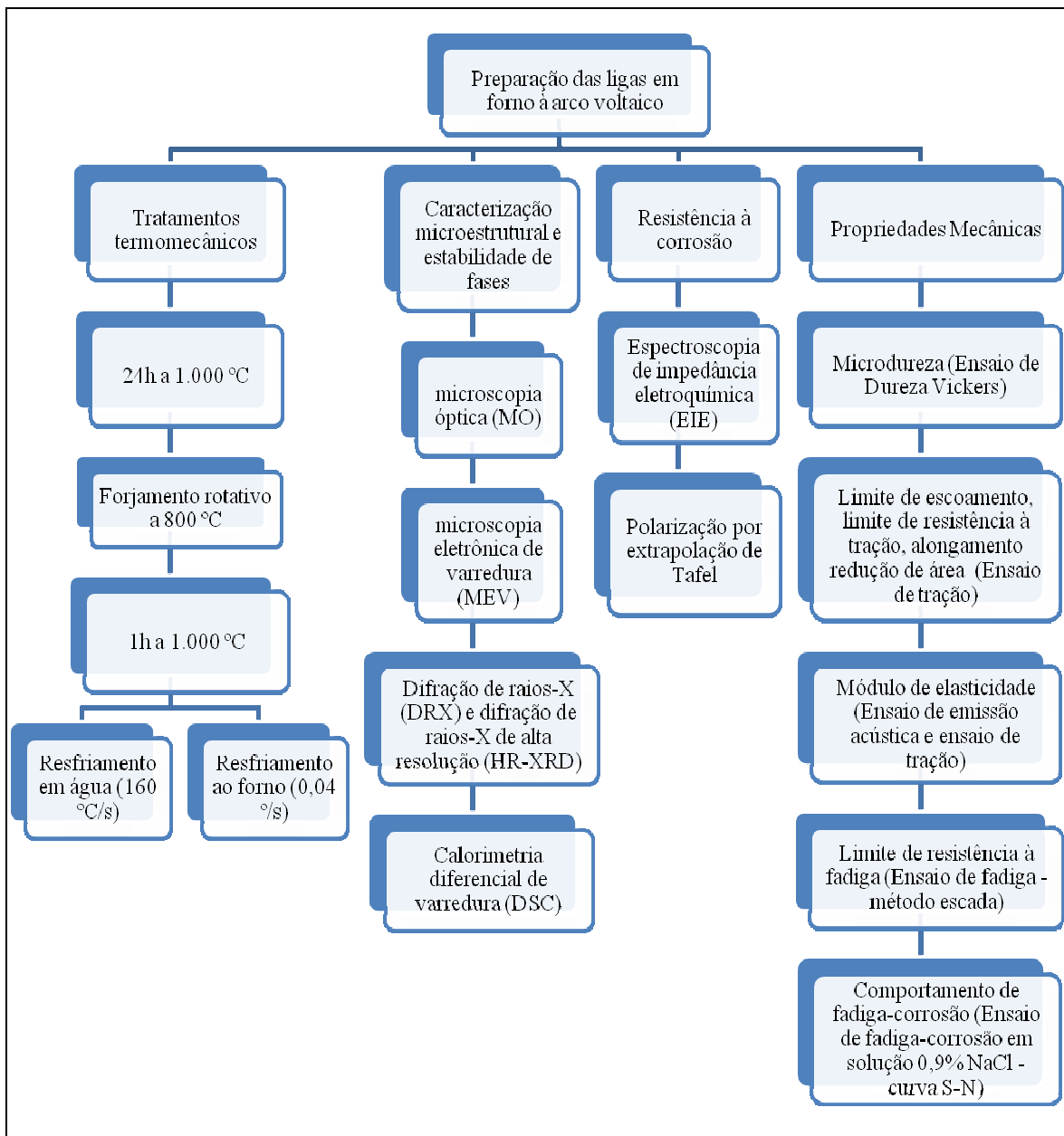


Figura 3.13. Fluxograma do procedimento experimental.

## Capítulo 4

### Resultados e Discussão

Os resultados apresentados e discutidos a seguir refere-se à análise microestrutural, a possíveis transformações de fase, ao comportamento mecânico e finalmente, à resistência à corrosão e propriedades de fadiga da liga Ti-35Nb processada sob duas condições distintas.

#### 4.1. Análise Microestrutural e Transformações de Fase

A figura 4.1 apresenta as microestruturas obtidas nas diferentes fases de processamento, quais sejam no estado bruto de fusão, após tratamentos térmicos de homogeneização e após conformação plástica por meio de forjamento rotativo.

Nota-se através de microscopia óptica que a amostra no estado bruto de fusão apresenta pouca precipitação da fase  $\alpha$  conforme já era esperado, o que é resultado do alto teor de nióbio, um elemento  $\beta$ -estabilizador. Apesar da taxa de extração de calor durante a obtenção do lingote ser relativamente elevada, a fase martensítica não foi formada em volume considerável.

Na seqüência, a microestrutura obtida após o tratamento térmico de homogeneização, seguido de resfriamento lento no interior do forno, exhibe as fases  $\alpha$  e  $\beta$  em equilíbrio. Apesar dessa microestrutura apresentar a fase  $\beta$  em maior fração volumétrica, tal microestrutura exhibe a fase  $\alpha$  precipitada junto aos contornos de grão da fase  $\beta$ . Além disso, nota-se também a precipitação da fase  $\alpha$  no interior dos grãos da fase  $\beta$ . A microestrutura da amostra conformada plasticamente por forjamento rotativo e resfriada ao ar é constituída essencialmente por grãos alongados de fase  $\beta$ .



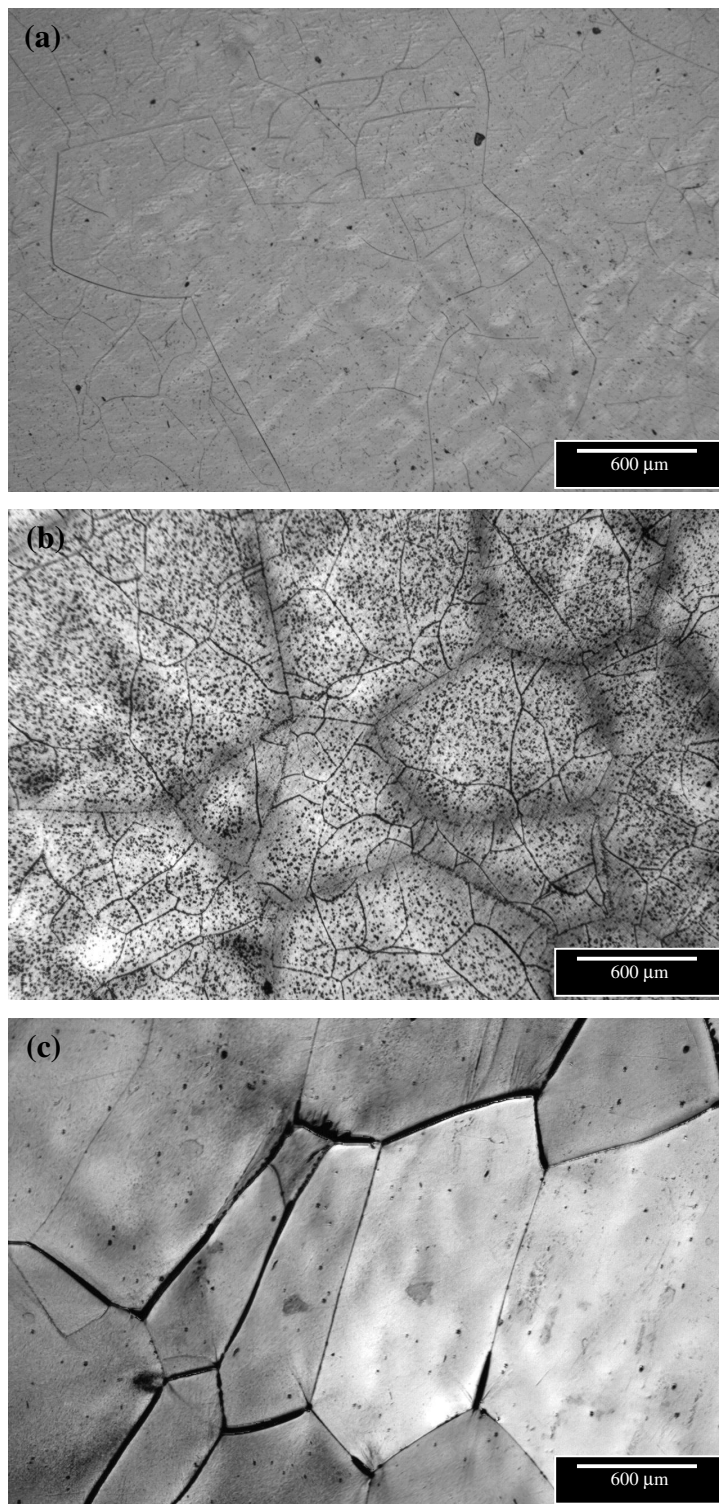


Figura 4.1. Micrografias (MO) da liga Ti-35Nb: (a) Estado bruto de fusão; (b) Tratada termicamente a 1000°C por 24 h e resfriamento ao forno (c) Deformada plasticamente à 800 °C em forja rotativa e resfriamento ao ar.

As microestruturas obtidas mediante microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura após tratamento térmico a 1.000 °C por 1 h e subsequente resfriamento em água e ao forno são exibidas, respectivamente, nas figuras 4.2 e 4.3 (a) e (b). A microestrutura da amostra resfriada rapidamente é formada pela fase  $\beta$  combinada com martensita ortorrômbica. Por outro lado, o resfriamento ao forno produziu microestrutura formada pelas fases  $\alpha$  e  $\beta$ , com precipitação da fase  $\alpha$  finamente dispersa no interior dos grãos e junto aos contornos.

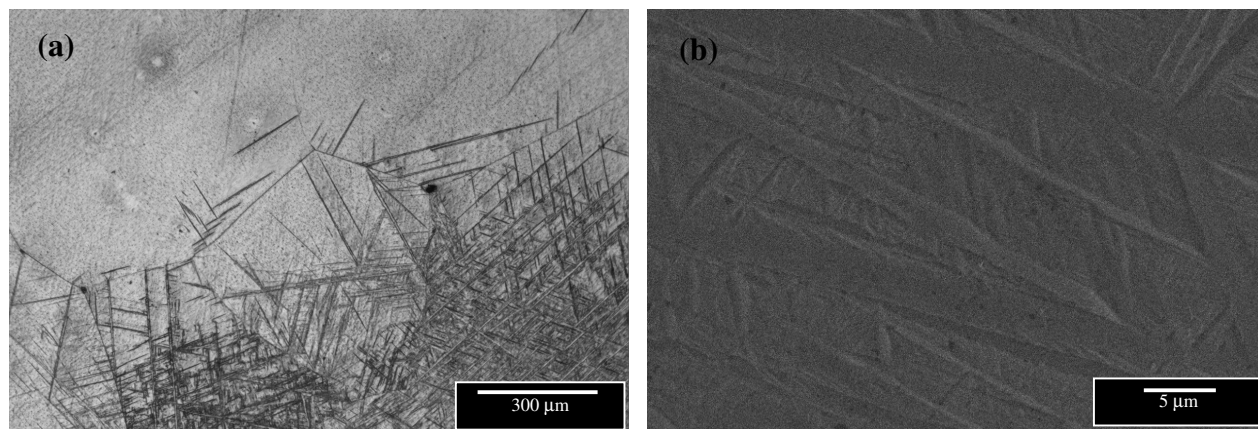


Figura 4.2. Micrografias da liga Ti-35Nb obtida por resfriamento em água a partir do campo  $\beta$  (a) microscopia óptica (MO) e (b) microscopia eletrônica de varredura (MEV)

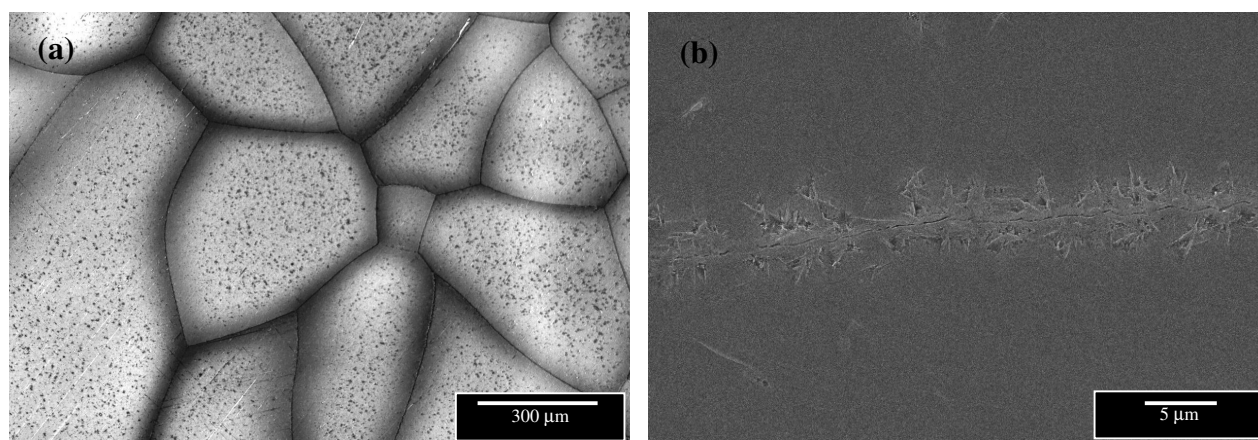


Figura 4.3. Micrografia da liga Ti-35Nb obtida por resfriamento ao forno a partir do campo  $\beta$  (a) microscopia óptica (MO) e (b) microscopia eletrônica de varredura.

As figuras 4.4 e 4.5 apresentam os difratogramas de raios-X das amostras submetidas ao resfriamento em água e ao forno. Como pode ser verificado, na amostra resfriada rapidamente, somente picos das fases  $\alpha''$  e  $\beta$  foram identificados, o que está consistente com os resultados da análise microscópica.

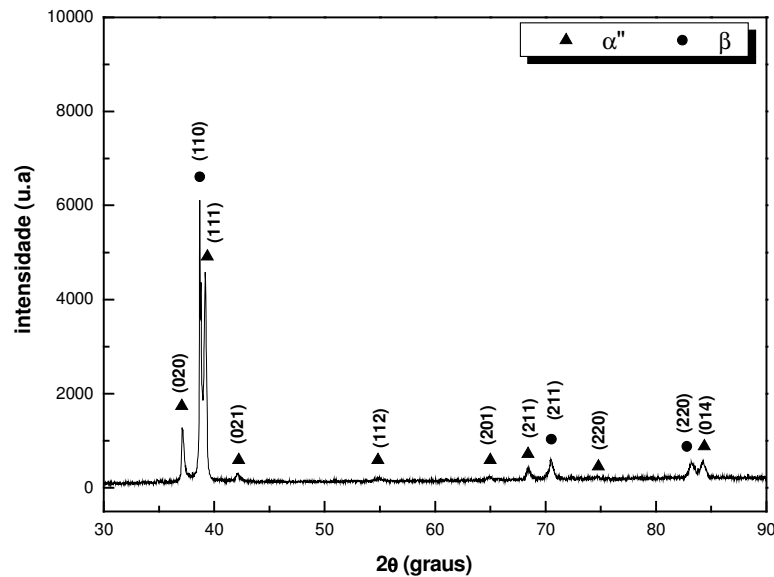


Figura 4.4. Difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb submetida a resfriamento em água à partir do campo  $\beta$

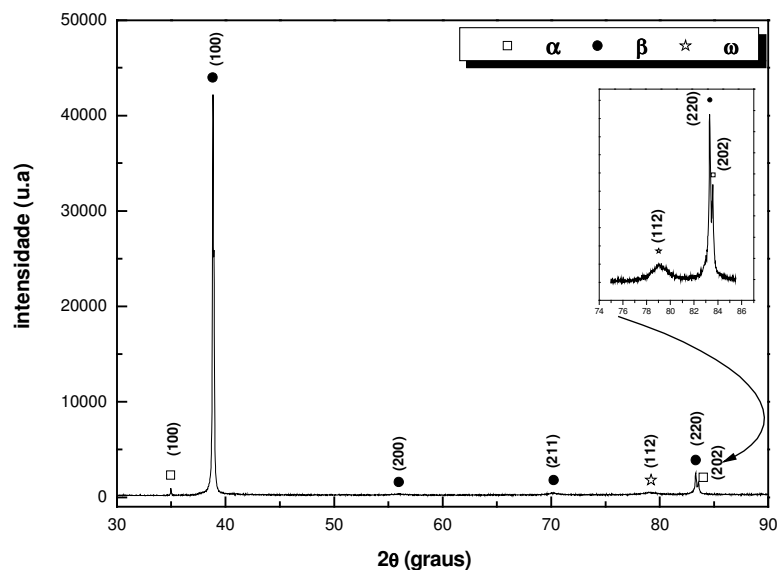


Figura 4.5. Difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb submetida a resfriamento lento à partir do campo  $\beta$ .

A transformação parcial da fase  $\beta$  em martensita  $\alpha''$  devido as altas taxas de resfriamento era esperada. Para o teor de Nb empregado (35% em peso), o resfriamento rápido não deveria produzir a precipitação da fase  $\omega$  atérmica. Os resultados de difratometria de raios-X obtidos não indicam tal precipitação. O mecanismo de formação da fase  $\omega$  atérmica não envolve difusão atômica, pois o que ocorre é o colapso de planos da fase  $\beta$  [Tang, 2000]. Porém, vale lembrar que a análise através de difratometria de raios-X apenas detecta a precipitação dessa fase se o volume existente for considerável. A fase  $\beta$  em ligas contendo alto teor de elementos  $\beta$ -estabilizadores e resfriada rapidamente é caracterizada pela sua habilidade em se transformar na martensita ortorrômbica  $\alpha''$  ou na fase  $\omega$  atérmica durante a têmpera ou deformação. Tal transformação de fase está intimamente relacionada com a taxa de resfriamento imposta à amostra, bem como com a composição da liga.

A análise das amostras obtidas por meio de resfriamento ao forno revela a presença das fases  $\alpha$  e  $\beta$ . Entretanto, uma análise mais cuidadosa também revela a precipitação da fase  $\omega$  no interior de grãos da fase  $\beta$ . Essa precipitação foi evidenciada através do pico em  $2\theta = 79,2^\circ$ . De acordo com Moffat, [1988], o resfriamento ao forno resulta no aparecimento e crescimento de precipitados nanométricos da fase  $\omega$  atribuído ao colapso dos planos  $\{222\} \beta$  e subsequente difusão. Nesse caso, a fase  $\omega$  é denominada isotérmica.

Tendo em vista que a temperatura de início de formação da martensita,  $M_I$  da liga Ti-35Nb situa-se em temperaturas próximas à temperatura ambiente, um pequeno volume dessa fase pode ser observado na condição de resfriamento rápido. Segundo Lee [2002], a fase  $\beta$  metaestável pode ser retida a altas temperaturas a partir de teores de nióbio superiores a 25% (em peso). Quando se eleva esse teor para valores acima de 30% (em peso) de Nb, a predominância de grãos equiaxiais da fase  $\beta$  é mais intensa [Lee, 2002].

As amostras de Ti-35Nb resfriadas em água foram submetidas a tratamento térmico de envelhecimento e caracterizadas via difração de raios-X *in-situ* por meio de radiação síncrotron com comprimento de onda  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ . Inicialmente, foi realizada a análise da amostra à temperatura ambiente após a mesma sofrer têmpera em água. Em seguida, tal amostra foi tratada termicamente (pré-envelhecimento) à  $260^\circ \text{C}$  por aproximadamente 16.200 s. Tal operação foi

seguida de envelhecimento às temperaturas de 400 °C e 500 °C, por períodos de tempo, respectivamente, de 8.400 s e 4.800 s. Tal tratamento térmico teve como objetivo avaliar a estabilidade da fase martensítica nas três temperaturas citadas. O tempo de tratamento em cada temperatura foi gradativamente reduzido com o aumento da temperatura.

Os resultados da difração de raios-X para a liga Ti-35Nb obtidos através da radiação síncrotron são apresentados na figura 4.6. Verifica-se a presença das fases martensíticas  $\alpha''$  e  $\beta$  à temperatura ambiente, o que está de acordo com a análise microestrutural realizada por meio de microscopia óptica. O exame do difratograma obtido após 300 s à temperatura de pré-envelhecimento de 260 °C revela que picos relativos à martensita ortorrômbica sofreram alteração. Essa alteração está diretamente relacionada ao aumento de intensidade de picos da fase  $\beta$ . Além disso, observou-se o aparecimento de um pico próximo a  $2\theta = 51,30^\circ$  referente à precipitação da fase  $\omega$ . A evolução detalhada das transformações de fase que ocorreram desde a primeira varredura (análise por difração de raios-X) à temperatura ambiente até o último tratamento térmico à temperatura de 500°C pode ser visualizada nas figuras 4.7, 4.8 e 4.9.

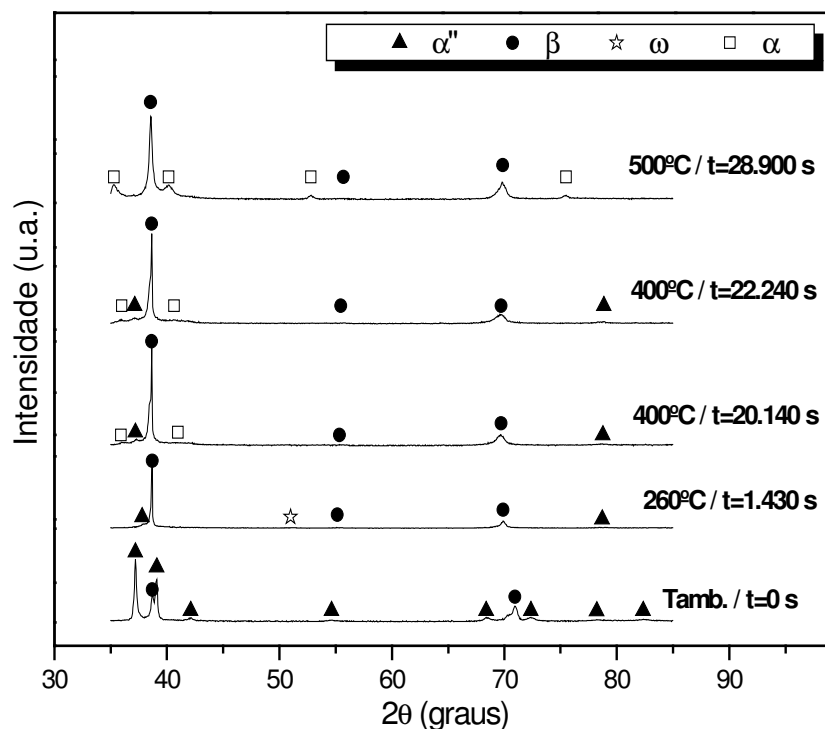


Figura 4.6. Análise de difração de raios-x realizada por meio de radiação síncrotron da liga Ti-35Nb tratada termicamente em diferentes temperaturas.

Ao serem submetidas a tratamentos térmicos de envelhecimento, ligas de titânio tipo  $\beta$  resfriadas rapidamente podem exibir a transformação da fase martensítica ortorrômbica em fase  $\beta$ , que propicia a precipitação da fase  $\omega$  e finalmente, a precipitação da fase  $\alpha$ . Tal sequência de transformações de fase depende da composição e dos tratamentos térmicos envolvidos [Long, 1998]. De acordo com Laheurte [2005], tratamentos térmicos realizados em temperatura dentro da faixa de 250-350 °C provocam a precipitação da fase  $\omega$  isotérmica, enquanto que envelhecimento a temperaturas mais elevadas (400-550 °C) resulta na precipitação da fase  $\alpha$ . Esse fato não exclui a possibilidade de precipitação concomitante das fases  $\alpha$  e  $\omega$ . Tang [2000], através de microscopia eletrônica de transmissão amostras da liga Ti-Nb-Ta solubilizadas e resfriadas ao ar, observou a presença de finas partículas de fase  $\alpha$  e fase  $\omega$  dispersas dentro de matriz da fase  $\beta$ .

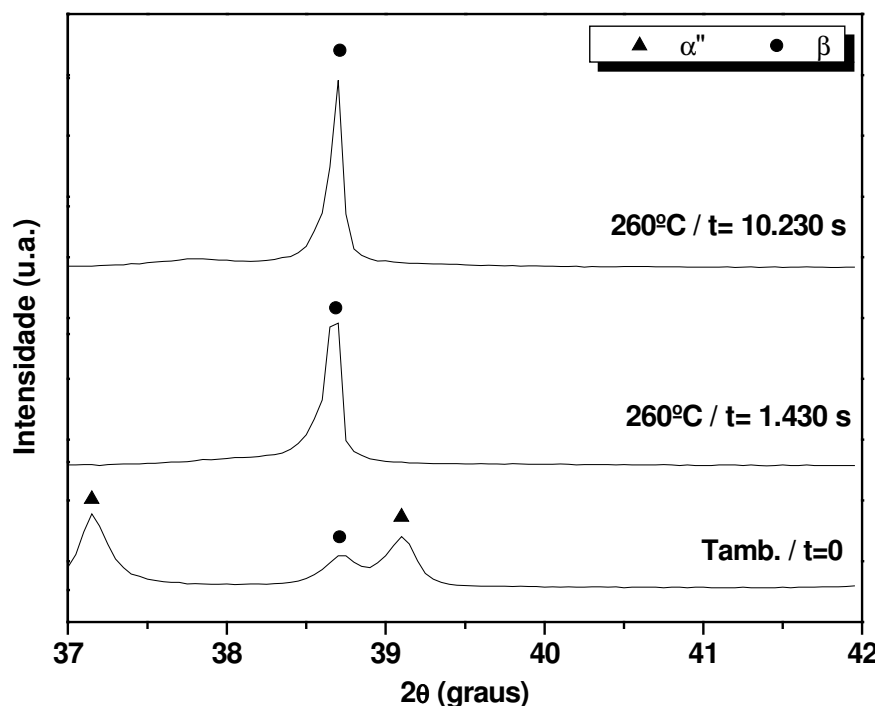


Figura 4.7. Análise de difração de raios-x obtido através de radiação síncrotron na faixa  $37^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$  durante pré-envelhecimento a 260 °C.

Finalizado o pré-envelhecimento, a temperatura foi elevada a 400°C e após 1.500 s nessa temperatura realizou-se varredura. Observa-se que após esse tratamento térmico, os picos da fase  $\beta$  apresentam um aumento, ao passo que os picos referentes à fase martensítica  $\alpha''$  diminuiram

significativamente, embora ainda reste alguma quantidade diminuta dessa fase. A ocorrência simultânea da dissolução dos precipitados da fase  $\omega$  e a nucleação e crescimento da fase  $\alpha$  também foi verificada. A precipitação e crescimento da fase  $\alpha$  durante este período estão ressaltadas na figura 4.8.

Segundo a literatura, o envelhecimento a 400 °C provoca a diminuição da fração de volume da fase  $\omega$  acompanhado da redução do limite de resistência à tração [Kim, 2006]. O início da precipitação da fase  $\alpha$  em igual temperatura propicia o aumento da dureza [Niinomi, 2003] e enriquecimento da fase  $\beta$  em elementos  $\beta$  estabilizadores [Laheurte, 2005].

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

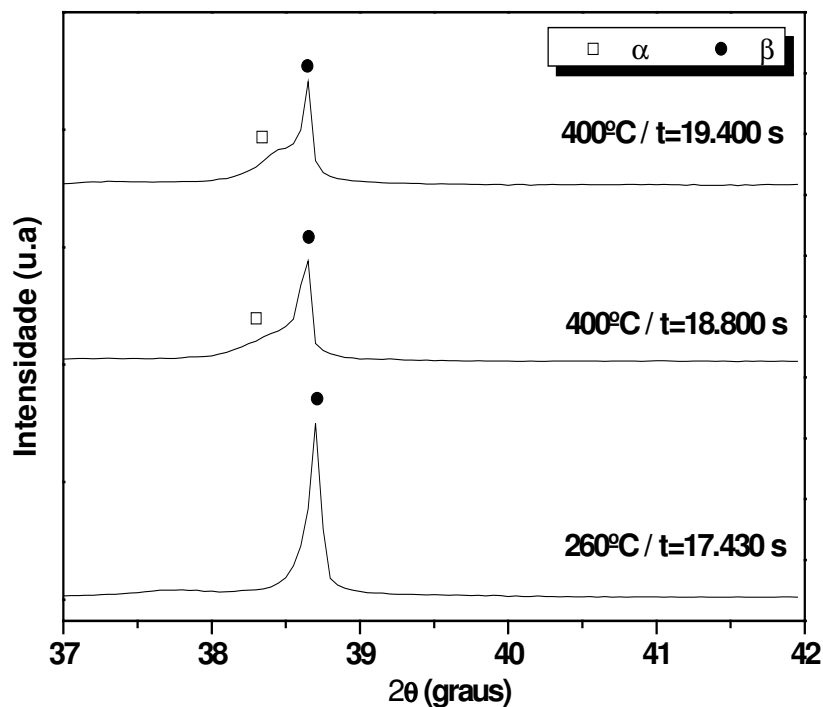


Figura 4.8. Análise de difração de raios-x obtido através de radiação sincrotron na faixa  $37^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$  durante envelhecimento a 400 °C.

Após 3.600 s à temperatura de 400 °C, a realização de outra varredura se fez necessário para averiguar a ocorrência de possíveis mudanças de fases. Observa-se a manutenção dos picos anteriormente referidos às fases  $\alpha''$ ,  $\beta$  e  $\alpha$ . Elevando-se a temperatura para 500 °C a fase martensítica  $\alpha''$  se transformou por completo, verificando-se a presença das fases  $\alpha$  e  $\beta$ , com picos bem definidos e levemente deslocados para a esquerda. Um perfil da transformação dinâmica neste intervalo é mostrado na figura 4.9. Nota-se a precipitação da fase  $\alpha$  próxima a  $2\theta = 40^\circ$  na temperatura de 500 °C relativo ao plano (101) e o continuo deslocamento do pico próximo a  $2\theta = 38,3^\circ$  relativo ao plano (002) da mesma fase, notoriamente confuso devido à proximidade do pico  $2\theta = 38,482^\circ$  do plano (110) da fase  $\beta$  também presente nesta varredura.

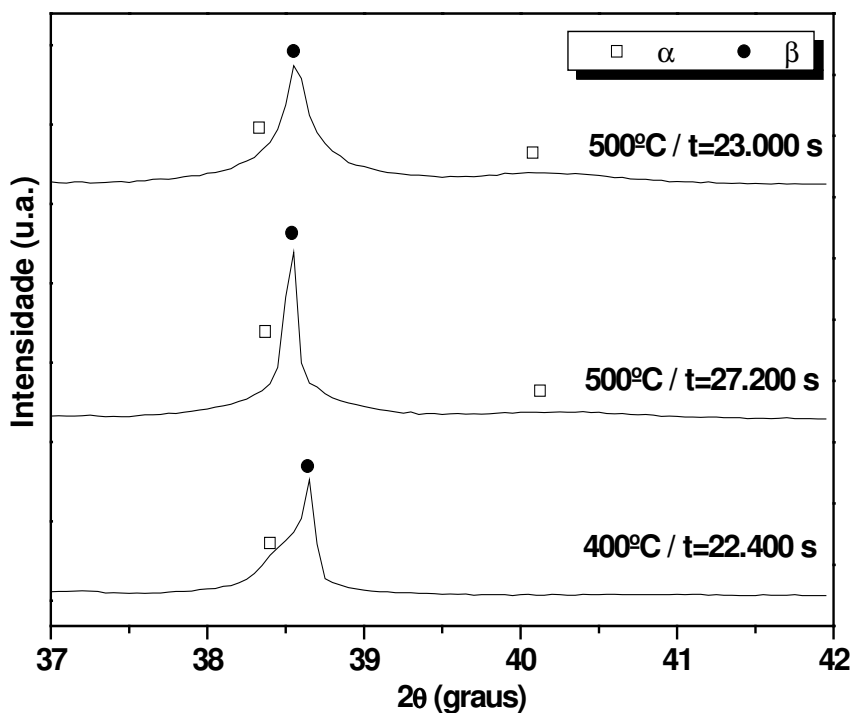


Figura 4.9. Análise de difração de raios-x obtido através de radiação sincrotron na faixa  $37^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$  durante envelhecimento a 500 °C.

## 4.2. Análise Térmica

A estabilidade de fases na liga Ti-35Nb submetida ao resfriamento em água foi também avaliada por meio de ensaios da técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC). As amostras ensaiadas foram submetidas à taxa de aquecimento/resfriamento de 10°C/minuto em



atmosfera de hélio e cadinhos de platina, com o propósito de auxiliar a interpretação dos resultados obtidos no estudo de envelhecimento e caracterização *in-situ* via radiação síncrotron. 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].

A figura 4.10 apresenta os termogramas de DSC obtidos após dois ciclos de aquecimento/resfriamento. No primeiro ciclo, nota-se a presença de pico endotérmico com início a 160 °C, seguido de pico exotérmico com início a 270 °C e outro pico endotérmico próximo a 420 °C. No segundo ciclo de aquecimento foi observado apenas um único pico endotérmico próximo de 420 °C.

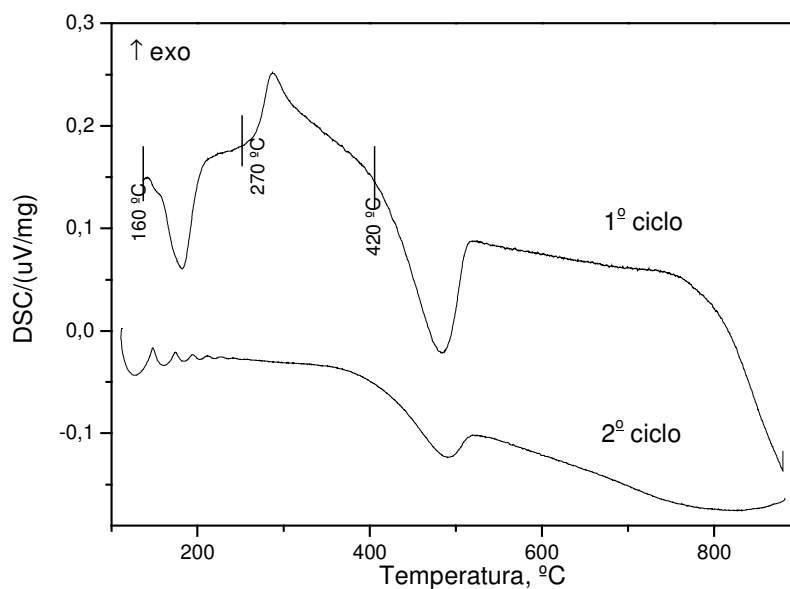


Figura 4.10. Curva de DSC da liga Ti-35Nb submetida a resfriamento em água a partir do campo  $\beta$  de temperatura.

A partir das informações obtidas pelo ensaio de difração de raios-X realizado durante os tratamentos térmicos de envelhecimento e dos resultados apresentados por Mantani *et al.* [2006], é possível afirmar que o pico endotérmico a 160 °C corresponde ao início da transformação reversa da fase  $\beta$  ( $\alpha'' \rightarrow \beta$ ), enquanto que o pico exotérmico observado próximo a 270 °C refere-se à precipitação da fase  $\omega$  e à nucleação da fase  $\alpha$ . As partículas da fase  $\omega$  desempenham papel de

substrato na nucleação da fase  $\alpha$ . Assim, à medida que a fase  $\omega$  surge de maneira dispersa na matriz da fase  $\beta$ , a fase  $\alpha$  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  $\omega$  e dificultem o seu crescimento. O pico endotérmico a 420 °C está associado à temperatura  $\beta$ -*transus*. Esses resultados estão de acordo com o diagrama de fases no equilíbrio visualizado na figura 2.4.

### 4.3. Propriedades Mecânicas

A avaliação do comportamento mecânico das ligas em estudo foi realizada por meio de ensaios de dureza Vickers, de emissão acústica para determinação de módulo de elasticidade e de tração. O módulo de elasticidade também foi obtido através dos ensaios de tração segundo a norma ASTM E111, pela tangente da região linear da curva tensão-deformação [Elias, 2006].

Os valores de dureza Vickers para a liga Ti-35Nb em todas as etapas do processo estão indicadas na tabela 4.1, correlacionando-se com as fases formadas identificadas através de análises de difração de raios-X e microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.

Tabela. 4.1. Dureza Vickers e respectivas fases formadas identificadas através das técnicas de DRX , MO e MEV.

Liga Ti-35Nb	Dureza Vickers HV1	Fases formadas
Bruta de fusão	$249 \pm 6$	$\alpha''$ , $\beta$
Homogeneizada	$275 \pm 11$	$\alpha$ , $\beta$
Forjada à quente	$205 \pm 18$	$\beta$
Resfriada em água	$188 \pm 4$	$\alpha''$ , $\beta$
Resfriada ao forno	$323 \pm 15$	$\alpha$ , $\beta$ , $\omega$

A dureza obtida em amostras resfriadas em água é próxima dos valores obtidos com liga Ti-35,3Nb-7,1Zr-5,1Ta submetida a tratamento térmico semelhante [Elias, 2006]. Tal estudo indica dureza ao redor de 190 HV. De acordo com Lee [2002], a fase martensítica  $\alpha'$  presente nas ligas Ti-5Nb e Ti-10Nb possui maiores valores de dureza, 322,5 e 341,4 HV respectivamente, em relação à fase  $\alpha''$  presente na liga Ti-17,5Nb (283,5 HV). A explicação para esse fato está na menor deformação envolvida na transformação da fase  $\beta$  em martensítica  $\alpha''$ , o que resulta em menor endurecimento devido a menor deformação da rede. O alto valor de dureza obtido para a liga resfriada ao forno, é resultante da presença da fase  $\omega$ .

A tabela 4.2. apresenta os resultados de módulo de elasticidade obtidos do ensaio de emissão acústica. O ensaio de ultra-som para determinação das constantes elásticas é um método simples e não-destrutivo no qual medindo-se as velocidades de propagação das ondas sonoras longitudinal e transversal é possível determinar as propriedades elásticas do material. Trata-se de um método de maior precisão quando comparado ao ensaio de tração [Zhou, 2004].

Tabela. 4.2. Valores de módulo de elasticidade obtidos por meio da técnica de emissão acústica.

<b>Módulo de Elasticidade</b>	<b>Ti-35Nb (água)</b>	<b>Ti-35Nb (forno)</b>
Técnica acústica	74 GPa	94 GPa

O módulo de elasticidade apresentou valores coerentes com as taxas de resfriamento empregadas e relacionados às fases retidas à temperatura ambiente. O valor obtido da amostra resfriada rapidamente foi inferior ao valor obtido da amostra resfriada ao forno. Enquanto a primeira amostra apresentava as fases  $\alpha''$  e  $\beta$ , a segunda exibia as fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\omega$ . De acordo com a literatura, o módulo de elasticidade da liga Ti-35Nb resfriada em água é de 61,5 GPa [Ozaki, 2004]. Considera-se que a fase  $\omega$  seja responsável por aumentar o módulo de elasticidade em ligas com teores de Nb entre 15% e 36% (% em peso), uma vez que essa fase tem maior módulo em comparação com os módulos de elasticidade das fases  $\alpha''$  e  $\beta$  [Lee, 2002] [Hao, 2006]. Para teores de Nb superiores a 40% (em peso), o valor do módulo de elasticidade tende a subir se igualando ao do Nb puro, aproximadamente 104 GPa [Hanada, 2005]. Dessa forma, a redução do módulo de elasticidade pode ser alcançada através da supressão ou retardamento da nucleação da fase  $\omega$ .

Nos ensaios de tração, a deformação foi medida usando-se extensômetro na secção reduzida do corpo de prova. Os resultados de limite de resistência à tração, limite de escoamento a 0,2%, alongamento até a fratura e redução de área foram medidos para amostras em triplicatas para cada condição de tratamento térmico. Os valores de propriedades mecânicas provenientes do ensaio de tração estão apresentados na tabela 4.3.

O limite de resistência à tração e o limite de escoamento das amostras avaliadas exibem tendência de aumento com a diminuição da taxa de resfriamento, o que se deve à precipitação das fases  $\alpha$  e  $\omega$ . O mesmo ocorreu com relação aos valores de módulo de elasticidade, que são bastante próximos aos valores obtidos pela técnica de emissão acústica. Porém, analisando-se os parâmetros de ductilidade verifica-se que a menor taxa de resfriamento resultou em acentuada diminuição no alongamento e na redução de área. Um comportamento dúctil é observado para a liga resfriada em água, uma vez que o valor médio de alongamento obtido é de 36,0% e apresenta superfície de fratura por micromecanismo de “*dimples*”, conforme mostra a fractografia vista na figura 4.11.

A análise da superfície de fratura da amostra da liga Ti-35Nb obtida por resfriamento ao forno revela comportamento frágil, como indica a figura 4.12. A superfície de fratura apresentou predominantemente fratura intergranular (região A) e “*dimples*” em algumas regiões (região B). Este fato está associado à presença da fase  $\omega$  na microestrutura, o que está de acordo com estudos de Laheurte *et al.* [2005]. Em tal estudo, observou-se pequena ductilidade para a liga Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn envelhecida a 550 °C por 30 minutos, confirmando assim, a fragilidade devido à precipitação da fase  $\omega$  isotérmica. Segundo Kocan *et al.* [2005], períodos de tempo de envelhecimento elevados ou envelhecimento a temperaturas superiores a 500 °C resultam na diminuição da resistência mecânica do material e aumento acentuado da ductilidade, o que pode estar associado ao crescimento exagerado da fase  $\alpha$  e à dissolução da fase  $\omega$ .

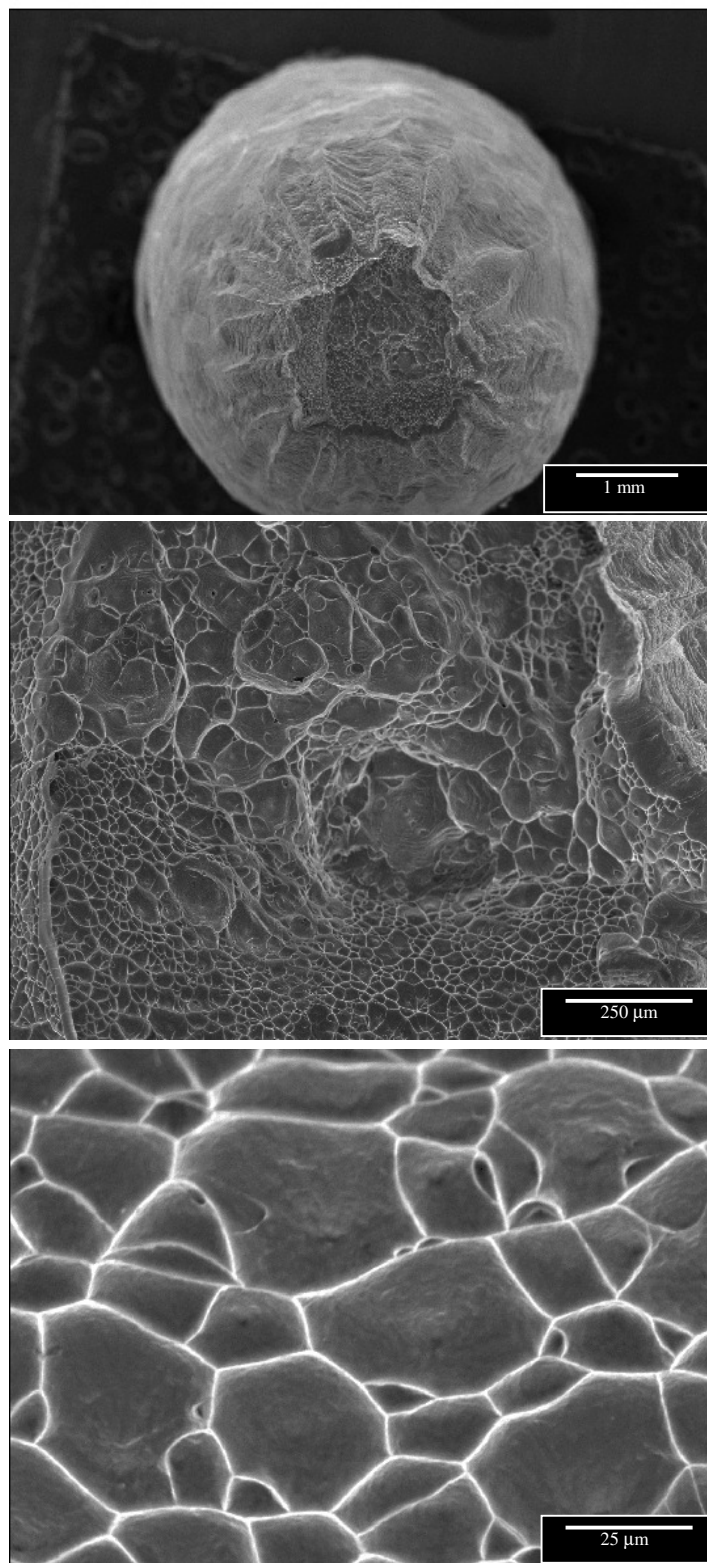


Figura 4.11. Superfície de fratura obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da liga Ti-35Nb resfriada em água.

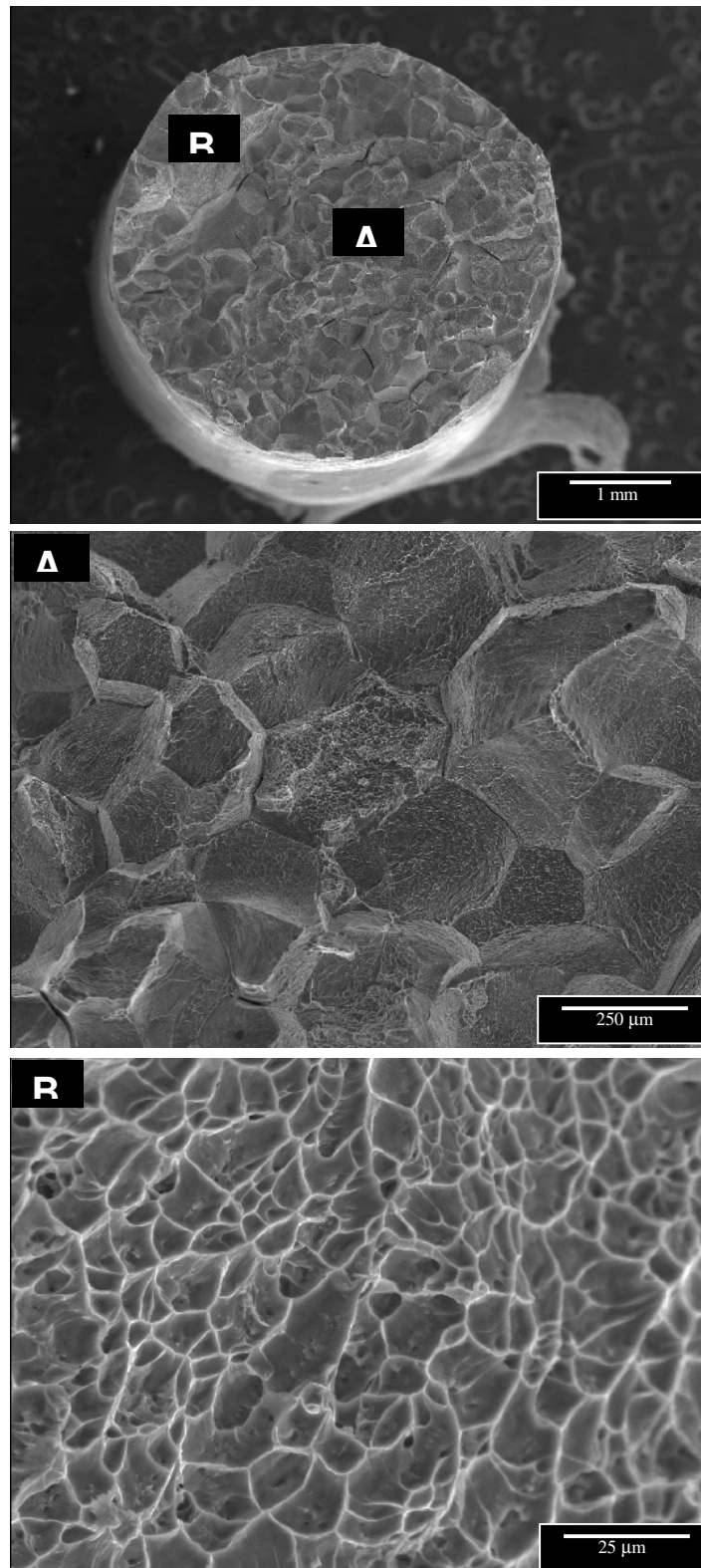


Figura 4.12. Superfície de fratura obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da liga Ti-35Nb resfriada em forno.

Tabela 4.3. Propriedades mecânicas básicas obtidas de amostras da liga Ti-35Nb submetidas a tratamentos térmicos distintos.

Propriedades Mecânicas	Ti-35Nb (água)	Ti-35Nb (forno)
Limite de resistência à tração (MPa)	555,1 ± 11,4	732,6 ± 23,2
Limite Escoamento (MPa)	342,6 ± 0,9	721,8 ± 20,6
Alongamento (%)	36,0 ± 1,4	5,7 ± 0,3
Redução de área (%)	71,7 ± 0,9	7,8 ± 2,5
Módulo de Elasticidade (GPa)	75,2 ± 15,7	94,9 ± 5,7

#### 4.4. Ensaios eletroquímicos

Objetivando analisar o efeito da microestrutura na resistência à corrosão das ligas Ti-35Nb foram realizados ensaios de impedância eletroquímica e de polarização. As amostras utilizadas nos ensaios eletroquímicos foram lixadas até granulometria de 1200 e polidas com pasta de diamante e solução de sílica coloidal até que a superfície estivesse espelhada. As amostras foram acopladas à célula eletroquímica, que permaneceu em imersão em solução aquosa de 0,9% NaCl por 30 minutos, para que o potencial de equilíbrio fosse atingido. Ao fim de tal período de tempo, iniciou-se a análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e na seqüência, executou-se o ensaio de polarização. Os resultados obtidos foram comparados a valores obtidos em ensaios utilizando-se o Ti c.p. como amostra.

Os valores de potencial de circuito aberto obtido após 30 minutos de imersão são: -430 mV, -240 mV e -360 mV para Ti-35Nb resfriada em água, Ti-35Nb resfriada ao forno e Ti c.p., respectivamente.

De acordo com Assis *et al.* [2006], o potencial em circuito aberto da liga Ti-13Nb-13Zr passa de -560 mV para 190 mV após 56 horas de imersão em solução de Hanks. Segundo o mesmo autor, análises de amostras das ligas Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-4V revelaram potenciais de -650 mV e -360 mV no momento da imersão, respectivamente. Após 3 horas, tais ligas passaram a

exibir potenciais de 120 mV e 50 mV. Esses potenciais permaneceram sem grandes flutuações após 56 horas, o que provavelmente está associado à espessura do filme de óxido formado. Em outro estudo realizado por Zheng *et al.* [2006] sobre o sistema Ti-Nb-Sn, observou-se que o potencial de circuito aberto em solução aquosa de 0,9% NaCl teve aumento contínuo na direção nobre mesmo após 2 horas de imersão.

As figuras 4.13 e 4.14 apresentam resultados de impedância eletroquímica em diagrama Bode e Bode-Fase. A figura 4.13 permite observar que amostras da liga Ti-35Nb resfriadas em água e em forno apresentam alto módulo de impedância, na ordem de  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , muito próximo ao do Ti c.p. Em relação aos ângulos de fase, estes permaneceram próximos de  $-80^\circ$ , apesar da amostra resfriada ao forno apresentar ângulo de fase ligeiramente maior. Estes resultados indicam comportamento capacitivo (alta resistência à corrosão) e a formação de filme estável no eletrólito utilizado. De acordo com Oliveira *et al.* [2006], a análise de amostras das ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-50Zr revelou que tratamentos térmicos modificam apenas a microestrutura e pouco afetam a resistência à corrosão.

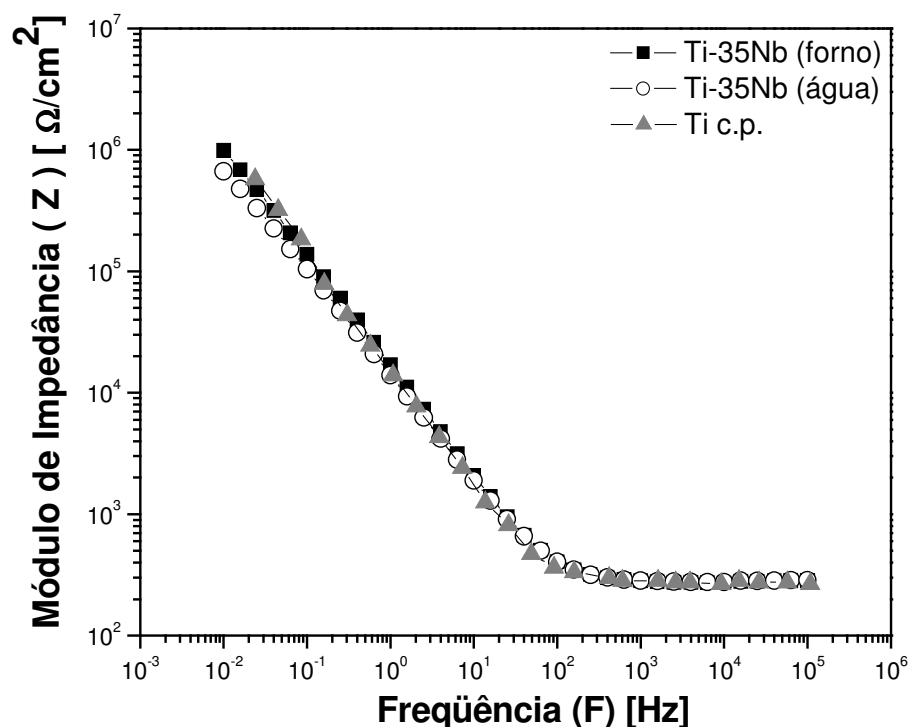


Figura 4.13. Diagrama de Bode obtido da análise de amostras da liga Ti-35Nb resfriadas em água e em forno e do Ti c.p., após 30 minutos de imersão.



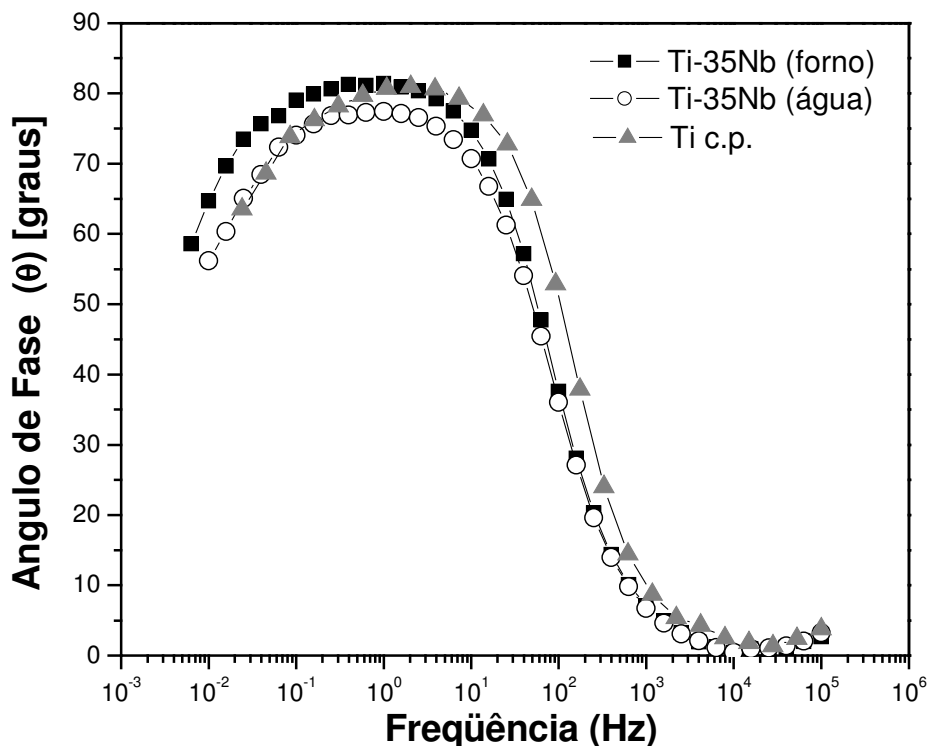


Figura 4.14. Diagrama de Bode-Fase obtido da análise de amostras da liga Ti-35Nb resfriadas em água e em forno e do Ti c.p., após 30 minutos de imersão.

Os ensaios de polarização foram realizados aplicando-se potenciais entre -0,8 a +2,8 V. Os respectivos valores de potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) foram estimados a partir da técnica de extrapolação de Tafel da porção linear da curva catódica e anódica. A taxa de corrosão, em  $\mu\text{m}/\text{ano}$  foi obtida a partir da densidade de corrosão usando-se a Lei de Faraday:

$$\text{Taxa de corrosão } (\mu\text{m}/\text{ano}) = \frac{3,27 \cdot a \cdot i}{nD} \quad (\text{Equação 4.1})$$

Na equação 4.1, o valor de  $a$  corresponde ao peso atômico do metal a ser corroído (para o titânio esse valor é de 47,9 g/mol),  $i$  é a densidade de corrente corrosão ( $\mu\text{m}/\text{cm}^2$ ),  $n$  a mudança de valência na corrosão (IV) e  $D$  a densidade do titânio puro (4,51 g/cm<sup>3</sup>). A figura 4.15 mostra as curvas de polarização das amostras da liga Ti-35Nb resfriadas em água e em forno e do Ti c.p., ensaiadas em solução aquosa de 0,9% NaCl. Apesar de a microestrutura ser diferente nos três materiais avaliados,  $\alpha''$  e  $\beta$  para a liga resfriada em água,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\omega$  para a liga resfriada ao forno e

$\alpha$  para Ti c.p., os comportamentos em relação à corrosão desses materiais foram bastante similares, o que está de acordo com estudos de Lee *et al.* [Lee, 2002]. Esses resultados indicam que a microestrutura tem pouca influência no comportamento de corrosão, enquanto que a constituição do material é mais importante.

No entanto, segundo Choubey *et al.* [2004], microestruturas bifásicas equiaxiais são mais suscetíveis à corrosão pela diferença de composição apresentada por grãos de fases diferentes, o que leva à formação de uma célula galvânica. Os valores de densidade de corrente de corrosão, potencial de corrosão e taxa de corrosão obtidos em solução de 0,9% NaCl a partir da extrapolação de Tafel e equação 4.1 são mostrados na tabela 4.4. Verifica-se que densidade de corrente de corrosão e a taxa de corrosão são ligeiramente menores no caso da amostra resfriada em forno. Da mesma maneira, constata-se que o potencial de corrosão é mais nobre, menos reativo, para a amostra sob resfriamento lento quando comparado ao potencial obtido da amostra resfriada em água.

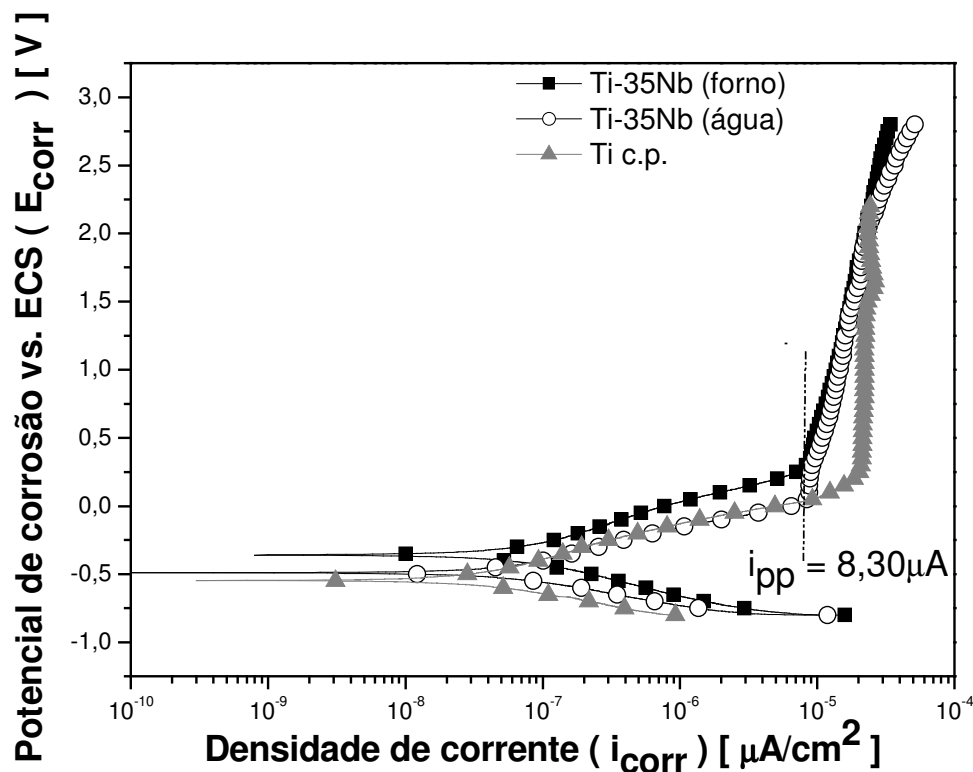


Figura 4.15. Curva de polarização em solução de NaCl 0,9%.

Tabela 4.4. Valores de potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) e taxa de corrosão obtidos em solução aquosa de 0,9% NaCl.

Amostra	$E_{\text{corr}}$	$i_{\text{corr}}$	Taxa de corrosão
Ti35Nb (forno)	-363 mV	0,044 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	0,38 $\mu\text{m}$ /ano
Ti35Nb (água)	-488 mV	0,050 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	0,43 $\mu\text{m}$ /ano
Ti c.p.	-545 mV	0,018 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	0,16 $\mu\text{m}$ /ano

Pelo perfil das curvas de polarização e pelos baixos valores das densidades de corrente observa-se que todas as ligas apresentaram passivação após a imersão em solução. Quando a densidade de corrente medida pelo ensaio de polarização anódica é baixa, a resistência à corrosão do material é excelente [Okazaki, 1996].

De acordo com Assis *et al.* [2006], a análise das ligas Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-4V revelou que os potenciais de corrosão e densidade de corrosão estimados em solução de Hanks são de -374, -368 e -407 mV e 0,028, 0,019 e 0,053  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , respectivamente. Esses resultados estão em boa concordância com os resultados aqui obtidos. A estabilização parcial da densidade de corrente é observada quando a densidade de corrente atinge valores próximos a  $2 \cdot 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup> para todos os materiais analisados, indicando que o filme de óxido de titânio está sendo formado. A passivação ocorre quando o potencial atinge 60 mV, 400 mV e 300 mV para a liga resfriada em água, resfriada ao forno e Ti c.p., respectivamente. Esses potenciais caracterizam a densidade de corrente passiva ( $i_{\text{pp}}$ ) de 8,30  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  para as ligas de Ti-35Nb e de 0,20  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  para o Ti c.p..

Na análise do Ti c.p. observa-se leve oscilação em torno de 1.480 mV, o que sugere a quebra do filme passivo, de modo similar ao que ocorre durante a nucleação de pites e repassivação [Assis, 2006]. No entanto, vários estudos têm relatado que um leve aumento na densidade de corrente para potenciais próximos a 1.000 mV em análises de Ti c.p. e da liga Ti-6Al-4V está associado à evolução de oxigênio que está relacionado a seus outros estados de oxidação. Esse fenômeno não ocorre na presença dos elementos de liga Ta e Nb, responsáveis por suprimir a evolução de oxigênio [Karayan, 2007]. Karthege *et al.* [2007] ao estudar ligas do

sistema TNZT observou oscilação semelhante, acompanhada de aumento na corrente e associou tal fenômeno à dissolução de algum elemento de liga.

#### 4.5. Ensaio de Fadiga

As propriedades de fadiga foram avaliadas através do ensaio da barreta rotativa, empregando-se o método escada para obtenção do limite de resistência à fadiga. Os corpos de prova foram ensaiados com amplitude de tensão constante até a falha ou até o limite de  $1 \times 10^7$  ciclos caso não ocorresse ruptura. A liga Ti-6Al-4V é geralmente considerada como material padrão quando se avalia a resistência à fadiga de ligas de titânio para uso ortopédico. Essa liga apresenta resistência mínima à fadiga para uso em prótese de 425 MPa [Long, 1998].

Segundo Niinomi [2006], o limite de resistência à fadiga através do ensaio rotativo para a liga Ti-6Al-4V ELI esta na faixa de 423-515 MPa e entre 598-816 MPa quando é utilizado ensaio de fadiga uniaxial. Para o Ti c.p., o limite de resistência à fadiga está entre 200-430 MPa (fadiga uniaxial). Apesar das ligas de titânio tipo  $\beta$  apresentarem menor limite de resistência à fadiga que as do tipo  $\alpha+\beta$ , tratamentos térmicos de envelhecimento após a solubilização no campo  $\beta$  de temperatura podem elevar significativamente a resistência à fadiga, o que ocorre devido à precipitação da fase  $\alpha$ .

A resistência à fadiga em alto ciclo é determinada pela resistência à fadiga na etapa de nucleação da trinca e varia conforme a microestrutura. Um valor razoável de resistência à fadiga é alcançado quando o balanço entre resistência e ductilidade é obtido através da otimização da microestrutura. Em geral, a trinca resultante do fenômeno da 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. Tais morfologias da superfície de fratura são características de materiais metálicos dúcteis [Boehlert, 2007] [Niinomi, 2003].

A tabela 4.5 apresenta os resultados de resistência à fadiga obtidos para as ligas avaliadas, os respectivos tamanhos de grãos determinados com base na norma ASTM E112 e as fases formadas já identificadas mediante DRX, MO e MEV. Verifica-se que os tamanhos de grãos são

razoavelmente grandes, o que demonstra que os tratamentos termomecânicos para refinamento da microestrutura não foram eficientes.

Tabela 4.5. Limite de Resistência à fadiga e respectivos tamanhos de grãos e fases formadas identificadas através do método do intercepto e das técnicas de DRX, MO e MEV, respectivamente, de amostras da liga Ti-35Nb resfriadas em água e em forno.

<b>Ligas</b>	<b>Limite de Resistência à Fadiga Médio, <math>S_f</math></b>	<b>Tamanho de grão</b>	<b>Fases formadas</b>
Ti-35Nb (água)	$295,3 \pm 23,0$ MPa	$231,9 \pm 64,6$ $\mu\text{m}$	$\alpha'$ , $\beta$
Ti-35Nb (forno)	$215,2 \pm 33,1$ MPa	$215,8 \pm 47,8$ $\mu\text{m}$	$\alpha$ , $\beta$ , $\omega$

Morrissey *et al.* [2006] ao avaliar o método escada, sugeriu que devido ao número limitado de corpos de prova ensaiados e à imprecisão inerente ao cálculo do desvio padrão, devem ser considerados apenas o valor médio do limite de resistência à fadiga. Ao avaliar as propriedades em alto ciclo da liga Ti-6Al-4V, empregando-se tal método, ele obteve valor de resistência à fadiga de  $540 \pm 60$  MPa.

As tabelas 4.6 e 4.7 apresentam os resultados dos ensaios de fadiga utilizando o método escada, ou seja, a sequência dos corpos de prova ensaiados, com a devida composição nominal aferida mediante análise de fluorescência de raios-X, tensão empregada e número de ciclos até a falha para as ligas resfriadas em água e ao forno. Como já era esperado, além do número de ciclos até a falha aumentar com a diminuição da tensão aplicada, uma grande dispersão nos resultados inerente à natureza estatística do ensaio de fadiga é observada. Para as amostras submetidas ao resfriamento ao forno, o número de ciclos até a fratura ocorreu após  $10^6$  ciclos, o que sugere estar relacionado à presença das fases  $\alpha$  e  $\omega$ . Segundo Niinomi [2003], a precipitação das fases  $\alpha$  e  $\omega$  em pouca quantidade, aumenta a resistência à iniciação da trinca de fadiga. No entanto, a precipitação da fase  $\omega$  pode ocasionar o aumento da taxa de crescimento da trinca [Li, 2003].

Tabela 4.6. Dados do ensaio de fadiga para Ti-35Nb na condição resfriada em água, utilizando o método escada.

<b>Corpo de Prova (N°)</b>	<b>Composição (% em peso)</b>	<b>Tensão Aplicada (MPa)</b>	<b>Ciclos até a falha</b>
1	Ti-35,4Nb	175	Sem ruptura
2	Ti-36,9Nb	215	Sem ruptura
3	Ti-34,8Nb	245	Sem ruptura
4	Ti-35,9Nb	300	222100
5	Ti-34,3Nb	275	Sem ruptura
6	Ti-35,1Nb	280	309600
7	Ti-34,5Nb	280	Sem ruptura
8	Ti-35,5Nb	280	Sem ruptura
9	Ti-35,8Nb	287,5	Sem ruptura
10	Ti-35,3Nb	300	563600
11	Ti-35,6Nb	287,5	827600
12	Ti-35,7Nb	275	Sem ruptura
13	Ti-35,2Nb	287,5	938600
14	Ti-35,4Nb	275	746900
15	Ti-35,6Nb	262,5	Sem ruptura
16	Ti-35,5Nb	275	Sem ruptura
17	Ti-35,3Nb	287,5	Sem ruptura
18	Ti-35,2Nb	300	580400
19	Ti-35,3Nb	287,5	Sem ruptura
20	Ti-35,7Nb	300	558200

Tabela 4.7. Dados do ensaio de fadiga para Ti-35Nb na condição resfriada em forno, utilizando o método escada.

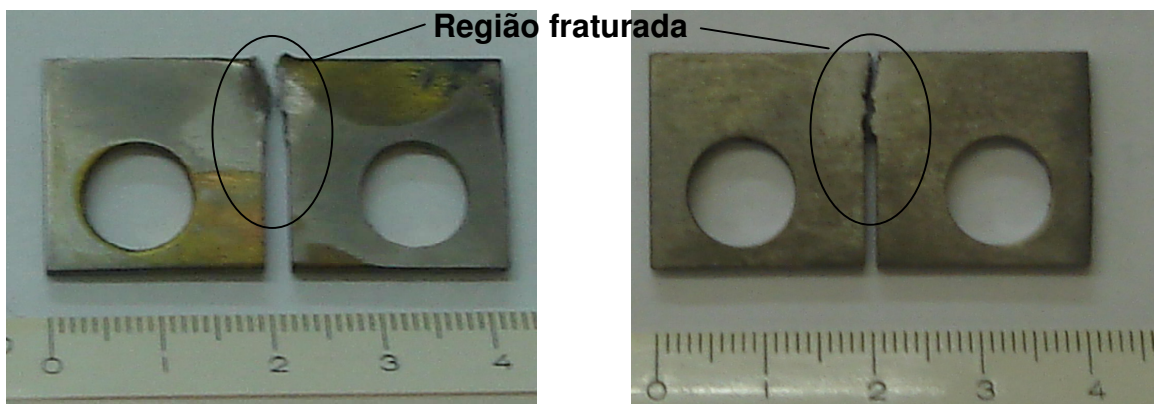
<b>Corpo de Prova (Nº)</b>	<b>Composição (% em peso)</b>	<b>Tensão Aplicada (MPa)</b>	<b>Ciclos até a falha</b>
1	Ti-35,5Nb	360	139400
2	Ti-35,5Nb	330	38600
3	Ti-35,1Nb	300	63800
4	Ti-35,0Nb	270	145400
5	Ti-35,7Nb	220	1051600
6	Ti-34,6Nb	200	792000
7	Ti-34,6Nb	175	Sem ruptura
8	Ti-35,5Nb	187,5	Sem ruptura
9	Ti-36,1Nb	200	734000
10	Ti-34,9Nb	187,5	5469100
11	Ti-34,8Nb	175	Sem ruptura
12	Ti-35,0Nb	187,5	Sem ruptura
13	Ti-35,9Nb	200	Sem ruptura
14	Ti-37,1Nb	212,5	Sem ruptura
15	Ti-35,5Nb	225	5300400
16	Ti-35,7Nb	212,5	1700900
17	Ti-35,3Nb	200	Sem ruptura
18	Ti-35,0Nb	212,5	3974100
19	Ti-35,9Nb	200	Sem ruptura
20	Ti-35,5Nb	212,5	3297400

Em vista da dificuldade em se distinguir a morfologia da superfície de fratura, foram realizados dois ensaios de tenacidade à fratura com corpos de prova do tipo tração-compacto, um para cada condição analisada. O corpo de prova desse ensaio apresentava pré-trinca de fadiga com comprimento aproximado de 2 mm, com a finalidade de gerar superfícies de fratura, as quais foram empregadas como referências dos micro-mecanismos de fratura.

A tabela 4.8 apresenta a carga inicial, carga final e número de ciclos até a fratura. De acordo com os resultados apresentados, há indícios que a liga resfriada rapidamente possua uma maior tenacidade à fratura. A figura 4.16 apresenta os corpos de prova após a realização dos ensaios. As superfícies de fratura obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) estão apresentadas na sequência, figuras 4.17 e 4.19.

Tabela 4.8. Cargas utilizadas na obtenção da pré-trinca de fadiga, com razão de carga 0,1, nos dois ensaios de tenacidade à fratura.

<b>Liga</b>	<b>Carga máxima inicial (N)</b>	<b>Carga máxima final (N)</b>	<b>Total de ciclos para a obtenção da pré-trinca de fadiga</b>
Ti-35Nb resfriada em água	1400	600	34.000
Ti-35Nb resfriada ao forno	1200	700	3.150



(a) Liga Ti-35Nb, resfriada em água.

(b) Liga Ti-35Nb, resfriada ao forno.

Figura 4.16. Corpos de prova utilizados nos ensaios de tenacidade à fratura.



A figura 4.17 apresenta as superfícies de fratura obtida via microscopia eletrônica de varredura das amostras de Ti-35Nb resfriada em água. Tais amostras são provenientes do ensaio de tenacidade à fratura e tomadas como referência na análise das superfícies de fratura geradas nos ensaios de fadiga, apresentadas nas figuras 4.18 e 4.19.

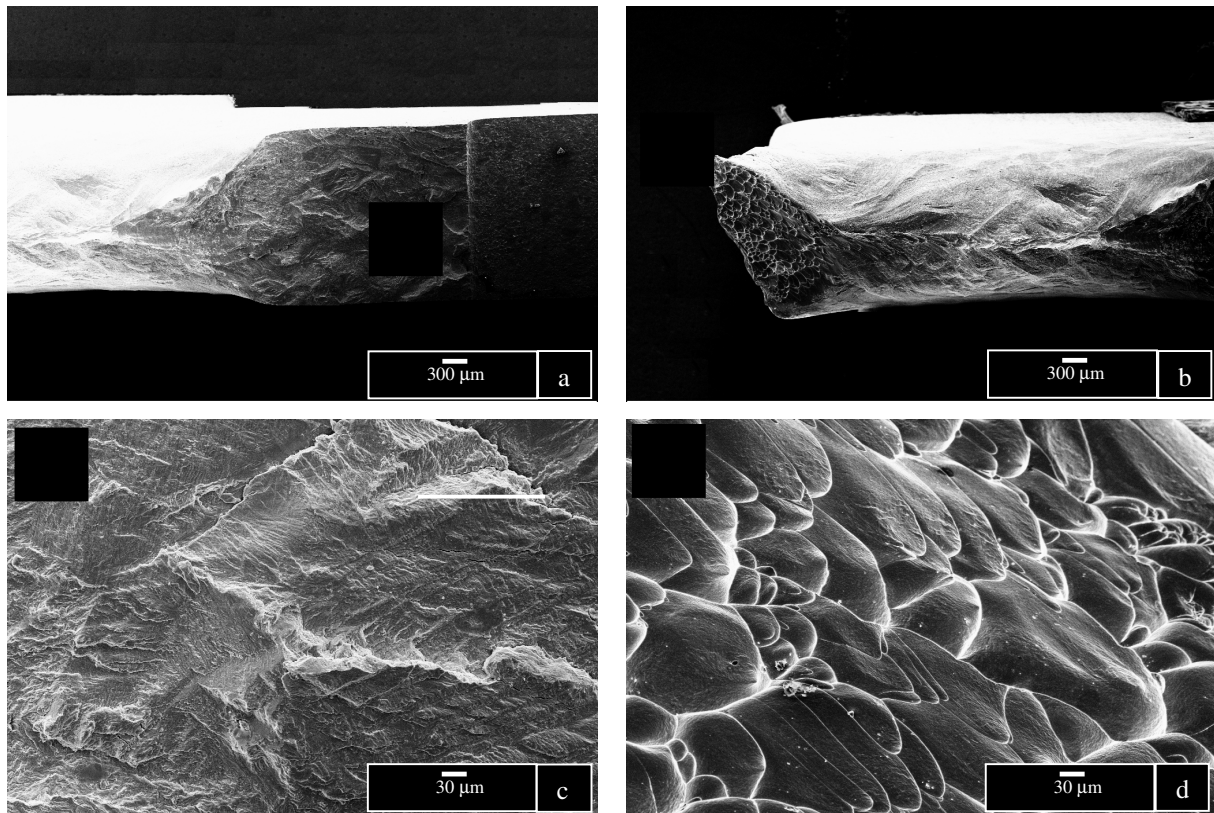


Figura 4.17. Superfícies de fratura da liga Ti-35Nb resfriada em água após ensaio de tenacidade à fratura: (a) macrografia da superfície de fratura, região “A”; (b) macrografia da superfície de fratura, região “B”; (c) propagação da trinca por fadiga na região “A” e (d) fratura final por micromecanismo *dimples* na região “B”.

A análise das superfícies de fratura dos ensaios de tenacidade à fratura apresentou duas regiões distintas. Uma referente ao estágio de propagação da trinca por fadiga, com a presença de trincas secundárias e morfologias característica da zona de fadiga e outra correspondente à região de fratura final, que é constituída de “*dimples*”.

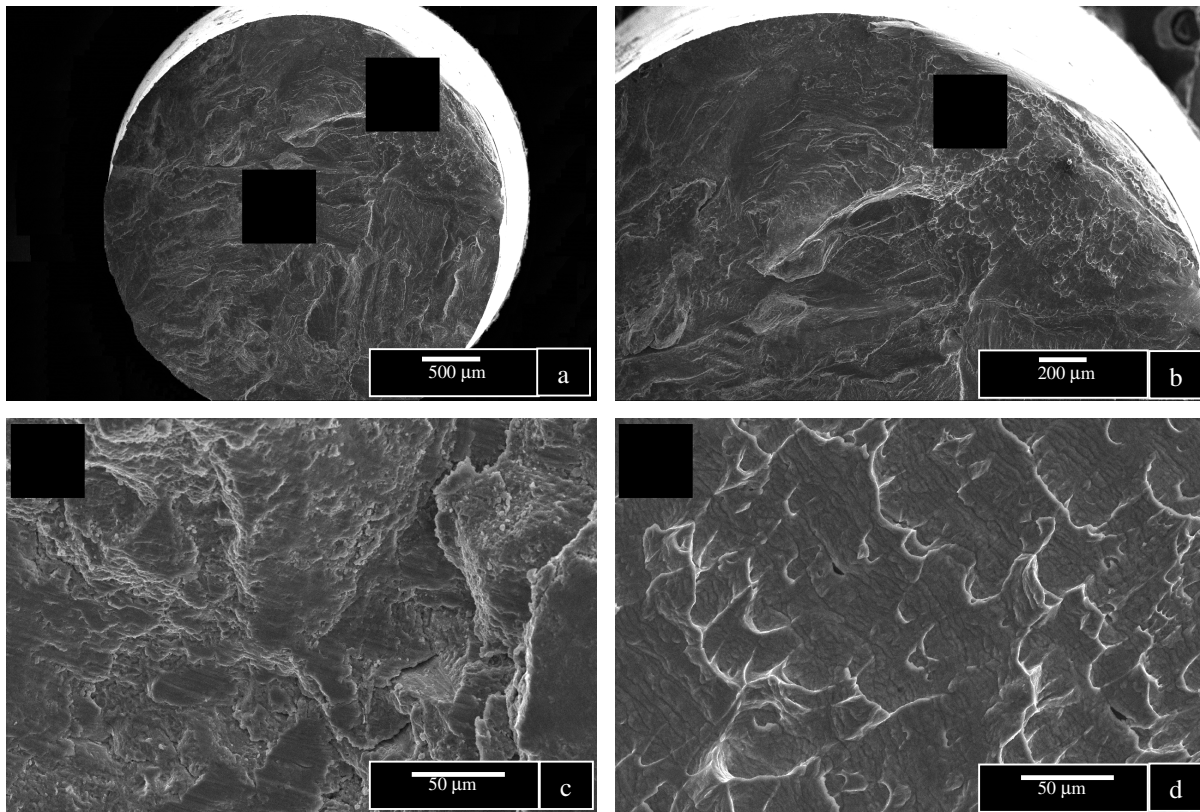


Figura 4.18. Superfícies de fratura da liga Ti-35Nb resfriada em água e submetida a ensaio de fadiga (corpo de prova 4): (a) macrografia da superfície de fratura, região “A” (fadiga) e região “B” (fratura final); (b) macrografia da superfície de fratura, região “B”; (c) propagação da trinca de fadiga na região “A” e (d) fratura final por micromecanismo *dimples* na região “B”.

A análise das superfícies de fratura dos corpos de prova que falharam após número de ciclos relativamente baixo não revelou diferenças morfológicas significativas em relação aos demais corpos de prova. No entanto, a análise metalográfica da secção transversal destes corpos de prova revelou diferença no arranjo das fases presentes. Enquanto que nos demais corpos de prova, as fases  $\alpha$  e  $\beta$  estavam dispersas de forma homogênea, como mostra a figura 4.20, nos cdp4 e cdp6 houve a predominância de grãos da fase  $\beta$  próximo à periferia do corpo de prova, como pode ser observado na figura 4.21.

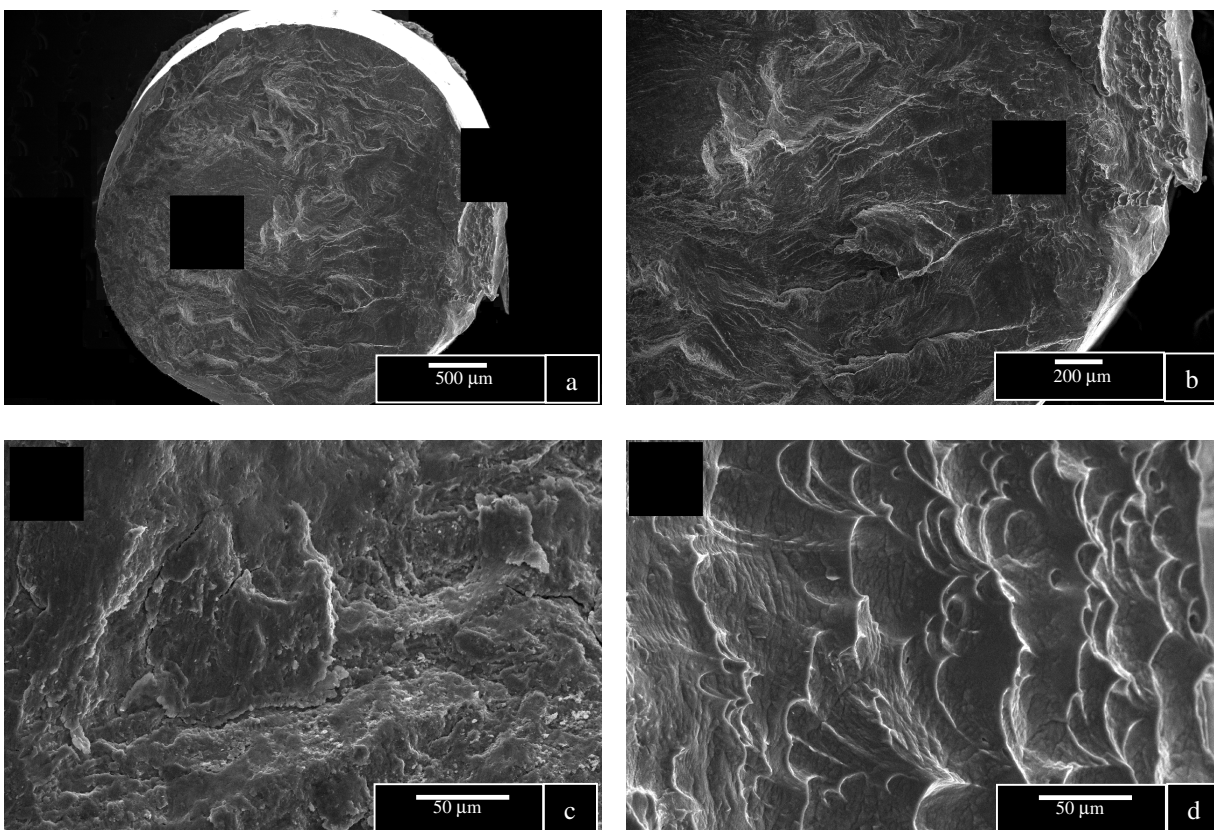


Figura 4.19. Superfície de fratura da liga Ti-35Nb resfriada em água e submetida ao ensaio de fadiga (corpo de prova 13): (a) macrografia da superfície de fratura, região “A” (fadiga) e região “B” (fratura final); (b) macrografia da superfície de fratura, região “B”; (c) propagação da trinca de fadiga na região “A” e (d) fratura final por micromecanismo *dimples* na região “B”.

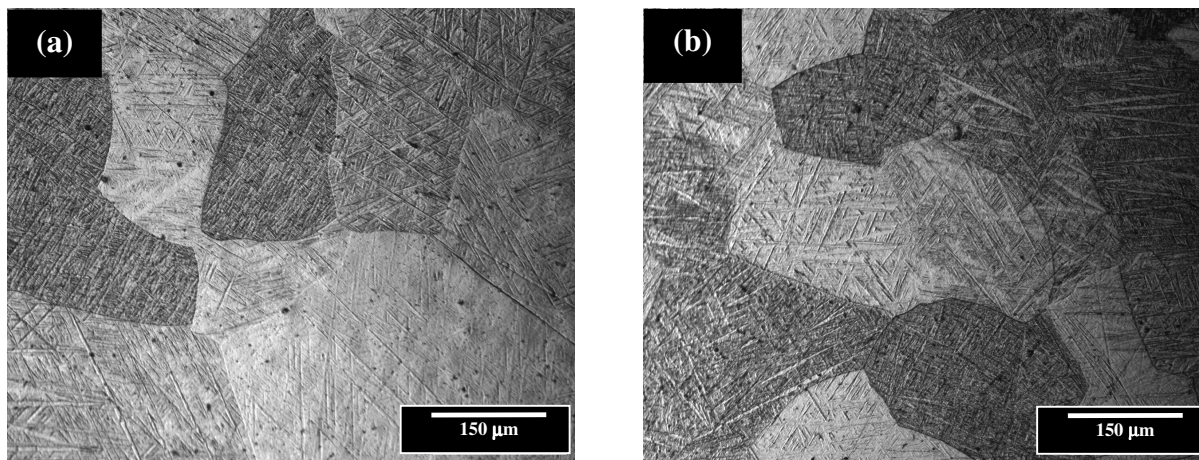


Figura 4.20. Micrografia óptica (MO) dos corpos de prova: (a) corpo de prova 11 e (b) corpo de prova 13.

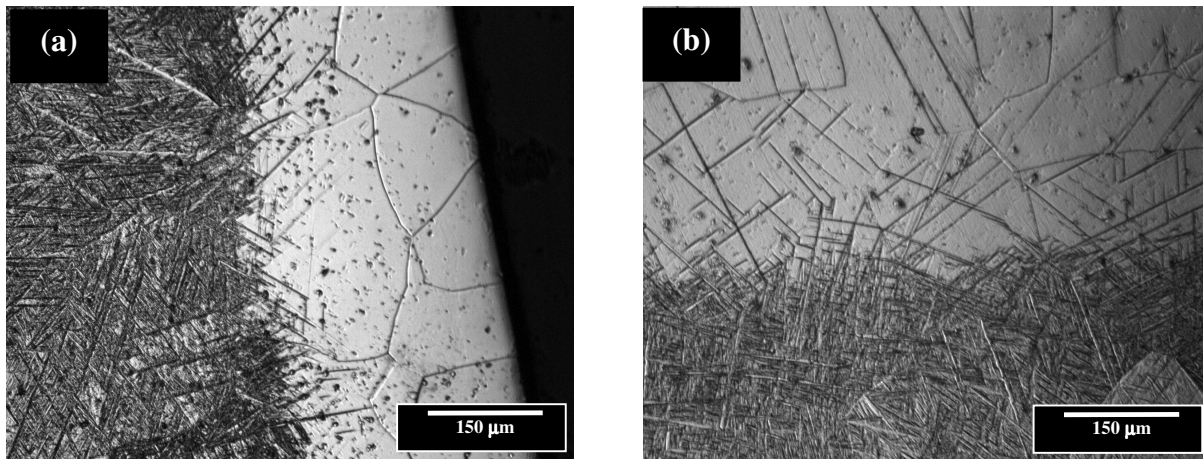


Figura 4.21. Micrografia óptica (MO) dos corpos de prova: (a) corpo de prova 4 e (b) corpo de prova 6.

Os difratogramas de raios-X dos corpos de prova 6 e 11 submetidos ao ensaio de fadiga são apresentados nas figuras 4.22 (a) e (b). Essas análises confirmam que as fases presentes são as fases  $\alpha''$  e  $\beta$ . Os picos de difração da fase  $\beta$  são mais intensos no corpo de prova 6. Esse fato sugere que o resfriamento desses corpos de prova pode ter ocorrido a uma taxa de resfriamento inferior aos demais, restando maior quantidade dessa fase à temperatura ambiente.

Embora a amostra resfriada ao forno tenha exibido resistência à tração superior, o que é importante na fadiga em regime de alto ciclo [Boehlert, 2005], a resistência à fadiga de tal liga foi menor do que aquela esperada. Fato semelhante pode ser visto no trabalho de Kocan *et al.* [2005] para a liga Ti-6,8Mo-4,5Fe-1,5Al com tratamento mecânico de pré-deformação, em que o esgotamento da capacidade de endurecimento a frio é possivelmente a causa da reduzida resistência à fadiga da liga avaliada.

A figura 4.23 apresenta as superfícies de fratura obtidas via microscopia eletrônica de varredura das amostras de Ti-35Nb resfriada ao forno. Tais amostras, novamente, são provenientes do ensaio de tenacidade à fratura e tomada como referência na análise das amostras submetidas ao ensaio de fadiga, apresentada nas figuras 4.24 e 4.25.

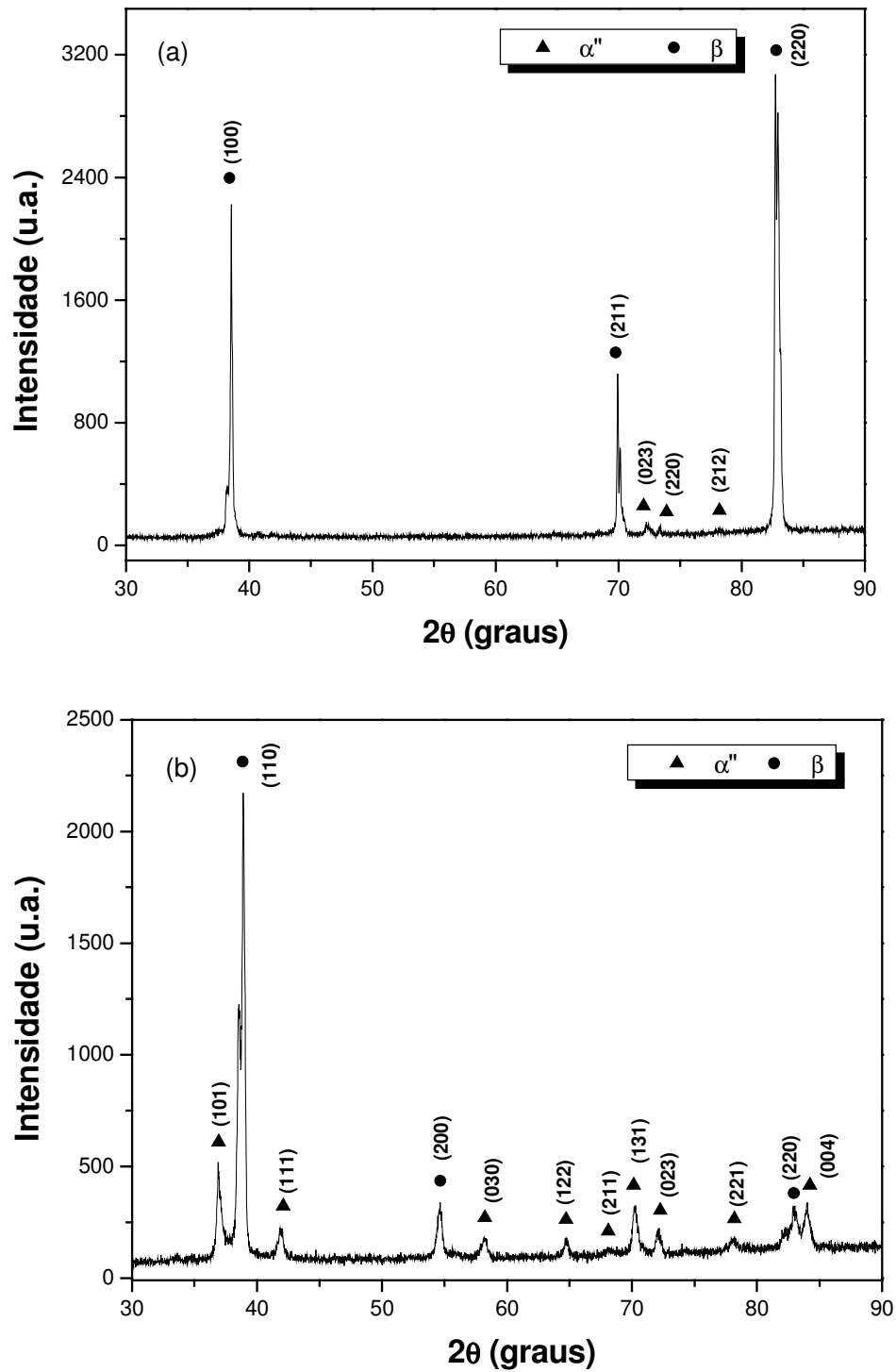


Figura 4.22. Difractogramas de raios-X da liga Ti-35Nb resfriada em água a partir do campo  $\beta$  de temperatura e submetida ao ensaio de fadiga: (a) corpo de prova 6 e (b) corpo de prova 11.

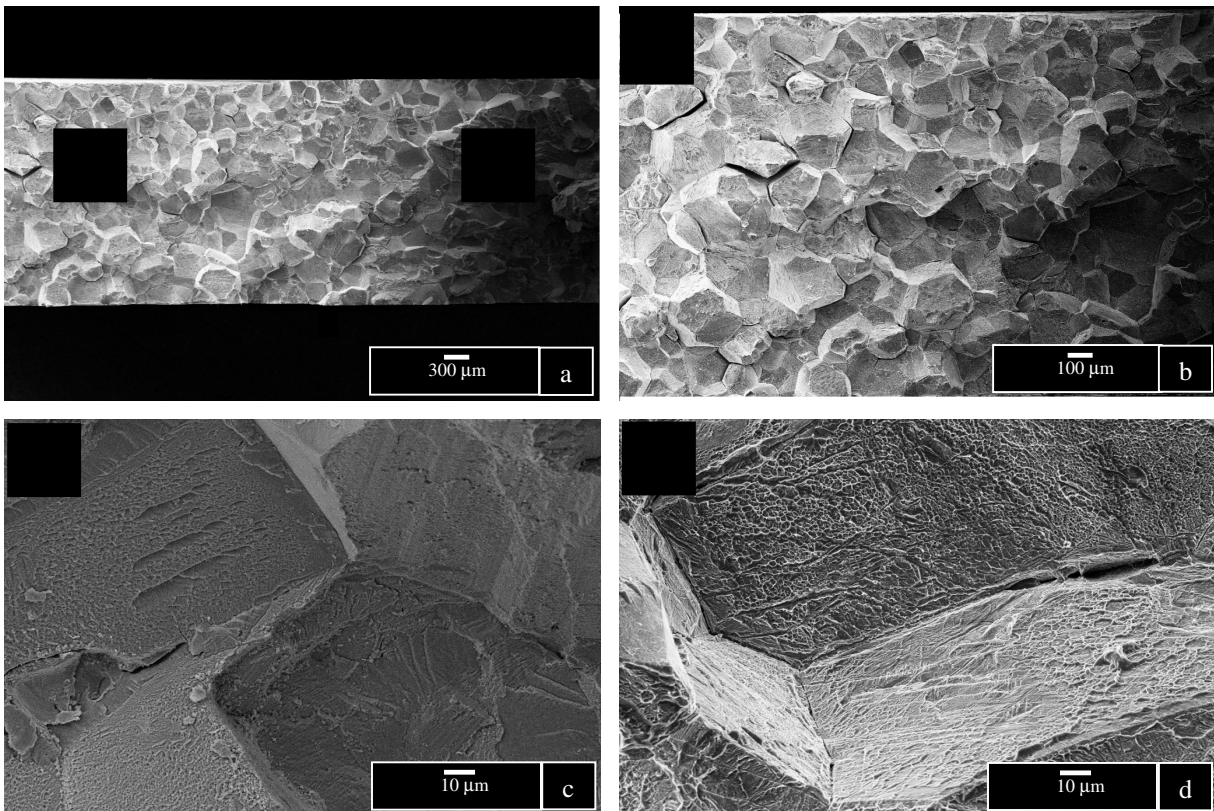


Figura 4.23. Superfícies de fratura da liga Ti-35Nb resfriada ao forno após ensaio de tenacidade à fratura: (a) macrografia da superfície de fratura por fadiga, região “A” e de fratura final, região “B”; (b) micrografia da superfície de fratura final, região “B”; (c) propagação da trinca por fadiga na região “A” (d) fratura final por micromecanismo de fratura intergranular e *dimples* “B”.

Pelo aspecto da superfície de fratura, a trinca iniciou-se em vários pontos da superfície do corpo de prova. Em ambos os ensaios, de tenacidade à fratura e de fadiga, a propagação da trinca de fadiga ocorreu de modo intergranular e a fratura final ocorreu pelo micromecanismo de fratura intergranular com *dimples* no interior dos grãos.

Entretanto, as superfícies de fratura do ensaio de fadiga apresentaram, na região de propagação da trinca de fadiga, regiões planas semelhante à clivagem, ausentes no corpo de prova do ensaio de tenacidade à fratura. Essas marcas características, denominadas de facetas ou *flutes* são observadas em ligas de titânio contendo Nb, Ta e Zr [Niinomi, 2003] ou metais com



estrutura cristalina hexagonal compacta, por exemplo, ligas de titânio com alto teor de oxigênio ou  $\alpha$  estabilizadores [Metals Handbook].

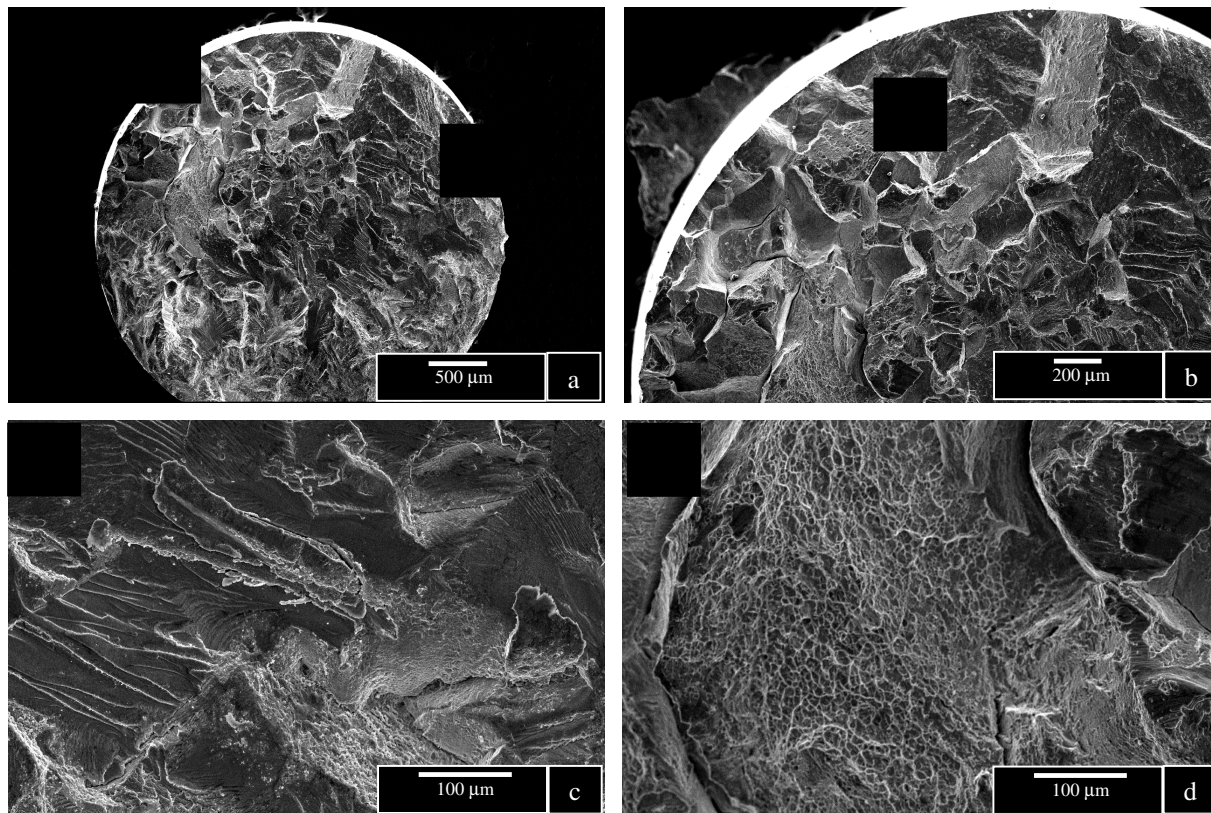


Figura 4.24. Superfície de fratura da liga Ti-35Nb resfriada ao forno e submetida ao ensaio de fadiga (corpo de prova 6): (a) macrografia da superfície de fratura, região “A” (fadiga) e região “B” (fratura final); (b) macrografia da superfície de fratura, região “B”; (c) propagação da trinca de fadiga na região “A” e (d) fratura final por micromecanismo de fratura intergranular e *dimples* na região “B”.

No modo de fratura intergranular a trinca caminha preferencialmente através da superfície do grão, revelando a característica tridimensional dos grãos constituintes da microestrutura da liga.

A ocorrência de tal micromecanismo de fratura está relacionada a vários fatores, tais como partículas de segunda fase presentes ao longo dos contornos de grão, decoesão entre grãos adjacentes devido à presença de impurezas nos contornos e a associação à atmosfera agressiva [Hertzberg, 1989]. Considerando que a combinação de fases para a liga Ti-35Nb submetida a

resfriamento ao forno é  $\alpha+\beta+\omega$ , e que a precipitação da fase  $\alpha$  e possivelmente também a fase  $\omega$  tenha ocorrido ao longo dos contornos de grãos, a fratura frágil já era esperada.

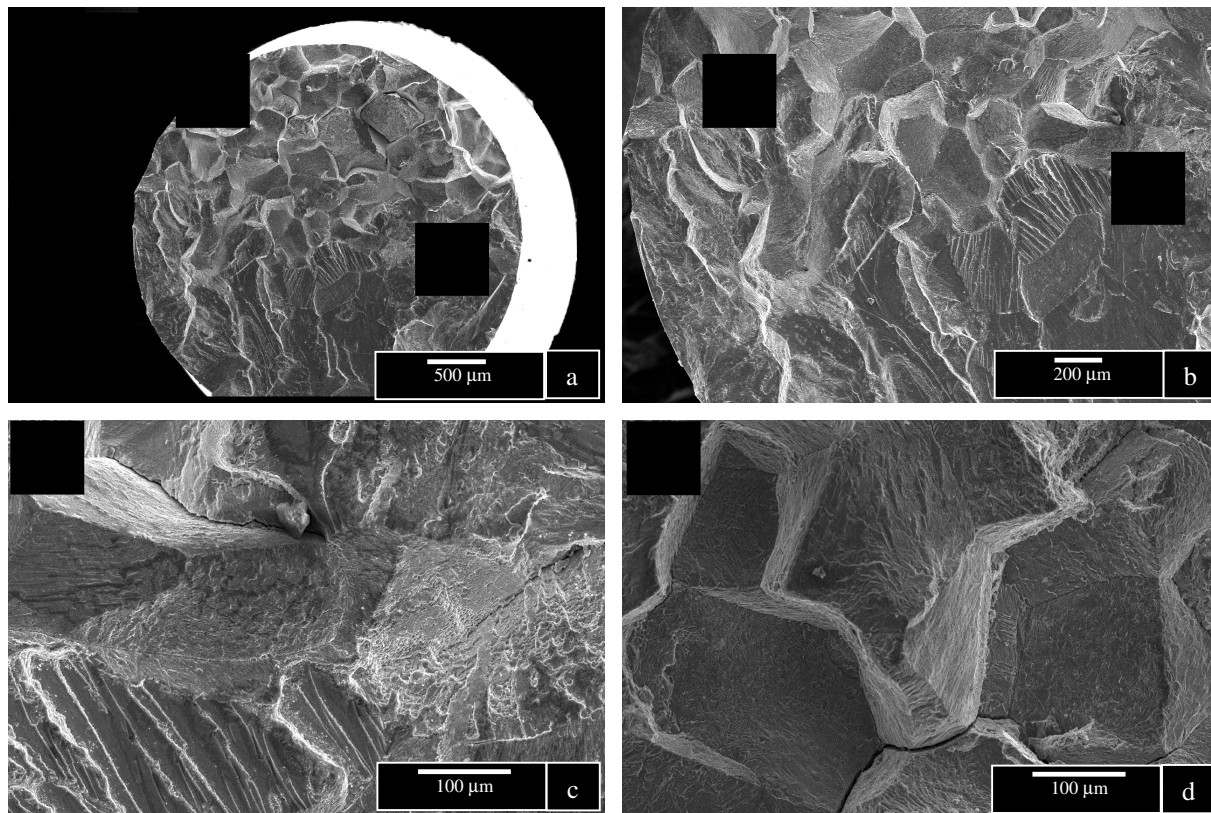


Figura 4.25. Superfície de fratura da liga Ti-35Nb resfriada ao forno e submetida ao ensaio de fadiga (corpo de prova 15): (a) macrografia da superfície de fratura, região “A” (fadiga) e região “B” (fratura final); (b) macrografia da interface da superfície de fadiga, região “A” e fratura final, região “B”; (c) propagação da trinca de fadiga na região “A” e (d) fratura final por micromecanismo de fratura intergranular e *dimples* na região “B”.

#### 4.6. Ensaio de fadiga-corrosão

Os ensaios de fadiga-corrosão foram realizados através do ensaio da barreta rotativa em solução aquosa 0,9% NaCl com a finalidade de construir a curva S-N. Os níveis de tensão empregados para as amostras resfriadas em água foram 275, 295, 350, 400 e 450 MPa e para as amostras resfriadas ao forno, 150, 180, 215, 250 e 300 MPa.



O limite de fadiga nesse caso foi definido como a máxima tensão na qual não ocorre a fratura após  $10^7$  ciclos. A figura 4.26 apresenta a curva S-N para a liga Ti-35Nb nas duas condições de resfriamento analisadas, resfriamento em água e ao forno. Pelo perfil da curva S-N, número de ciclos até a fratura e tensão máxima, o limite de fadiga para as ligas Ti-35Nb em ambas as condições de resfriamento apresentaram uma leve diminuição em solução 0,9% NaCl. No entanto, a ligeira queda observada nos valores de resistência à fadiga não é representativa para afirmar a ocorrência de fadiga-corrosão, para ambos os resfriamentos testados, uma vez que o desvio em torno dos resultados é inerente à natureza estatística da fadiga.

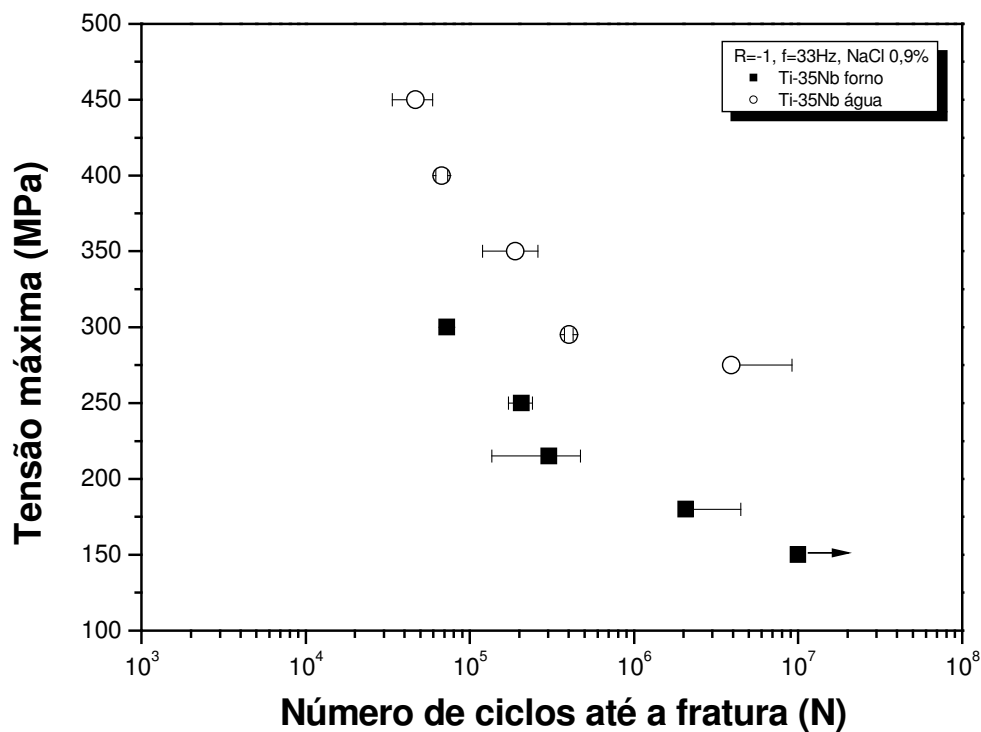


Figura 4.26. Curva S-N da liga Ti-35Nb submetida ao resfriamento em água e ao resfriamento e forno a partir do campo  $\beta$  de temperatura ensaiadas em solução 0,9% NaCl.

A tabela 4.9 apresenta os resultados do ensaio de fadiga-corrosão com a sequência dos corpos de prova, composição medida através de fluorescência de raios-X, tensão máxima empregada e total de ciclos até a fratura para a liga Ti-35Nb resfriada em água.

Tabela 4.9. Dados dos ensaios de fadiga-corrosão para a liga Ti-35Nb submetida ao resfriamento em água a partir do campo  $\beta$  de temperatura.

Meio do ensaio	Corpos de Prova (N°)	Composição (% em peso)	Tensão Máxima (MPa)	Número de ciclos até a fratura
<b>Agressivo</b> <b>(Solução aquosa</b> <b>0,9% NaCl)</b>	1	Ti-35,1Nb	275	$1 \times 10^7$
	2	Ti-34,8Nb		910.500
	3	Ti-35,7Nb		847.200
	4	Ti-35,1Nb	295	374.300
	5	Ti-35,4Nb		419.700
	6	Ti-35,3Nb		409.500
	7	Ti-35,3Nb	350	196.600
	8	Ti-35,2Nb		256.600
	9	Ti-34,8Nb		116.200
	10	Ti-35,8Nb	400	72.400
	11	Ti-36,5Nb		68.900
	12	Ti-35,1Nb		61.500
	13	Ti-34,5Nb	450	54.700
	14	Ti-35,1Nb		53.200
	15	Ti-35,8Nb		31.700

As figuras 4.27 e 4.28 apresentam a análise da superfície de fratura da liga Ti-35Nb resfriada em água e submetida à fadiga-corrosão em solução 0,9% NaCl. O micromecanismo de fratura foi muito similar ao observado no ensaio de fadiga em ambiente não-agressivo (ar atmosférico) visto nas figuras 4.18 e 4.19, com a presença de duas zonas distintas, relacionada à propagação da trinca por fadiga e de fratura final. No entanto, a fratura a maior número de ciclos, por conseguinte menor tensão (corpo de prova 5), exibe possíveis pites de corrosão. A presença de marcas de rios e estrias de fadiga também pôde ser observada.

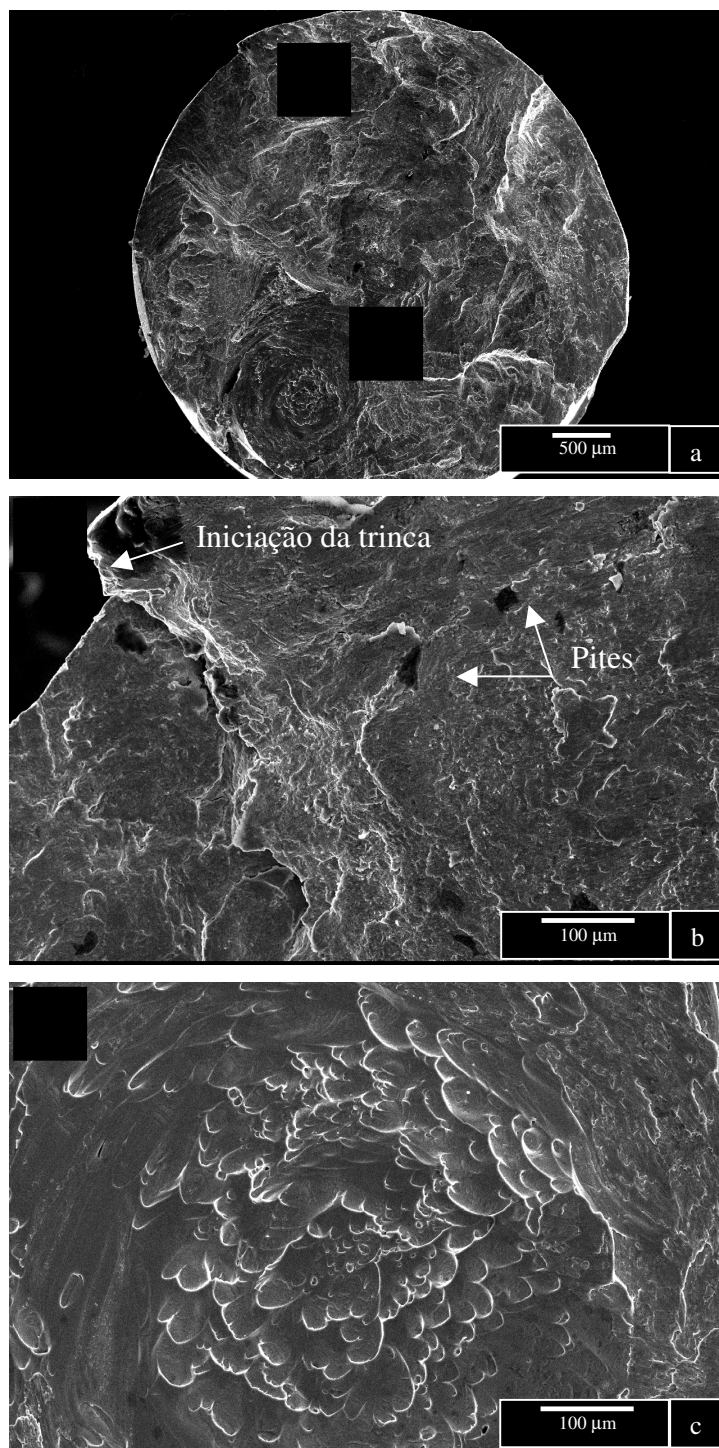


Figura 4.27. Superfície de fratura da liga Ti-35Nb resfriada em água submetida ao ensaio de fadiga-corrosão (corpo de prova 5): (a) macrografia da superfície de fratura, região “A” (fadiga-corrosão) e região “B” (fratura final); (b) propagação da trinca por fadiga-corrosão com a presença de pites de corrosão, estrias de fadiga e região de iniciação da trinca de fadiga e (c) fratura final por micromecanismo *dimples*, região “B”.

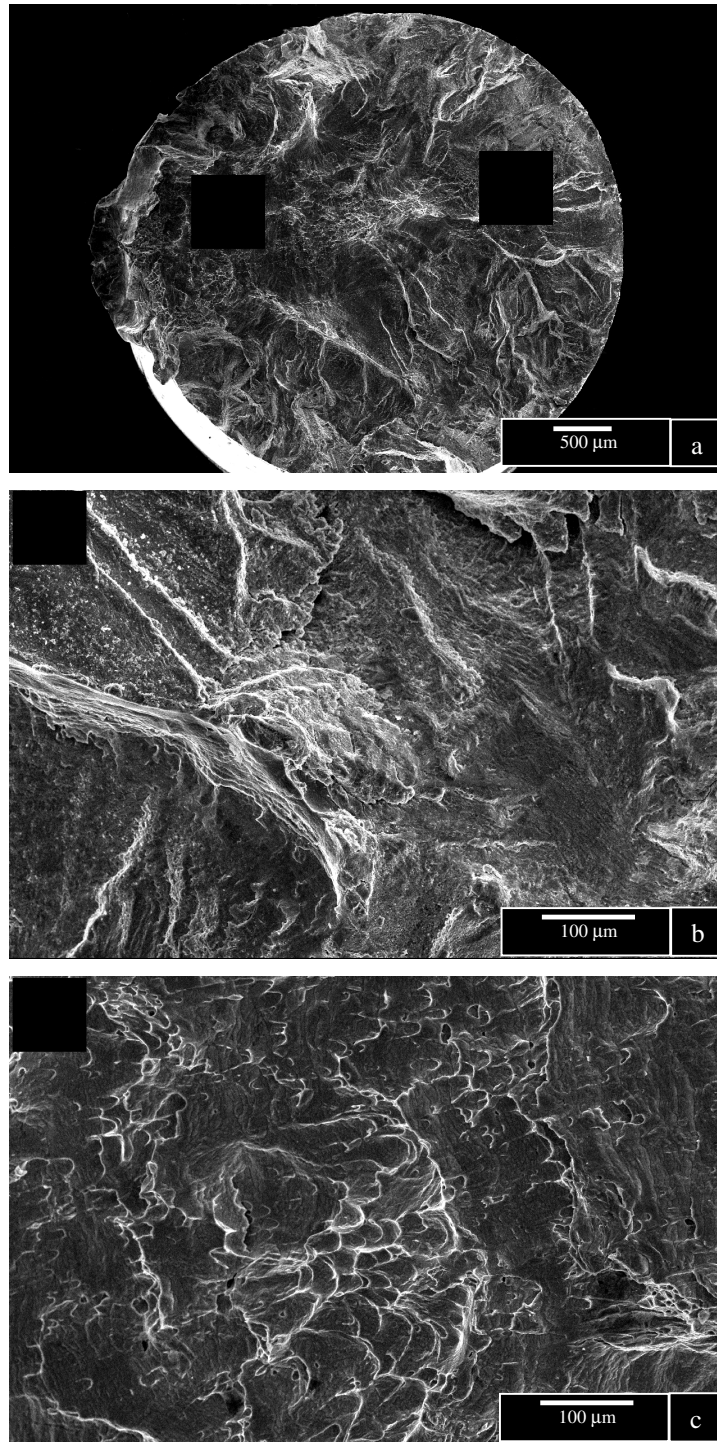


Figura 4.28. Superfície de fratura da liga Ti-35Nb resfriada em água submetida ao ensaio de fadiga-corrosão (corpo de prova 12): (a) macrografia da superfície de fratura, região “A” (fadiga-corrosão) e região “B” (fratura final); (b) propagação da trinca por fadiga-corrosão e presença de marcas de rios e (c) fratura final por micromecanismo *dimples*, região “B”.

Na sequência, a tabela 4.10 apresenta os resultados do ensaio de fadiga-corrosão com a sequência dos corpos de prova, composição medida através de fluorescência de raios-X, tensão máxima empregada e total de ciclos até a fratura para a liga Ti-35Nb com resfriamento ao forno.

Tabela 4.10. Dados dos ensaios de fadiga-corrosão para a liga Ti-35Nb submetida ao resfriamento ao forno a partir do campo  $\beta$  de temperatura.

Meio do ensaio	Corpos de Prova (N°)	Composição (% em peso)	Tensão Máxima (MPa)	Número de ciclos até a fratura
<b>Agressivo</b> <b>(Solução aquosa</b> <b>0,9% NaCl)</b>	1	Ti-34,7Nb	150	$1 \times 10^7$
	2	Ti-35,9Nb		$1 \times 10^7$
	3	Ti-35,9Nb		$1 \times 10^7$
	4	Ti-35,7Nb	180	209.000
	5	Ti-35,1Nb		1.184.700
	6	Ti-36,4Nb		4.794.400
	7	Ti-35,5Nb	215	203.100
	8	Ti-35,5Nb		497.300
	9	Ti-34,6Nb		210.000
	10	Ti-35,5Nb	250	241.500
	11	Ti-36,2Nb		172.700
	12	Ti-34,8Nb		204.000
	13	Ti-34,9Nb	300	71.600
	14	Ti-35,2Nb		77.100
	15	Ti-34,9Nb		68.900

As fractografias apresentadas nas figuras 4.29 e 4.30 correspondem à superfície de fratura da liga Ti-35Nb resfriada ao forno e submetida ao ensaio de fadiga-corrosão em solução 0,9% NaCl. A superfície de fratura para essa condição não apresentou pites de corrosão, independente do número de ciclos até a fratura. No entanto, na região de fratura por fadiga, o aspecto de clivagem durante a propagação da trinca foi bastante pronunciado. A região de fratura final consistia predominantemente do micromecanismo de fratura intergranular, semelhante ao observado na fadiga em ambiente não-agressivo.

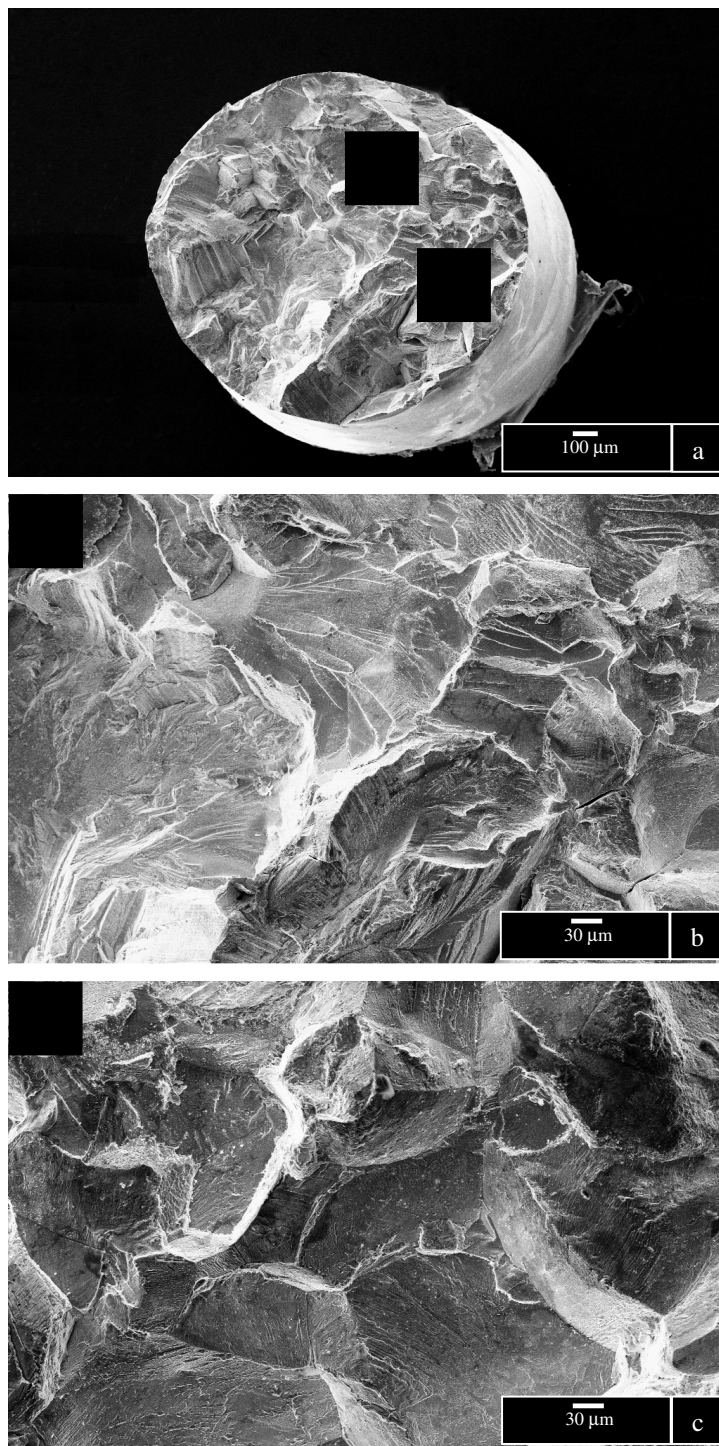


Figura 4.29. Superfície de fratura da liga Ti-35Nb resfriada ao forno e submetida ao ensaio de fadiga-corrosão (corpo de prova 2): (a) macrografia da superfície de fratura, região “A” (fadiga-corrosão) e região “B” (fratura final); (b) Superfície de propagação da trinca por fadiga-corrosão e (c) fratura final por micromecanismo de fratura intergranular e *dimples*, região “B”.

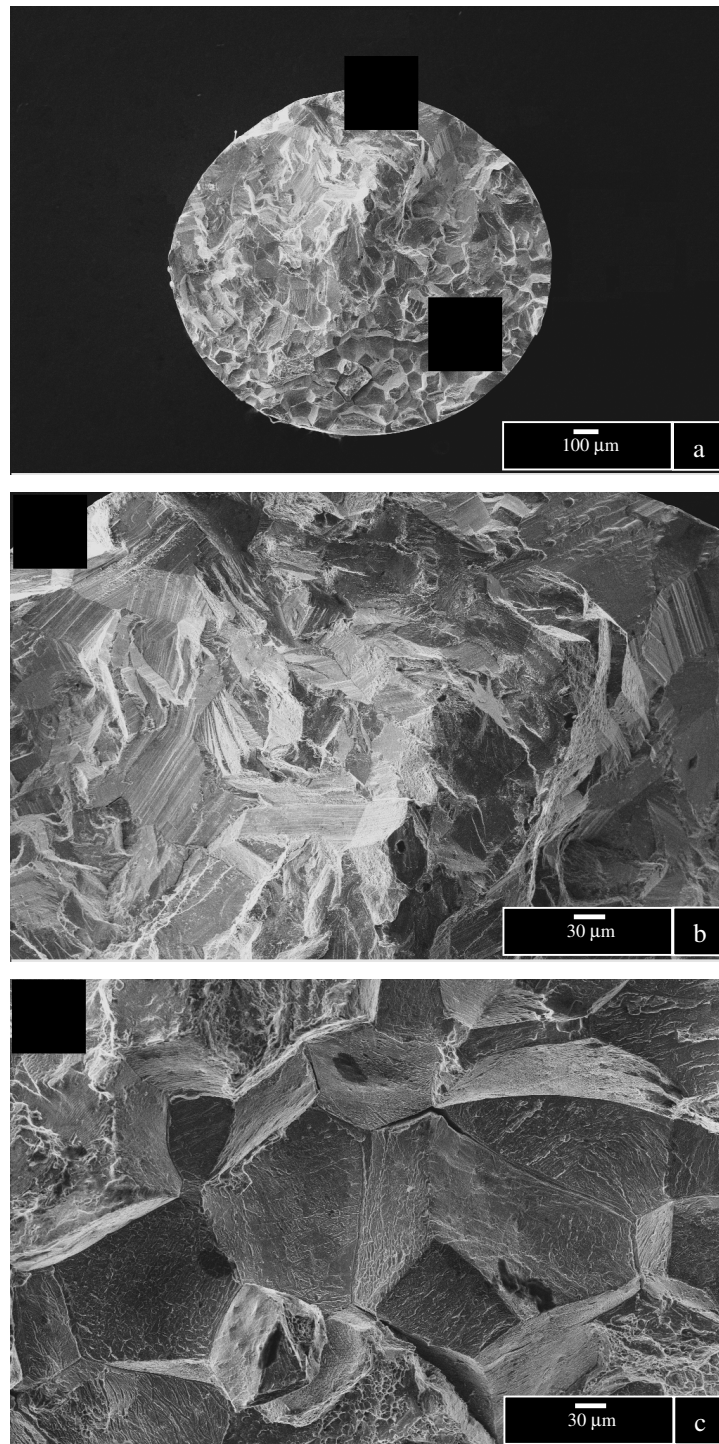


Figura 4.30. Superfície de fratura da liga Ti-35Nb resfriada ao forno e submetida ao ensaio de fadiga-corrosão (corpo de prova 8): (a) macrografia da superfície de fratura, região “A” (fadiga-corrosão) e região “B” (fratura final); (b) Superfície de propagação da trinca por fadiga-corrosão e (c) fratura final por micromecanismo de fratura intergranular e *dimples* região “B”.

Ao examinar a curva S-N mostrada na figura 4.26 e as superfícies de fratura das ligas Ti-35Nb resfriadas em água e ao forno, notou-se uma tendência de diminuição de ciclos até a fratura e para a liga com resfriamento rápido, o processo de fadiga-corrosão mostrou-se mais agressivo com a formação de pites na superfície de fratura após extenso número de ciclos. Esse fato sugere que embora os materiais analisados tenham excelente resistência à corrosão no eletrólito utilizado, solução 0,9% NaCl, a ação concomitante de carregamento cíclico pode provocar a quebra do filme passivo, o que induz à diminuição da vida em fadiga e, no caso da liga submetida ao resfriamento rápido, a formação de pites pode se dar em decorrência da lenta recuperação do filme passivo.



## Capítulo 5

### Conclusões e Trabalhos Futuros

#### 5.1. Conclusões

A finalização do presente estudo permite concluir que:

- a. A análise microestrutural da liga Ti-35Nb mostrou que a taxa de resfriamento aplicada a amostras a partir de altas temperaturas é fundamental na definição da microestrutura. Sob resfriamento lento em forno, observou-se que a microestrutura é formada pela fase  $\beta$  com precipitados da fase  $\alpha$  e também, evidências de precipitação da fase  $\omega$ . Ao se aplicar resfriamento rápido em água, obteve-se microestrutura combinada da fase  $\beta$  e da martensita  $\alpha''$ . As transformações de fase durante tratamento térmico de envelhecimento mostraram que a fase martensítica  $\alpha''$  pode se decompor com o aumento da temperatura. Informações obtidas através de ensaios de análise térmica e de difração de raios-X em altas temperaturas mostraram que a fase  $\alpha''$  transforma-se inicialmente em fase  $\beta$ , o que permite a precipitação da fase  $\omega$ , que atua como agente de nucleação da fase  $\alpha$ ;
- b. Ensaios acústicos, de dureza Vickers e de tração mostraram que a taxa de resfriamento afeta de maneira fundamental o comportamento mecânico das amostras. Os valores do módulo de elasticidade e de dureza das ligas resfriadas em forno foram significativamente superiores aos valores obtidos com as amostras resfriadas em água. Tal fato se deve principalmente à presença da fase  $\omega$  nas microestruturas obtidas com o resfriamento em forno. Os resultados obtidos dos ensaios de tração indicam que a liga resfriada em forno

apresenta maior limite de resistência à tração e inferior nível de ductilidade, também associado à presença da fase  $\omega$  na microestrutura e, à precipitação da fase  $\alpha$  junto aos contornos de grão da fase  $\beta$ ;

- c. Os ensaios de resistência à corrosão das ligas Ti-35Nb mostraram comportamento semelhante para ambas as taxas de resfriamento impostas, em água e em forno, o que denota que a taxa de resfriamento e conseqüentemente, as fases formadas não alteram a resistência à corrosão. Tal observação indica que a resistência à corrosão está relacionada de maneira mais intensa à composição do que à microestrutura;
- d. Os ensaios de fadiga mostraram que as amostras das ligas Ti-35Nb processadas sob as duas condições de resfriamento apresentaram limite de resistência à fadiga inferior ao da liga Ti-6Al-4V. A liga resfriada rapidamente apresentou valor maior que a mesma liga resfriada em forno. Enquanto a liga resfriada rapidamente apresentou limite de resistência à fadiga de 295 MPa, a amostra resfriada em forno apresentou valor de 215 MPa.
- e. O aumento da resistência mecânica e conseqüentemente, da resistência à fadiga poderia ocorrer através de tratamentos térmicos de envelhecimento. A análise das superfícies de fratura da amostra resfriada em forno mostra caráter frágil com micromecanismo de fratura essencialmente intergranular. Essa fragilidade está associada à presença da fase  $\alpha$  ao longo dos contornos e da fase  $\omega$ . Por outro lado, a amostra resfriada em água apresentou superfície de fratura que indica comportamento mais dúctil com a presença de *dimples*;
- f. Os valores de resistência à fadiga em solução de 0,9% NaCl de amostras resfriadas em água e em forno tiveram leve tendência de redução. Para a liga resfriada rapidamente, a ação concomitante de carregamento cíclico e ambiente agressivo provocou a formação de pites de corrosão. As superfícies de fratura obtidas foram semelhantes as fractografias provenientes do ensaio de fadiga em meio não agressivo, para ambas as condições de resfriamento analisadas, predominantemente *dimples* para a liga Ti-35Nb resfriada em água e intergranular para a liga submetida ao resfriamento em forno.

## 5.2. Trabalhos Futuros

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

- a. Avaliação do efeito de pré-envelhecimento e de envelhecimento nas propriedades mecânicas, propriedades de fadiga, resistência à corrosão e fadiga-corrosão de ligas Ti-35Nb;
- b. Avaliação do fenômeno de precipitação da fase  $\omega$  em ligas Ti-35Nb através de microscopia eletrônica de transmissão, identificando posições e mecanismos preferenciais de nucleação e condições onde a mesma é favorecida;
- c. Avaliação da biocompatibilidade das ligas Ti-35Nb por meio da realização de ensaios *in vitro* e *in vivo*.

## Referências Bibliográficas

- Abdel-Hady, M., Hinoshita, K., Morinaga, M. General approach to phase stability and elastic properties of b-type Ti-alloys, *Scripta Materialia*, v.55, pp.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., 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.
- Assis, S.L., Wolyneć, S., Costa, I. Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques. *Electrochimica Acta*, v.51, pp 1815-1819, 2006.
- 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.
- Atkins, P., Jones, L. Princípios de Química – Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente. Bookman, Porto Alegre, 914p, 2001.
- Bache, M.R., Evans, W.J. The fatigue crack propagation resistance of Ti-6Al-4V under aqueous saline environments. *International Journal of Fatigue*, v. 23, pp. 319-323, 2001.
- 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.
- Choubey, A., Balasubramaniam, R., Basu, B. Effect of replacement of V by Nb and Fe on the electrochemical and corrosion behavior of Ti-6Al-4V in simulated physiological environment. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 381, pp. 288-294, 2004.
- Digesi, J.A. Titanium alloys for fracture fixation implants. *Injury International Journal of the Care of the Injured*, v.31, pp. 14-17, 2000.
- Dobromyslov, A.V., Elkin, V.A. Martensitic transformation and metastable b-phase in binary titanium alloys with d-metals of 4-6 periods. *Scripta Materialia*, v.44, pp. 905-910, 2001.
- Elias, L.M., Schneider, S.G., Schneider, S., Silva, H.M., Malvisi, F. Microstructural and mechanical characterization Ti-Nb-Zr(-Ta) alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 432, pp. 108-112, 2006.
- Froes, F.H. 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 of microstructure and alloying elements on corrosion behavior of Ti-13Nb-13Zr alloy. *Corrosion Science*, v.46, pp.877-892, 2004.
- Hanada, S., Matsumoto, H., Watanabe, S. Mechanical compatibility of titanium implants in hard tissue. *International Congress Series*, v. 1284, pp. 239-247, 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.
- Hertzberg, R.W. Deformation and fracture Mechanics of Engineering Materials. United States: John Wiley & Sons, 1989, 680p.
- 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.
- Jacobs, J.J., Gilbert, J.L. Urban, R.M. Current concepts review – corrosion of metal orthopaedic implants. *The Journal of Bone & Joint Surgery*, v. 80, pp. 268-282, 2006.
- Karayan, A.I., Park, S-W, Lee, K-M. Corrosion behavior of Ti-Ta-Nb alloys in simulated physiological media. *Materials letters*, Article in press, 2007.
- Karthega, M., Raman, V., Rajendran, N. Influence of potential on the electrochemical behavior of  $\beta$  titanium alloys in Hank's solution. *Acta Biomaterialia*, v. 3, pp. 1019-1023, 2007.
- Keegan, G.M., Learmonth, I.D., Case, C.P. Orthopedic metals and potential toxicity in the arthroplasty patient. *The journal of Bone & Joint Surgery*, v. 89, pp. 567-573, 2007.
- Kim, H. Y., Satoru, H., Kim, J. I., Hosoda, H., Miyazaki, S. Mechanical properties and shape behavior of Ti-Nb alloys. *Materials Transactions*, v. 45, pp.2443-2448, 2004.
- Kim, J.I, Kim, H.Y., Hosoda, H., Miyazaki, S. Shape memory behavior of Ti-22Nb (0.5-2.0)O(at%) biomedical alloys. *Materials Transactions*, v. 46, pp.852-857, 2005

- 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.
- Kocan, M., Rack, H.J., Wagner, L. Fatigue performance of metastable  $\beta$  Titanium alloys: Effects of microstructure and surface finish. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 14, pp. 765-772, 2005.
- Kubiak, K., Sieniawski, J. Development of microstructure and fatigue strength of two phase titanium alloys in the processes of forging and heat treatment. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 78, pp. 117-121, 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.
- Leinenbach, C., Eifler, D. Fatigue and cyclic deformation behavior of surface-modified titanium alloys in simulated physiological media. *Biomaterials*, v.27, pp.1200-1208, 2006.
- 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, 2003.
- Li, S., Xiong, B., Hui, S., Ye, W., Yu, Y. Comparison of the fatigue and fracture of Ti-6Al-2Zr-1Mo-1V with lamellar and bimodal microstructures. *Materials Science and Engineering A*, v.460-461, p. 140-145, 2007.
- Li, S.J., Cui, T.C., Hao, Y.L., Yang, R. Fatigue properties of a metastable  $\beta$ -type titanium alloy with reversible phase transformation. *Acta Biomaterialia*, Article in Press, 2007.

- Li, S.J., Niinomi, M., Akahori, T., Kasuga, T., Yang, R., Hao, Y.L. Fatigue characteristics of bioactive glass-ceramic-coated Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr for biomedical application. *Biomaterials*, v.25, pp. 3369-3378, 2003.
- Liu, X., Chu, P.K., Ding, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering R*, p. 49-121, 2004.
- Long, M., Crooks, R., Rack, H.J., High-cycle fatigue performance of solution-treated metastable- $\beta$  titanium alloys. *Acta Metallurgica*, v. 47, pp. 661-669, 1999.
- 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.
- Madayag, A.F. *Metal Fatigue: Theory and Design*. Los Angeles: John Wiley & Sons, 1969, 425p.
- Mantani, Y., Tajima, M. Phase transformation of quenched  $\alpha''$  martensite by aging in Ti-Nb alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 438-440, pp. 315-319, 2006.
- Marmy, P., Leguey, T., Belianov, I., Victoria, M. Tensile and fatigue properties of two titanium alloys as candidate materials for fusion reactors. *Journal of Nuclear Materials*, v.283-287, pp. 602-606, 2000.
- Malinov, S. Sha, W. Application of artificial neural networks for modeling correlations in titanium alloys. *Materials Science & Engineering*, v. A365, pp. 202-211, 2004
- Moffat, D.L., Larbalestier, D.C. The competition between martensite and omega in quenched Ti-Nb alloys. *Metallurgical Transactions A*, v.19, pp. 1677-1986, 1988.
- Morrissey, R., Nicholas, T. Staircase testing of a titanium alloy in the gigacycle regime. *International Journal of Fatigue*, v. 28, pp. 1577-1582, 2006.



- Niinomi, M. Fatigue characteristics of metallic biomaterials. *International Journal of Fatigue*, v.29, pp. 992-1000, 2006.
- 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. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Science and Engineering*, v. A243, 231-236, 1998.
- Oliveira, N.T.C., Ferreira, E.A, Duarte, L.T., Biaggio, S.R., Rocha-Filho, R.C., Bocchi, N. Corrosion Resistance of anodic oxides on the Ti-50Zr and Ti-13Nb-13Zr alloys. *Electrochimica Acta*, v. 51, 2068-2075, 2006.
- Oliveira, V., Chaves, R.R., Bertazzoli, R., Caram, R. Preparation and characterization of Ti-Al-Nb alloys for Orthopedic Implants. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 15, n. 4, 1998.
- Okazaki, Y., Ito, Y., Kyo, K., Tateishi, T. Corrosion resistance and corrosion fatigue strength of new titanium alloys for medical implants without V and Al. *Materials Science and Engineering A*, v. 213, pp. 138-147, 1996.
- Osgood, C. C. *Fatigue design*. New Jersey: John Wiley & Sons, 1970, 523p.
- Ozaki, T., Matsumoto, H., Watanabe, S., Hanada, S. Beta Ti Alloys with Low Young's Modulus. *Materials Transactions*, v. 45, pp. 2776-2779, 2004.
- Ping, D.H., Cui, C.Y., Yin, F.X., Yamabe-Mitarai, Y. TEM investigation on martensite in a Ti-Nb-Based shape memory alloy. *Scripta Materialia*, v. 54, pp. 1305-1310, 2006.
- Qazi, J.I., Senkov, O.N., Rahim, J., Froes, F.H. Kinetics of martensitic decomposition in Ti-6Al-4V-xH alloys. *Materials Science and Engineering A*, v.359, pp. 137-149, 2003.
- Shigley, J.E., Mischke, C.R., Budynas, R. *Mechanical engineering design*. 7<sup>th</sup>. Edition, McGraw-Hill, pp. 306-393, 2004.

- 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.
- Zaffe, D., Bertoldi, C., Consolo, U. Accumulation of aluminium in lamellar bone after implantation of titanium plates, Ti-6Al-4V screws, hydroxyapatite granules. *Biomaterials*, v.25, pp. 3837-3844, 2004.
- 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.
- Zhou, Y. L., Niinomi, M., Akahori, T. Decomposition of martensite  $\alpha''$  during aging treatments and resulting mechanical properties of Ti-Ta alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 384, pp. 92-101, 2004.
- Wolynec, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003, 166p.