

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

INFLUÊNCIA DA TAXA DE RESFRIAMENTO NO MÓDULO DE
ELASTICIDADE DE LIGAS BETA Ti E OBTENÇÃO DE DIAGRAMAS CCT

Rafael Formenton Macedo dos Santos

São Carlos-SP
2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**INFLUÊNCIA DA TAXA DE RESFRIAMENTO NO MÓDULO DE
ELASTICIDADE DE LIGAS BETA Ti E OBTENÇÃO DE DIAGRAMAS CCT**

Rafael Formenton Macedo dos Santos

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso

Coorientador: Dr. Javier Andres Munoz Chaves

Agência Financiadora: CNPq (#139294/2018-0)

São Carlos-SP
2019

DEDICATÓRIA

À memória de meu pai e a toda comunidade pobre e negra do Brasil.

VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos
(2016).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Rafael Formenton Macedo dos Santos, realizada em 31/07/2019:

Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso
UFSCar

Prof. Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente
UFSCar

Prof. Dr. Rodrigo José Contieri
UNICAMP

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à minha família por sempre fazer o possível e o impossível para que eu sempre tivesse o que comer, uma casa para dormir e pudesse buscar meus objetivos. Coisas estas que deveriam ser básicas a todo ser humano, mas que, infelizmente na sociedade atual, é um privilégio. Em especial agradeço à minha mãe, que foi a primeira pessoa da nossa família a se graduar, fazer mestrado, doutorado e pós-doutorado, e por esta, mas não única, razão é mais do que uma inspiração, é um exemplo. Por fim, mas não menos importante, agradeço ao meu irmão pela amizade, amor e companheirismo.

Ao professor doutor Conrado e Javier Chavez pela paciência, dedicação, ensinamentos e, principalmente, pelo apoio. Agradecimento mais do que especial para meu grande amigo e entusiasta Virgílio, que sempre me ajudou como pôde, tanto dentro quanto fora do laboratório.

À “Firma” (Bruneca, Ricardinho, Calzera), pelo o apoio e estímulo mais que necessário. Às velhas (From, Julius, Vicks, Gui, Camilo, LP, Ricardão, Batata, Verme, Veltre, Saru e etc, pois não há espaço suficiente para mencionar todos vocês) e novas (Andrezinho, Dino, Zé, Daniel, Marcela) amizades, tão fundamentais nos momentos bons e ruins. Agradeço ao Luan, pelo estímulo e suporte nas horas mais necessárias e por sua disposição, exceto aos domingos, em ajudar.

Agradeço ao José Bacalhau e à empresa Villares Metals localizada em Sumaré – SP, respectivamente, pelo auxílio no tratamento dos dados e realização dos ensaios de dilatométrica.

A Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), DEMa e à UFSCar pela oportunidade para a realização do meu mestrado. Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo #139294/2018-0. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Atualmente as diferentes ligas metálicas utilizadas como implantes ortopédicos (Ti-6Al-4V e aços inoxidáveis) apresentam problemas de compatibilidade biológica e mecânica. Além disso, a grande diferença entre os módulos de elasticidade do osso humano e das ligas comerciais utilizadas para confecção de implantes é responsável pelo efeito “stress-shielding”. O objetivo deste estudo foi obter os diagramas CCTs através de dilatométrica e investigar a influência da taxa de resfriamento através de comparação da microestrutura, microdureza e módulo de elasticidade das ligas β -Ti: Ti-40Nb (Ti40Nb) e Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF). Assim utilizou-se a liga como recebida (condição EBM) e submetidas as taxas de resfriamento de: 10^3 °C/s (condição SR); 10^2 °C/s (condição H₂O); 5 °C/s (condição Ar) e 0,05 °C/s (Forno). As amostras foram submetidas à caracterização microestrutural via DRX, MO e MEV. O módulo de elasticidade foi avaliado via excitação por impulso enquanto que a dureza foi avaliada através de microdureza Vickers. Por fim, as análises térmicas foram realizadas através de calorimetria diferencial de varredura e dilatométrica. Para a condição SR, detectaram-se as fases β -Ti e martensita α'' para ambas as ligas e os valores de módulo e microdureza, respectivamente, de 56 GPa e 144HV para a liga Ti40Nb (SR), 74GPa e 333 HV para a liga TMZF (SR). Na condição Forno, com as fases de equilíbrio β e α para ambas as ligas, e, respectivamente, $E = 83$ GPa e 302 HV para as ligas Ti40Nb e de 106 GPa e 443 HV para a TMZF. Com estes resultados, juntamente com os resultados dos ensaios de DSC e dilatométrica, foi possível construir diagramas CCT para ambas as ligas. Os diagramas CCT confirmaram que a liga Ti40Nb é β estável (β -transus $\sim 540^\circ\text{C}$) com taxas de resfriamento $\geq 0,5^\circ\text{C/s}$, comparada com a liga TMZF (β -transus $\sim 700^\circ\text{C}$) com taxas $\geq 10^1$ a 10^2 °C/s.

Palavras-chave: Ligas β -Ti; diagrama CCT; módulo de elasticidade; taxa de resfriamento, caracterização microestrutural.

ABSTRACT

INFLUENCE OF THE COOLING RATE ON ELASTIC MODULUS OF BETA Ti ALLOYS AND ACQUISITION OF CCT DIAGRAMS

The metallic alloys used as orthopedic implants, such as the Ti-6Al-4V, present some problems of biological and mechanical compatibility. In addition, the great difference between the elastic modulus of human bone and the commercial alloys used as implants is responsible for the stress-shielding effect. In this way, the objective of this study was to obtain CCT diagrams through dilatometry of β -Ti alloys and to investigate the influence of the cooling rate by comparing the microstructure and properties (microhardness and elastic modulus) for Ti-40Nb (Ti40Nb) and Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF) alloys. For this, besides the alloy as received, it was yield the following cooling rates: 10^3 °C/s for rapidly solidified (SR condition); 10^2 °C/s for water quenche; 5 °C/s for air cooling and 0.05 °C/s for furnace cooling. Afterwards all the samples were submitted to the microstructural characterization through X-ray diffraction (XRD), optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM). Physical property of elastic modulus E (GPa) was measured via impulse excitation technique while the mechanical property was assessed using Vickers microhardness. Finally, the thermal characterization was performed by differential scanning calorimetry (DSC) and dilatometry. For the SR condition, which showed the lowest values of elastic modulus and Vickers microhardness, the presence of β -Ti (bcc) and α " (martensite) phases for both alloys and the values of modulus and elasticity and Vickers hardness, respectively, with 56 GPa and 144HV for the Ti40Nb (SR), 74GPa and 333HV for the TMZF (SR) alloy. For lowest cooling rate (furnace), the results showed the presence of β and α phases for both alloys, and values of E = 83 GPa and 302 HV for the Ti40Nb alloy and 106 GPa and 443 HV for the TMZF alloy. Based on these results, together with the results of the DSC test and dilatometry, it was possible to build real CCT diagram for both alloys.

Keywords: β -Ti alloys; CCT diagram; elastic modulus; cooling rate, microstructural characterization.

PUBLICAÇÕES

Publicação em Congressos Nacionais

- Santos, R. F. M.; Dessi, J. G.; Chaves, J. A. M.; Afonso, C. R. M. Microestrutura e Propriedades de Ligas β de Titânio Fundidas e Submetidas à Forjamento Rotativo. In 23º CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018, Foz do Iguaçu. Anais CBECiMat, 2018.

Participação em Congressos

- I Simpósio de Pesquisa e Inovação em Materiais Funcionais. Influence of Rotary Forging on Microstructure and Properties of Cast Ti-40Nb alloy after Swaging. 2019.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xxi
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	1
2 OBJETIVO.....	5
3 REVISÃO DA LITERATURA	7
3.1 O Titânio e suas Ligas	7
3.1.1 Classificação das Ligas de Titânio.....	10
3.2 Fases Fora do Equilíbrio em Ligas β -Ti	13
3.3 Ligas Beta de Titânio para Aplicação Biomédica	17
3.3.1 Predições Teóricas para Desenvolvimento de Ligas de Titânio com Baixo Módulo de Elasticidade.....	18
3.3.2 Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF).....	22
3.3.3 Sistema Ti-Nb	25
3.4 Diagrama CCT e Dilatometria	27
3.5 Módulo de Elasticidade	31
4 Materiais e métodos	35
4.1 Obtenção das Amostras.....	36
4.2 Dilatometria.....	38
4.3 Tratamento Térmico.....	39
4.4 Análise Térmica (DSC)	40
4.5 Caracterização Mecânica e Física	41
4.5.1 Módulo de Elasticidade via Excitação por Impulso	41

4.5.2	Microdureza	42
4.6	Caracterização Microestrutural	42
4.6.1	Microscopia Ótica (MO)	43
4.6.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	43
4.6.3	Análise de Raios-X	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1	Ti-40Nb	47
5.1.1	Difração de Raios X (DRX)	47
5.1.2	Microscopia Ótica (MO) e Eletrônica de Varredura (MEV)	50
5.1.3	Caracterização Mecânica e Física	55
5.1.4	Análise Térmica (DSC)	58
5.1.5	Dilatometria	60
5.2	Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF)	62
5.2.1	Difração de Raios X (DRX)	62
5.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	65
5.2.3	Caracterização Mecânica e Física	70
5.2.4	Análise Térmica (DSC)	72
5.2.5	Dilatometria	74
5.3	Discussões Finais	76
6	CONCLUSÕES	81
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	83
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
	Apêndice A	97

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Propriedades físicas selecionadas do titânio [23, 24].	8
Tabela 3.2 - Lista dos valores de B_0 e M_d para diferentes elementos de liga no Ti- β [67].	19
Tabela 3.3 – Propriedades das ligas TMZF e Ti-6Al-4V [75].	23
Tabela 3.4 – Composição química da liga TMZF [76].	24
Tabela 3.5 – Variação da microestrutura e módulo de elasticidade, mediante diferentes taxas de resfriamento, para ligas com diferentes teores de Nb, onde as fases foram identificadas por difração de raios-x, microestrutura e microdureza (adaptado de [78]).	27
Tabela 3.6 – Comparação entre diferentes métodos utilizados para determinação do módulo de elasticidade [88].	32
Tabela 4.1 – Parâmetros utilizados nos ensaios de análise térmica de DSC.	41
Tabela 5.1 - Lista dos valores de Mo equivalente $[Mo]_{eq}$, \bar{B}_0 e \bar{M}_d para as ligas Ti-40Nb e TMZF.	45
Tabela 5.2 - Composição química semiquantitativa (%peso) das ligas Ti-40Nb na condição EBM obtida via EDS-MEV.	51
Tabela 5.3 - Tamanho médio de grão e largura média da camada α -case para as condições H ₂ O, Ar e Forno para as ligas Ti-40Nb.	55

Tabela 5.4 - Valores de microdureza Vickers e módulo de elasticidade e as fases identificadas via DRX para todas as condições da liga Ti-40Nb.	56
Tabela 5.5 – Valores de temperatura de transformações de fases extraídos da curva dos ensaios de dilatométrica e via DSC para a liga Ti40Nb, onde as taxas de resfriamentos são: 50°C/s, 5°C/s, 0,5°C/s e 0,05°C/s.	61
Tabela 5.6 - Composição química semiquantitativa (%peso) das ligas TMZF na condição EBM obtida via EDS-MEV.	66
Tabela 5.7 - Tamanho médio de grão e largura média da camada α -case para as condições H ₂ O, Ar e Forno para as ligas TMZF.	70
Tabela 5.8 - Valores de microdureza Vickers (HV) e módulo de elasticidade (E, GPa) e as fases identificadas via DRX para todas as condições da liga TMZF.	71
Tabela 5.9 – Valores de temperatura de transformações de fases extraídos da curva dos ensaios de dilatométrica e via DSC para a liga TMZF, onde as taxas de resfriamentos são: 50°C/s, 5°C/s, 0,5°C/s e 0,05°C/s.	75
Tabela 5.10 – Tabela comparativa, entre as ligas Ti40Nb e TMZF, para os valores de [Mo] _{eq} , módulo de elasticidade (E, GPa), microdureza Vickers (HV) e presença de fases para todas as condições de resfriamento aqui estudadas.	77

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Diversas causas de falhas que levam a cirurgias de revisão e as propostas de solução para melhor desempenho dos implantes (adaptado de [1]).	2
Figura 1.2 – Módulo de elasticidade de algumas ligas utilizadas como implantes (adaptado de [15]).	3
Figura 3.1 – Representação esquemática das células unitárias e principais sistemas de escorregamento para: a) fase α e b) fase β (adaptado de [23]). ...	8
Figura 3.2 – Diagramas de fase binários para ligas de titânio sob o efeito de diferentes elementos de liga [21].	10
Figura 3.3 – Diagrama esquemático de classificação das ligas de titânio em função da adição de elementos alfa e betagênicos (adaptado de [28]).	11
Figura 3.4 – Representação esquemática de um diagrama de fases isomorfo para adições de elementos betagênicos (adaptado de [32]).	13
Figura 3.5 – Diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$ com os respectivos vetores dos elementos de liga (adaptado de [62]).	20
Figura 3.6 – Diagrama estendido de $\overline{Bo} - \overline{Md}$ com os respectivos vetores dos elementos de liga, onde os valores entre parênteses correspondem ao módulo de elasticidade das ligas (adaptado de [67]).	22
Figura 3.7 – Resistência à fadiga das ligas TMZF e Ti-6Al-4V a) corpos de prova polidos e b) corpos de prova entalhados com fator $K_f = 1,6$ [adaptado de 72].	24
Figura 3.8 – Diagrama de equilíbrio do sistema Ti-Nb [adaptado de 77].	26

Figura 3.9 – Variação do módulo de elasticidade de ligas do sistema Ti-Nb, em função do teor de Nb resfriadas lentamente (forno) [adaptado de 26].	26
Figura 3.10 – Curva dilatométrica da liga Ti-6Al-4V resfriadas, a partir de 1020°C, à taxa de 23,1 °C/s (adaptado de [83]).	29
Figura 3.11 – Diagrama CCT para a liga forjada Ti-42Al-5Mn submetida a diferentes taxas de resfriamento (adaptado de [82]).	30
Figura 3.12 – Proporcionalidade entre o módulo de elasticidade e a inclinação, na separação interatômica de equilíbrio, de cada curva [79].	31
Figura 3.10 – Curva tensão-deformação sob uma amostra da liga Ti-6Al-4V obtida de uma prótese de quadril retirada de um paciente (adaptado de [89]).	32
Figura 4.1 – Fluxograma das atividades e metodologia utilizada.	36
Figura 4.2 – (a) Equipamento Forno <i>Compact Arc Melter</i> MAM-1 e b) Molde de cobre.	37
Figura 4.3 – Fotografia do dilatômetro utilizado neste projeto (foto cedida pela Villares Metals S.A.).	38
Figura 4.4 – Diagrama e fotografia: a) diagrama esquemático dos tratamentos térmicos a serem empregados e b) fotografia do forno a ser utilizado.	40
Figura 5.1 - Diagrama de estabilidade $\overline{Bo} - \overline{Md}$ mostrando a localização da liga Ti-40Nb e TMZF (adaptada de [67]).	46
Figura 5.2 - Padrão de DRX na condição EBM polida da liga Ti-40Nb.	47
Figura 5.3 - Padrão de DRX da liga Ti-40Nb a) para a condição SR e b) para a condição H2O.	48

Figura 5.4 - Padrão de DRX da liga Ti-40Nb a) para a condição Ar e b) para a condição Forno.	49
Figura 5.5 - Imagem de MO (a), MEV em modo BSE (b), e mapeamento por EDS (c e d) para a liga Ti-40Nb EBM.	51
Figura 5.6 - Imagem de MO (a), MEV em modo SE (b) para a liga Ti-40Nb SR.	52
Figura 5.7 - Imagem de MO a esquerda e de MEV a direita para a liga Ti-40Nb nas condições H ₂ O (a e b), Ar (c e d) e Forno (e e f).	53
Figura 5.8 – Mapeamento via MEV-EDS para a condição Forno da liga Ti-40Nb.	54
Figura 5.9 – Gráfico comparativo dos valores de microdureza Vickers e módulo de elasticidade para todas as condições da liga Ti-40Nb.	56
Figura 5.10 – Termograma de DSC da liga Ti-40Nb na condição H ₂ O.	59
Figura 5.11 – Resultado da curva de dilatométrica, em detalhe, para um ponto de interesse do ensaio de dilatométrica para a liga Ti-40Nb para a taxa de resfriamento de 0,05°C/s.	61
Figura 5.12 – Diagrama CCT (transformação em resfriamento contínuo) da liga Ti-40Nb obtido através dos ensaios de dilatométrica e DSC para as taxas de 50, 5, 0,5 e 0,05°C/s em conjunto com os valores de módulo de elasticidade, E (GPa) e microdureza Vickers (HV) as respectivas taxas.	62
Figura 5.13 - Padrão de DRX na condição EBM polida da liga TMZF.	63
Figura 5.14 - Padrão de DRX da liga TMZF a) para a condição SR e b) para a condição H ₂ O.	64

Figura 5.15 - Padrão de DRX da liga TMZF a) para a condição Forno e b) para a condição H2O	65
Figura 5.16 - Imagem de MO (a), MEV em modo BSE (b), e mapeamento por EDS (c - f) para a liga TMZF EBM.	67
Figura 5.17 - Imagem de MO (a), MEV em modo BSE (b) para a liga TMZF SR.	68
Figura 5.18 - Imagem de MO, a esquerda, e de MEV, a direita, para a liga TMZF nas condições H2O (a e b), Ar (c e d) e Forno (e e f).	69
Figura 5.19 – Mapeamento via MEV-EDS para a condição Forno da liga TMZF.	70
Figura 5.20 – Gráfico comparativo dos valores de microdureza Vickers (HV) e módulo de elasticidade, E (GPa) para todas as condições da liga TMZF.	72
Figura 5.21 – Termograma de DSC da liga TMZF para condição H2O, Ar e Forno.	74
Figura 5.22 – Resultado da curva de dilatométrica, em detalhe, para um ponto de interesse do ensaio de dilatométrica para a liga TMZF para a taxa de resfriamento de 0,05°C/s.	76
Figura 5.23 – Diagramas CCTs (transformação em resfriamento contínuo) das ligas TMZF e Ti40Nb obtido através dos ensaios de dilatométrica e DSC para as taxas de 50, 5, 0,5 e 0,05°C/s em conjunto com os valores de módulo de elasticidade, E (GPa) e microdureza Vickers (HV) as respectivas taxas.	76
Figura 5.24 – Variação dos valores de módulo de elasticidade, E (GPa) e microdureza Vickers (HV) para ambas as ligas estudadas (Ti-40Nb e TMZF), em todas as condições de processamento e resfriamento estudadas.	78

Figura 5.25 – Diagramas CCTs (transformação em resfriamento contínuo) das ligas TMZF e Ti40Nb obtido através dos ensaios de dilatométrica e DSC para as taxas de resfriamento de 50, 5, 0,5 e 0,05°C/s.
.....81

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

B_o – ordem de ligação

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

E – Módulo de elasticidade

M_d – nível de energia do orbital d

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MO – Microscopia Óptica

Mo_{eq} – molibdênio equivalente

α – fase com estrutura hexagonal

α'' – fase com estrutura ortorrômbica

β – fase com estrutura cúbica de corpo centrado

ω – fase ômega

ω_{ate} – fase ômega atérmica

ω_{iso} – fase ômega isotérmica

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A necessidade de novos materiais para aplicação em implantes é consequência de diversos fatores. Entre os quais destacam-se o aumento da expectativa de vida, crescimento da população e aumento no número de acidentes de trânsito, principalmente entre jovens [1].

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), nos países em desenvolvimento, idosos são pessoas com 60 anos ou mais de idade, enquanto que nos países desenvolvidos essa idade é elevada para 65 anos [2]. Um levantamento de 2016, da organização Pan-Americana da Saúde (OPAS) juntamente com a OMS, afirma que até 2025 podemos ter, no mundo, 2 bilhões de pessoas com 60 anos ou mais vivendo, a maioria destes, em países de baixa ou média renda [3].

No Brasil, o percentual de pessoas idosas, que em 2005 era de 9,8% da população brasileira, subiu para 14,3% em 2015, chegando a 29,6 milhões em 2016 [4-5]. Porém, não é apenas o número de idosos que vêm aumentando, a expectativa de vida também vem crescendo nos últimos anos. Se considerado o período entre 1940 e 2016, temos um aumento de 30,3 anos na expectativa de vida, que em 2016 alcançou a marca de 75,8 anos [6].

Somado a estes fatores, temos os acidentes de trânsito, que embora muitas vezes não sejam fatais, acarretam em lesões e ou incapacidades, sobrecarregando o setor da Saúde. Estima-se que o número de vítimas de acidentes de transporte terrestre que apresentaram lesões não fatais em todo o mundo, foi de 20 a 50 milhões de pessoas no ano de 2016 [7].

Diante deste cenário, temos não só um aumento no número de intervenções cirúrgicas relacionadas a novos implantes, como também um aumento de cirurgias para revisão dos implantes em pacientes que convivem a um longo período de tempo com os mesmos. Apesar das cirurgias de revisão serem dolorosas, caras e terem baixo índice de sucesso, somente nos Estados Unidos da América, as cirurgias de revisão de quadril e de joelho devem aumentar, respectivamente, 137% e 601% entre os anos de 2005 e 2025 [8]. Sendo assim, o desenvolvimento de novos materiais, que sejam biológica e

mecanicamente compatíveis, para aplicações em implantes, é fundamental para a manutenção do bem-estar humano. A figura 1.1 traz uma representação esquemática sobre as diversas causas e soluções relacionadas às cirurgias de revisão.

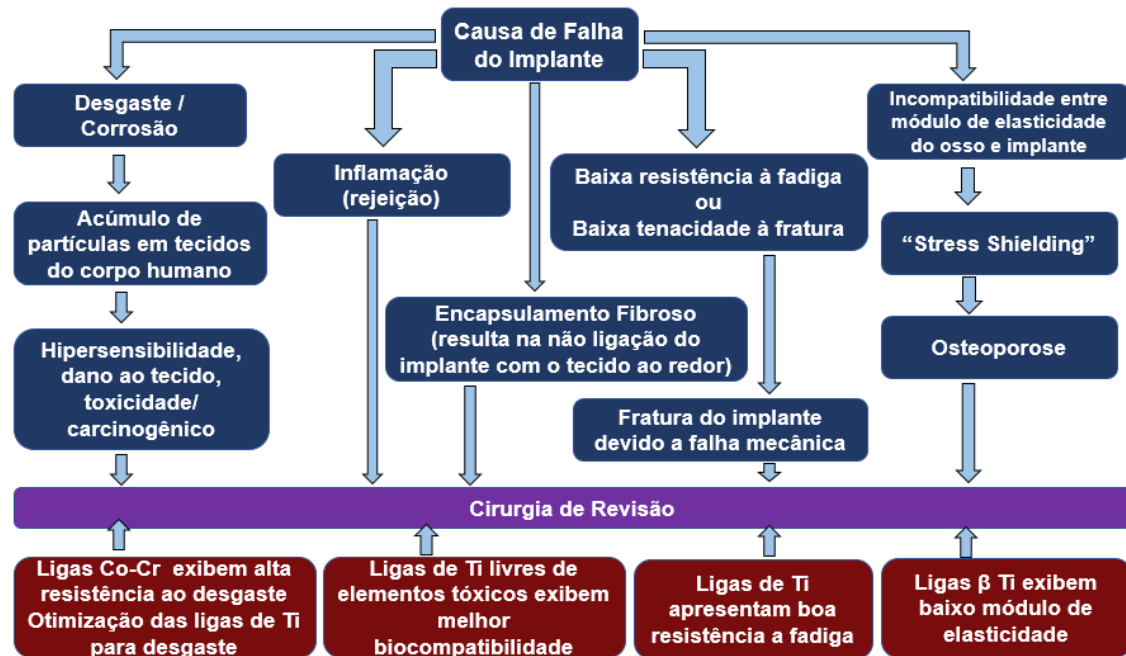


Figura 1.1 - Diversas causas de falhas que levam a cirurgias de revisão e as propostas de solução para melhor desempenho dos implantes (adaptado de [1]).

Neste sentido, o titânio e suas ligas tem ganhado destaque no cenário mundial frente a outros materiais, quando a área de aplicação é a de implante, uma vez que apresentam alta resistência à corrosão, superior biocompatibilidade, boa resistência a fadiga, além de adequado módulo de elasticidade [9-11].

É importante destacar que para a manutenção da boa biocompatibilidade das ligas beta de titânio, principalmente a longo prazo, é necessária a exclusão de elementos tóxicos ao corpo humano na composição química destas, como é o caso, por exemplo, do alumínio (Al), que têm sido associado a doenças neurológicas, como o Alzheimer, do vanádio (V), responsável por complicações no sistema respiratório, bem como o níquel (Ni) e o cobalto (Co) [1, 12-15].

Além da preocupação com biocompatibilidade, também é necessário cuidado quanto a compatibilidade mecânica, entre a liga e o osso ao qual o implante será fixado, para que problemas como a falha do componente, causado, por exemplo, pela baixa resistência a fadiga sejam evitados [1, 15].

O “stress shielding” é outro problema que pode surgir devido a não compatibilidade mecânica. Quando há grande diferença entre os módulos elásticos da liga do implante e do osso, onde o implante é fixado, não ocorre transferência homogênea de tensão entre as partes, o que torna o osso menos denso e mais frágil, podendo ocasionar, inclusive, o desenvolvimento de uma nova fratura e/ou uma fixação não adequada do implante [15, 16]. A figura 1.2 traz os módulos de elasticidade de algumas ligas utilizadas como implantes.

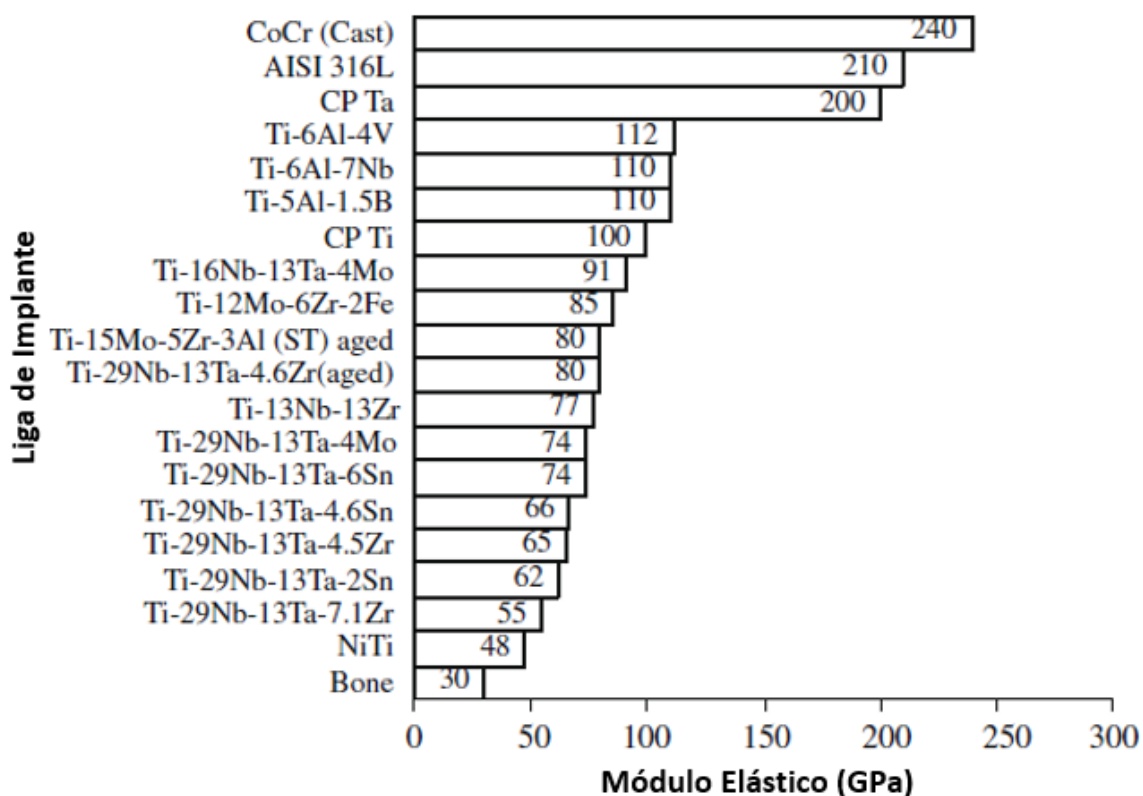


Figura 1.2 – Módulo de elasticidade de algumas ligas utilizadas como implantes (adaptado de [15]).

Apesar de todos os problemas já mencionados e descritos na literatura, ainda persiste o uso, no Brasil, de ligas para implantes concebidos a partir de aço inoxidável e Ti-6Al-4V devido, principalmente, ao seu baixo custo em relação a outros materiais [17]. Logo, é evidente os motivos pelos quais as ligas

mencionadas devem ser substituídas por outras com melhores características, como por exemplo as ligas beta de titânio (β -Ti). Estas ligas, quando confeccionadas a partir de elementos altamente biocompatíveis, como por exemplo, o tântalo (Ta), o molibdênio (Mo) e o nióbio (Nb), podem apresentar um baixo módulo de elasticidade quando comparadas às demais ligas comerciais existentes hoje no mercado [1].

Assim, o desenvolvimento de ligas β -Ti, principalmente as ligas que apresentam em sua composição elevados teores de Nb (sistema Ti-Nb), é de fundamental importância tanto do ponto de vista científico e tecnológico quanto social brasileiro. Além de ser um elemento β -estabilizador e possuir elevada biocompatibilidade, o Nb, por ter suas maiores reservas e produção localizadas no Brasil, poderia levar a obtenção de ligas a base de Ti e Nb à custos reduzidos [18-19]. Este fato poderia ampliar o acesso da população a implantes de qualidade, tendo em vista que 65,2% dos idosos brasileiros sobreviviam com um rendimento mensal de até dois salários mínimos no ano de 2011 [20].

2 OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo, para as ligas β estável Ti-40Nb e β metaestável Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF), ambas com percentual em peso (%peso), avaliar o módulo de elasticidade E (GPa) quando submetidas a diferentes taxas de resfriamento (à partir do sólido e do líquido), bem como a construção de diagramas de transformação em resfriamento contínuo reais (TRC, também conhecidos como diagramas CCT - *continuous cooling transformation*) não esquemáticos. O objetivo principal será executado a partir dos seguintes objetivos secundários:

- Avaliar a variação volumétrica durante o resfriamento contínuo de corpos de prova submetidos ao ensaio de dilatométrica;
- Identificar as transformações de fase, bem como suas temperaturas de início e término, por meio de ensaios térmicos de calorimetria;
- Avaliar a microestrutura e fases presentes em cada uma de suas condições, por meio de microscopia ótica (MO), eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX), além das medidas de propriedades em ensaios de microdureza Vickers e módulo de elasticidade;
- Correlacionar às mudanças estruturais, morfológicas e com as transformações de fase e propriedades mecânicas e físicas.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 O Titânio e suas Ligas

Entre os primeiros relatos sobre o titânio, que ocorreram em 1791, até o desenvolvimento do “processo Kroll”, entre os anos de 1937 e 1940, um dos métodos mais utilizados atualmente para obtenção deste metal, passaram-se aproximadamente 149 anos [21].

O titânio, quarto metal estrutural mais abundante no mundo, além de possuir elevada relação densidade-resistência, exibe alta reatividade, e, em contato com oxigênio, pode formar uma película contínua e aderente de óxidos de titânios, tais como, TiO , Ti_2O_3 ou TiO_2 , sendo o último o mais comum, que o torna altamente resistente a corrosão em diversos ambientes, fazendo com que ele seja um material extremamente interessante tanto para a área biomédica quanto para a indústria aeroespacial [21, 22].

Assim como o ferro e o cobalto, o titânio sofre mudança de sua estrutura cristalina, transformação alotrópica, quando atinge a temperatura transus, que para o Ti puro é de 882 °C (β -transus). Assim, temos que acima da β -transus, o Ti apresenta como estrutura cristalina estável, a estrutura cúbica de corpo centrada (CCC), denominada de fase β , com parâmetro de rede $a=0,332$ nm a 900°C [23]. Já, quando abaixo da β -transus a estrutura cristalina estável é hexagonal compacta (HC), denominada de fase α [23]. A figura 3.1 traz uma representação esquemática destas estruturas e dos principais sistemas de escorregamento. No caso da fase α , ocorre deslizamento, preferencialmente, entre os planos prismáticos, que possuem maior espaçamento entre esses planos, ao invés dos planos basais, uma vez que a relação $c/a=1,587$ é menor que a ideal $c/a = 1,633$ [21, 23]. Sendo assim, a limitação na deformação plástica desta fase está associada aos possíveis mecanismos de maclagem, bem como aos sistemas de escorregamentos secundários. Adicionalmente, a tabela 1 apresenta algumas propriedades e parâmetros de rede para o titânio [23, 25].

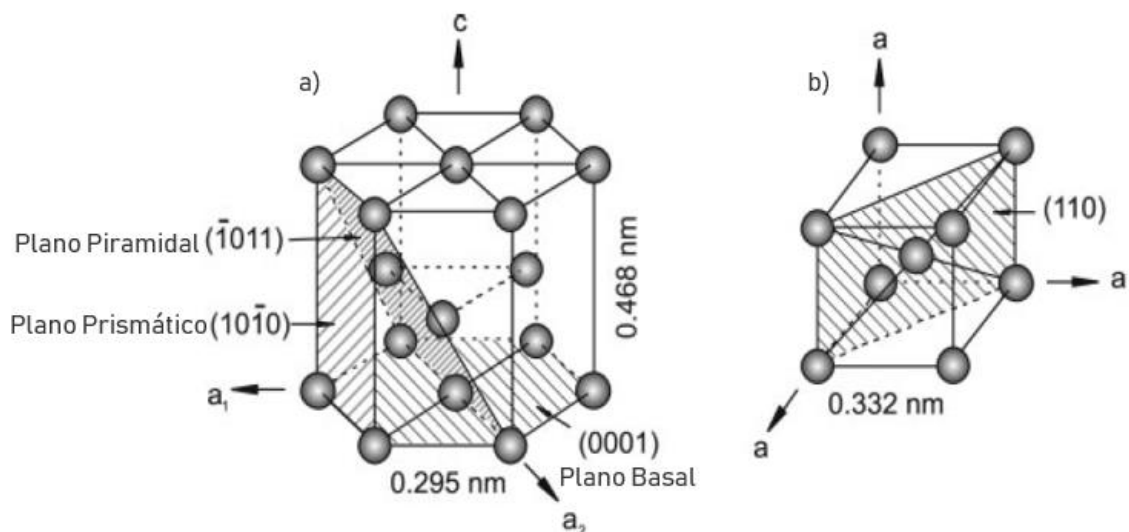


Figura 3.1 – Representação esquemática das células unitárias e principais sistemas de escorregamento para: a) fase α e b) fase β (adaptado de [23]).

Tabela 3.1 - Propriedades físicas selecionadas do titânio [23, 24].

Símbolo	Ti
Número Atômico (Z)	22
Número de Massa (A)	47,90
Raio Atômico (nm)	0,145
Número de isótopos naturais	5
Temperatura de Fusão (°C)	1678
Módulo de Elasticidade, E (GPa)	115
Estrutura Cristalina, α ($T < 882$ °C)	HCP
Estrutura Cristalina, β ($T > 882$ °C)	CCC
Densidade fase α a 20°C (g/cm^3)	4,51
Densidade fase β a 20°C (g/cm^3)	4,35
Parâmetro de rede fase α (nm)	$a = 0,295$ e $c = 0,468$
Parâmetro de rede fase β a 900 °C (nm)	$a = 0,332$

Uma vez que o titânio, por ser um metal de transição, apresenta a uma camada *d* incompleta, facilita a formação de soluções sólidas, assim, é usual a adição de elementos de liga ao titânio para adequar e/ou desenvolver propriedades para aplicações específicas. Dependendo dos elementos de liga presentes, e dos processos aos quais a liga pode ser submetida, principalmente tratamento térmico, pode-se ter a predominância ou coexistência das fases β e α , o que, por sua vez, gera uma grande variedade de propriedades como consequência da grande variedade de microestruturas. Tendo em vista que os elementos de ligas podem influenciar a temperatura de transformação alotrópica, é importante entender o efeito destes elementos na liga de interesse [23, 26].

Os elementos que elevam a temperatura β -transus, como o alumínio e oxigênio, conhecidos como α -estabilizadores ou alfa-gênicos, deslocam para temperaturas mais altas, a estabilidade da fase α , porém, aumentam também o campo bifásico $\alpha+\beta$. Os elementos que abaixam a temperatura β -transus, como o molibdênio e nióbio, conhecidos como β -estabilizadores ou beta-gênicos, deslocam para temperaturas mais baixas, a estabilidade da fase β . E por fim, os elementos que não alteram a temperatura de transformação de fase são os elementos neutros [23 - 26].

Dependendo da forma do diagrama binário, referente à liga composta pelo Ti e o elemento beta-gênico, é usual, dividir os β -estabilizadores em dois grupos: β -isomorfos e β -eutetóides. Em geral, os β -eutetóides são estabilizadores mais potentes, porém tendem a formar $\beta + Ti_xA_y$ (fase intermetálica) quando a fase β se decompõem, onde A é o elemento β -eutetóide. Exemplos de elementos β -eutetóides são: ferro (Fe), manganês (Mn), cromo (Cr), cobalto (Co), hidrogênio (H), e silício (Si). Já os elementos β -isomorfos, apresentam alta solubilidade e precisam ser acrescentados em maiores concentrações para serem capazes de reduzir a β -transus. Além disso, na decomposição da fase β , produzem $\alpha + \beta$, ou seja, não formam intermetálicos na decomposição. Exemplos de elementos β -isomorfos são: nióbio (Nb), molibdênio (Mo), tântalo (Ta), vanádio (V) e háfnio (Hf). Os diagramas binários característicos, tanto para os elementos α -estabilizadores, β -estabilizadores quanto para os elementos neutros, são mostrados na figura 3.2 [23, 27 – 29].

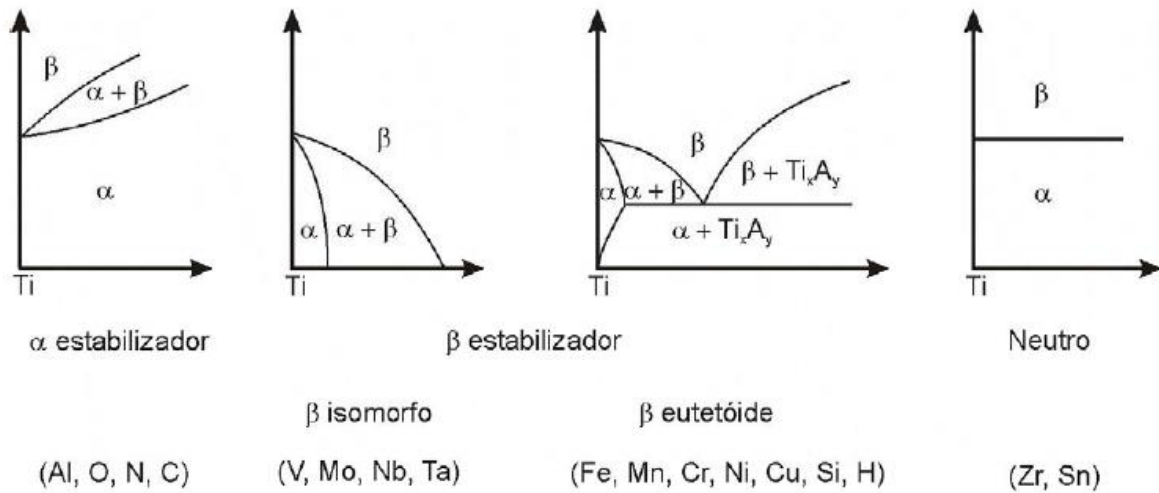


Figura 3.2 – Diagramas de fase binários para ligas de titânio sob o efeito de diferentes elementos de liga [21].

3.1.1 Classificação das Ligas de Titânio

As características químicas, térmicas e mecânicas de ligas metálicas, e dos materiais de uma maneira geral, dependem tanto da microestrutura como dos elementos de ligas presentes. Porém, como a obtenção de diferentes microestruturas em ligas baseadas em Ti é determinada pelos teores de elementos de liga, condição de resfriamento, tratamentos térmicos, além de tratamento termomecânicos, é possível, através do controle destes fatores, a obtenção de ligas com características distintas, as quais podem ser classificadas em 6 grupos: α , near- α , $\alpha + \beta$, near- β , β -metaestável e β [21, 23 e 30]. Segue abaixo, além de um diagrama esquemático (Figura 3.3), uma breve descrição dos grupos:

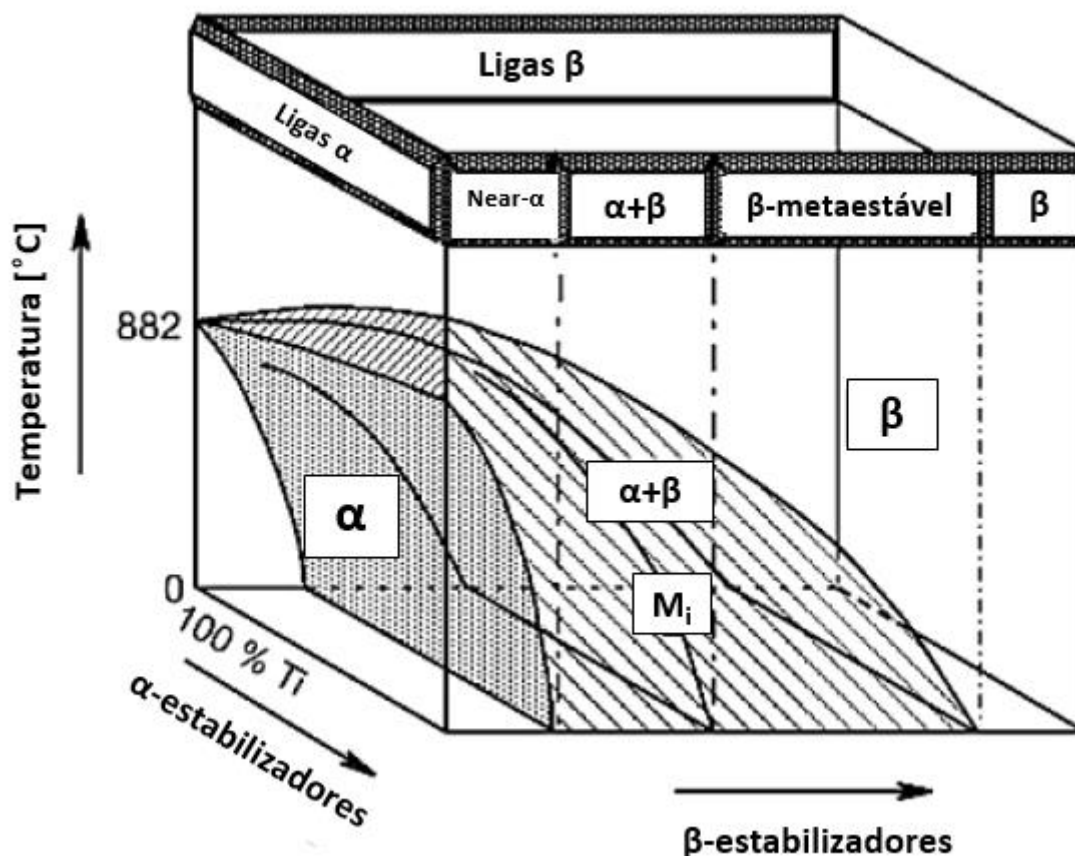


Figura 3.3 – Diagrama esquemático de classificação das ligas de titânio em função da adição de elementos alfa e betagênicos (adaptado de [28]).

Ligas α e Near- α

As ligas α , assim como as ligas near- α , devido a sua elevada resistência a corrosão e à fluência, ausência de transição frágil-dúctil e a boa resistência mecânica, são utilizadas, principalmente, na indústria química e aeronáutica. Enquanto as ligas α apresentam, à temperatura ambiente, apenas a fase α , as ligas near- α apresentam, além da fase α , uma pequena fração de fase β . Isso ocorre em razão da composição química dessas ligas, uma vez que as ligas α recebem adição apenas de elementos neutros e/ou alfa-gênicos, enquanto que as ligas near- α , além dessas adições, recebem também uma pequena quantidade de elementos beta-gênicos. Um dos principais aspectos dessas ligas, é que ambas possuem comportamento mecânico passíveis de alteração por tratamentos térmicos, como por exemplo o Ti comercialmente puro e ligas do sistema Ti-Al [21, 23 e 30].

Ligas $\alpha + \beta$ e Near- β

A principal liga representante deste grupo é a Ti-6Al-4V. As ligas desta classe apresentam tanto a fase α quanto a fase β , sendo que, a fração volumétrica da fase β , em temperatura ambiente, pode variar de 10% a 50%. Uma vez que estas ligas podem ter seu comportamento mecânico alterado por tratamentos térmicos, estas ligas não devem ser aplicadas em temperaturas elevadas, tendo em vista que a presença da fase β é deletéria para a resistência a fluência [21, 23 e 30].

Por outro lado, a classe near- β é marcada pela presença, em pequenos teores, de elementos alfaagênicos, e, em grandes teores, de elementos betagênicos, o que não lhe permite reter, quando resfriadas ao ar, a fase β na totalidade de seu volume [30].

Ligas β -metaestável e β estável

Enquanto as ligas β apresentam, quando submetidas a taxas de resfriamentos baixas, como por exemplo resfriamento ao ar, somente a fase β em temperatura ambiente, as ligas β -metaestável apresentam esta mesma fase somente quando é resfriada rapidamente, como por exemplo em água. Se considerado somente as fases estáveis (α e β), enquanto o tratamento térmico de envelhecimento não produz nenhum efeito sobre as ligas β , uma vez que contém uma grande quantidade de betagênicos, as ligas β -metaestáveis sofrem mudanças em algumas propriedades, como dureza e módulo de elasticidade [31]. Essa mudança, perante envelhecimento, nas ligas β -metaestáveis, é consequência da decomposição da fase β em $\alpha + \beta$, por essa razão ela recebe o nome de β -metaestável. Esses dois grupos de ligas não são recomendáveis para aplicações em baixas temperaturas, uma vez que apresentam transição frágil-dúctil, típicas de estruturas cristalinas CCC, bem como não são recomendáveis para aplicações em alta temperatura, uma vez que a resistência à fluência é baixa. Porém, por apresentarem excelente resistência à corrosão, baixo módulo de elasticidade quando comparadas às ligas α , e serem biocompatíveis, se livres

de elementos tóxicos em sua composição, as ligas β têm ganhado notável visibilidade em aplicações na área dos implantes [29, 30].

3.2 Fases Fora do Equilíbrio em Ligas β -Ti

Embora as transformações de fase que ocorrem no equilíbrio sejam de grande importância para as ligas de titânio, elas não são as únicas transformações que são observadas. Além da nucleação e crescimento da fase α a partir da fase β , observada quando há tempo suficiente para que ocorra difusão e o equilíbrio termodinâmico seja atingido, existem também as transformações de fase que ocorrem fora do equilíbrio, ou seja, sem que haja tempo e/ou energia para que ocorra difusão, que levam a formação de fases metaestáveis [27]. Sendo assim, as fases metaestáveis formadas em ligas β de titânio, seja por resfriamento rápido, envelhecimento ou deformação, podem ser a martensita (α' ou α'') e/ou a fase ω (atérmica ou isotérmica). As características e condições de formação, além de um diagrama esquemático de fases isomorfo para uma liga β , são descritas a seguir:

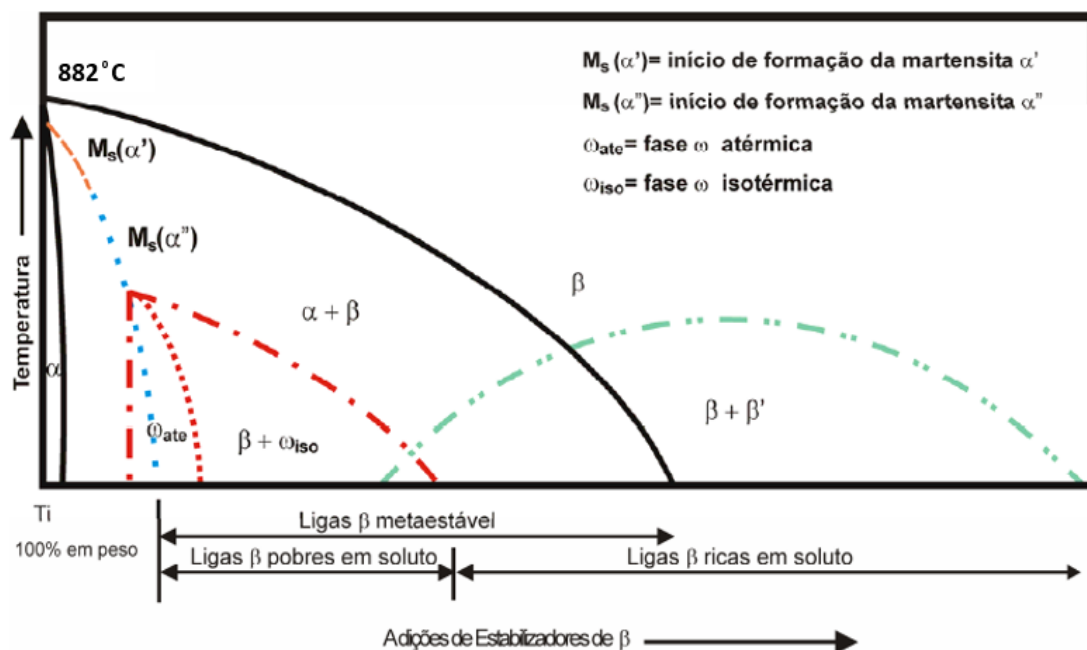


Figura 3.4 – Representação esquemática de um diagrama de fases isomorfo para adições de elementos betagênicos (adaptado de [32]).

Fases Martensíticas (α' ou α'')

Ambas as transformações, $\beta \rightarrow \alpha'$ ou $\beta \rightarrow \alpha''$, reversíveis, ocorrem devido ao cisalhamento na estrutura cristalina da fase β . Porém, enquanto as duas podem ser obtidas por meio de resfriamento rápido, ou seja, processo adifusional, iniciado abaixo da temperatura de início da transformação martensítica (M_s), o que impede a formação de núcleos de α em β , somente a α'' pode ser obtida mediante a sollicitação mecânica [27, 33]. A fase α'' , que apresenta estrutura ortorrômbica, pode ser entendida como uma transição entre as estruturas CCC, da fase β , e a HC distorcida da fase α' conhecida, também, como martensita hexagonal.

A formação do tipo de martensita é determinada pelo teor de elementos betagênicos, como se observa na figura 3.4. Assim, para ligas com baixos teores de β -estabilizadores, temos a transformação $\beta \rightarrow \alpha'$, enquanto que a transformação $\beta \rightarrow \alpha''$ ocorre em ligas com altos teores de elementos betagênicos. Por exemplo, se tratando do sistema Ti-Nb, apesar da coexistência das duas fases martensíticas ser possível neste sistema, observa-se que a formação de α'' só é possível para teores de Nb maiores/igual a 20% em peso [19].

A variação dos elementos de liga pode modificar, além da formação de uma determinada martensita, a temperatura M_s . A redução da M_s varia de acordo com a posição destes elementos na tabela periódica. Enquanto que para os elementos com estrutura cúbica de face centrada (CFC) a redução da temperatura M_s é mais acentuada para elementos cujo número do grupo é menor, para elementos CCC, a redução é maior quando o número de grupo aumenta [33].

Sobre as propriedades mecânicas pode-se dizer que, como as tensões envolvidas na formação da fase α'' é menor que do a envolvida para na formação da α' , a fase α'' apresenta dureza menor que a fase α' e até mesmo que a fase β . Além disso, a fragilização, devido a transformação martensítica, não ocorre para estas ligas de titânio [31-32].

Fase ω e Separação de fases ($\beta \rightarrow \beta + \beta'$)

A fase ômega (ω) é de grande importância para as ligas de β -Ti, uma vez que a presença desta altera as propriedades mecânicas da liga, como por exemplo, a dureza e o módulo de elasticidade, além de ser uma fase fragilizante do material. Este fato ocorre, possivelmente, pois, para que ocorra cisalhamento nas partículas ω nas vizinhanças das bandas de escorregamento, são necessárias altas tensões, sem as quais, não ocorre a passagem das discordâncias [35, 36].

Para ligas onde é possível a formação da fase α'' e da fase ω , durante a decomposição da fase β , há concorrência entre as fases citadas, onde a transformação $\beta \rightarrow \omega$ é favorecida por taxas de resfriamentos moderadas e a transformação $\beta \rightarrow \alpha''$ é induzida por taxas mais altas. [37].

A transformação $\beta \rightarrow \omega$, ocorre na presença de altos teores de elementos betagênicos, fazendo com que esta fase possa estar presente em temperaturas mais baixas, podendo se apresentar, ao depender do teor de elementos β -estabilizadores, com estrutura cristalina trigonal ou hexagonal [38]. Por exemplo, a temperatura de início de precipitação de ω em ligas Ti-Nb-Fe é influenciada pelo teor de Nb, sendo que esta aumenta com o aumento da porcentagem de Nb [39].

Além disso, a fase ω têm origem em duas condições distintas, a depender do seu histórico térmico e composição química, como se observa na figura 3.4 [35]. Sendo assim, partindo-se do campo de fase β temos:

a) ω atérmica (ω_{ate}), se o resfriamento for rápido, ou seja, sem difusão atômica. Essa transformação, que é reversível, ocorre quando a temperatura se torna inferior à temperatura de transição de fase entre β e ω ($T_{\beta \rightarrow \omega}$) [36]. As partículas desta fase são extremamente finas, com tamanhos entre 1 e 4 nanômetros (nm) e se mostram como uma dispersão uniforme. Para ligas do sistema Ti-Nb, com teores de Nb entre 20,9 e 32,7 % em peso (~11,5% at e ~18% at, respectivamente), a fase ω_{ate} se apresenta com estrutura trigonal [40].

b) ω isotérmica (ω_{iso}), caso a liga seja tratada termicamente por envelhecimento, entre as temperaturas de 100 a 500° C, como consequência da decomposição termicamente ativada da fase β . Esta transformação pode ser entendida como continuação da transformação $\beta \rightarrow \omega_{ate}$ [34]. O volume da fase ω_{iso} na matriz de fase β , dependerá do tempo e da temperatura, uma vez que ela é formada por mecanismos de nucleação e crescimento [18, 40]. A transformação ocorre quando a concentração de elementos de liga aumenta na fase β , em razão da segregação em sua estrutura cristalina, se modificam os parâmetros de rede, criando assim regiões pobres em soluto, favoráveis à formação da fase metaestável ω [42]. O tamanho, das partículas desta fase, pode variar dependendo, como descrito acima, do tempo e temperatura, sendo que nos extremos varia de partículas menores que 5 nm, para ligas resfriadas, até 300 nm, observados em ligas envelhecidas instantes antes da formação de α [43].

c) Separação de Fases ($\beta \rightarrow \beta + \beta'$), para ligas com altos teores de elementos betagênicos. Como mostrado na figura 3.4, a transformação/decomposição $\beta \rightarrow \beta' + \beta$, onde a fase β' , pobre em soluto, difere da fase β , rica em soluto, por diferenças sutis na estrutura cristalina e na composição química [34]. Por exemplo, a liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta apresenta um encurtamento em um parâmetro de rede, de $a=3,3 \text{ \AA}$, na fase β (CCC), para $a = 3,0 \text{ \AA}$ e $c=3,3 \text{ \AA}$ para a β' (tetragonal de corpo centrado – TCC) [44]. Essa decomposição, que pode ocorrer tanto por decomposição espinodal (*uphill*) como por nucleação e crescimento (*downhill*), é caracterizada pela flutuação de composição química (senoidal) ao longo de distâncias muito pequenas na escala nanométrica (domínios de $\sim 5\text{nm}$), que provocam distorções locais na estrutura cristalina, formação de discordâncias, e que podem levar a aumento da dureza na liga que apresenta a separação de fases [44].

3.3 Ligas Beta de Titânio para Aplicação Biomédica

A busca por novos materiais, no que se refere às ligas metálicas destinadas a aplicação na área de implantes, tem origem na necessidade do desenvolvimento de ligas que apresentem boa compatibilidade biológica e mecânica. As ligas comerciais, como a Ti-6Al-4V e os aços inoxidáveis, além de não serem mecanicamente compatíveis, integram, em suas composições, elementos prejudiciais ao bem-estar do corpo humano, como por exemplo o alumínio e o vanádio, que são associados, respectivamente, ao Alzheimer e à inibição do principal mineral ósseo (apatita), bem como o níquel, que é associado a reações adversas, como por exemplo reação alérgicas e câncer [45 - 49]. Outro problema recorrente das ligas citadas anteriormente, é o *stress shielding*, que ocorre quando há transferência heterogênea de tensão, devido a grande diferença entre os módulos de elasticidade, entre o implante e o osso, podendo causar uma fixação não adequada do implante ou uma nova fratura no osso em razão da reabsorção óssea [15, 16]. Assim, as ligas β -Ti vem se destacando por apresentarem baixo módulo de elasticidade, além de excelente biocompatibilidade e alta resistência à corrosão, como é o caso das liga Ti-40Nb e TMZF, objetivo do presente estudo [9 - 11, 50, 51].

Além da modificação no teor e presença de determinados elementos químicos, é possível utilizar diferentes processamentos térmicos e termomecânicos, para melhorar as propriedades mecânicas e biológicas das ligas metálicas. Um estudo sobre a liga Ti-30Ta (% em peso) mostrou que o tratamento superficial biomimético melhorou a formação da matriz óssea, atividade enzimática e biomineralização [52]. Pode-se citar também, as ligas Ti-35Nb-10Ta-xFe fabricadas por metalurgia do pó, que após serem submetidas a deformação plástica severa, através da torção de alta pressão (*high pressure torsion* – HTP), apresentaram, além de diminuição do módulo, de 98 para 84 GPa, quando $x=3$, alto refino estrutural, com tamanho de grão passando de 50 μm para 50 nm [53].

Neste sentido, é possível também, utilizar técnicas adequadas para produzir o recobrimento de ligas comercialmente mais acessíveis (mais baratas) com materiais biocompatíveis (mais caros). Um estudo sobre o recobrimento do

aço inoxidável AISI 316L, através da deposição de filmes finos por meio de *magnetron sputtering*, por diferentes ligas do sistema Ti-Nb, mostrou que não há descolamento do revestimento devido à alta deformação plástica e que a menor dureza e menor módulo de elasticidade são observados para a liga Ti-56Nb %peso (34 %at), devido à minimização da precipitação de ω [55].

3.3.1 Predições Teóricas para Desenvolvimento de Ligas de Titânio com Baixo Módulo de Elasticidade

Na busca por atingir um baixo módulo de elasticidade associado com alta resistência mecânica, inúmeros estudos sobre o desenvolvimento de ligas β -Ti se basearam em resultados experimentais, tentativa e erro, para definir o teor e o elemento(s) β -estabilizador(es) que seriam utilizados no desenvolvimento destas ligas [56, 57]. Tendo em vista que apenas 10% em peso de Mo são suficientes para estabilizar a fase β à temperatura ambiente, é usual relacionar a porcentagem de elemento(s) betagênico(s) com a porcentagem de molibdênio (Mo) equivalente (equação 1), uma vez que o Mo é um poderoso elemento β -estabilizador [29, 58, 59].

$$[\text{Mo}]_{\text{eq}} = [\text{Mo}] + 0,66[\text{V}] + 0,4[\text{W}] + 0,28[\text{Nb}] + 0,25[\text{Ta}] + 1,25[\text{Cr}] + 1,25[\text{Ni}] + 1,7[\text{Mn}] + 1,7[\text{Co}] + 2,5[\text{Fe}] \quad (3.1)$$

onde as concentrações, $[X]$, dos elementos, X, são utilizadas na forma percentual em peso da liga. Adicionalmente, pela equação acima (Eq. 1), é possível ordenar os elementos betagênicos através de sua força de estabilização da fase β . Sendo assim, é intuitivo concluir que é necessária uma concentração menor de elementos β -estabilizadores fortes para se estabilizar a fase β se comparado com a concentração necessária quando se utiliza elementos β -estabilizadores fracos. Logo, em ordem decrescente de força de estabilização da fase β , temos: Fe, Co, Mn, Ni, Cr, Mo, V, W, Nb e Ta [59].

Sendo uma propriedade intrínseca do material, o módulo de elasticidade é determinado pela força de ligação e, portanto, é influenciado, em ligas monofásicas, por deformação plástica, tratamentos térmicos e adição de elementos de liga, enquanto que em ligas polifásicas é necessário considerar também as frações volumétricas das fases constituintes [60, 61]. Desta forma, o controle da adição de elementos de liga, com o intuito de reduzir o módulo de elasticidade no desenvolvimento de novas ligas de titânio, foram objeto de estudos teóricos [62 - 67].

Usado na resolução de problemas que envolvem interação entre sistemas com muitos elétrons por meio da aproximação de Hartree-Fock-Slater, um estudo que merece destaque, é o estudo que se baseia no cálculo de orbitais moleculares de estruturas eletrônicas através do método de *cluster* variacional discreto (DV- $X\alpha$) [62, 68]. Por este estudo, é possível prever a estabilidade de fases nas ligas de Ti através de dois parâmetros: Bo e Md. Enquanto o Md corresponde ao nível energético do orbital d, que por sua vez está associado à eletronegatividade e raio atômico dos elementos de liga, o parâmetro Bo corresponde à ordem de ligação e está associado com a força da ligação covalente entre o átomo de titânio e os outros elementos de liga. [62, 63, 69]. Desta forma, estes parâmetros estimam a força de interação dos elementos de liga com os elementos da matriz. Na tabela 3.2 são mostrados valores de Bo e Md para alguns elementos quando o titânio é o elemento principal.

Tabela 3.2 - Lista dos valores de Bo e Md para diferentes elementos de liga no Ti- β [67].

3d	Bo	Md	4d	Bo	Md	5d	Bo	Md	Outro	Bo	Md
Ti	2,790	2,447	Zr	3,086	2,934	Hf	3,110	2,975	Al	2,426	2,200
V	2,805	1,872	Nb	3,099	2,424	Ta	3,144	2,531	Si	2,561	2,200
Cr	2,779	1,478	Mo	3,063	1,961	W	3,125	2,072	Sn	2,283	2,100
Mn	2,723	1,194	Tc	3,026	1,294	Re	3,061	1,490			
Fe	2,651	0,969	Ru	2,704	0,859	Os	2,980	1,018			
Co	2,529	0,807	Rh	2,736	0,561	Ir	3,168	0,677			
Ni	2,412	0,724	Pd	2,208	0,347	Pt	2,252	0,146			
Cu	2,114	0,567	Ag	2,094	0,196	Au	1,953	0,258			

Através da média composicional são obtidos os valores médios de \overline{Bo} e \overline{Md} para uma liga, como mostrado nas equações abaixo.

$$\overline{Bo} = \sum_i x_i (Bo)_i \quad \overline{Md} = \sum_i x_i (Md)_i \quad (3.2)$$

Onde x_i é a porcentagem atômica de cada elemento i na liga e $(Bo)_i$ e $(Md)_i$ são os valores para o elemento i na tabela 3.2.

A figura 3.5 mostra como os parâmetros \overline{Bo} e \overline{Md} são influenciados pela adição de diferentes elementos de liga. O perfil de cada elemento de liga é representado por um vetor que parte da posição do Ti puro e finaliza a 10% em mols para uma liga binária no diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$ [62].

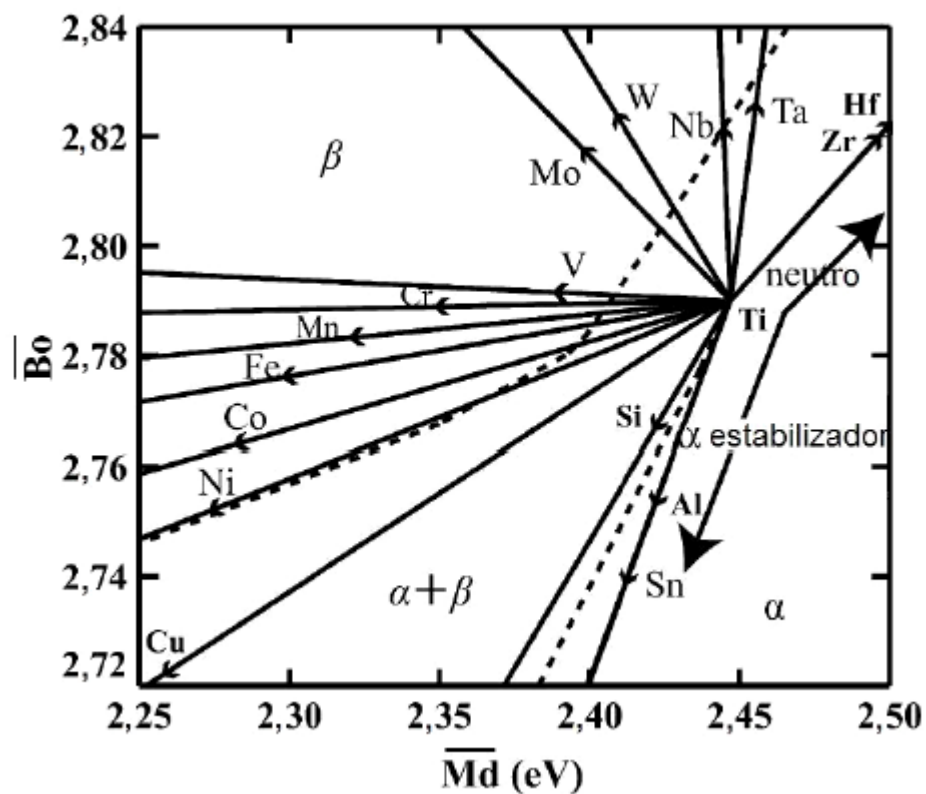


Figura 3.5 – Diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$ com os respectivos vetores dos elementos de liga (adaptado de [62]).

É possível notar que enquanto alguns elementos provocam alteração significativa em apenas um dos parâmetros, por exemplo o Nb e o Ta que alteram significativamente apenas o \overline{Bo} , outros elementos alteram significativamente os dois parâmetros, como nos casos do Zr e Ni. Além disso, é possível diferenciar as regiões das fases α , $\alpha+\beta$ e β , sendo que esta última se encontra em baixos de \overline{Md} e altos de \overline{Bo} .

Uma versão ampliada do diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$ apresentado anteriormente, tem a vantagem de permitir prever o efeito da adição de quantidades maiores de elementos de liga, uma vez que este novo diagrama tem limites em \overline{Bo} de 2,96, ao invés de 2,85 como no antigo, e limite em \overline{Md} de 2,60, ao invés de 2,50 como no antigo (figura 3.6) [67]. Um campo de interesse é a região junto à fronteira $\beta/\beta+\omega$, uma vez que esta é a presença da fase ω afeta de maneira drástica as propriedades mecânicas da liga [67]. Adicionalmente, é possível constatar neste novo diagrama (figura 3.6) que o módulo de elasticidade diminui conforme aumentamos os valores de \overline{Bo} e \overline{Md} , conforme observado na figura abaixo [67].

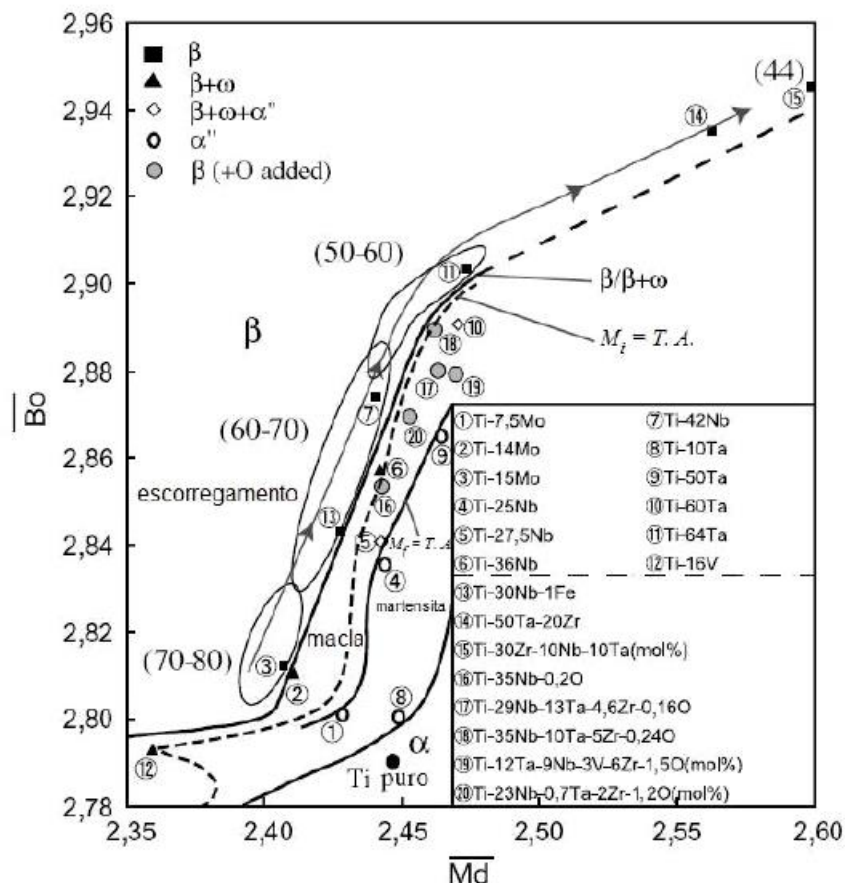


Figura 3.6 – Diagrama estendido de \bar{B}_o - \bar{M}_d com os respectivos vetores dos elementos de liga, onde os valores entre parênteses correspondem ao módulo de elasticidade das ligas (adaptado de [67]).

3.3.2 Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF)

A liga TMZF, por ter sua estrutura composta exclusivamente pela fase β apenas quando resfriada rapidamente, a partir da temperatura β -transus, que é igual a 757°C, é classificada com uma liga β -metaestável. Ela foi desenvolvida, a partir da liga Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn, para aplicações biomédicas pela Howmedica Inc., que foi adquirida pela Stryker no ano de 1998 [28].

Quando analisado sob o ponto de vista do Ti puro, a adição de Mo, além de melhorar a resistência à corrosão, e abaixar o módulo de elasticidade, também suprime a formação da fase ω [70]. Quanto à adição de Fe ao sistema Ti-Mo, durante resfriamento rápido, ocorre uma diminuição acentuada na

formação da fase ω atérmica, porém isso não se observa para a fase ω isotérmica. Embora este estudo tenha analisado também a influência do Sn no sistema Ti-Mo, como o comportamento do Zr e do Sn são parecidos, foi concluído que a presença do Fe suprime a precipitação intragranular da fase α , enquanto que a presença de Sn (Zr) aumenta esse tipo de precipitação. Da mesma forma, enquanto o Fe limita a precipitação da fase α durante o envelhecimento, a presença de Sn (Zr) faz com que a precipitação desta fase seja mais grosseira e heterogênea. Por fim, embora o Fe diminua a temperatura β -transus, a adição tanto de Fe quanto de Sn (Zr) reduziu os parâmetros de rede da fase β [71].

A partir de dados comerciais, mostrados na tabela 3.3 e figura 3.7 a liga TMZF apresenta um módulo de elasticidade entre 74 e 85 GPa e quando comparada com a liga Ti-6Al-4V, ambas no estado recozido, exibe maior limite de escoamento, maior ductilidade e melhor resistência à corrosão, enquanto a resistência à fadiga é similar à liga citada [49, 72,].

Tabela 3.3 – Propriedades das ligas TMZF e Ti-6Al-4V recozidas [75].

Liga	Norma ASTM	E (GPa)	Alongamento Total (%)	Limite de Escoamento (Mpa)
Ti-6Al-4V	ASTM F1108	110-114	6-10	825-869
TMZF	ASTM F1813	74-85	18-22	1000-1060

A figura 3.7, mostra que quando são comparadas as ligas TMZF e a Ti-6Al-4V quanto a propriedade em fadiga, a liga TMZF apresenta uma menor sensibilidade ao entalhe, ambas na condição resfriadas rapidamente, devido à presença em sua microestrutura apenas da fase β .

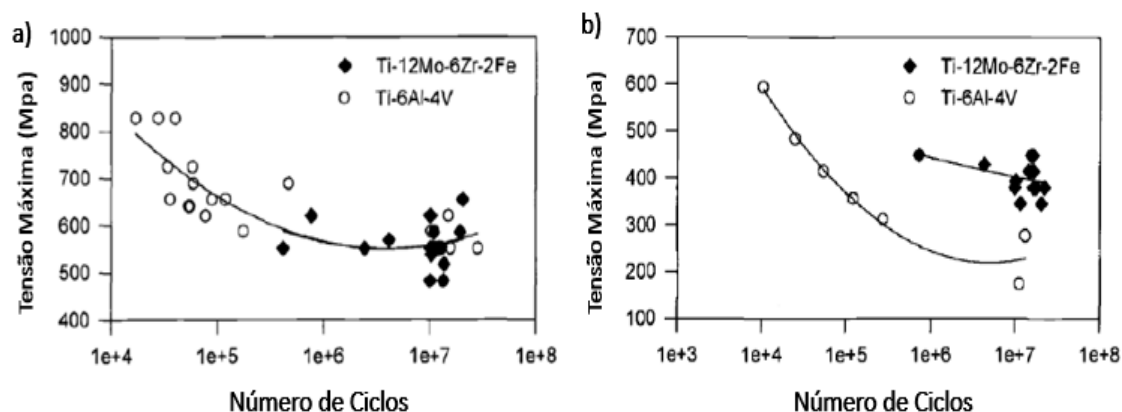


Figura 3.7 – Resistência à fadiga das ligas TMZF e Ti-6Al-4V a) corpos de prova polidos e b) corpos de prova entalhados com fator $K_f = 1,6$ [adaptado de 72].

Além disso, com base na composição química, apresentada na tabela 3.4, a longo prazo, esta liga exibe boa resistência à corrosão em fluidos biológicos simulados, além de boa proliferação de células ósseas, o que lhe confere uma excelente biocompatibilidade, uma vez que, também, não contém elementos químicos prejudiciais ao organismo humano [73, 74]. Estes fatores, associados com a boa conformabilidade, a tornam um excelente substituto para as ligas empregadas comercialmente [72].

Tabela 3.4 – Composição química da liga TMZF [76]

Elemento	%mínima – máxima (em peso)
Molibdênio	10,0 – 13,0
Zircônio	5,0 – 7,0
Ferro	1,5 – 7,0
Oxigênio	0,008 – 0,280
Carbono	0,00 – 0,05
Nitrogênio	0,00 – 0,05
Hidrogênio	0,000 – 0,020
Titânio	Balanço

3.3.3 Sistema Ti-Nb

O uso do nióbio, além da alta biocompatibilidade, é devido à habilidade em reduzir o módulo de elasticidade. O diagrama de equilíbrio deste sistema é isomorfo e não apresenta, como o observado na figura 3.8, reações congruentes ou invariantes, apresentando apenas duas fases sólidas em condições de equilíbrio, a fase α e a β .

Uma vez que as propriedades dependem da presença e percentual volumétrico das fases que compõe a liga, estáveis e metaestáveis, e, estas fases dependem da composição química e tratamentos térmicos e/ou deformações sofridas, alguns estudos acerca das ligas deste sistema buscam entender a relação entre a microestrutura e algumas propriedades físicas e mecânicas, como módulo de elasticidade, dureza e resistência à fadiga. Neste sentido, foi observado que o aumento da fração volumétrica da fase β em detrimento da fase α , entre teores de 14-26%p de Nb ($\sim 7,7\%at$ e $\sim 15,4\%at$, respectivamente), provoca diminuição do módulo de elasticidade. Já para teores de Nb entre 26-34%p ($\sim 15,4\%at$ e $\sim 18\%at$, respectivamente), devido à presença da fase ω , ocorre aumento do módulo de elasticidade. Por fim, o módulo de elasticidade volta a diminuir, para teores de Nb maiores que 34%, em razão ausência de ω [26]. O gráfico referente a esta observação é mostrado na figura 3.9.

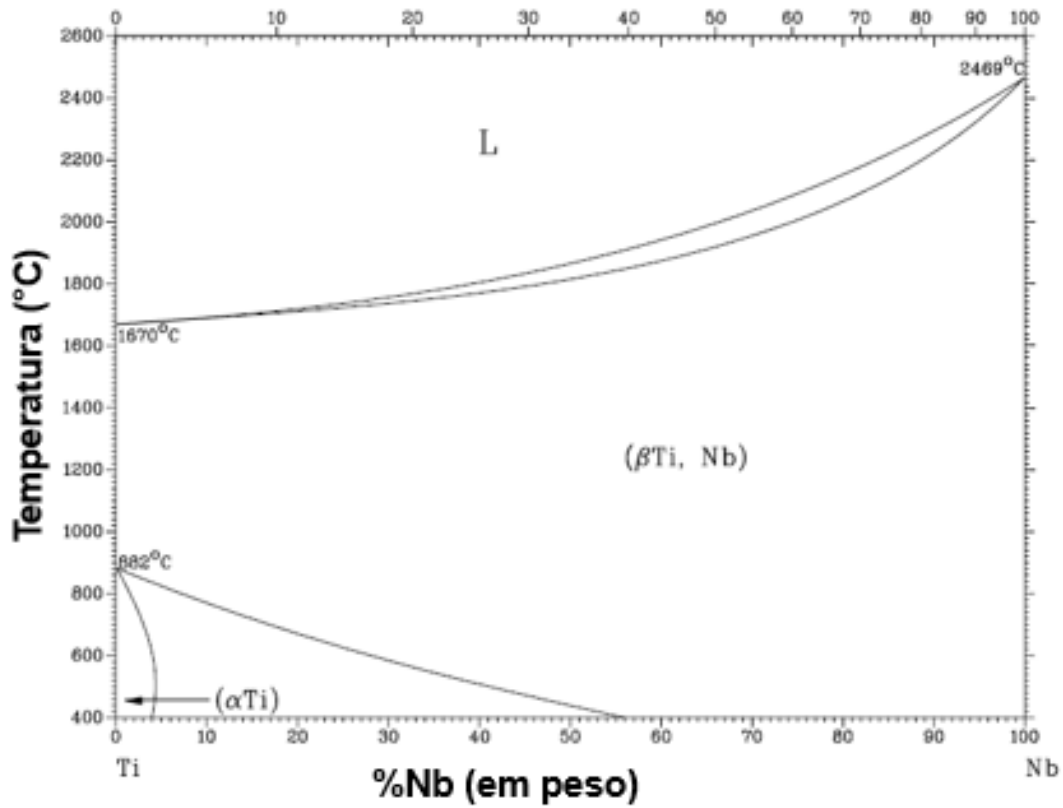


Figura 3.8 – Diagrama de equilíbrio do sistema Ti-Nb [adaptado de 77].

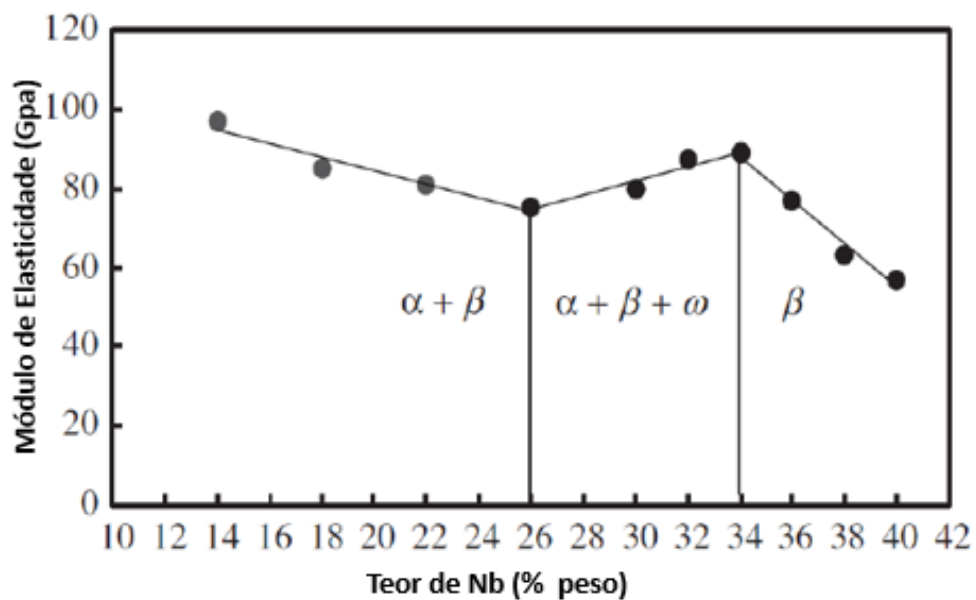


Figura 3.9 – Variação do módulo de elasticidade de ligas do sistema Ti-Nb, em função do teor de Nb resfriadas lentamente (forno) [adaptado de 26].

Um estudo sobre o efeito da variação do módulo de elasticidade mediante imposição de diferentes taxas de resfriamento, para diferentes ligas do sistema Ti-Nb, correlacionou a microestrutura, obtida a partir da transformação de fase decorrente do resfriamento, com o módulo de elasticidade, alguns dos dados são apresentados na tabela 3.5 [78].

Tabela 3.5 – Variação da Microestrutura e módulo de elasticidade, mediante diferentes taxas de resfriamento, para ligas com diferentes teores de Nb, onde as fases foram identificadas por difração de raios-x, **microestrutura** e **microdureza** (adaptado de [78]).

Composição (% p)	Forno (0,05°C/s)	Ar (10°C/s)	Óleo (130°C/s)	Água (200°C/s)
Ti-25Nb Fases	α, β	α'', α	α''	α'', β, ω
Ti-25Nb E (GPa)	87 ± 1	100 ± 2	94 ± 1	90 ± 1
Ti-30Nb Fases	α, β, ω	β, α, ω	α'', β, ω	α'', β
Ti-30Nb E (GPa)	95 ± 1	99 ± 2	90 ± 1	81 ± 3
Ti-35Nb Fases	β, α, ω	β, α	α'', β	α'', β
Ti-35Nb E (GPa)	94 ± 6	85 ± 3	78 ± 1	78 ± 3

3.4 Diagrama CCT e Dilatometria

Uma vez que a maioria dos processos envolvem resfriamento contínuo, temos que os diagramas CCT (*continuous cooling transformation*) são usualmente mais práticos que os diagramas de transformações isotérmicas (TTT). As informações fornecidas por este diagrama são aquelas necessárias para aplicação, com sucesso, em situações de tratamentos térmicos práticos, logo podem ser a base para a obtenção de uma microestrutura desejada. [79, 80].

Estes diagramas podem ser obtidos através da utilização de diferentes técnicas, dentre elas podemos citar difração de raios-X de alta energia *in-situ* (*in-situ high-energy X-ray diffraction* – HEXRD), medidas de resistência e resistividade elétrica e dilatométrica.

A técnica HEXRD consiste na realização de ensaios de difração de raios-X conforme se impõe variação da temperatura. Isto permite, quando se utiliza alta energia nos feixes de incidência, alta profundidade de penetração, alto brilho e detectores de área rápida, obter difratogramas de alta resolução, o que torna esta técnica uma ferramenta poderosa, uma vez que garante uma indicação distinta das transformações de fase, como por exemplo de estruturas ultrafinas. Os dados de início e término de cada transformação de fase são identificados mediante a presença de novos picos de difração, variações dos parâmetros de rede e cálculos da fração volumétrica das fases, assim posteriormente as curvas são construídas [80].

A técnica de medição da resistividade elétrica também pode ser utilizada para a construção de diagramas CCT. Esse método consiste na coleta, através de termopar, de dados de temperatura e voltagem durante o tratamento térmico. A voltagem é utilizada para a obtenção tanto da razão da resistência elétrica ($\Delta R_T/R_0$) quanto da razão de variação da resistividade elétrica ($\Delta \rho_T/\rho_0$), onde R_0 e ρ_0 são dados referentes a temperatura ambiente e R_T e ρ_T é a variação entre uma temperatura determinada, por exemplo temperatura de início do experimento, e a temperatura no instante da medida. Isso é possível, pois cada fase apresenta resistividade e resistência elétricas diferentes, logo, acompanhando essas variações, juntamente com a variação da temperatura, é possível a construção do diagrama. [80].

Por fim, o método mais utilizado na construção de diagramas CCT é a dilatométrica. Tendo em vista que, durante o tratamento térmico, possam ocorrer mudanças no volume do material, seja por expansão/contração térmica (mudança no comprimento das ligações) ou pela transformação de fase, é possível, com a utilização do dilatômetro, determinar a transformação de fase durante o processo de aquecimento ou resfriamento e um material. A variação no volume do material é obtida pelo dilatômetro e registrada em uma curva, e,

através destes dados, é possível determinar as temperaturas de início (T_i) e término (T_f) das transformações de fase, que serão utilizadas na construção do diagrama CCT [81-84]. As figuras 3.10 e 3.11 são representações da aplicação desta técnica em ligas de titânio.

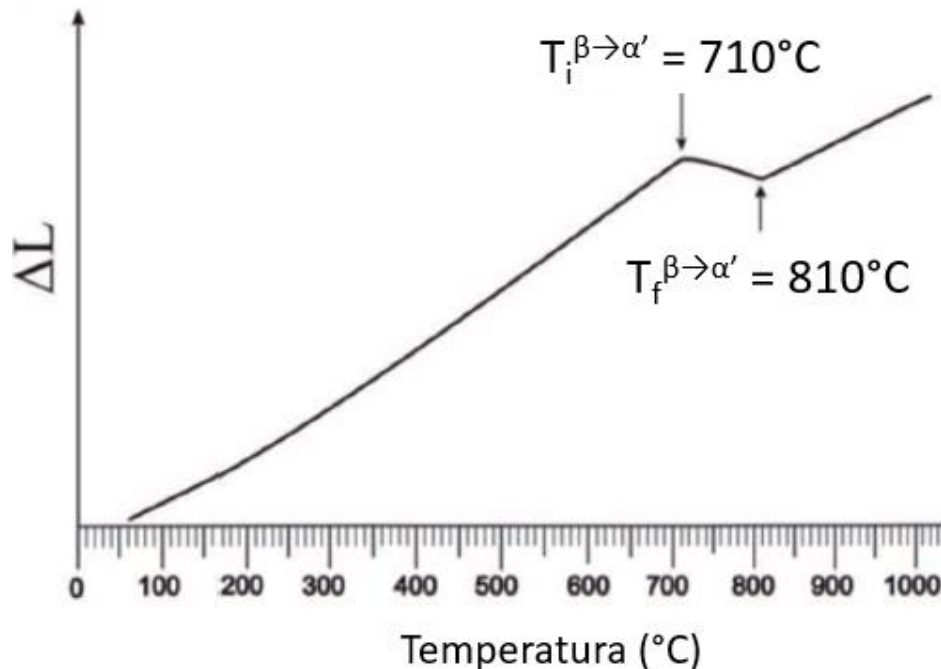


Figura 3.10 – Curva dilatométrica da liga Ti-6Al-4V resfriadas, a partir de 1020 $^{\circ}\text{C}$, à taxa de 23,1 $^{\circ}\text{C/s}$ (adaptado de [83]).

Através da figura acima, é possível observar a temperatura de início ($T_i^{\beta \rightarrow \alpha'} = 710^{\circ}\text{C}$) e de término ($T_f^{\beta \rightarrow \alpha'} = 810^{\circ}\text{C}$) de transformação de fase, quando uma amostra de Ti6Al4V é, a partir de 1020 $^{\circ}\text{C}$, submetida a uma taxa de resfriamento de 23,1 $^{\circ}\text{C/s}$. Essa transformação, devido à alta taxa de resfriamento, ocorreu sem difusão, e corresponde a transformação $\beta \rightarrow \alpha'$, como o observado posteriormente, nos ensaios de dureza e observações microestruturais via microscopia [83]. A obtenção de diferentes curvas, devido à diferentes taxas de resfriamento impostas, podem, mediante ensaios complementares, fornecer os dados necessários para a construção de um diagrama CCT real, como o mostrado na figura 3.8 para a liga Ti-42Al-5Mn.

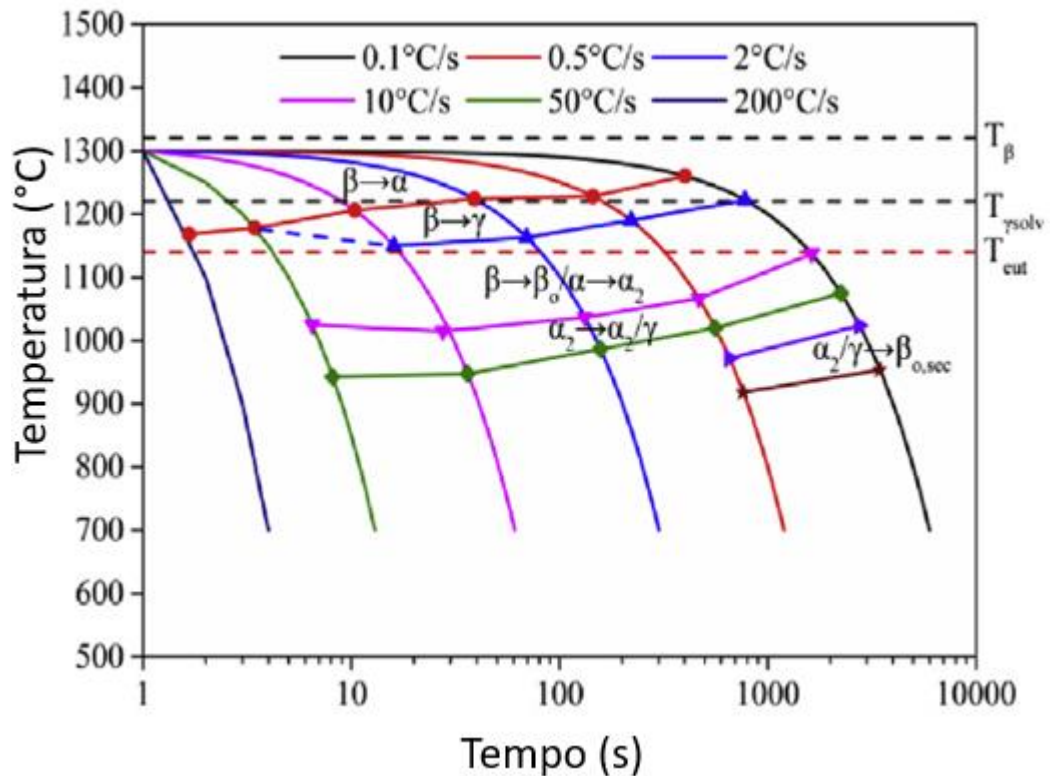


Figura 3.11 – Diagrama CCT para a liga forjada Ti-42Al-5Mn submetida a diferentes taxas de resfriamento (adaptado de [82]).

No diagrama CCT acima, é possível observar, para a liga Ti-42Al-5Mn forjada, durante o resfriamento contínuo a partir de 1300°C existem seis transformações de fase e as fases formadas dependem da taxa de resfriamento imposta [82].

É importante destacar que, embora existam estudos que investiguem a construção de diagramas CCT esquemáticos e/ou as transformações de fases envolvidas nas ligas β -estável e β -metaestável de titânio, nenhum estudo sobre a construção de diagramas CCT reais envolvendo ligas β -Ti foi encontrado. Sendo que estes estudos, de construção de diagrama CCT real, são mais comuns para ligas Ti-6Al-4V ($\alpha+\beta$), Ti-5Al-2Sn-4Mo-2Cr-1Fe (near β) e ligas Ti-Al [80-84].

3.5 Módulo de Elasticidade

A equação 3 descreve a lei de Hooke, o módulo de elasticidade (E) é também conhecido, como constante de proporcionalidade entre a tensão aplicada (σ) e a deformação específica (ϵ). Quanto maior o valor de E maior é a resistência à deformação elástica do material, e conseqüentemente, maior é a rigidez, logo ele pode ser entendido como uma indicação da rigidez do material, podendo variar, entre os metais típicos, de 407 GPa, para o tungstênio, a 45 Mpa para o magnésio [79, 88].

$$\sigma = \epsilon \cdot E \quad (3.3)$$

Sabendo que a deformação elástica é uma combinação do alongamento das ligações e de alteração das distâncias interatômicas, têm-se que o seu valor é influenciado pela presença de deformação e de elementos de liga, tanto intersticiais quanto substitucionais. Além disso, ele é proporcional, na curva de força interatômica versus separação interatômica, figura 3.12, à inclinação da curva na posição de separação de equilíbrio. Quanto maior a inclinação, maior o módulo de elasticidade, como o mostrado na figura 3.12 [79, 88].

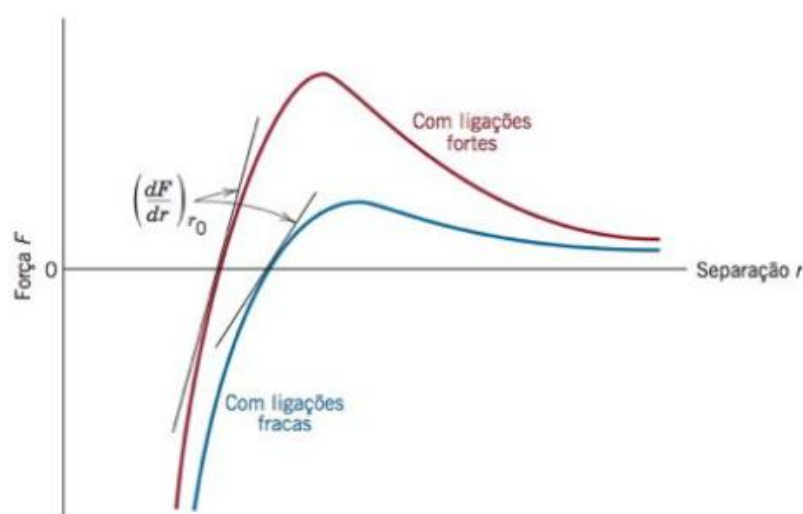


Figura 3.12 – Proporcionalidade entre o módulo de elasticidade e a inclinação, na separação interatômica de equilíbrio, de cada curva [79].

Existem diferentes ensaios que podem ser utilizados na determinação do módulo de elasticidade, podendo ser divididos em dois grupos: ensaios destrutivos e ensaios não destrutivos. Segue abaixo uma breve descrição de alguns dos métodos utilizados para a determinação do módulo de elasticidade, bem como uma comparação entre os mesmos (tabela 3.6).

Tabela 3.6 – Comparação entre diferentes métodos utilizados para determinação do módulo de elasticidade [88].

Método	Constantes elásticas obtidas	Tipo de ensaio	Incerteza no resultado	Tempo de execução	Preparação do C.P.	Aplicação em temperatura elevada
Tração Compressão Flexão Torção	$E, G e \nu$	destrutivo	>5%	Dezenas de minutos	Complicado	Difícil
Excitação por impulso	$E, G e \nu$	Não destrutivo	<2%	Segundos	Simples	Fácil
Ultrassom	$E e \nu$	Não destrutivo	<5%	Segundos	Simples	Muito Fácil

Apesar do ensaio de tração ser um ensaio demorado para aquisição apenas do módulo de elasticidade, ele é amplamente utilizado pois pode fornecer informações acerca de diversas características mecânicas do material, como por exemplo, limite de escoamento (σ_p), limite de resistência a tração (σ_u), parâmetros relativos à ductilidade além do módulo de elasticidade, módulo de resiliência, entre outros. Dentre os fatores que influenciam o ensaio, destacam-

se a temperatura, imperfeições no corpo de prova, velocidade de deformação entre outros [88].

O ensaio de tração, é realizado mediante a gradativa aplicação de força de tração uniaxial nas extremidades do corpo de prova até a sua ruptura. Os registros das deformações (variação no comprimento) do corpo de prova, em função da aplicação de cargas, são utilizados para a construção de uma curva tensão versus deformação, com a mostrada na figura 3.14.

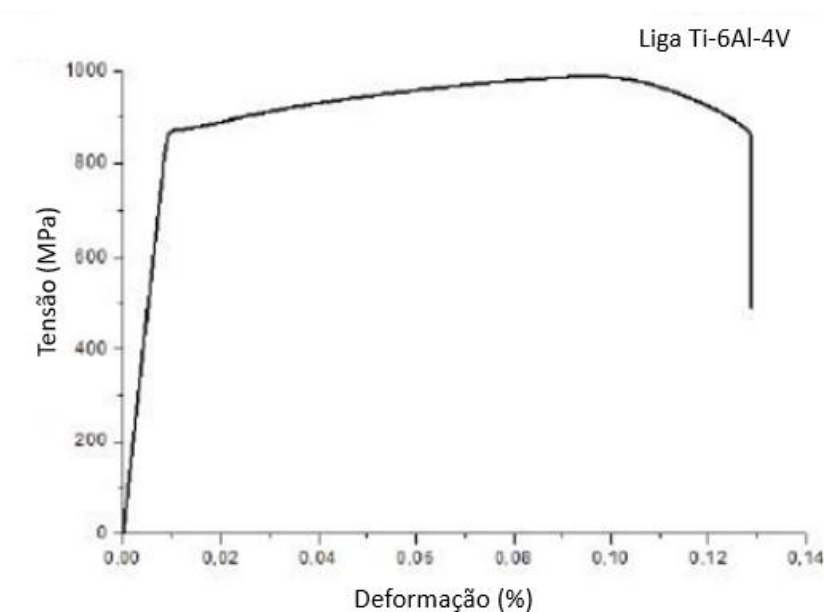


Figura 3.14 – Curva tensão-deformação sob uma amostra da liga Ti-6Al-4V obtida de uma prótese de quadril retirada de um paciente (adaptado de [89]).

Por outro lado, o ensaio de ultrassom, descrito na norma ASTM E494, permite a determinação do módulo de elasticidade através da medida da velocidade de propagação do som no material. Com o auxílio de um transdutor específico, constituído de um material piezoelétrico que gera e recebe um pulso ultrassônico e recebe seu eco, são detectados dois tipos de onda no material, as ondas longitudinais, nas quais as partículas vibram no sentido de propagação do som, e as transversais, nas quais as partículas vibram perpendicularmente à direção de propagação da onda. Os ecos das inúmeras ondas são registrados,

e com o auxílio de um osciloscópio, é determinado o intervalo de tempo entre os ecos relativos ao som que é transmitido através da amostra e o que retorna ao transdutor. Posteriormente, estes intervalos de tempo são utilizados para a determinação das velocidades das ondas longitudinais (V_L) e transversais (V_T), as quais, juntamente com os dados de densidade do material, torna possível a determinação do módulo de elasticidade longitudinal, módulo de elasticidade transversal, e a razão de Poisson [88].

Finalmente, a técnica de excitação por impulso, consiste em medir a frequência natural de ressonância de um material, mediante excitação mecânica por meio de impacto. O impacto deve ser aplicado em um ponto específico do corpo de prova, e este precisa respeitar algumas limitações quanto à geometria, porém, no geral são aceitas barras com secção transversal quadrada, retangular ou circular. Além do módulo de elasticidade, que é determinado a partir das frequências naturais de vibração contidas na resposta acústica, é possível determinar, através da taxa de atenuação da resposta acústica, o amortecimento do material. A principal vantagem deste ensaio é a facilidade com que se realiza a determinação dos parâmetros de módulo de elasticidade, seja longitudinal ou transversal, tanto em temperaturas criogênicas quanto em temperaturas elevadas [88].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente foi realizada a revisão bibliográfica, para compreensão da complexidade envolvida na execução do trabalho, seja na elaboração das ligas, realização de ensaios, caracterização das mesmas e nas análises dos resultados.

As ligas Ti-40Nb (~25,5%at) e TMZF, obtidas via *Electron Beam Melting (EBM)*, tiveram o módulo de elasticidade e dureza determinados bem como sua microestrutura caracterizada, respectivamente, pelas técnicas de excitação por impulso, microdureza Vickers, microscopia ótica e eletrônica e difração de raios-X (DRX). Partindo de amostras EBM de ambas as ligas, foram realizados tratamentos térmicos (TT) nos quais foram empregadas diferentes taxas de resfriamento, posteriormente todas as amostras foram caracterizadas conforme as amostras obtidas via EBM. Para as amostras tratadas termicamente e resfriadas em água, foram realizados ensaio de calorimetria diferencial exploratória (DSC) para identificação das temperaturas de transformações de fase. Finalmente, ensaios de dilatométrica foram realizados em amostras retiradas das ligas obtidas via EBM.

O fluxograma 4.1 é uma representação dos principais procedimentos, de processamento e caracterização, desenvolvidos neste projeto.

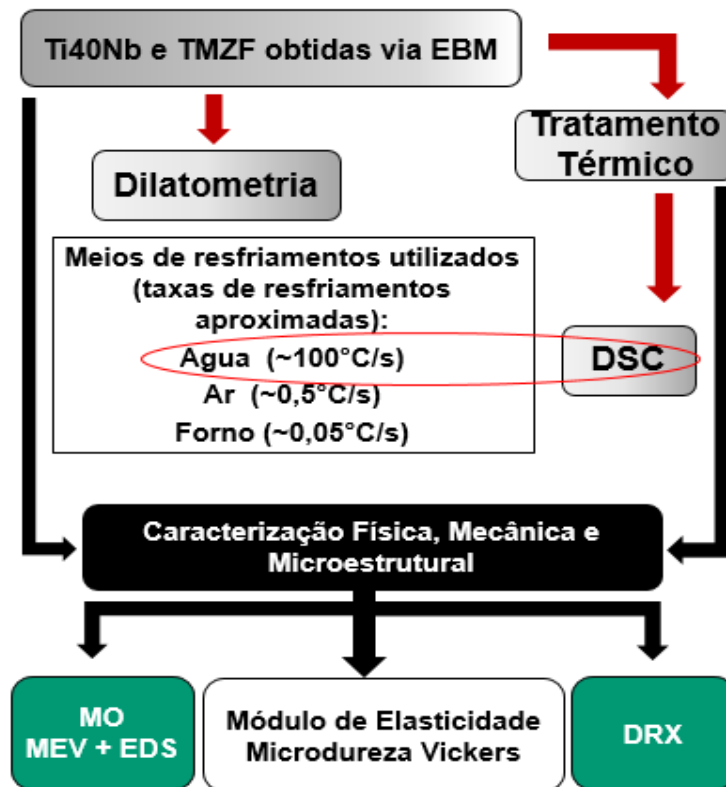


Figura 4.1 – Fluxograma das atividades e metodologia utilizada.

4.1 Obtenção das Amostras

As amostras utilizadas neste trabalho foram obtidas a partir das ligas comercialmente puras Ti-40%Nb e TMZF adquiridas da empresa alemã ERCATA GmbH situada na cidade de Chemnitz. Estas ligas foram produzidas a partir dos elementos puros Ti, Nb, Mo, Zr e F por fusão de feixe de elétrons (*Electron Beam Melting* – EBM).

Posteriormente, estas ligas foram processadas por duas diferentes rotas:

a) Fusão com resfriamento rápido (condição SR):

As amostras foram obtidas por fusão a arco voltaico utilizado um forno *Compact Arc Melter* MAM-1, produzido pela Edmund Bühler GmbH. O controle da atmosfera, deste forno, é feito por meio da injeção de argônio ultrapuro e sistema de vácuo, além da utilização, durante a fusão, de *getters* de titânio, que por serem ávidos por oxigênio, ajudam a garantir atmosfera inerte durante a fusão do material. Porém, ainda assim, foram realizadas três purgas de argônio de alta pureza, com o

intuito de manter a atmosfera inerte. O material da câmara do forno é o aço inox, e esta é equipada tanto por um cadinho de cobre, quanto por um eletrodo não consumível de tungstênio, responsável pela ionização do gás argônio (abertura do arco elétrico) entre o eletrodo e o cadinho. Assim, foi realizado o processo de fusão com subsequente resfriamento rápido, por sucção, utilizando-se um molde de cobre com sulco cilíndrico de 4mm de espessura por 30 mm de comprimento. A figura 4.2 apresenta uma imagem do equipamento e do molde utilizado.

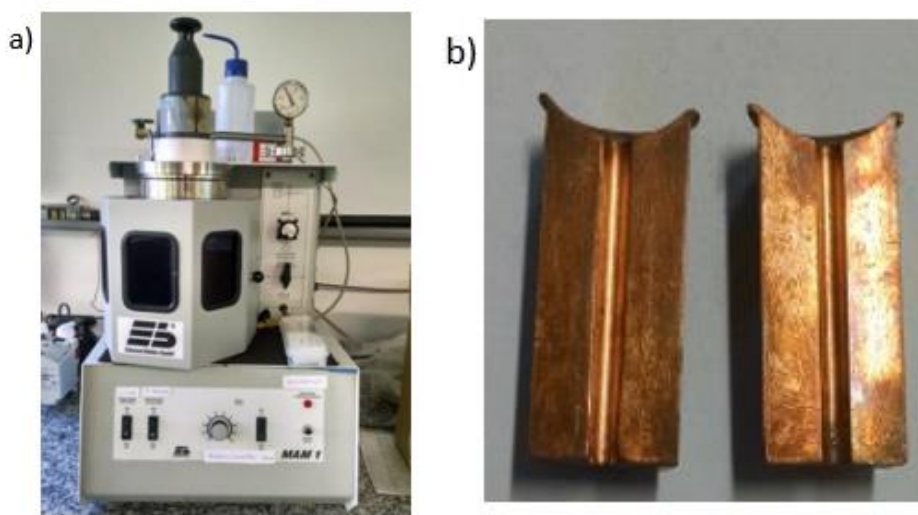


Figura 4.2 – a) Equipamento Forno *Compact Arc Melter* MAM-1 e b) Molde de cobre.

b) Usinagem: inicialmente, a empresa são-carlense Equitecs retirou das ligas comerciais de ambas as ligas, via eletroerosão, amostras cilíndricas com 5mm de diâmetro e com comprimento variável entre 50 e 100 mm. Posteriormente, na própria Villares Metals S.A, foi obtida as dimensões finais dos corpos de prova, 4mm de diâmetro e comprimento de 10 mm, com o auxílio de uma cortadeira tipo cut-off e um torno mecânico.

4.2 Dilatometria

A dilatometria foi o principal ensaio utilizado neste trabalho para a construção do diagrama CCT real das ligas TMZF e Ti-40%Nb. Para isso, utilizou-se de quatro corpos de prova de cada liga, cujas dimensões eram de 4 mm de diâmetro e 10 mm de comprimento.

Os ensaios foram realizados no dilatômetro Bähr Thermo Analyse – DIL805, na Villares Metals S.A., o qual é mostrado na figura 4.3. Sendo assim, as amostras foram aquecidas até 900°C e mantidas neste patamar por 10 minutos. Posteriormente cada amostra foi submetida a resfriamento controlado em diferentes taxas de: 0,05°C/min; 0,5°C/min; 5,0°C/min; e 50°C/min. Todas as etapas do ensaio foram conduzidas à vácuo.

Os dados referentes a expansão ou contração dos corpos de prova, em conjunto com análise de DSC, caracterizações microestruturais e mecânicas complementares, realizadas nos corpos de prova via EBM e pós tratamento térmico, foram utilizados para a construção do diagrama CCT real.

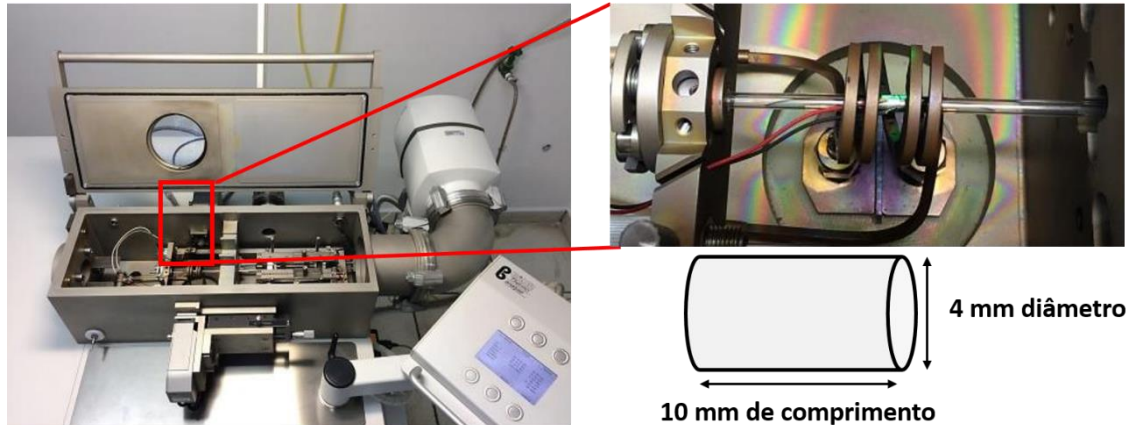


Figura 4.3 – Fotografia do dilatômetro utilizado neste projeto (foto cedida pela Villares Metals S.A.) e representação esquemática do corpo de prova utilizado.

4.3 Tratamento Térmico

Uma reprodução das condições empregadas nos ensaios de dilatométrica, por meio de tratamentos térmicos, foi realizada com o intuito de se obter medidas do módulo de elasticidade de amostras das ligas TMZF e Ti-40%Nb, pois a coleta destes dados seria extremamente difícil após o ensaio de dilatométrica, tendo em vista as dimensões requeridas dos corpos de prova em tal ensaio.

Assim, partiu-se de 3 amostras obtidas via EBM, de ambas as ligas, as quais foram submetidas a tratamento térmico de solubilização à 900 °C, com taxa de aquecimento de 20°C/min, durante 2 horas. Posteriormente, uma amostra foi resfriada em água (taxa de resfriamento de aproximadamente 10² °C/s), outra ao ar (taxa de resfriamento de aproximadamente 5 °C/s) e a última foi resfriada ao forno (taxa de resfriamento de aproximadamente 0,05 °C/s). Todas as amostras tiveram a medida do módulo determinada pela técnica de excitação por impulso (Sonelastic), bem como sua microestrutura caracterizada via DRX, MO e MEV, nos modos BSE, SE e EDS.

Para tanto, o forno utilizado foi o EGC 3000 – Vácuo, apresentado na figura 4.4, que permite o controle da atmosfera através de um sistema de vácuo. Foram realizadas três purgas de argônio de alta pureza, com o intuito de eliminar, da atmosfera do forno, a presença de elementos que possam reagir com o material. Porém, ainda assim, o tratamento térmico foi realizado em vácuo. A figura 4.4, traz uma fotografia do forno utilizado e de um diagrama esquemático dos tratamentos térmicos a serem empregados.

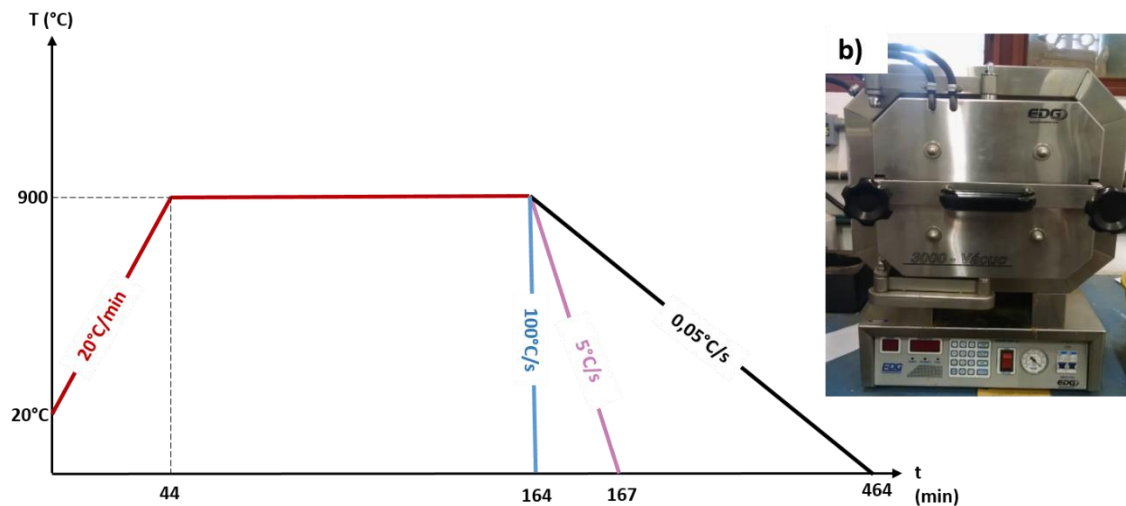


Figura 4.4 – Diagrama e fotografia: a) diagrama esquemático dos tratamentos térmicos a serem empregados e b) fotografia do forno a ser utilizado.

4.4 Análise Térmica (DSC)

Para a identificação das transformações de fases que apareceram nos corpos de prova submetidos ao ensaio de dilatométrica, foram realizadas, para as amostras solidificadas rapidamente de ambas as ligas, a obtenção de termogramas em condições análogas as descritas na secção 4.2. Sendo assim, foram necessários à utilização dos parâmetros apresentados na tabela 4.1, onde o termograma 1° Aquecimento é relativo as transformações de fase na condição de resfriamento rápido (por exemplo, água ou molde de cobre), o 2° Aquecimento é relativo ao resfriamento moderado (por exemplo, ao ar) e, por fim, o 3° Aquecimento é relativo ao resfriamento lento (por exemplo, ao forno).

As análises de DSC foram realizadas no equipamento DSC 404 da Netzsch, utilizando-se atmosfera de argônio ultrapuro e cadinho de alumina (Al_2O_3). As amostras possuíam massa de aproximadamente 10 mg.

Tabela 4.1 – Parâmetros utilizados nos ensaios de análise térmica de DSC.

ID	T _i (°C)	T _f (°C)	Taxa (°C/min)	Patamar
1° Aquecimento	25	900	10	10 min em 900°C
1° Resfriamento	900	200 -300*	30 (0,5°C/s)	-----
2° Aquecimento	200-300*	900	10	10 min em 900°C
2° Resfriamento	900	200 -300*	5(0,08°C/s)	-----
3° Aquecimento	200-300*	900	10	10 min em 900°C
3° Resfriamento	900	25	30	-----

* temperatura mínima alcançada pelo equipamento.

4.5 Caracterização Mecânica e Física

A caracterização mecânica foi realizada através do ensaio de Microdureza Vickers, para determinação da dureza, e excitação por impulso, para determinação do módulo de elasticidade. Ambos os resultados, foram utilizados na averiguação quanto a correlação entre as características mecânicas, microestruturais e de processamento.

4.5.1 Módulo de Elasticidade via Excitação por Impulso

De acordo com a norma ASTM E1876:2001, tanto as amostras oriundas do tratamento térmico quanto aquelas como recebida (EBM), tiveram as medidas de seus módulos de elasticidade coletas através da técnica de excitação por impulso, que tem como principais vantagens ser um ensaio rápido e não destrutivo.

Para tanto, utilizou-se o equipamento ATCP Sonelastic, cujo sinal foi processado através de um software da própria fabricante, por meio de um computador dedicado exclusivamente a esse fim.

4.5.2 Microdureza

Seguindo a norma ASTM E384, utilizou-se o microdurômetro Shimadzu, modelo HMV-G 20ST. A determinação do valor de microdureza Vickers foi realizada mediante média aritmética de, no mínimo, 5 indentações, as quais foram obtidas mediante a aplicação de 500 grama-força (gf) durante 15s.

Uma vez que o indentador é piramidal de base quadrada, com ângulo entre as faces de 136°, é possível, conhecendo-se a carga aplicada F e a média dos comprimentos das diagonais da impressão D , determinar a dureza pela equação 4.1.

$$HV = \frac{1,845F}{D^2} \quad (4.1)$$

Através dos dados obtidos por este ensaio, juntamente com dados provenientes de outros ensaios como, por exemplo, a identificação de fases via DRX e/ou MEV, foi possível correlacionar as propriedades mecânicas com a microestrutura das amostras. Logo este ensaio foi de fundamental importância, uma vez que as ligas estudadas neste projeto, apresentaram microestruturalmente diferentes composições de fases, dependendo das taxas de resfriamentos empregadas.

4.6 Caracterização Microestrutural

O início da caracterização microestrutural se deu primeiramente pelo corte das amostras através de uma *cut-off* de precisão, o equipamento Buehler Isomet 2000 Precision. Foi iniciada então, a preparação metalográfica das amostras, as quais foram embutidas em resinas poliméricas de cura a frio, e posteriormente, foram submetidas ao lixamento, com lixas d'água de 240, 360, 400, 600, 1200 e 1500 mesh. Para finalizar a preparação, as amostras foram

polidas em suspensão de alumina de 1 μ m. O ataque químico foi realizado com o reagente Kroll (40% vol. de HF + 40% vol. de H₂O + 20% vol. de HNO₃).

As técnicas utilizadas foram DRX, MO e MEV, tanto em modo SE quanto em BSE e EDS.

4.6.1 Microscopia Ótica (MO)

A observação da microestrutura das amostras, previamente atacadas quimicamente, foi realizada por intermédio do microscópio ótico Olympus – BX41M-LED. Já as imagens foram obtidas pelo software Infinity Capture, equipamento acoplado ao microscópio, através do qual é possível a aquisição e processamento de imagens. Posteriormente, após a calibração com base em uma régua de 1000 μ m, foram adicionadas escalas nas imagens, com o auxílio do software ImageJ.

4.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Estas análises foram realizadas através do microscópio FEG da marca Philips XL30, ao qual encontra-se acoplado um sistema de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), com detector Oxford Link Tentafet X-ray.

Foram obtidas imagens tanto de contraste topográfico das amostras, através dos detectores de elétrons secundários (SE), quanto de contraste químicos, através de elétrons retroespalhados (BSE). Assim, foi possível verificar, além da segregação de elementos, por exemplo nas dendríticas e/ou nas presentes fases, a morfologia e tamanho dos grãos. Reforçando a detecção no modo BSE, análises químicas pontuais e/ou mapeamentos foram realizados por EDS.

4.6.3 Análise de Raios-X

As análises de DRX foram feitas em um difratômetro da marca Rigaku, modelo Geigerflex ME210GF2, com radiação Cu-K α , cujo comprimento de onda é igual a 1,5418Å, equipado com um monocromador, que cumpre a função de

eliminar o efeito de fluorescência do material nos resultados obtidos. Para a obtenção dos difratogramas foi utilizada a varredura entre os ângulos de 20 e 90° com passo de 2°/min.

Após a obtenção dos difratogramas, estes foram analisados por comparação dos ângulos dos picos de difração com a base de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS), além de comparação com espectros da literatura.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos subitens a seguir, 5.1. e 5.2, serão expostos e discutidos os resultados referentes a caracterização microestrutural, mecânica e física para todas as condições da liga Ti-40Nb e TMZF, além de caracterização térmica e construção do diagrama CCT.

Após a caracterização das ligas como recebida, condição EBM, as mesmas foram submetidas a processo de usinagem para obtenção de cilindros com 5 mm de diâmetro e comprimento variável entre 50 e 100 mm, bem como a tratamentos térmicos onde foram empregadas diferentes taxas de resfriamento. As amostras resfriadas rapidamente foram obtidas por fusão a arco voltaico vazadas em molde de cobre com 5 mm de diâmetro e 30 mm de comprimento. Sendo assim, com o intuito de facilitar a leitura, foi adicionada à frente do nome da liga a condição de resfriamento utilizada. As letras SR são atribuídas ao resfriamento rápido (em molde de cobre), H2O ao resfriamento em água, Ar ao resfriamento ao ar e, por fim, Forno ao resfriamento ao forno. Além disso, para as amostras que foram tratadas termicamente, com exceção da condição SR e EBM, foi realizada DRX com o intuito de identificar a camada de óxido que cobria as mesmas após o tratamento, bem como após a remoção desta camada. Sendo assim, cada condição foi subdividida em polida e oxidada.

Primeiramente, utilizando as predições teóricas, apresentadas na seção 3, subseção 3.1, é possível obter os valores dos parâmetros $[Mo]_{eq}$, \bar{B}_o e \bar{M}_d , os quais são mostrados para ambas as ligas na tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Lista dos valores de Mo equivalente $[Mo]_{eq}$, \bar{B}_o e \bar{M}_d para as ligas Ti-40Nb e TMZF.

Liga	$[Mo]_{eq}$	\bar{B}_o	\bar{M}_d
Ti-40Nb	11,2	2,869	2,441
TMZF	17,00	2,814	2,404

Com base na tabela acima foi possível posicionar as ligas aqui estudadas no diagrama de estabilidade $\bar{B}_o - \bar{M}_d$, mostrado na figura 5.1.

Logo, temos que a localização da liga Ti-40Nb está abaixo da linha $\beta/\beta+\omega$ e acima da linha que delimita a temperatura final de transformação martensítica M_f em temperatura ambiente. Adicionalmente, temos que a liga TMZF está localizada próxima a linha $\beta/\beta+\omega$. Comparativamente, observa-se que os valores do módulo de elasticidade para a liga Ti-40Nb (61,5 GPa resfriada em água) é menor que o da TMZF (80GPa recozida) e este fato, apesar das condições de resfriamento serem diferentes, é uma consequência dos maiores valores de \bar{B}_0 e \bar{M}_d apresentados pela liga Ti-40Nb [67, 75 e 90].

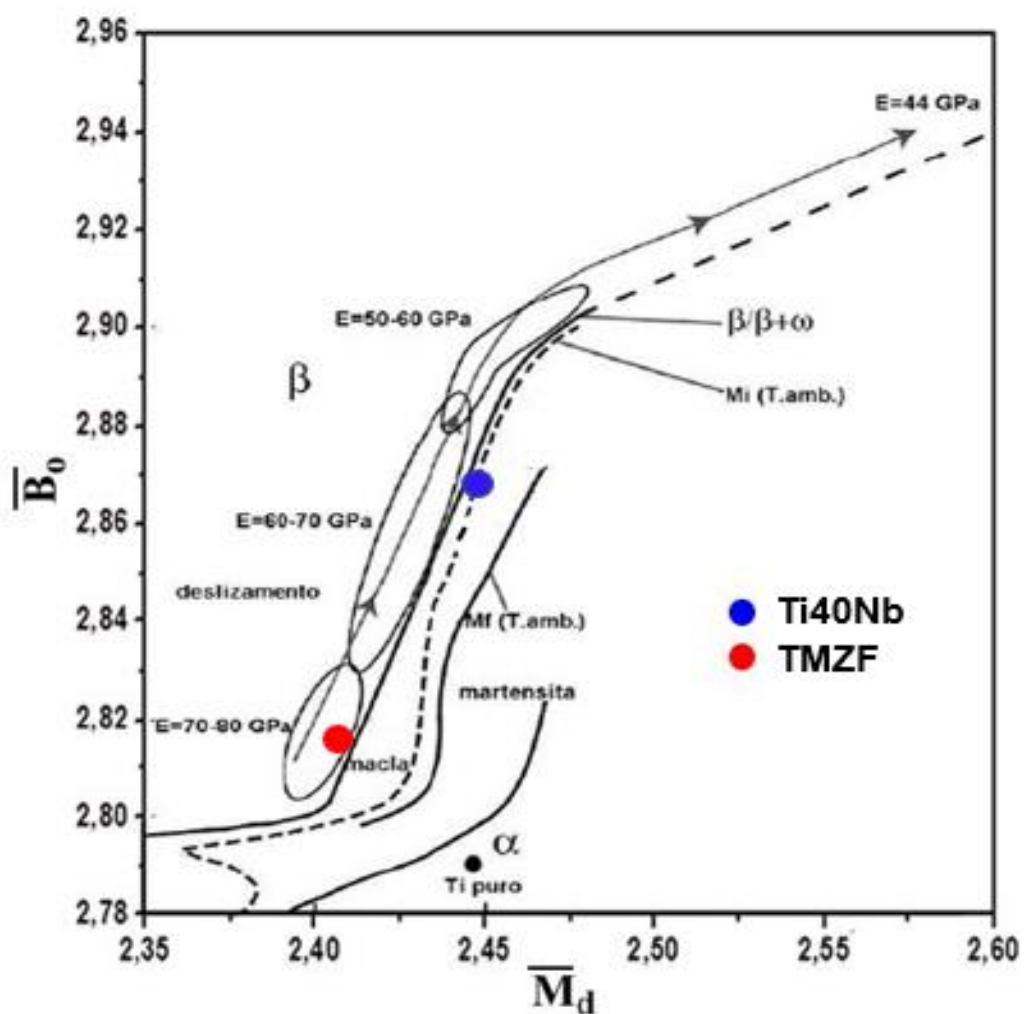


Figura 5.1 - Diagrama de estabilidade \bar{B}_0 - \bar{M}_d mostrando a localização da liga Ti-40Nb e TMZF (adaptada de [67]).

5.1 Ti-40Nb

5.1.1 Difração de Raios X (DRX)

Os ensaios de DRX foram de fundamental importancia para este trabalho, uma vez que esta, em conjunto com análises da microdureza e módulo de elasticidades, determinaram as fases constituintes em cada condição, tornando possível assim, análises posteriores fundamentais, como análise térmica e dilatométrica.

Na figura 5.2 é apresentada o difratograma para a condição EBM. É possível observar que a condição EBM apresenta as fases β , que é maioritária se observada a intensidade dos picos, e ω , minoritária. Resultados estes que concordam com a literatura [90]. Os planos de difração correspondentes, para a condição EBM, são mostrados na figura.

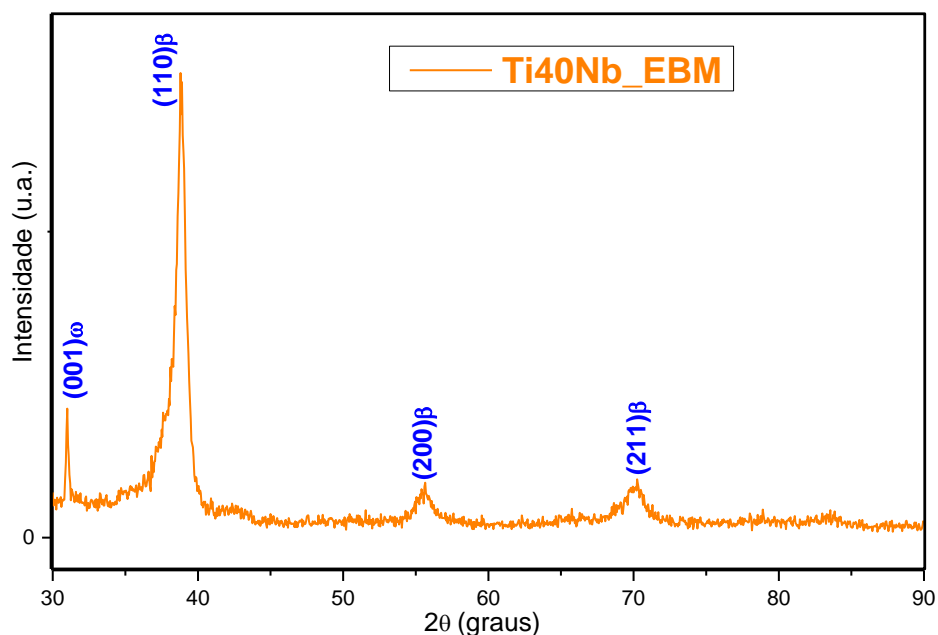


Figura 5.2 - Padrão de DRX na condição EBM polida da liga Ti-40Nb.

O difratograma “a)” da figura 5.3 mostra que para a condição SR polida foi observada a presença das fases β e α' . Se comparados os difratogramas desta condição com o da condição EBM (figura 5.2) é possível observar que houve aumento na intensidade dos picos referente aos planos de difração (110)

da fase β e que o plano (001) da fase ω não foi detectado. Os planos de difração correspondentes, para a condição SR, são mostrados na figura.

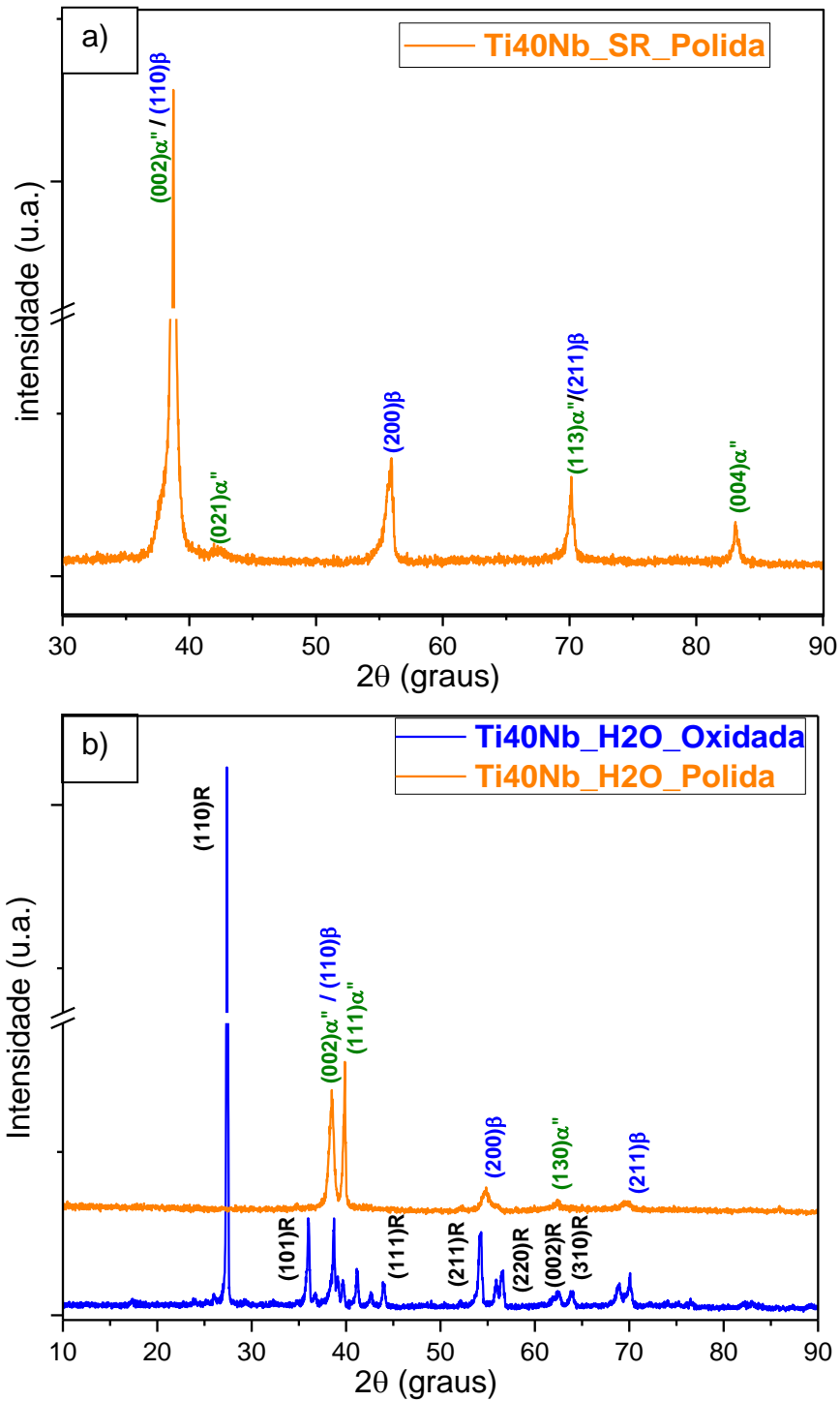


Figura 5.3 - Padrão de DRX da liga Ti-40Nb a) para a condição SR e b) para a condição H2O.

Tanto no difratograma “b)” da figura 5.3, condição H₂O polida, quanto para no “a)” da figura 5.4, condição Ar polida, foram observadas a presença das fases β e α' , enquanto que para a condição oxidada, H₂O e Ar oxidada, foram observadas a presença da fase β e de rutilo, resultados estes que concordam com a literatura [19]. Os planos de difração para a condição H₂O, polida e oxidada, são mostrados na figura 5.3, enquanto que para as condições Ar e Forno são mostrados na figura 5.4.

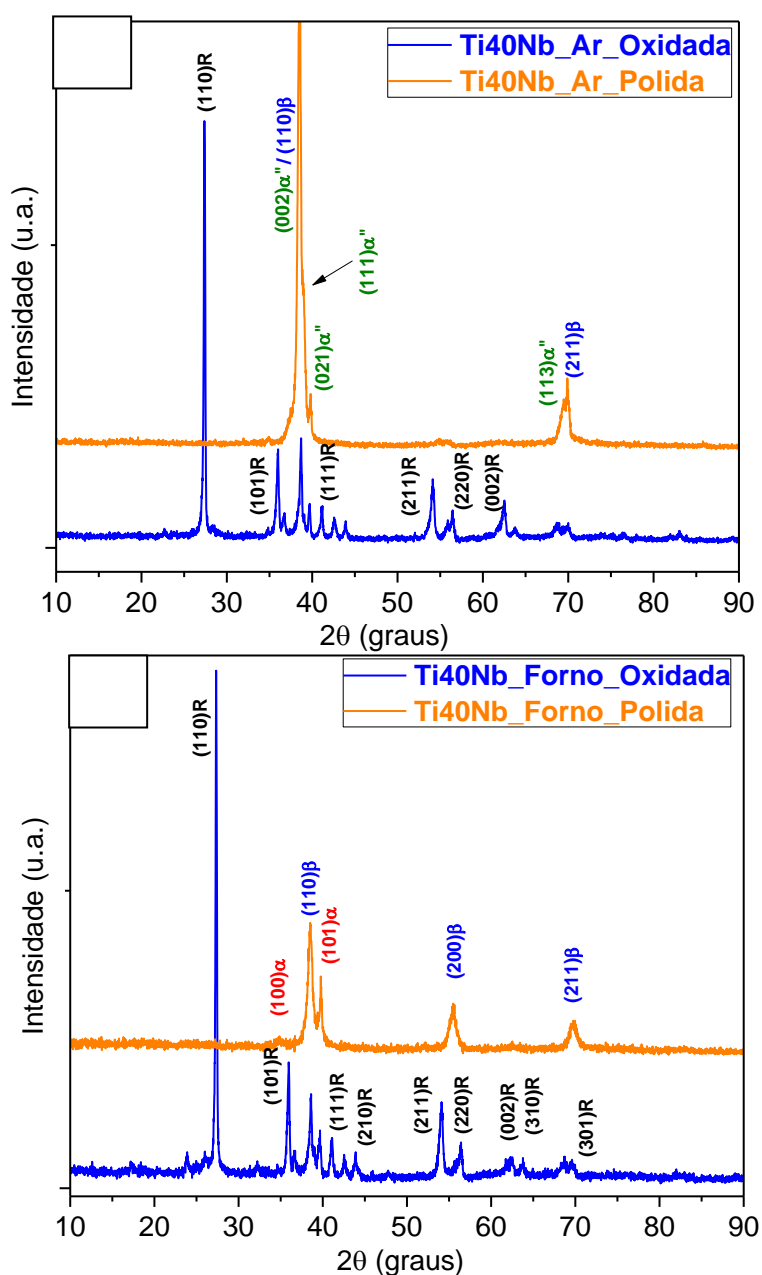


Figura 5.4 - Padrão de DRX da liga Ti-40Nb a) para a condição Ar e b) para a condição Forno.

Por fim o difratograma “b)” da figura 5.4 mostra que para a condição Forno polida foi observada a presença das fases β e α , enquanto que para a condição Forno oxidada foi identificada, além das fases já citadas, o rutilo.

A presença das fases está intimamente relacionada com os tratamentos térmicos e as taxas de resfriamento impostas em cada condição [19]. Sendo que taxas de resfriamento altas (condição SR e H₂O) favorecem a formação de α ” na matriz β , taxas intermediárias (condição Ar) favorecem a formação de β , e, por fim, taxas lentas (condição Forno) faz com que, apesar da alta quantidade de elemento betagênico, ocorra precipitação de α [71]. Embora a fase ω tenha sido detectada apenas para a condição EBM nos DRX deste trabalho, é previsto na literatura a formação de ω_{ate} quando há resfriamento rápido, que no caso deste trabalho se aplica às condições, SR e H₂O, e a formação de ω_{iso} em condições similares às condições Ar e Forno [19, 37 e 41]. A não detecção da fase ω atérmica ou isotérmica, nas condições citadas, está relacionada com o tamanho das partículas desta fase, que são extremamente finas, sendo necessária, portanto uma análise via microscopia eletrônica de transmissão (MET) [19, 37, e 91]. Embora não tenho sido realizada este tipo de análise neste trabalho, a análise das propriedades física e mecânica, módulo de elasticidade e microdureza Vickers, podem fornecer um forte indicativo da presença desta fase, uma vez que a presença desta está relacionada com a depreciação das propriedades mecânicas e físicas nas ligas β -Ti, sendo verificada pelo aumento da dureza e do módulo de elasticidade [19, 37].

5.1.2 Microscopia Ótica (MO) e Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise química via MEV-EDS, tabela 5.2, mostram que a composição química para a liga Ti-40Nb está de acordo com a literatura, tendo em vista que a pequena variação observada entre os valores mensurados e os valores teóricos estão dentro do erro da técnica, visto que a técnica utilizada é uma técnica semiquantitativa. Uma vez que não houve variação significativa nos valores encontrados para as todas as condições aqui estudadas, optou-se por mostrar apenas os dados referentes a condição EBM, e pelo mesmo motivo é mostrado na figura 5.4 apenas o mapeamento por EDS referentes ao interior da amostra na condição EBM.

Tabela 5.2 - Composição química semiquantitativa (%peso) das ligas Ti-40Nb na condição EBM obtida via EDS-MEV.

Elemento químico	(%peso)
Titânio	58,4
Nióbio	41,6

Foi observado através das imagens obtidas via MO e MEV-BSE, figura 5.5, microestrutura de grãos equiaxiais típicos da fase β -Ti (CCC) para a condição EBM. O tamanho médio de grão (T.G.) varia do interior para a superfície, sendo que na superfície o valor encontrado foi de $396 \pm 13 \mu\text{m}$ e no interior foi de 373 ± 16 .

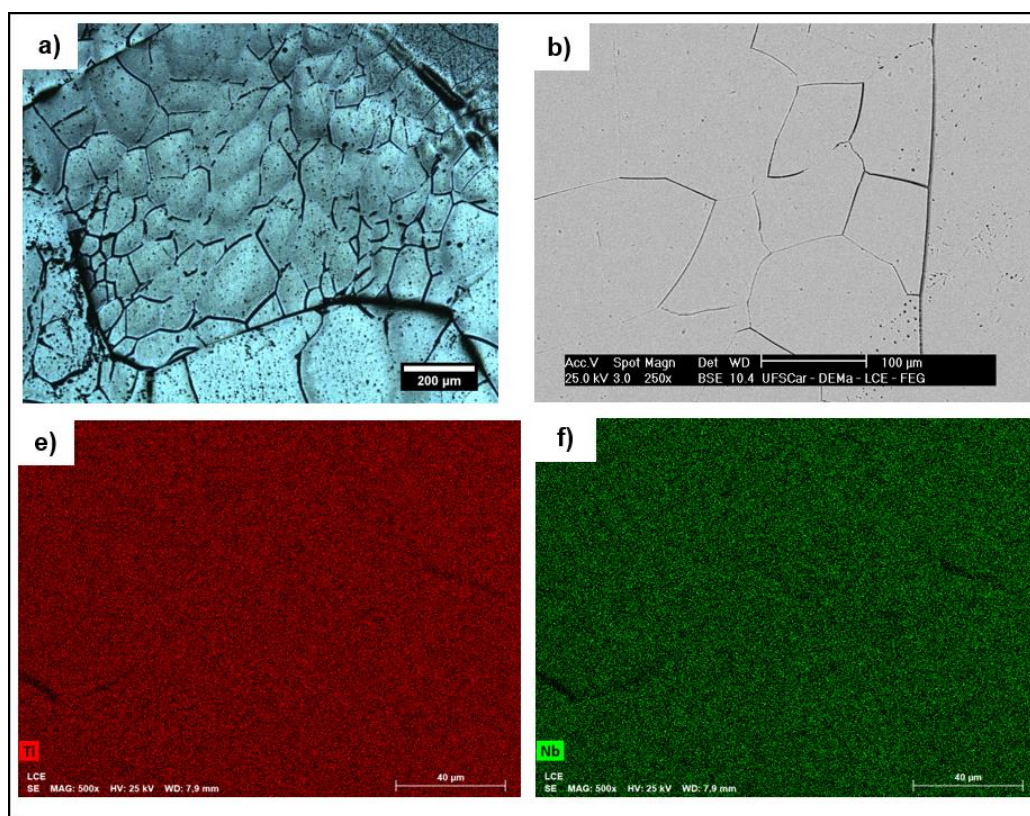


Figura 5.5 - Imagem de MO (a), MEV em modo BSE (b), e mapeamento por EDS (c e d) para a liga Ti-40Nb EBM.

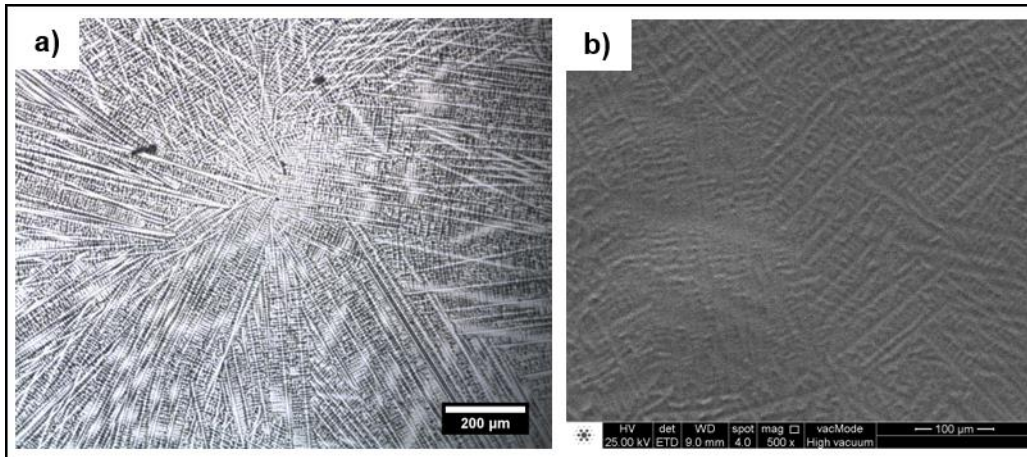


Figura 5.6 - Imagem de MO (a), MEV em modo SE (b) para a liga Ti-40Nb SR.

Tanto as imagens obtidas via MO quanto via MEV para a condição SR, figura 5.6, mostram estrutura com morfologia dendrítica refinada com matriz composta pela fase β . Além disso a orientação de crescimento das dendritas se apresenta de forma radial (devido à extração de calor pelas paredes do molde de cobre), partindo da parede do molde cilíndrico para o centro. A determinação do tamanho de grão e/ou observação da fase α'' detectada no DRX, mostrado na figura (5.3 a), fica impossibilitada devido a forma que a microestrutura se apresentou neste caso. De acordo com Raabe, quando ocorre crescimento dendrítico em ligas β de Ti, como a liga TNZT, ocorre um acúmulo de elementos β -estabilizadores (como o Nb e o Ta) nos centros das dendritas, e rejeição do Ti (ou elementos α -estabilizadores) para as regiões interdendríticas [92].

A figura 5.7 mostra as imagens obtidas via MO e MEV para a condição H₂O (a e b), Ar (c e d) e Forno (e e f).

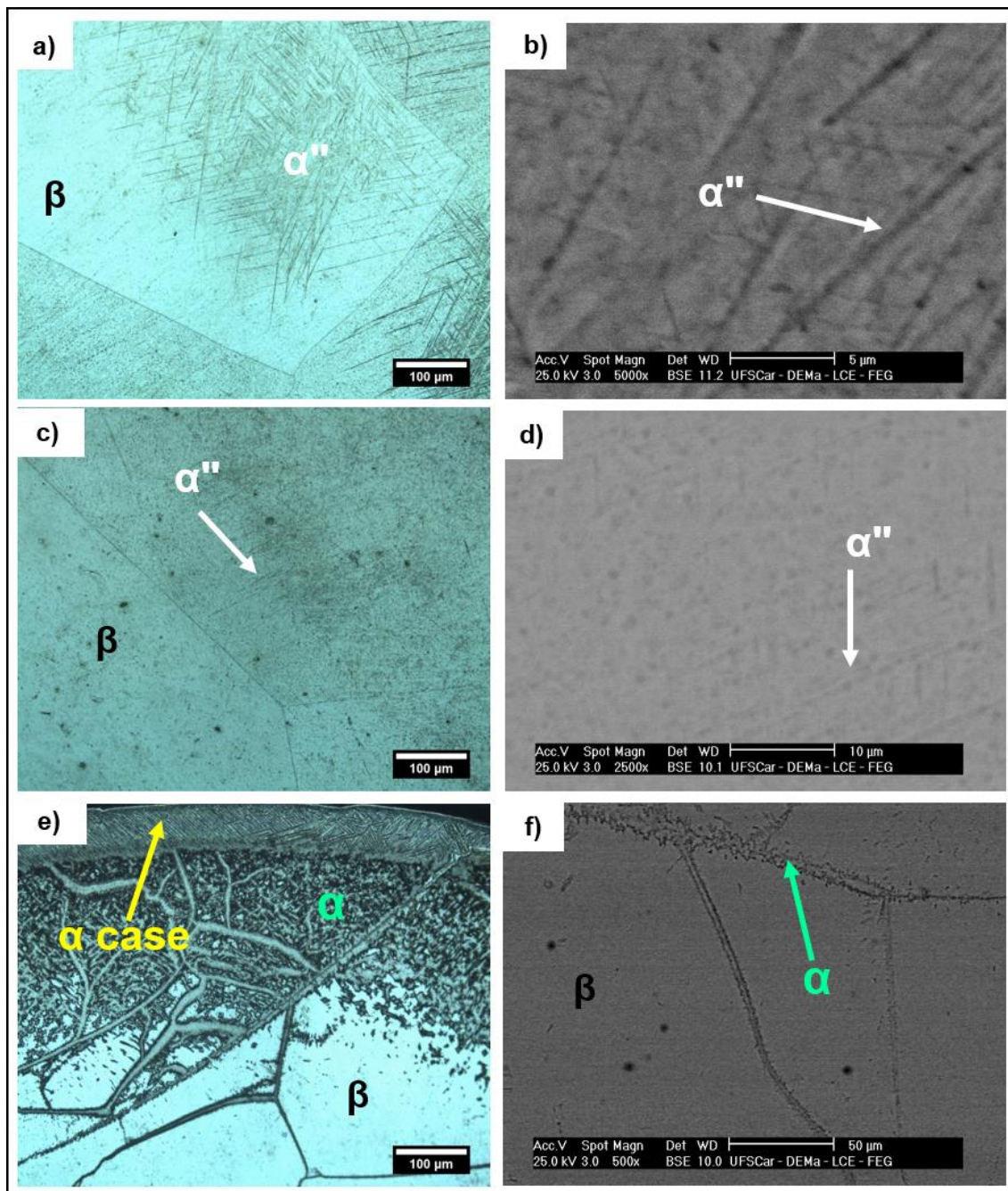


Figura 5.7 - Imagem de MO a esquerda e de MEV a direita para a liga Ti-40Nb nas condições H₂O (a e b), Ar (c e d) e Forno (e e f).

Para a condição H₂O, figura 5.7 a e b, partindo-se da superfície para o interior da amostra, é observada uma transição microestrutural, passando de grão equiaxiais, típicos da fase β , para morfologia em forma de agulhas, típicos da fase martensita α'' . Assim, devido à maior fração de α'' e não foi possível observar os grãos localizados no interior da amostra. Este fato pôde também ser observado na imagem obtida via MEV-BSE (figura 5.7 b), onde a morfologia

agulhada da fase α'' é mostrada em detalhe. O mesmo ocorre para a condição AR, figura 5.7 (c e d), porém a largura das agulhas da fase martensita α'' é menor e está presente em menor quantidade, tendo em vista que a taxa de resfriamento é menor, e portanto sua formação não é favorecida como no caso da condição H₂O, como fica evidente quando se analisa o DRX da figura 5.4 juntamente com a figura 5.7 (c e d) [41].

Por fim, a condição Forno, figura 5.7 (e e f), por ter sido submetida à uma taxa de resfriamento lenta ($\sim 0,05^\circ\text{C/s}$), mesmo a liga Ti-40Nb sendo uma liga β estável, contendo alto teor de elemento betagênico, apresentou em sua microestrutura a fase α , a qual precipitou tanto no interior quanto nos contornos de grão, resultado que condiz como a literatura [93]. Além da fase α , que está presente próximo as extremidades da amostra, é possível observar a fase β , interior da amostra, bem como a fase α -case juntamente a superfície da amostra.

A figura 5.8 mostra o mapeamento via MEV-EDS realizado na extremidade da amostra na condição Forno, mostrando uma região empobrecida em Nb, região α e α -case, enquanto o interior apresenta distribuição dos elementos igual ao mostrado na figura 5.5 (c e d). Este resultado está de acordo com a literatura, uma vez que se sabe que a fase α é rica em Ti e a fase β é rica em elementos betagênicos [23 - 26].

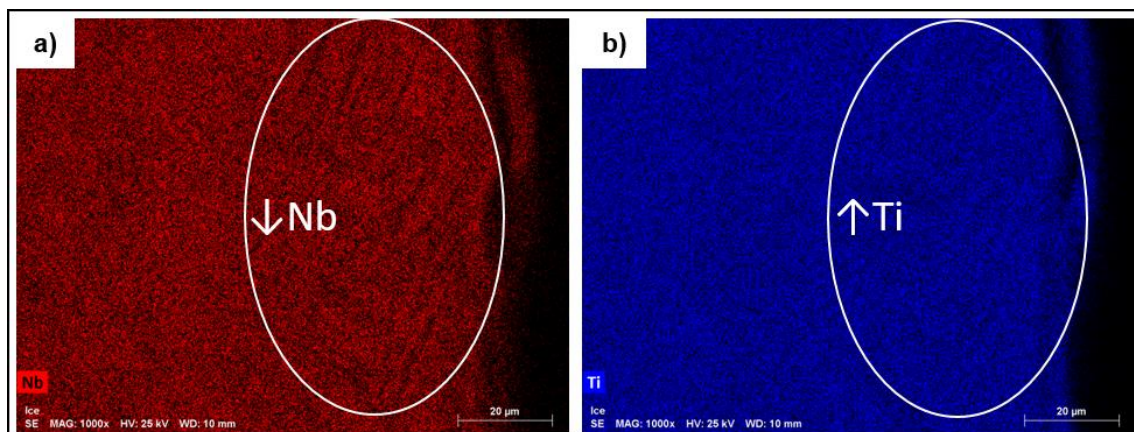


Figura 5.8 – Mapeamento via MEV-EDS para a condição Forno da liga Ti-40Nb.

A camada α -case, comum em ligas de titânio expostas a altas temperaturas e atmosfera oxidante, foi detectada nas condições H₂O, Ar e Forno, amostras estas que foram tratadas a 900°C durante duas horas [94]. Em geral essa camada deve ser retirada do material, uma vez que influencia as

propriedades do material, mas como, no caso deste estudo, a largura desta camada é pequena em relação ao material, sua influência pode ser desprezada. Como os tratamentos foram conduzidos em atmosfera protetora, podemos inferir que o contato com o ar atmosférico durante o resfriamento foi suficiente para a formação desta fase.

A tabela 5.3 apresenta o tamanho médio de grão (T.G.) de grão observados, bem como a largura média da camada α -case (L α -case).

Tabela 5.3 - Tamanho médio de grão e largura média da camada α -case para as condições H₂O, Ar e Forno para as ligas Ti-40Nb.

Condição	H ₂ O	Ar	Forno
TG (μm)	905 \pm 127	830 \pm 96	793 \pm 148
L α -case (μm)	35 \pm 4	43 \pm 4	76 \pm 7

Os tamanhos médios de grão apresentados na tabela 5.3 mostram que houve um aumento significativo após tratamento térmico, aumento de aproximadamente 112%, se comparado com a condição EBM. Porém, o mais interessante destes dados é a magnitude do desvio médio padrão, que indica que houve grande dispersão nos dados, ou seja, grãos com tamanhos diversos. Por outro lado, a largura média da camada α -case varia de acordo com a taxa de resfriamento, sendo que ela é mais fina (menor espessura) para taxas de resfriamento altas (condição H₂O) e mais espessa para taxas de resfriamento mais baixas (condição Forno).

5.1.3 Caracterização Mecânica e Física

As amostras de todas as condições foram caracterizadas através do ensaio de microdureza Vickers, para determinação da dureza, e excitação por impulso (ATCP Sonelastic), para determinação do módulo de elasticidade (E). Os dados são apresentados na tabela 5.4 e figura 5.9.

Tabela 5.4 - Valores de microdureza Vickers e módulo de elasticidade e as fases identificadas via DRX para todas as condições da liga Ti-40Nb.

Condição	E (GPa)	Microdureza (HV)	Fases (DRX)
EBM	75 ± 4	226 ± 24	β e ω
SR	56 ± 2	144 ± 4	β e α''
H2O	63 ± 3	156 ± 10	β e α''
Ar	69 ± 3	195 ± 11	β e α''
Forno	83 ± 2	302 ± 7	β e α

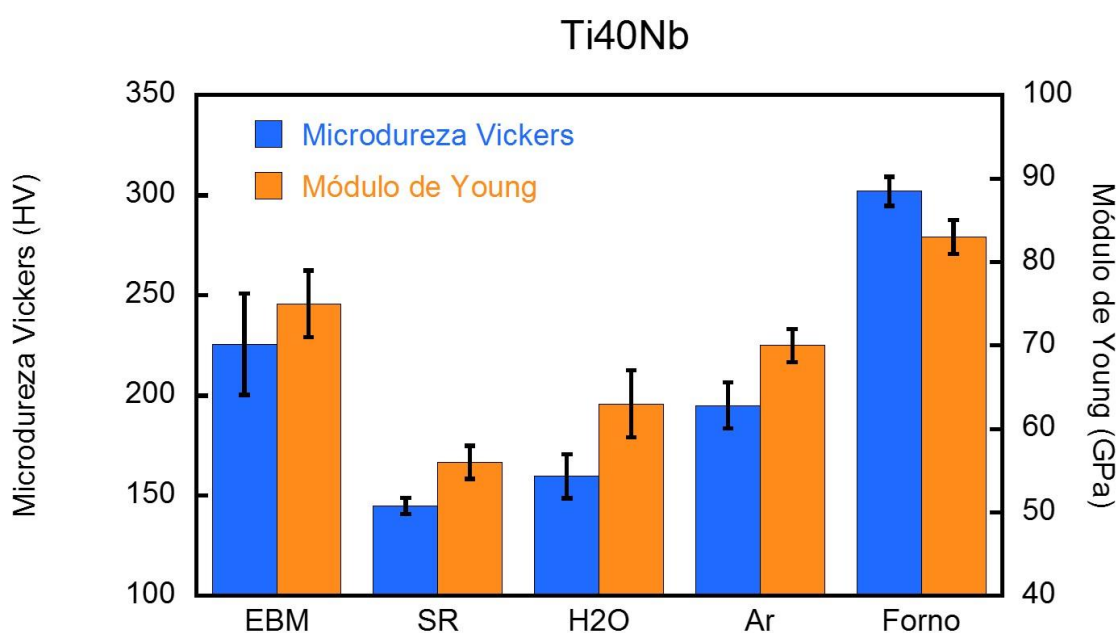


Figura 5.9 – Gráfico comparativo dos valores de microdureza Vickers e módulo de elasticidade para todas as condições da liga Ti-40Nb.

Quando comparamos o módulo de elasticidade descrito na literatura (61,5 GPa resfriada em água) com o valor obtido para a condição EBM (75 GPa), constata-se que houve um aumento de aproximadamente 22% [90]. Uma vez que a condição EBM apresentou a fase ω em quantidade e tamanho suficiente para serem detectados no DRX, e tendo em vista que esta fase está relacionada com o aumento tanto da dureza quanto do módulo de elasticidade, este resultado era esperado [41].

Os resultados apresentados na figura 5.9 são coerentes com o esperado, uma vez que as fases presentes no material dependem da taxa de resfriamento, e cada fase possui uma dureza e módulo específico. Para o sistema Ti-Nb, de maneira geral, a fase ω apresenta maiores valores de dureza e de módulo de elasticidade, que a fase α , que por sua vez apresenta maiores valores, das propriedades citadas, que a fase α'' , que por sua vez apresenta maiores valores que a fase β ($\omega > \alpha > \alpha'' > \beta$) [37, 41, 95 e 96].

Comparando as condições SR, com as demais condições, temos que os valores para o módulo de elasticidade e de dureza são respectivamente, 48,2% e 109,7% maiores na condição Forno, 23,2% e 35,4% maiores na condição Ar, 12,5% e 8,34% maiores na condição H₂O, e por fim, 33,9% e 56,9 maiores na condição EBM.

Assim, temos que a predominância da fase β possibilitou um menor módulo e dureza para a condição SR, e do outro extremo, com os valores mais altos temos a condição Forno, que apresentou a presença das fases β e α . Sobre a condição H₂O e Ar, que apresentaram a presença das mesmas fases no DRX, é bem provável que o resfriamento ao ar levou a formação mais pronunciada de ω_{ate} , o que por sua vez elevou os valores das propriedades aqui discutidas. Vale lembrar que há possibilidade de existência da fase ω_{iso} / ω_{ate} como o exposto na seção 5, subseção 1.1.

Um resultado interessante foi a obtenção de um módulo de 56 GPa para a taxa de resfriamento mais alta (SR) da ordem de 10^3 K/s fundida em molde de cobre, módulo mais baixo obtido quando comparado com a condição H₂O (63 GPa) e AR (69 GPa). Lembrando que estas últimas condições (H₂O e AR) são taxas de resfriamento mais alta impostas ($\sim 10^2$ e ~ 5 K/s, respectivamente) após o tratamento térmico de solubilização, ou seja, a partir do estado sólido, enquanto que a SR é obtida a partir do líquido na solidificação rápida [19]. Resultados da literatura para uma liga com composição química próxima, Ti₃₅Nb, mostram que os valores para o módulo de elasticidade variaram de 78 GPa, quando resfriado em água, e 85 GPa, quando resfriado ao ar, apesar de apresentarem as mesmas fases da liga Ti₄₀Nb aqui estudadas, nas mesmas condições [78]. Logo, além das taxas de resfriamentos serem importantes, o teor

de elemento betagênico também o é pois: i) o aumento do teor de elemento betagênico aumenta a estabilidade da fase β , ou seja, esta é retida mais facilmente e em maior volume; ii) uma vez que o aumento do teor de soluto (Nb) favorece o aumento do parâmetro de rede da fase β , temos que as distâncias interatômicas aumentam, fazendo com que o módulo seja reduzido [78].

As diferenças resultantes no módulo podem vir então de um dos fatores a serem descritos ou uma combinação deles: i) da menor fração de fase ω gerada no resfriamento; ii) diferença da morfologia de crescimento da fase β (grãos grosseiros e equiaxiais para H2O e AR e morfologia de crescimento dendrítico refinada para SR); combinação das fases geradas (se β somente ou combinação com α ou ω).

Uma questão que se abre é a obtenção do menor módulo (56 GPa) para a amostra fundida em molde de cobre (SR), e qual a razão deste módulo reduzido, foi devido à obtenção de uma combinação “ideal” de fase β e α , em conjunto com uma microestrutura dendrítica refinada. Pode-se supor também que a flutuação de composição ao longo das dendritas (mais ricas em Nb no centro e em Ti por entre as dendritas) na escala micrométrica, pode ter gerado diferentes composições de fase β -Ti (com maiores e menores teores de Nb ao longo das dendritas) [39, 99].

5.1.4 Análise Térmica (DSC)

Com o intuito de facilitar as análises dos dados de dilatométrica, foi realizado ensaio de análise térmica via DSC. Para tanto partiu-se de uma amostra na condição H2O, uma vez que este resfriamento é o que mais se aproxima da taxa de resfriamento de 50°C/s, taxa que foi utilizada no ensaio de dilatométrica a ser apresentado posteriormente. Por se tratar de uma liga β estável, as transformações que normalmente aconteceriam para outras ligas, que não ligas β estável, apesar de previstas na literatura, não ocorrem ou ocorrem de maneira muito sutil, o que acaba por dificultar ou até impedir a identificação das mesmas [92, 96, 98].

Foi realizado um ciclo de aquecimento e resfriamento, como descrito na seção 4 subseção 4. A figura 5.10 traz os termogramas obtidos, onde a curva “H2O (1°)”, representa o aquecimento de uma amostra na condição H2O, o “Ar (2°)” refere-se à condição Ar e, por fim, o “Forno (3°)” é referente ao aquecimento a partir da condição Forno.

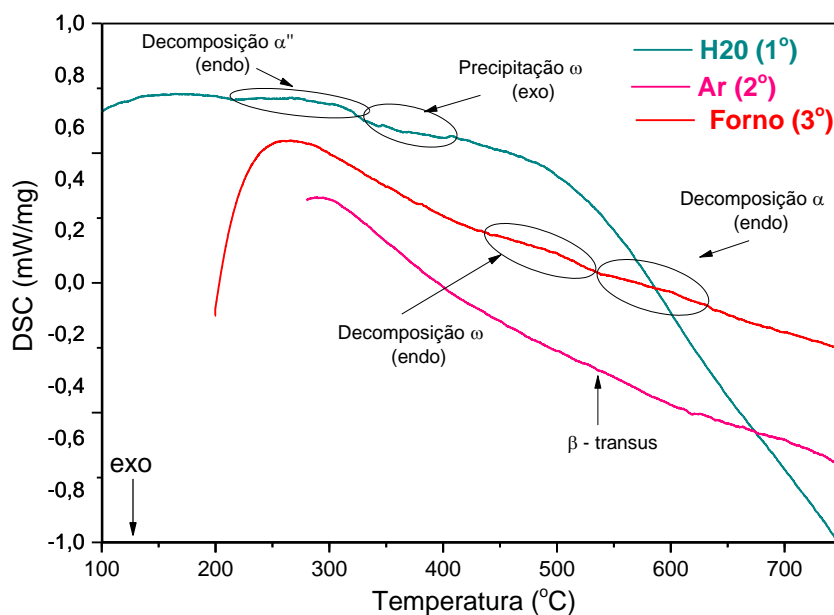


Figura 5.10 – Termograma de DSC da liga Ti-40Nb para condição H2O, Ar e Forno.

Na curva H2O(1°) temos a presença de dois picos. O primeiro, endotérmico, é referente a decomposição da fase α'' ($\alpha'' \rightarrow \beta$ e $\alpha'' \rightarrow \alpha + \beta$), que se inicia por volta de 225°C e tem seu término por volta de 310°C, e o segundo, exotérmico, que é referente a precipitação de ω_{iso} ($\beta \rightarrow \omega_{iso}$) que tem seu início em torno de 320°C e final por volta dos 400°C. Embora estes picos sejam muito largos, tornando-os pouco definidos, provavelmente devido a não homogeneidade da microestrutura, estas regiões são previstas na literatura [96, 98].

De acordo com a literatura e com o diagrama de fases do sistema Ti-Nb (figura 3.8) o ponto de inflexão observado na curva Ar (2°) no termograma de DSC, apresentado na figura 5.10, sugere que a temperatura β -transus é próxima de 537 °C [77, 100].

No termograma Forno (3^o) nota-se a presença de dois picos endotérmicos. O primeiro, entre 417°C e 510°C, é associado a decomposição da fase ω_{iso} ($\omega_{iso} \rightarrow \beta$), valores estes que estão de acordo com a literatura [100]. O segundo, ocorre entre 510°C e a temperatura β -transus e é referente a decomposição da fase α ($\alpha \rightarrow \beta$).

5.1.5 Dilatometria

Para a realização deste ensaio, foram utilizadas 4 amostras, onde cada uma foi submetida à diferentes taxas de resfriamento. Sendo assim, todas as amostras partiram da condição EBM, foram mantidas por 10 minutos a 900°C e, só então, resfriadas de maneira contínua.

Os dados referente a dilatometria, assim como os resultados dos termogramas de DSC foram muito sutis, sendo necessário uma análise conjunta dos dados obtidos nas seções de 5 subseção 1.1 até a 1.5, para que assim fosse possível entender e interpretar os dados obtidos no ensaio de dilatometria. Os dados obtidos desta análise conjunta são apresentadas na tabela 5.5. Uma vez que todos os dados foram colhidos da mesma maneira, a figura 5.11 é um exemplo representativo, em detalhe, de como os dados foram obtidos através do ensaio de dilatometria.

Tabela 5.5 – Valores de temperatura de transformações de fases extraídos da curva dos ensaios de dilatometria e via DSC para a liga Ti40Nb, onde as taxas de resfriamentos são: 50°C/s, 5°C/s, 0,5°C/s e 0,05°C/s.

Técnica de detecção	$\alpha'' \rightarrow \beta$	$\beta \rightarrow \omega_{iso}$	$\omega_{iso} \rightarrow \beta$	$\beta \rightarrow \alpha$	$\beta \rightarrow \omega_{ate}$
DSC (Ti)	225	320	417	423	---
DSC (Tf)	310	400	510	537	---
Dilatometria (Ti)	212	---	---	377	225
Dilatometria (Tf)	303	---	---	510	310

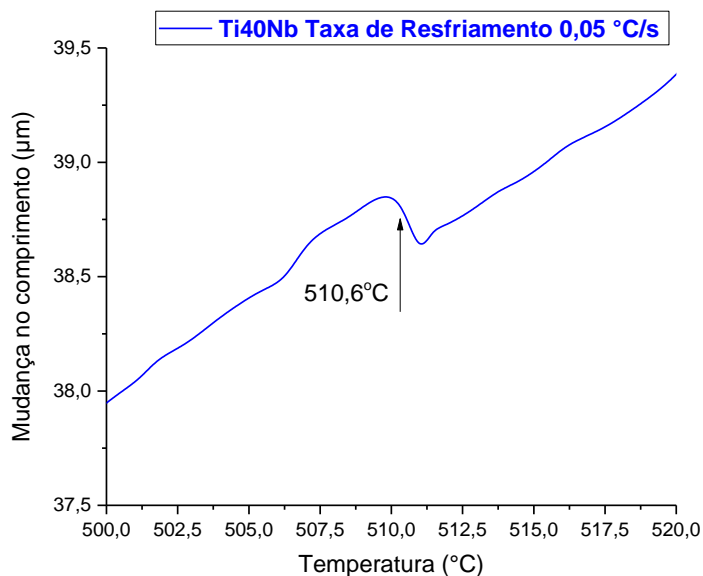


Figura 5.11 – Resultado da curva de dilatometria, em detalhe, para um ponto de interesse do ensaio de dilatometria para a liga Ti-40Nb para a taxa de resfriamento de 0,05°C/s.

Estes dados foram utilizados para a construção de um diagrama CCT para a liga estudada (Figura 5.12)

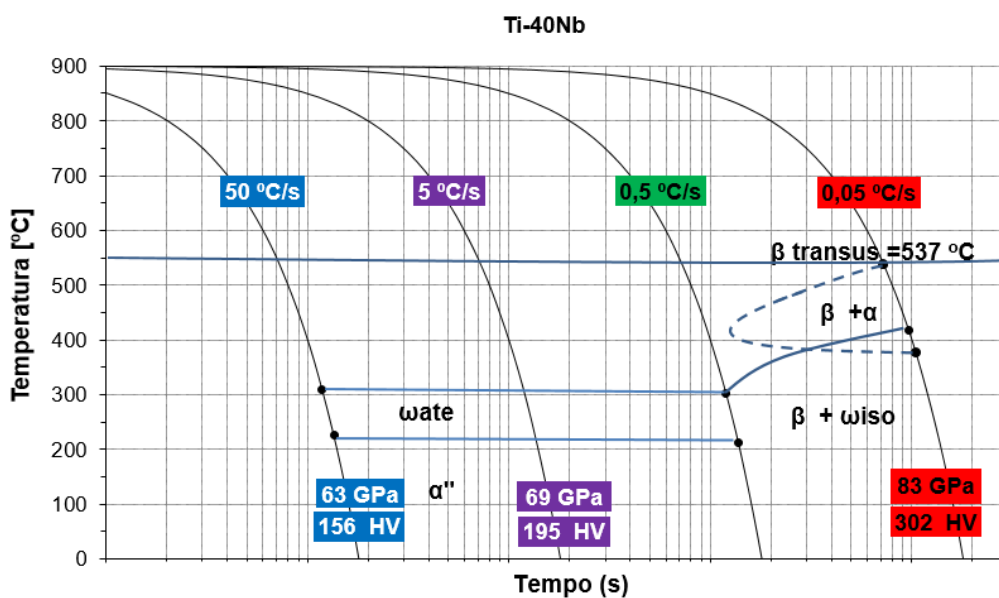


Figura 5.12 – Diagrama CCT (transformação em resfriamento contínuo) da liga Ti-40Nb obtido através dos ensaios de dilatometria e DSC para as taxas de 50, 5, 0,5 e 0,05°C/s em conjunto com os valores de módulo de elasticidade, E (GPa) e microdureza Vickers (HV) as respectivas taxas.

5.2 Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF)

5.2.1 Difração de Raios X (DRX)

Como já discutido na seção 5, subseção 1.1, embora a fase ω tenha sido detectada apenas para a condição EBM, não significa que ela não possa estar presente nas demais condições, tendo em vista que fração volumétrica dos precipitados da fase ω , bem como o seu tamanho, é pequena, o que por sua vez dificulta sua detecção por esta técnica.

No difratograma apresentado na figura 5.13, condição EBM, observa-se a presença das fases β e ω . Os planos de difração correspondentes, para a condição EBM, são mostrados na figura.

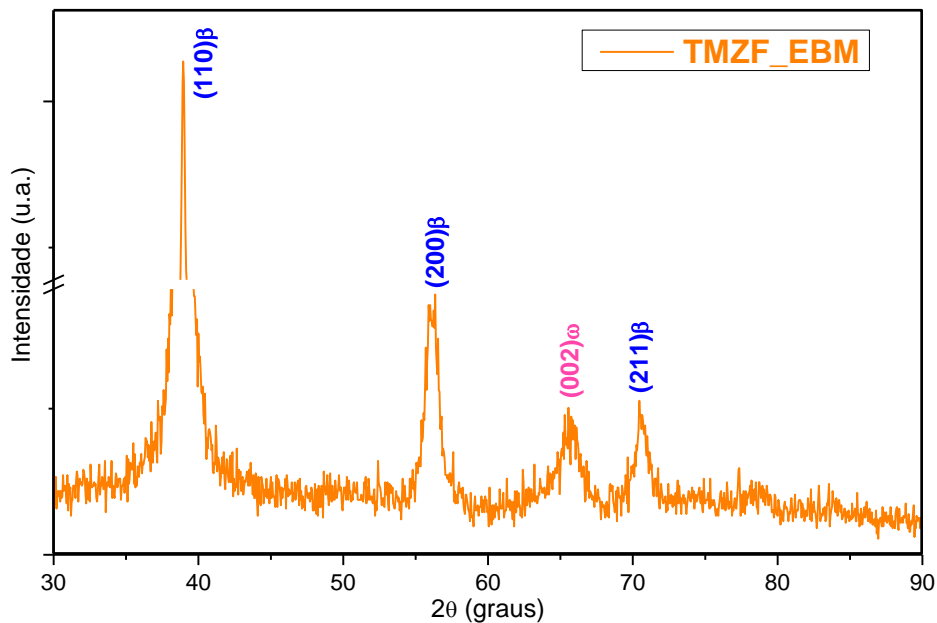


Figura 5.13 - Padrão de DRX na condição EBM polida da liga TMZF.

Tanto no difratograma “a)”, condição SR, e “b)”, condição H2O polida, da figura 5.14, foram observadas a presença das fases β e α ”, enquanto que para a condição H2O oxidada foi observada a presença da fase β e de rutilo. Os picos referentes aos planos de difração correspondentes, para ambas as condições, são mostrados na figura 5.14.

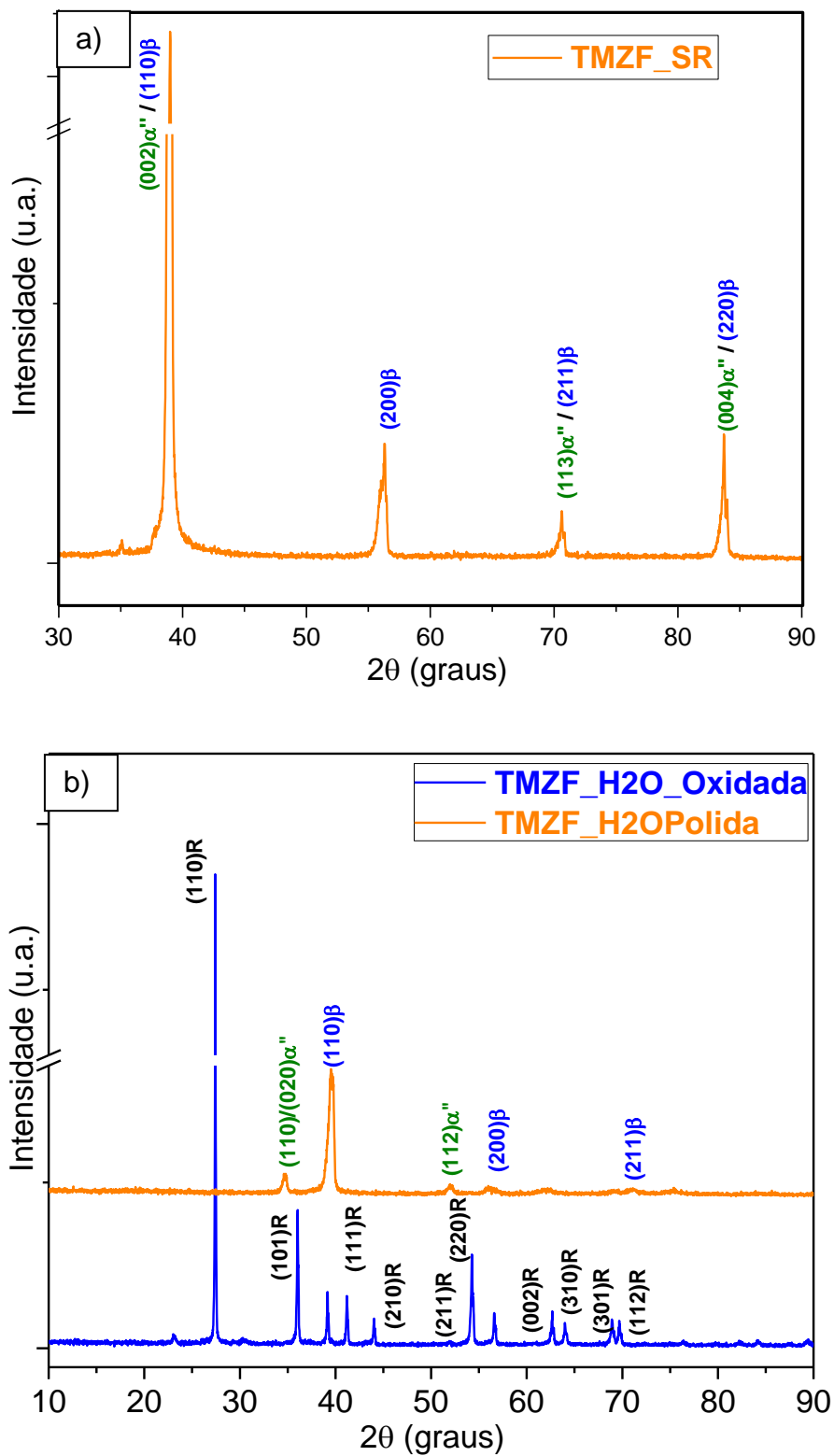


Figura 5.14 - Padrão de DRX da liga TMZF a) para a condição SR e b) para a condição H2O.

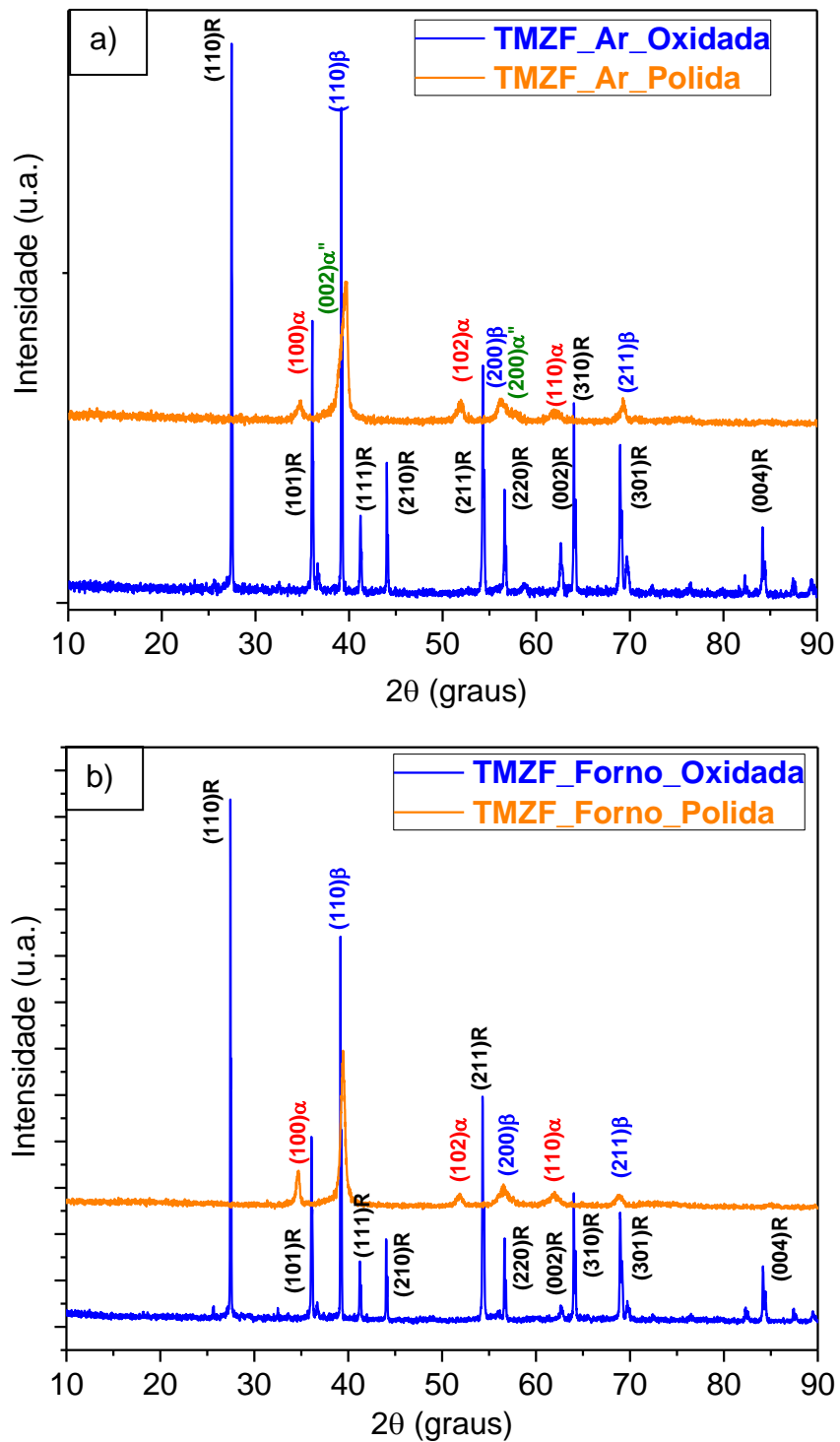


Figura 5.15 - Padrão de DRX da liga TMZF a) para a condição Forno e b) para a condição H2O.

Por fim o difratograma da figura 5.15 mostra, além dos planos de difração correspondentes, que tanto para a condição Ar polida (“a”), quanto para a condição Forno polida (“b”) foi observada a presença das fases β e α , enquanto que para oxidada foi identificada a fase α e o rutilo. A diferença está na presença da fase α para condição Ar polida, a qual não é observada na condição Forno polida.

Diferentemente da liga T40Nb, que é uma liga β estável, a liga TMZF não é capaz de reter apenas a fase β quando é submetida a taxas de resfriamento moderadas (condição Ar, 5°C/s), sendo que a presença da fase α é observada já para a condição Ar, fase esta que é observada apenas para taxas de resfriamento lentas (condição Forno, 0,05°C/s) na liga Ti40Nb.

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A tabela 5.6 traz os resultados da análise química via MEV-EDS. Sabendo que esta é uma técnica semiquantitativa, podemos afirmar que a composição química para a liga TMZF está de acordo com a literatura [76]. Novamente, é mostrado apenas os dados referentes a condição EBM, MEV-EDS e mapeamento por EDS (figura 5.16 “c”) ao “f”), uma vez que não houve variação significativa nos valores encontrados para as demais condições.

Tabela 5.6 - Composição química semiquantitativa (%peso) das ligas TMZF na condição EBM obtida via EDS-MEV.

Elemento químico	(%peso)
Molibdênio	10,5
Zircônio	5,5
Ferro	2,2

Foi observado através das imagens obtidas via MO e MEV, figura 5.16, microestrutura de grãos equiaxiais típicos da fase β -Ti (CCC) para a condição EBM. O tamanho médio de grão (T.G.), diferentemente do caso da Ti40Nb, não varia do interior para o centro da amostra, e seu valor é de $375 \pm 11 \mu\text{m}$.

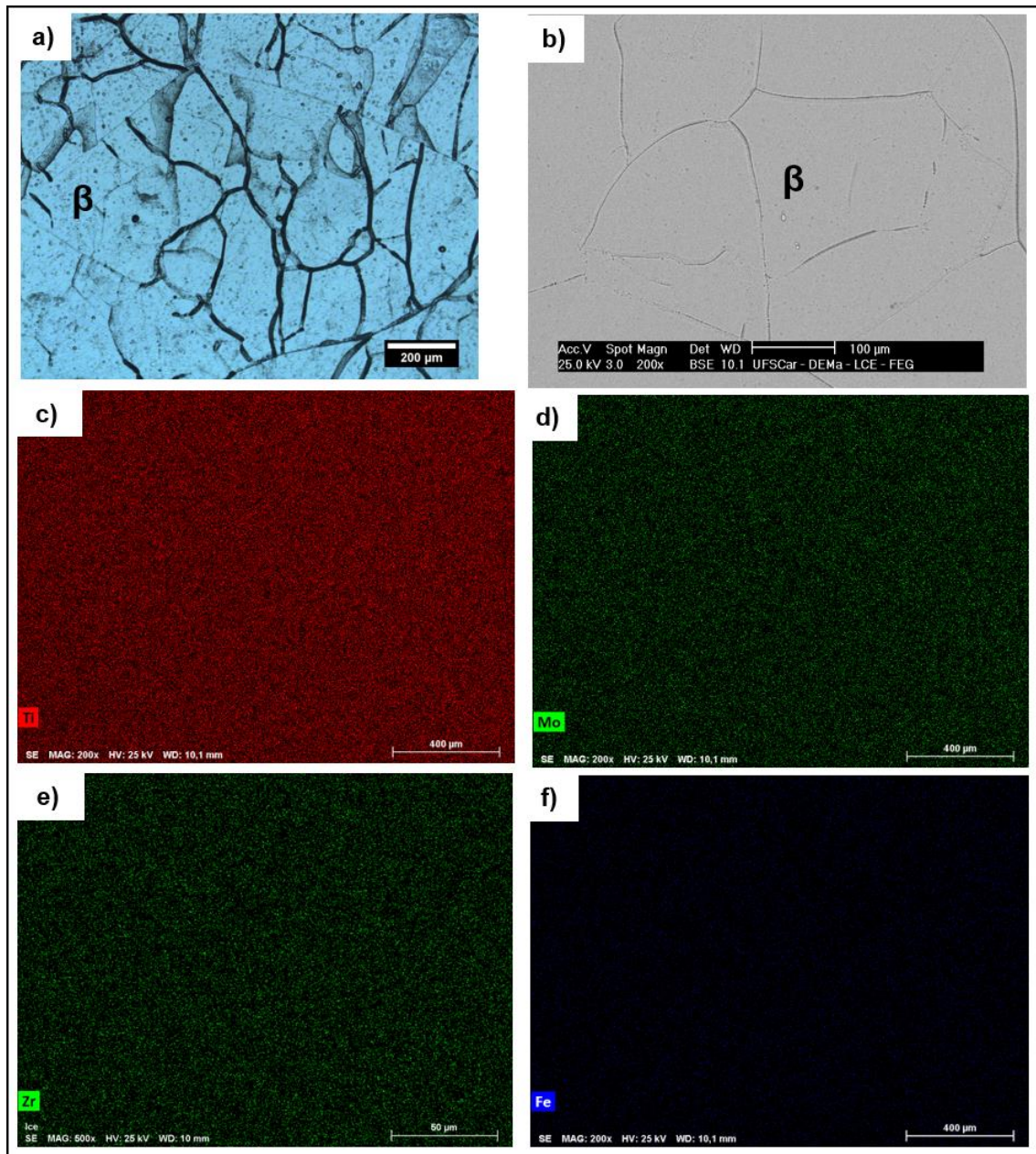


Figura 5.16 - Imagem de MO (a), MEV em modo BSE (b), e mapeamento por EDS (c - f) para a liga TMZF EBM.

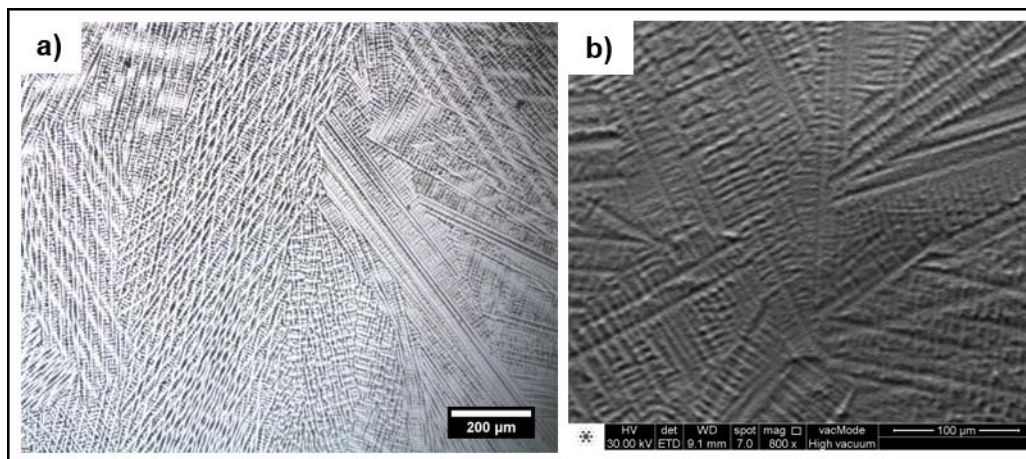


Figura 5.17 - Imagem de MO (a), MEV em modo BSE (b) para a liga TMZF SR.

As imagens obtidas via MO e via MEV para a condição SR, figura 5.17, mostram uma estrutura com morfologia dendrítica refinada com matriz composta pela fase β . Assim como no caso da Ti40Nb, segundo a literatura, o crescimento radial das dendritas é acompanhado de rejeição de Ti para regiões interdendríticas e de acúmulo de elementos betagênicos no centro das dendritas [92]. A determinação do tamanho de grão e/ou observação da fase α'' detectada no DRX mostrado na figura (5.14 “a”) fica impossibilitada devido a forma que a microestrutura se apresentou neste caso.

Na figura 5.18, imagens obtidas via MO e MEV para a condição H₂O (“a”) e “b”), Ar (“c”) e “d”) e Forno (“e”) e “f”), é possível observar apenas a matriz composta pela fase β . Não sendo possível, portanto, observar a fase α'' para para a condição H₂O e Ar, tão pouco, a presença da fase α presente na condição Ar. Certamente, apesar de presente, como mostra os DRX (figura 5.14 “b”) figura 5.15 “a”), estas fases se encontram com tamanho e fração volumétricas pequenas, fazendo-se necessário para sua identificação o emprego de uma técnica que permita uma maior magnificação, como por exemplo, a microscopia eletrônica de transmissão (MET).

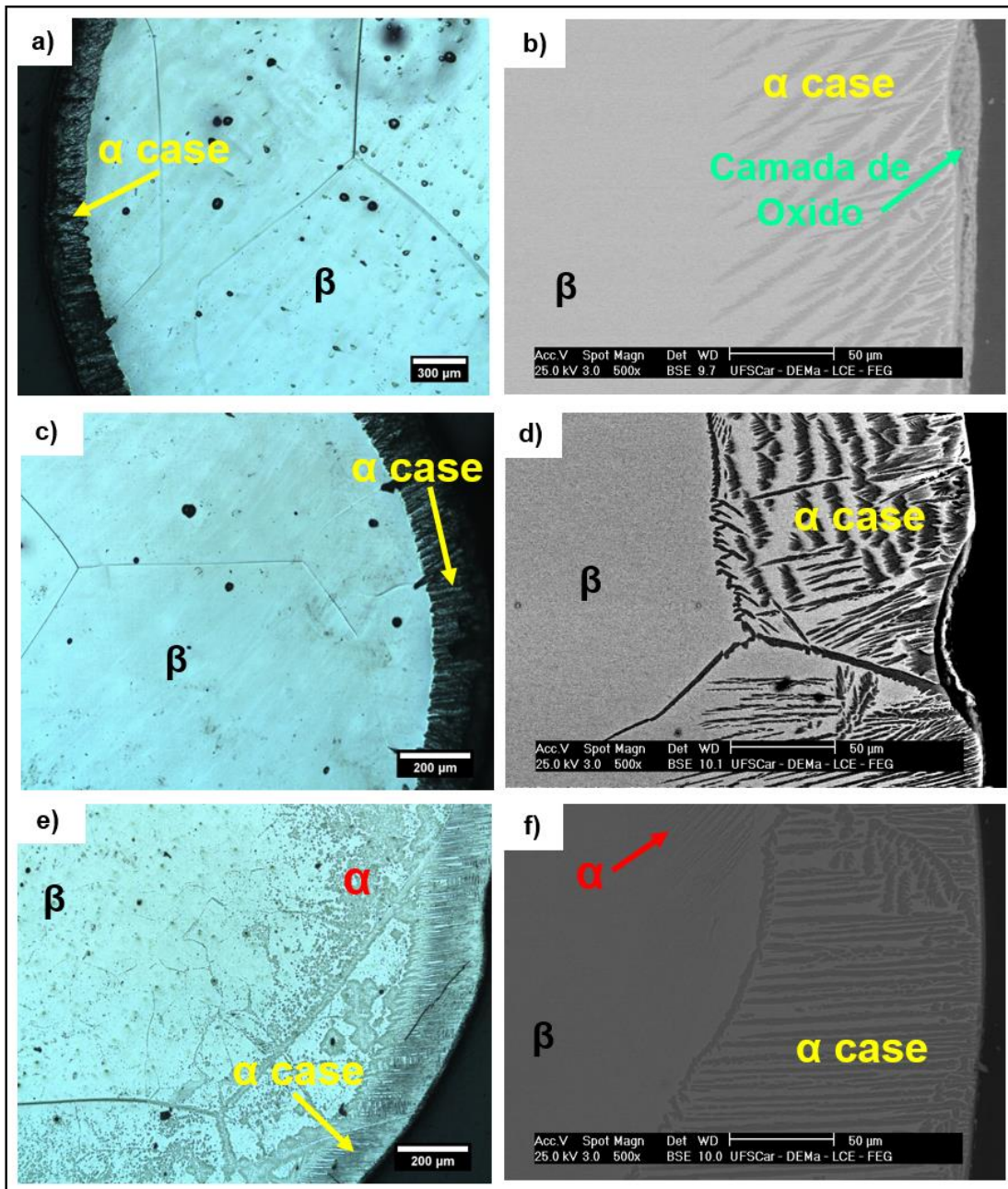


Figura 5.18 - Imagem de MO a esquerda e de MEV a direita para a liga TMZF nas condições H₂O (a e b), Ar (c e d) e Forno (e e f).

Por fim, a condição Forno, figura 5.18 (“e”) e “f”), por ter sido submetida à uma taxa de resfriamento lenta ($\sim 0,05^{\circ}\text{C/s}$), apresentou em sua microestrutura a fase α , a qual precipitou tanto no interior quanto nos contornos de grão, resultado que condiz como a literatura [71]. Além da fase α , que está presente próximo as extremidades da amostra, é possível observar a fase β , interior da amostra, bem como a fase α -case juntamente a superfície da amostra.

O fato da observação desta fase α ser possível apenas na condição Forno deve-se a dois fatores: i) como a difusão é um processo que depende de tempo e energia térmica, e a precipitação de fase é um processo difusional, aumentando-se esses dois parâmetros favorece-se a precipitação; ii) como a fase ω_{iso} é rica em Ti, as regiões ao redor desta fase são ricas em Mo e Fe, sendo assim, mesmo após a dissolução da fase ω_{iso} ocorrer, temos que o núcleo, pobre em elementos betagênicos, é mais estável para a transformação $\beta \rightarrow \alpha$ ocorrer, temos, portanto, a nucleação da fase α assistida pela fase ω [101].

A figura 5.19 mostra o mapeamento via MEV-EDS realizado na extremidade da amostra na condição Forno, mostrando região empobrecida em Mo e Fe, região α e α -case, enquanto o interior apresenta distribuição dos elementos igual ao mostrado na figura 5.16 (c e f). A distribuição do zircônio (Zr) é uniforme nesta região, por se tratar de um elemento neutro em relação a estabilização da fase β . Novamente, este resultado está de acordo com a literatura, uma vez que se sabe que a fase α é rica em Ti e a fase β é rica em elementos betagênicos [23 - 26].

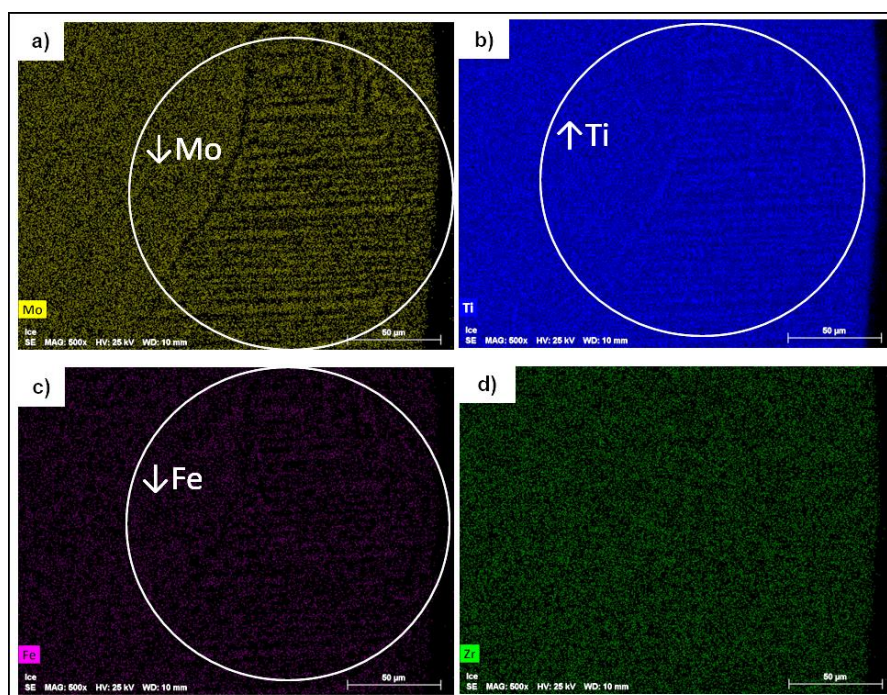


Figura 5.19 – Mapeamento via MEV-EDS para a condição Forno da liga TMZF.

A tabela 5.7 apresenta o tamanho médio de grão (T.G.) de grão observados, bem como a largura média da camada α -case (L_{α} -case).

Tabela 5.7 - Tamanho médio de grão e largura média da camada α -case para as condições H₂O, Ar e Forno para as ligas TMZF.

Condição	H ₂ O	Ar	Forno
T.G. (μm)	743 \pm 136	717 \pm 112	681 \pm 148
L α -case (μm)	98 \pm 8	157 \pm 13	193 \pm 19

A largura média da camada α -case varia de acordo com a taxa de resfriamento, sendo que ela é mais fina (menor espessura) para taxas de resfriamento altas (condição H₂O) e mais espessa para taxas de resfriamento mais lentas (condição Forno).

Apesar do desvio médio padrão, assim como para a liga Ti40Nb, continuar alto, mostrando uma grande variabilidade nos tamanhos dos grãos, o aumento em relação a condição EBM foi de aproximadamente 90%, aumento este que foi menor do que para a liga Ti40Nb. Porém, é possível observar, que comparativamente à liga Ti40Nb para as mesmas condições, temos que a liga TMZF apresenta uma largura média de α -case, aproximadamente, 180% maior na condição H₂O, 265% maior na condição Ar e 157% maior na condição Forno.

5.2.3 Caracterização Mecânica e Física

As amostras de todas as condições foram caracterizadas através do ensaio de microdureza Vickers, para determinação da dureza, e excitação por impulso, para determinação do módulo de elasticidade (E). Os dados concordam, para algumas condições, com a literatura e, para todas as condições, são apresentados na tabela 5.8 e figura 5.20. É importante lembrar que os valores encontrados são consequência direta das fases existentes na microestrutura.

Tabela 5.8 - Valores de microdureza Vickers (HV) e módulo de elasticidade (E, GPa) e as fases identificadas via DRX para todas as condições da liga TMZF.

Condição	E (GPa)	Microdureza (HV)	Fases (DRX)
EBM	95 ± 3	346 ± 11	β e ω
SR	74 ± 4	333 ± 6	β e α''
H2O	84 ± 4	345 ± 13	β e α''
Ar	107 ± 6	407 ± 21	β, α e α''
Forno	106 ± 4	443 ± 26	β e α

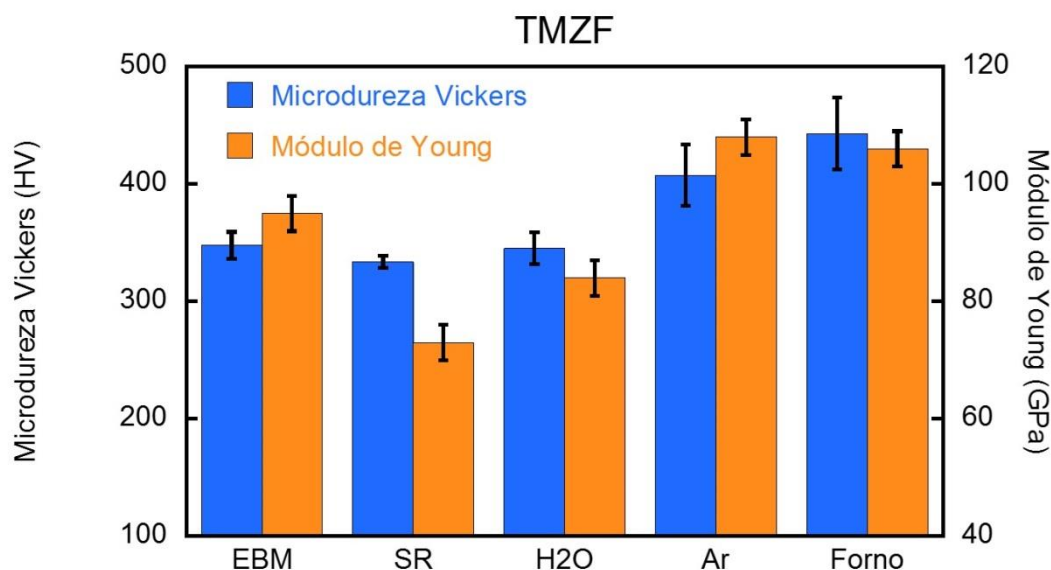


Figura 5.20 – Gráfico comparativo dos valores de microdureza Vickers (HV) e módulo de elasticidade, E (GPa) para todas as condições da liga TMZF.

Quando comparamos o módulo de elasticidade descrito na literatura (80 GPa resfriada em água) com o valor obtido para a condição EBM (95 GPa), contata-se que houve um aumento de aproximadamente 19% [101]. Uma vez que a condição EBM apresentou a fase ω em quantidade e tamanho suficiente para serem detectados no DRX, este já era um resultado esperado.

Comparando-se a condição SR, com as demais condições, temos que os valores para o módulo de elasticidade e de microdureza Vickers são respectivamente, 43,2% e 33,3% maiores na condição Forno, 44,5% e 22,2% maiores na condição Ar, 13,5% e 3,6% maiores na condição H2O, e por fim, 28,8% e 3,9 maiores na condição EBM.

Novamente, a predominância da fase β possibilitou um menor módulo e dureza para a condição SR, e do outro extremo, com os valores mais altos temos a condição Forno, que apresentou a presença das fases β e α . Certamente, o aumento tanto do módulo de elasticidade quanto da microdureza Vickers, está associado, para as condições Ar e Forno, ao aumento da fração volumétrica da fase α e ω , fato este que é observado para os valores de microdureza Vickers (HV).

Comparativamente, temos que os valores para o módulo de elasticidade e de microdureza são muito superiores que os apresentados pela liga Ti40Nb. A diferença nos módulos de elasticidade é prevista pelo cálculo de orbitais moleculares de estrutura eletrônicas, descrito na seção 3, subseção 3.1, onde menores valores de \bar{B}_0 , por exemplo 2,81 para a TMZF, corresponde a módulos mais altos e menores valores de \bar{B}_0 , por exemplo 2,869, corresponde a módulos mais baixos.

A dureza no sistema Ti-Mo apresenta valores maiores, quando comparadas como sistema Ti-Nb, pois a adição de Fe, Mo, e Zr, para o caso da liga TMZF, diminuem o parâmetro de rede da fase β , quando comparada com parâmetro de rede do Ti-CP, fato este que leva a diminuição do tamanho da ligação química, e, portanto, à um aumento do módulo e da dureza [71].

5.2.4 Análise Térmica (DSC)

Com o intuito de facilitar as análises dos dados de dilatométrica, foi realizado, assim como para a liga Ti40Nb, um ciclo de aquecimento e resfriamento, como descrito na seção 4 subseção 4. A figura 5.21 traz os termogramas obtidos, onde a curva “H2O (1°)”, representa o aquecimento de uma amostra na condição H2O (1°), o “Ar (2°)” refere-se à condição Ar e, por fim, o “Forno (3°)” é referente ao aquecimento a partir da condição Forno.

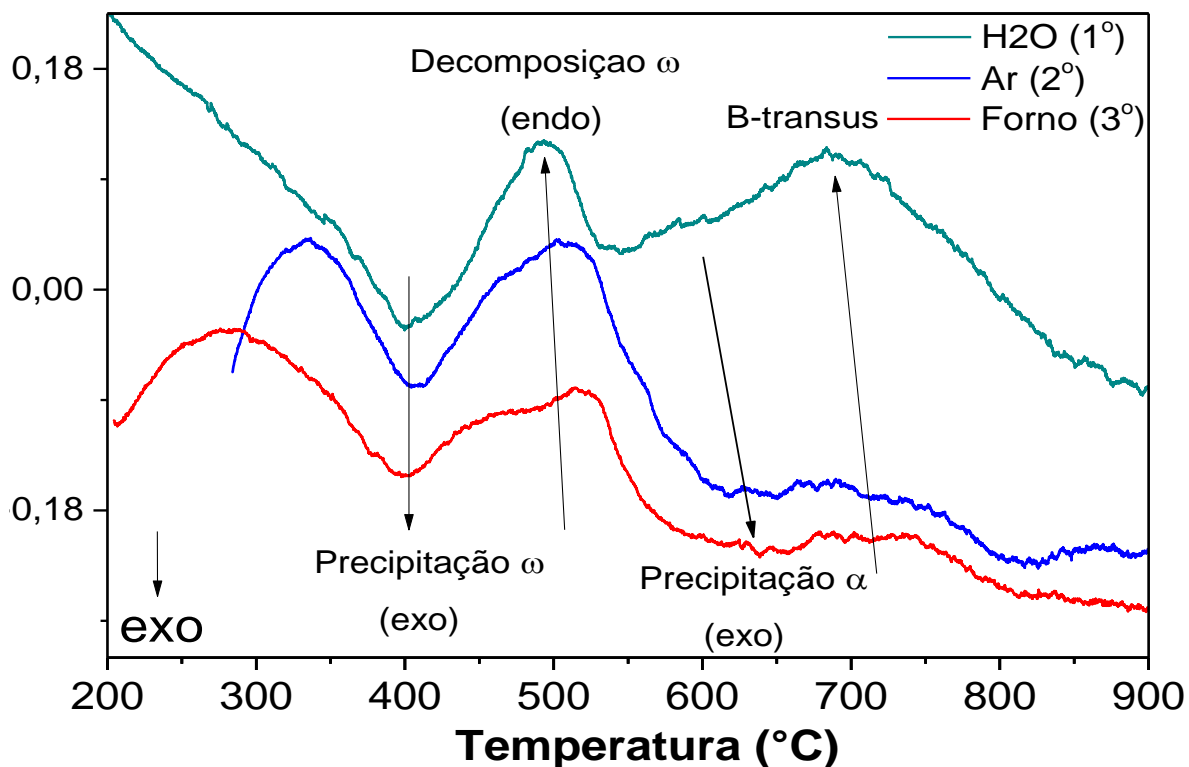


Figura 5.21 – Termograma de DSC da liga Ti-40Nb para condição H₂O, Ar e Forno.

É possível observar que entre 370°C e 440°C ocorre a precipitação, exotérmica, da fase ω_{iso} ($\beta \rightarrow \omega_{iso}$). Seguindo o aquecimento, temos uma região endotérmica que é referente à decomposição de ω_{iso} ($\omega_{iso} \rightarrow \beta$), que ocorre entre 450°C e 517°C. A decomposição desta fase, como descrito na seção 5 subseção 2.2, irá participar, indiretamente, da precipitação da fase α (precipitação de α assistida pela fase ω_{iso} [71]). A precipitação da fase α ($\beta \rightarrow \alpha$) ocorre para valores entre 670°C e 555°C. Por fim, temos a temperatura temperatura β -transus por volta dos 746 °C, valor este que se encontra próximo ao valor, 757 °C reportado na literatura [28].

Observa-se que houve um deslocamento dos picos relativos à decomposição de ω e da temperatura β -transus. Este fato está relacionado com as fases que estavam presentes no material quando ele começou a ser aquecido. Sendo que a condição H₂O apresentava as fases β e α'' , a condição Ar β , α'' e α' , e por fim, a condição Forno, apenas β e α .

Comparando os difratogramas de DRX da liga TMZF com os da liga Ti40Nb, nota-se que os picos são muito mais definidos o que esta relacionado com a classificação das mesmas. Enquanto a liga Ti40Nb é β estável, a TMZF é β metaestável, e portanto apresenta transformações de fases mais claras e definidas.

5.2.5 Dilatometria

Para a realização deste ensaio, foram utilizadas 4 amostras, onde cada uma foi submetida à diferentes taxas de resfriamento. Sendo assim, todas as amostras partiram da condição EBM, foram mantidas por 10 minutos a 900°C e, só então, resfriadas de maneira contínua.

Os dados referentes à dilatometria, diferente dos resultados dos termogramas de DSC, foram muito sutis, sendo necessária uma análise conjunta dos dados obtidos na seção de 5 subseção 2.1 até a 2.5, assim como para a liga Ti40Nb. Os dados obtidos a partir desta análise são apresentados na tabela 5.9. Uma vez que todos os dados, referentes ao ensaio de dilatometria, foram colhidos da mesma maneira, a figura 5.22 é um exemplo representativo, em detalhe, de como os dados foram obtidos e a figura 5.23 traz o diagrama CCT real obtido.

Tabela 5.9 – Valores de temperatura de transformações de fases extraídos da curva dos ensaios de dilatometria e via DSC para a liga TMZF, onde as taxas de resfriamentos são: 50°C/s, 5°C/s, 0,5°C/s e 0,05°C/s.

Técnica de detecção	$\beta \rightarrow \omega_{iso}$	$\omega_{iso} \rightarrow \beta$	$\beta \rightarrow \alpha$
DSC (Ti)	370	450	746
DSC (Tf)	440	517	555
Dilatometria (Ti)	422	468	682
Dilatometria (Tf)	380	---	443
Dilatometria (Ti)			608
Dilatometria (Tf)	377		514

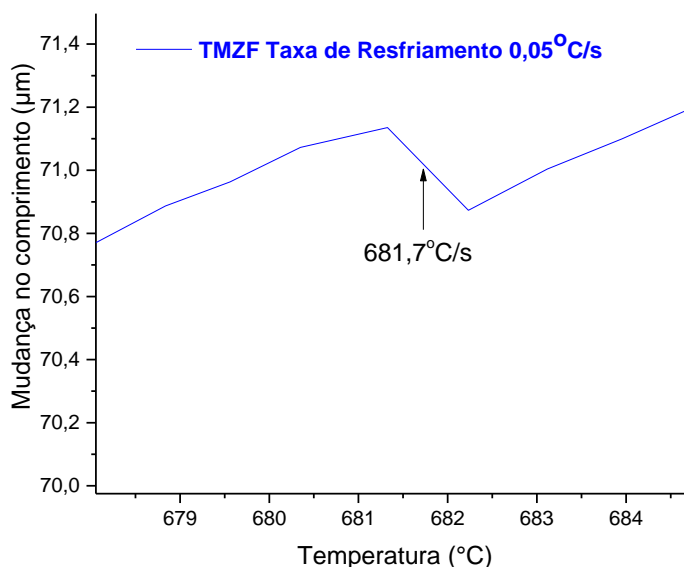


Figura 5.22 – Resultado da curva de dilatométrica, em detalhe, para um ponto de interesse do ensaio de dilatométrica para a liga TMZF para a taxa de resfriamento de $0,05^{\circ}\text{C/s}$.

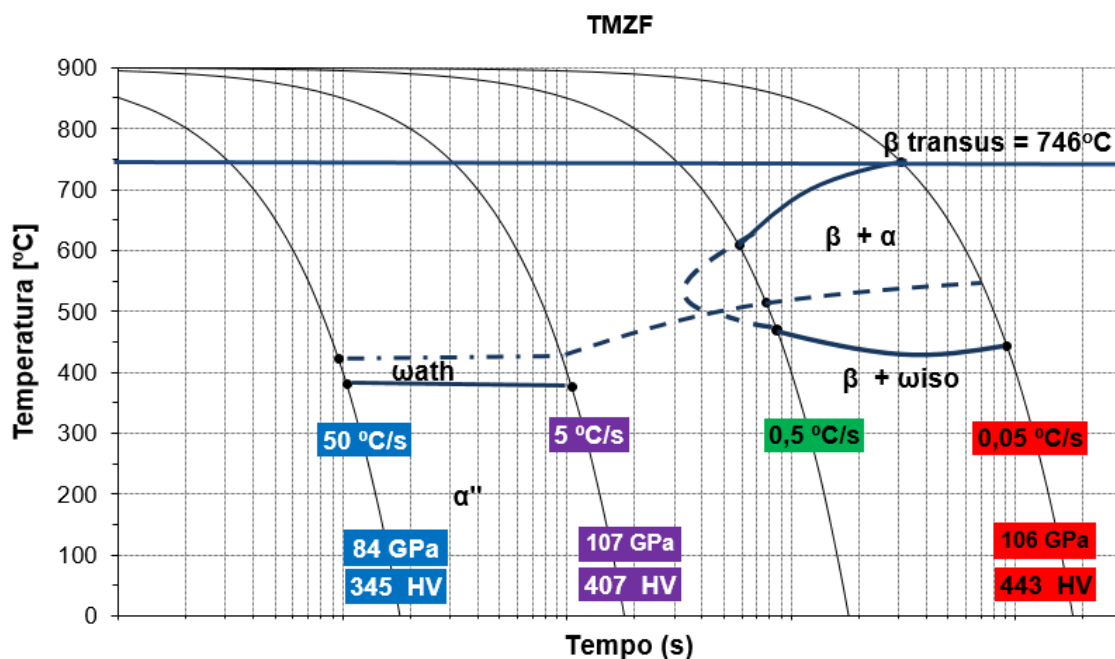


Figura 5.23 – Diagrama CCT (transformação em resfriamento contínuo) da liga TMZF obtido através dos ensaios de dilatométrica e DSC para as taxas de 50 , 5 , $0,5$ e $0,05^{\circ}\text{C/s}$ em conjunto com os valores de módulo de elasticidade, E (GPa) e microdureza Vickers (HV) as respectivas taxas.

É importante destacar que embora a presença da fase α tenha sido detectada na condição Ar, e a visualização deste evento não é possível pelo diagrama CCT real da liga TMZF, a condição Ar, embora aqui tratada apresentando uma taxa de resfriamento de ~ 5 °C, pode, na realidade, não apresentar essa taxa. Para que os resultados do diagrama CCT real fossem coerentes com o DRX da TMZF AR polida, esta taxa teria que ser por volta de 1 °C, o que é bem possível, e, portanto, não desqualifica este estudo de maneira alguma.

5.3 Discussões Finais

A tabela 5.10, traz, para fim de comparação, todos os resultados obtidos, com exceção dos dados referentes aos ensaios de dilatométrica, para todas as condições de resfriamento de ambas as ligas aqui estudadas.

Tabela 5.10 – Tabela comparativa, entre as ligas Ti40Nb e TMZF, para os valores de $[Mo]_{eq}$, módulo de elasticidade (E, GPa), microdureza Vickers (HV) e presença de fases para todas as condições de resfriamento aqui estudadas.

Liga	Ti40Nb	TMZF	Ti40Nb	TMZF	Ti40Nb	TMZF
Condição	E (GPa)	E (GPa)	MicroDureza (HV)	MicroDureza (HV)	Fases (DRX)	Fases (DRX)
EBM	75 ± 4	95 ± 3	226 ± 24	346 ± 11	β, ω	β, ω
SR	56 ± 2	74 ± 2	144 ± 4	333 ± 6	β, α''	β, α''
H2O	63 ± 3	84 ± 3	156 ± 10	345 ± 11	β, α''	β, α''
Ar	69 ± 3	107 ± 4	195 ± 11	407 ± 21	β, α''	β, α'', α
Forno	83 ± 2	106 ± 3	302 ± 7	443 ± 26	β, α	β, α
$[Mo]_{eq}$	11,2	17,0	11,2	17,0	11,2	17,0

Cabe observar que, apesar do valor de Mo_{eq} serem de 11,0 e 17,2 para as ligas Ti-40Nb e TMZF (Tabela 5.10), respectivamente, estes podem ser

enganosos, pois de modo inverso, a liga Ti-40Nb é a liga β estável, e a liga TMZF com Mo_{eq} maior, é a liga β metaestável. Podemos concluir então que, para diferentes sistemas de ligas, à base de Ti-Nb e Ti-Mo, o ideal para diferenciar ou classificar as ligas é o posicionamento no diagrama $Bo \times Md$ (Tabela 5.1), e não simplesmente os valores de Mo_{eq} . Sugere-se que, apenas para os mesmos sistemas de liga, como o sistema binário Ti-Nb por exemplo (variando-se a %Nb), ou para ligas Ti-Mo-Zr-Fe (variando-se a %Mo), seria possível fazer uma comparação direta através do valor calculado de Mo_{eq} .

A figura 5.24 traz uma comparação gráfica entres os valores do módulo de elasticidade (E, GPa) e microdureza Vickers (HV) para as ligas TMZF e Ti40Nb nas condições SR (10^3 °C/s), H2O (10^2 °C/s), Ar (5 °C/s) e Forno (0,05 °C/s).

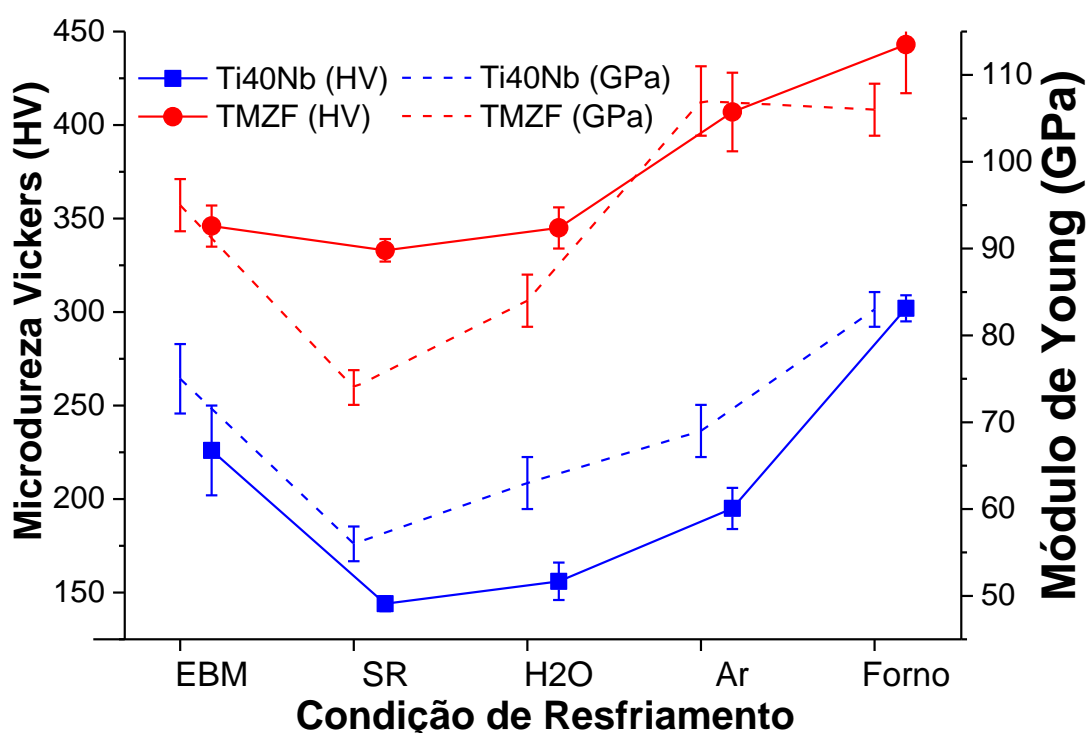


Figura 5.24 – Variação dos valores de módulo de elasticidade, E (GPa) e microdureza Vickers (HV) para ambas as ligas estudadas (Ti-40Nb e TMZF), em todas as condições de processamento e resfriamento estudadas.

Comparando-se os resultados de microdureza e módulo obtidos para a liga TMZF (β metaestável) com os da liga Ti-40Nb (β estável) na Tabela 5.10 e na Figura 5.24, pode-se concluir que os valores são sempre bem menores para a liga Ti-40Nb. Os valores mínimo e máximo de microdureza e módulo para a liga TMZF são de 144 (SR) a 302 HV (Forno) e de 74 (SR) a 107 GPa (Forno). Já a para a liga Ti-40Nb, os valores mínimo e máximo de microdureza e módulo para a liga TMZF são de 333 (SR) a 443 HV (Forno) e de 56 (SR) a 83 GPa (Forno).

O melhor resultado para a liga TMZF foi um valor de módulo de 74 GPa para a taxa de resfriamento mais alta na solidificação rápida (SR), de modo similar ao ocorrido para a liga Ti-40Nb, em termos de taxa de resfriamento e rota (solidificação rápida). Este módulo de 74 GPa é menor obtido quando comparado com a condição H₂O (84 GPa) e AR (107 GPa). Confirmando o que também ocorreu para a liga Ti-40Nb, onde as condições (H₂O e AR) com taxas de resfriamento intermediárias ($\sim 10^2$ e ~ 5 K/s, respectivamente) após o tratamento térmico de solubilização, à partir do estado sólido, mostraram módulos maiores que a SR é obtida a partir do líquido na solidificação rápida [19].

Inclusive, este valor de módulo $E = 74$ GPa obtido para a liga TMZF foi, possivelmente, o menor valor de módulo de elasticidade já registrado para esta liga na literatura. Este fato pode ocorrer, pois são escassos os artigos que tratam de solidificação rápida em molde de cobre para ligas β de titânio, incluindo a liga TMZF. Este resultado demonstra que há uma lacuna de mais estudos de amostras de ligas β processadas por SR, pois mesmo obtendo-se uma microestrutura dendrítica muito refinada, seria possível controlar as propriedades em combinação com diferentes tratamentos térmicos, mantendo o módulo baixo.

Finalmente temos na figura 5.25, onde a linha contínua representa os limites de campo de fase que foram determinados experimentalmente, e as linhas descontínua (tracejada) são projeções realizadas baseadas em diagramas CCT esquemáticos, para fim de comparação os diagramas reais CCT da liga Ti40Nb e TMZF sobrepostos.

Comparativamente, é possível perceber que enquanto a liga TMZF atravessa o campo $\beta + \alpha$ já para a taxa de resfriamento de $0,5^\circ\text{C/s}$, a liga Ti40Nb

só o faz para taxas de 0,05 °C/s. Este fato está relacionado com a cinética das transformações de fase. Sendo, portanto, que a cinética é mais elevada na liga TMZF do que para a liga Ti40Nb. O mesmo é observado para a formação da fase ω_{ate} , que para a liga TMZF ocorre antes da Ti40Nb. Quando comparado com a literatura, fica evidente o efeito da adição de elementos alfacênicos, neutros ou betagênicos na cinética, e, portanto, nos diagramas CCT, na transformação de fase. Fato este que fica ainda mais claro quando a liga Ti40Nb (β) é comparada com a Ti-6Al-4V ($\alpha+\beta$). Enquanto a liga Ti40Nb, submetida a uma taxa de resfriamento de 0,05°C/s, apresenta a transformação $\beta \rightarrow \alpha$ entre 510°C e 377°C, a liga Ti-6Al-4V, resfriada continuamente a uma taxa de 0,03°C/s apresenta a mesma transformação entre 960°C e 560 °C, ou seja, quando a liga Ti-6Al-4V já teve o término desta transformação, a Ti40Nb ainda não a iniciou [83].

É importante destacar que não foi relatada na literatura a construção real dos diagramas CCT das ligas aqui estudadas, sendo mais comuns, embora não numerosos, para ligas $\alpha+\beta$ e near β , como mostrado na seção 3, subseção 4 [80-84].

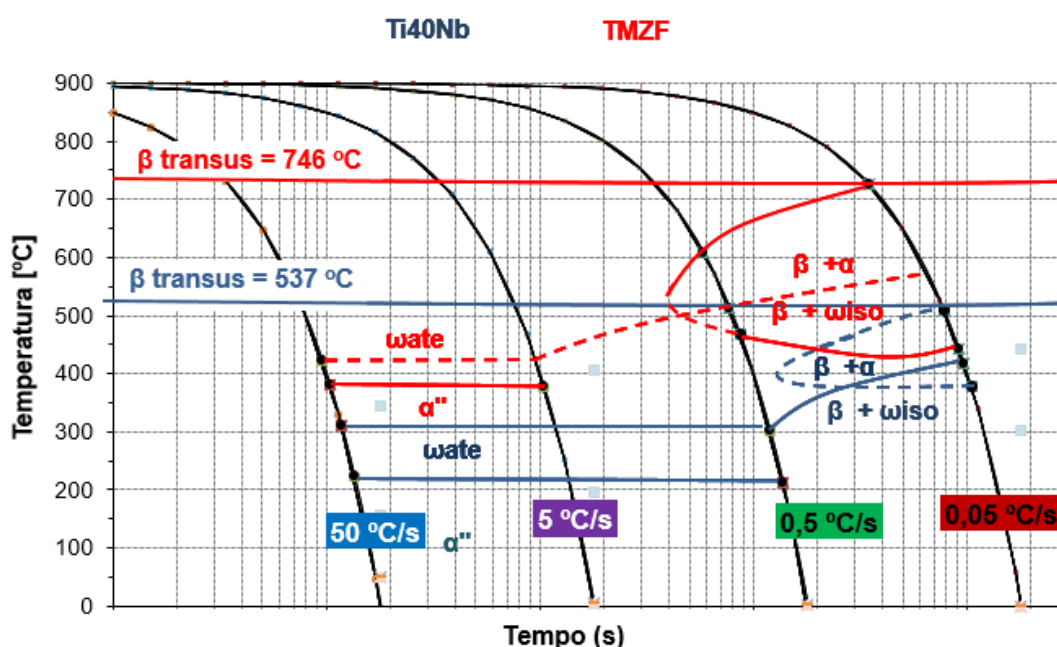


Figura 5.25 – Diagramas CCTs (transformação em resfriamento contínuo) das ligas TMZF e Ti40Nb obtido através dos ensaios de dilatométrica e DSC para as taxas de resfriamento de 50, 5, 0,5 e 0,05°C/s.

6 CONCLUSÕES

Foi possível correlacionar a taxa de resfriamento e a microestrutura final das amostras. Sendo que as ligas Ti40 e TMZF, apresentaram as fases β e ω na condição como recebida (EBM) e as fases β , α' quando resfriadas entre as taxas de $\sim 10^3$ °C/s (SR) e $\sim 10^2$ °C/s (H2O). Quando resfriada à taxa de 5 °C/s (Ar), a liga TMZF apresentou, além das fases β e α' , como a liga Ti40Nb na mesma condição, a presença da fase α . Finalmente a presença das fases β e α foram detectadas para ambas as ligas quando resfriadas à taxa de 0,05 °C/s (Forno).

As condições de resfriamento que apresentaram menores valores de módulo de elasticidade e microdureza Vickers, para ambas as ligas, foi a condição SR ($\sim 10^3$ °C/s), enquanto que a que apresentou maiores valores foi a condição Forno ($\sim 0,05$ °C/s). Porém as que apresentaram menores e maiores valores, dentre todas as condições e ligas, foi a Ti40Nb (SR) e TMZF (Forno), cujo os módulos de elasticidade foram (56 e 106) GPa e microdureza de (74 e 443) HV, respectivamente. Assim, podemos traçar uma correlação entre a microestrutura e as propriedades mencionadas da seguinte maneira: os menores valores de dureza e módulo de elasticidade são associados a presença e frações da fase β , enquanto que os maiores valores são associados a presença e frações da fase α , e, em especial da fase ω .

Foi obtido um valor de módulo $E = 74$ GPa para a liga TMZF solidificada rapidamente (SR), sendo, possivelmente, o menor valor de módulo de elasticidade já registrado para esta liga na literatura.

Os valores de $[Mo]_{eq}$ podem ser interessantes, e passíveis de comparação direta, apenas quando se trata de ligas binárias de um mesmo sistema, ou quando variamos a composição química de apenas um elemento, para ligas quaternárias por exemplo. Porém, quando temos mais de um elemento com concentrações diferentes, por exemplo ao se comparar duas ligas distintas, o ideal, para classificar ou fazer previsões, é realizar o posicionamento das mesmas no diagrama de estabilidade $\bar{B}_o - \bar{M}_d$.

Foi possível por fim, após levantamento e análise de todos estes dados, a construção do diagrama CCT para as ligas Ti40Nb e TMZF.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aprofundar a discussão acerca do sistema Ti-Nb, por meio de investigações, como está aqui apresentada, para as composições Ti10Nb (α -Ti, α' -Ti), Ti20Nb (β -Ti + α''), Ti30Nb (β -Ti + α'' + ω) e Ti45Nb (β -Ti + α'' + ω).
- Realizar uma caracterização microestrutural mais detalhada das ligas TMZF, Ti40Nb, em todas as condições de resfriamento aqui estudada, por meio de EBSD, TEM e ASTAR para melhor observação das fases presentes, mas principalmente para visualização da fase ω .
- Executar ensaios dilatométricos, para as ligas TMZF e Ti40Nb com outras taxas diferentes de resfriamento (10, 2, 1 e 0,01 °C/s) com o intuito de colher mais dados para a construção de um digrama CCT mais detalhado.
- Processar novas ligas por meio de solidificação rápida usando como base os valores de B_0 e M_d .

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Gepreel, M. A.; Niinomi, M. Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v.20, p. 407–415, 2013.
- [2] WHO (2002) Active Ageing – A Policy Framework. A Contribution of the World Health Organization to the second United Nations World Assembly on Aging. Madrid, Spain, 2002.
- [3] BRASIL. Organização Pan-Americana de Saúde - OPAS/OMS. Discriminação e atitudes negativas sobre o envelhecimento são ruins para a saúde. 2016. Disponível em: https://www.paho.org/bra/index.php?option=com_content&view=article&id=5254:discriminacao-e-atitudes-negativas-sobre-o-envelhecimento-sao-ruins-para-a-saude&Itemid=820. Acesso em: 27 jun. 2018.
- [4] Pires, M.A.P.; Matos, W. R.; Pires, M. P. Aumento da população de terceira idade e a necessidade de ampliação das políticas públicas existentes: Breves considerações. *Revista FSA*, v. 15, n. 3, p. 253–268, 2018.
- [5] AGÊNCIA IBGE. PNAD 2016: população idosa cresce 16,0% frente a 2012 e chega a 29,6 milhões. 2017. Disponível em: <https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencianoticias/2013-agencia-de-noticias/releases/18263-pnad-2016-populacao-idosa-cresce-16-0-frente-a-2012-e-chega-a-29-6-milhoes.html>. Acesso em: 27 jun. 2018.
- [6] AGÊNCIA IBGE. Expectativa de vida do brasileiro sobe para 75,8 anos. 2017. Disponível em: <https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-noticias/2012-agencia-denoticias/noticias/18469-expectativa-de-vida-do-brasileiro-sobe-para-75-8-anos.html>. Acesso em: 27 jun. 2018.
- [7] Andrade, S. S. C. A.; Jorge, M. H. P. M. Estimativa de sequelas físicas em vítimas de acidentes de transporte terrestre internadas em hospitais do Sistema único de Saúde. *Revista Brasileira de Epidemiologia*, v. 19, n. 1, p. 100–111, 2016.

- [8] Kurts, S. et al. Projections of primary and revision hip and knee arthroplasty in the United States from 2005 to 2030. *Journal of Bone and Joint Surgery*, v. 89, n. 4, p. 780–785, 2007.
- [9] Lin, D.J.; Lin, C.; Ju, C.P. Structure and properties of Ti-7.5Mo-xFe alloys. *Biomaterial*, v. 23, p. 1723–1730, 2002.
- [10] Navarro, M.; Michiardi, A.; Castaño, O.; Planell, J.A.. Biomaterials in orthopaedics. *Journal of the Royal Society Interface*, v. 5, n. 27, p. 1137-58, 2008.
- [11] Kuroda, D. et al. Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials. *Materials Science & Engineering A*, v. 243, p. 244–249, 1998.
- [12]. Basketter, D.; Briatico-Vangosa, G.; Kaestener, W. et al. Nickel, cobalt and chromium in consumer products: a role in allergic contact dermatitis?. *Contact dermatitis*, v. 28, n. 1, p. 15-25, 1993.
- [13]. Domingo, J.L., Vanadium and tungsten derivatives as antidiabetic agents. *Biological trace element research*, v. 88, n. 2, p. 97-112, 2002.
- [15] Geetha, M.; Singh, A.K.; Asokamani, R.; Gogia, A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopedic implants – A review. *Progress in Materials Science*, v. 54, n. 3, p. 397–425, 2009.
- [16] Niinomi, M.; Nakai, M. Titanium-Based biomaterials for preventing stress shielding between implant devices and bone. *International Journal Biomaterials*, v. 2011, 2011. 10.1155/2011/836587.
- [17] Fonseca, K.B.; Pereira, H.H.; Silva, S.N. Avaliação de falhas em implantes metálicos coxo-femoral e joelho retirados de pacientes. *Revista Matéria*, v.10, p. 472-480, 2005.
- [18] Cremasco, A. Propriedades mecânicas e resistência a corrosão de ligas Ti-35Nb aplicadas como biomaterial. *Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.*

- [19] Aleixo, G. T. Estabilidade de Fases em Ligas Ti-Nb. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- [20] Silvana, A.; Dal Prá, K. R. Envelhecimento populacional no Brasil: o lugar das famílias na proteção aos idosos. *Argumentum*, v. 6, n. 1, p. 99–115, 2014.
- [21] Lütjering, G. and J. C. Williams, *Titanium*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [22] Oshida, Y. *Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials*. Elsevier, 2006.
- [23] Leyens, C.; Peters, M. *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*. Wiley-VCH, 2005.
- [24] Lide, D.R., *Handbook of Chemistry and Physics*. 2007: CRC Press: New York (USA).
- [25] Reed-Hill, R.E. *Physical Metallurgy Principles*. New York: PWS-Kent Publishing Company, 1992, 926p
- [26] Hon, Y. H.; Wang, J. Y.; Pan, Y. N. Composition/Phase structure and properties of titanium-niobium alloys. *Materials Transactions*, v. 44, p. 2384-2390, 2003.
- [27] Banerjee, S.; Mukhopadhyay, P. *Phase Transformations: Examples from Titanium and Zirconium Alloys*. Elsevier Science, 2010.
- [28] Leyens, C.; Peters, M. *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*. Köln: Wiley-VCH, 1st reprint, 2004.
- [29] Bania, P. J. Beta-Titanium Alloys and their Role in the Titanium Industry, *JOM*, v.46, p. 16-19,1994.
- [30] Titanium. In: *Military Handbook, Metallic Materials and Elements for Aerospace Vehicle Structures*, USA: MIL-HDBK-5H, 1998. Chap. 5, p.861-1002.

[31] Ho, W. F.; Ju, C. P.; Chern Lin, J. H., Structure and Properties of Cast Binary Ti-Mo Alloys. *Biomaterials*, v.20, p.2115-2122, 1999

[32] Nag, S. Influence of beta instabilities on the early stages of nucleation and growth of alpha in beta titanium alloys, The Ohio State University, 2008.

[33] Banumathy, S.; Mandal, R.K.; Singh, A.K. Structure of orthorhombic martensitic phase in binary Ti-Nb alloys. *Journal of Applied Physics*, v.106, n. 6, p. 093518, 2009.

[34] Dobromyslov, A. V.; Elkin, V. A. Martensitic transformation and metastable β -phase in binary titanium alloys with d-metals of 4–6 periods. *Scripta Materialia*, v. 44, n. 6, p. 905-910, 2001.

[35] Gysler, A.; Lütjering, G.; Gerold, V. Deformation behavior of age-hardened Ti-Mo alloys. *Acta Metallurgica*, v. 22, n. 7, p. 901-909, 1974.

[36] 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, p.223-230, 2005.

[37] Moffat, D.L., Larbalestier, D.C. The competition between martensite and omega in quenched Ti-Nb alloys. *Metallurgical Transactions A*, V.19, p.1677-1686, 1988.

[38] Peters, M. et al. *Structure and Properties of Titanium and Titanium Alloys*, in *Titanium and Titanium Alloys*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, p. 1-36, 2005.

[39] Chaves, J.M. et al. Influence of phase transformations on dynamical elastic modulus and anelasticity of beta Ti-Nb-Fe alloys for biomedical applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials (Print)*. v.46, p.184 - 196, 2015.

[40] Boyer, R.; Coollings, E. w.; Welsch, G. *Materials Properties Handbook: Titanium alloys*. ASM International, 1994.

- [41] 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, n. 7, p. 1805–1811, 2000.
- [42] Hickman, B. S. The formation of omega phase in titanium and zirconium alloys: A review. *Journal of Materials Science*, v. 4, n. 6, p. 554-563 1969.
- [43] Blackburn, M. J.; Williams, J. C. Phase transformations in Ti-Mo e Ti-V Alloys. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 242, p. 2461-2469, 1968.
- [44] Afonso, C. R. M.; Ferrandini, L.; Caram, R. Hardening mechanism through phase separation of beta Ti-35Nb-7Zr-5Ta and Ti-35Nb-7Ta Alloys. *Materials Research Society*, v. 1487. 2012. 10.1557/opl.2012.1526.
- [45] Rodríguez, J.; Mandalunis, P. M. A review of metal exposure and its effects on bone health. *Journal of Toxicology*, v. 4. 2018. 1-11. 10.1155/20/2018/4854152.
- [46] Chen, Q.; Thouas, G. A. Metallic implant biomaterials. *Materials Science Engineering R*, v. 87. 2015. 1-57. 10.1016/j.mser.2014.10001.
- [47] Asri, R.I.M. et al. Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review. *Materials Science and Engineering C*, v 77, p.1261-1274, 2017.
- [48] Posada, O.M.; Tate, R.J.; Grant, M.H. Toxicity of cobalt-chromium nanoparticles released from a resurfacing hip implant and cobalt ions on primary human lymphocytes in vitro. *Journal of Applied Toxicology*, v. 35, n. 6, p. 614-622, 2015.
- [49] Niinomi, M. et al. Corrosion wear fracture of new β type biomedical titanium alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 263, p. 193-199, 1999.
- [50] Wang, K. The use of titanium for medical applications in the USA. *Materials Science and Engineering: A*, v. 213, n. 1–2, p. 134-137, 1996.
- [51] Correa, D.R.N. et al. Tribocorrosion behavior of β -type Ti-15Zr-based alloys. *Materials Letters*, v. 179, p. 118–121, 2016.

[52] Capellato, P.; Escada, A. L. A.; Popat, K. C.; A. P. R. A. Interaction between mesenchymal stem cells and Ti-30Ta alloy after surface treatment. *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 7, p. 2147-2156, 2014.

[53] Afonso, C. R. M.; Amigó, A. M.; Stolyarov, V.; Gunderov, D.; Amigo, V. B. From Porous to Dense Nanostructured Beta-Ti alloys through High-Pressure Torsion. *Scientific Reports of Nature*. 2017. DOI:10.1038/s41598-017-13074-z.

[54] Lima, D.D. et al. Laser additive processing of a functionally graded internal fracture fixation plate. *Materials & Design*, v. 130, p. 8–15, 2017.

[55] Gonzalez, E. D.; Afonso, C. R. M.; Nascente, P. A. P. Influence of Nb content on the structure, morphology, nanostructure, and properties of titanium-niobium magnetron sputter deposited coatings for biomedical applications. *Surface & Coatings Technology*, v.326, p.424-428, 2017.

[56] Aleixo, G. T. Obtenção, caracterização microestrutural e mecânica de ligas Ti-Nb-Sn aplicados em implantes ortopédicos. Tese (Doutorado em Engenharia) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

[57] Chaves, J. A. M. Análise de transformações de fases nas ligas Ti-35Nb-7Zr e Ti-xNb-3Fe por espectroscopia mecânica. Tese (Doutorado em Engenharia) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, 2013.

[58] Banerjee, M.C.; Mukhopadhyay, P. Phase transformations: examples from titanium and zirconium alloys. Oxford: Elsevier, 2007.

[59] Molchavona, E.K. Phase diagrams of titanium alloys. Translation of Atlas Diagram Sostoyaniya Titanovyk Splavov. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 1965.

[60] Dieter, G.E. *Mechanical Metallurgy*. New York: McGraw-Hill, 1988, 529p.

[61] Lee, Y. T.; Welsh, G. Young modulus and damping of Ti-6Al-4V alloy as a function of a heat treatment and oxygen concentration. *Materials Science and Engineering A*, v. 128, p. 77-89, 1990.

- [62] Morinaga, M.; Kato, M.; Kaminura, T.; Fukumoto, M. Theoretical design of β -type titanium alloys. The minerals, Metals & Materials Society, p. 217-224, 1993.
- [63] Morinaga, M.; Yukawa, H. Alloy design with the aid of molecular orbital method. Bulletin of Materials Science, v. 20, n. 6, p. 805-815, 1997.
- [64] Raabe, D. et al. Theory-guided bottom-up design of β -titanium alloys as biomaterials based on first principles calculation: Theory and experiments. Acta Materialia, v.55, p. 4475-4487, 2007.
- [65] Song, Y. et al. Theoretical study of the effects of alloying elements on the strength and modulus of beta-type bio-titanium alloys. Materials Science and Engineering A, v.260, p.269-274, 1999.
- [66] Song, Y.; Yang, R.; Guo, Z. X. First principles estimation of bulk modulus and theoretical strength of titanium alloys. Materials Transactions, v.43, p. 3028-3031, 2002.
- [67] Abdel-Hady, M.; Hinishita, K.; Morinaga, M. General approach to phase stability and elastic properties of β -type Ti-alloys. Scripta Materialia, v. 55, p. 447-480, 2006.
- [68] Slater, J. C. The self-consistent field for molecules and solids: Quantum theory of molecules and solids. MacGraw-Hill, v.4, 1974.
- [69] Morinaga, M.; Yukawa, N.; Adachi, H. Alloying effect on the electronic-structure of BCC Fe. Journal of Physics F-Metal Physics, v. 15, p. 1071-1084, 1985.
- [70] Lu, J. et al. Microstructure and beta grain growth behavior of Ti-Mo alloys solution treated. Materials Characterization, v. 84, n.96, p. 105-111, 2013.
- [71] Mello, M.G. Mecanismos de precipitação de fase ω em ligas do sistema Ti-Mo. Tese (Doutorado em Engenharia) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2018.
- [72] Wang, K. K.; Gustavson, L. J.; Dumbleton, J. H. Microstructure and properties of a new beta titanium alloy, Ti-12Mo-6Zr-2Fe, developed for surgical implants. In: Brown SA, Lemons JE, editors, Medical Applications of Titanium and

its Alloys, ASTMSTP 1272. West Conshohocken, PA: ASTM International, p.76–87, 1996.

[73] Yang, X.; Hutchinson, C. R. Corrosion-wear of β -Ti alloy TMZF (Ti-12Mo-6Zr-2Fe) in simulated body fluid. *Acta Biomaterialia*, v. 42, p. 429–439, 2016.

[74] Trentani, L. et al. Evaluation of the TiMo12Zr6Fe2 alloy for orthopaedic implants: in vitro biocompatibility study by using primary human fibroblasts and osteoblasts. *Biomaterials*, v. 23, p. 2863–2869, 2002.

[75] Davies, J.R. (ed). *ASM: handbook of materials for medical devices*, Volume 23, ASM International, Ohio, 2003, p. 21-50.

[76] ASTM - American Society for Testing Materials. F1813: Standard Specification for Wrought Titanium – 12 Molybdenum – 6 Zirconium – 2 Iron Alloy for Surgical Implant (UNS R58120). *Annual Book of ASTM Standards*, p. 8–11, 2011.

[77] Backer, H. (ed). *ASM: handbook: Alloy phase diagrams*, Volume 3, ASM International, 2016.

[78] Souza, S. A. S. A. transformações de fases e correlações microestrutura/propriedades de ligas biocompatíveis dos sistemas Ti-Nb e Ti-Nb-Ta. Tese (doutorado em Engenharia) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas 2008.

[79] Callister Jr., W. D.; Rethwisch, D. G. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. LTC, v. 8ª Edição, 2012.

[80] Erdely, P. et al. In-situ study of the time-temperature-transformation behavior of a multi-phase intermetallic β -stabilized TiAl Alloy. *Intermetallic*, v 57, p. 17-24, 2015.

[81] Angelier, C.; Bein, S.; Béchet, J. Building a Continuous Cooling Transformation Diagram of β -CEZ Alloy by Metallography and Electrical Resistivity Measurements. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 28, p. 2467 - 2475, 1997.

- [82] Li, Y.; Zhou, L.; Chang, H.; Li, F. Phase transformation and kinetics of high Nb-TiAl alloy during continuous cooling. *Journal of Alloys and Compounds*, v 668, p. 22-26, 2016.
- [83] Dabrowski, R. The kinetics of phase transformations during continuous cooling of the Ti6Al4V alloy from the single-phase β range. *Archives of Metallurgy and Materials*, v. 56, n. 3, p. 703 – 707, 2011.
- [84] Xu, H. et al. Phase transformation behavior of a Mn containing β -solidifying γ -TiAl alloy during continuous cooling. *Intermetallics*, v. 99, p. 51-58, 2018.
- [85] Opini, V.C. et al. Effect of partial replacement of V with Nb on phase transformations and mechanical properties of Ti-5553 alloy. *Materials Letters*, v. 220, p. 205–208, 2018.
- [86] Aleixo, G. T. et al. Effects of Cooling Rate and Sn Addition on the Microstructure of Ti-Nb-Sn Alloys. *Diffusion and Defect Data, Solid State Data. Part B, Solid State Phenomena*, v.172, n.74, p.190 - 195, 2011.
- [87] Chaves, J.M. et al. Anelastic relaxation associated to phase transformations and interstitial atoms in the Ti–35Nb–7Zr alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 616, p. 420–425, 2014.
- [88] Garcia, A.; Spim, J. A.; Santos, C. A. *Ensaio dos Materiais*. LTC, 2° edição, 2012.
- [89] Bezerra, E.O.T. et al. Avaliação de não conformidades de próteses de quadril fabricadas com ligas de titânio e aço inox. *Revista Matéria*, v.22, 2017. DOI:10.1590/s1517-707620170001.0114.
- [90] Kim, H.Y. et al. Martensitic transformation memory effect and superelasticity of Ti-Nb binary alloys. *Acta Materialia*, v. 54, p. 2419 – 2429, 2006.
- [91] Ozaki, T. et al. Development of beta titanium alloys with low Young's modulus. *Advanced Materials & Processes*, v.164, n. 4, p. 68-70, 2005.

- [92] Sander, B.; Raabe, D. Texture inhomogeneity in a Ti-Nb-based β -titanium alloy after warm rolling and recrystallization. *Materials Science and Engineering A*, v. 479, p. 236 – 247, 2008.
- [93] Mantani, Y.; Tajima, M. Effect of ageing on internal friction and elastic modulus of Ti-Nb alloys. *Materials Science and Engineering: A*, v. 442, n.1-2, p. 409-413, 2006.
- [94] Cheng, G. Z.; Fray, D. J.; Farthing, T. W. Cathodic deoxygenation of alpha case on titanium and alloys in molten calcium chloride. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 32B, n. 6, p. 1041-1052, 2001.
- [95] Lee, C. M.; Ju, C. P.; Chern Lin, J. H. Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys. *Journal of Oral Rehabilitation*, v. 29, p. 314 – 322, 2002.
- [96] Ohmori, Y. et al. Effects ω -phase precipitation on $\beta \rightarrow \alpha$, α'' transformations in a metastable β titanium alloy. *Materials Science and Engineering A*, v. 312, p. 182 – 188, 2001.
- [97] Afonso, C. R. M.; Chavez, J. M.; Florêncio, O. Effect of rapid solidification on microstructure and elastic modulus of β Ti-xNb-3Fe alloys for implant applications. *Advanced Engineering Materials*, 2016. DOI: 10.1002/adem.201600370.
- [98] Bönisch, M. et al. Thermal stability and phase transformation of martensitic Ti-Nb alloys. *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 14. 2013. 10881/1468-6996/14/5/055004.
- [99] Bönisch, M. et al. Thermal stability and latent heat of Nb-rich martensitic Ti-Nb alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 697, p. 300 – 309, 2017.
- [100] Mello, M. G. et al. Influence of heating rate and aging temperature on omega and alpha phase precipitation in Ti-35Nb alloy. *Materials Characterization*, v. 145, p. 268 – 276, 2018.
- [101] Kolli, R. P.; Devaraj, A. A review of metastable beta titanium alloys. *Metals – Open Access Metallurgy Journal*, 2018. DOI:10.3390/met8070506.

[102] Nag, S. et al. Comparison of microstructural evolution in Ti-Mo-Zr-Fe and Ti-15Mo biocompatible alloys. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 16, p. 679 – 685, 2005.

APÊNDICE A

Segue abaixo os resultados gráficos obtidos no ensaio de dilatométrica apresentados na tabela 5.5, referente à liga Ti40Nb.

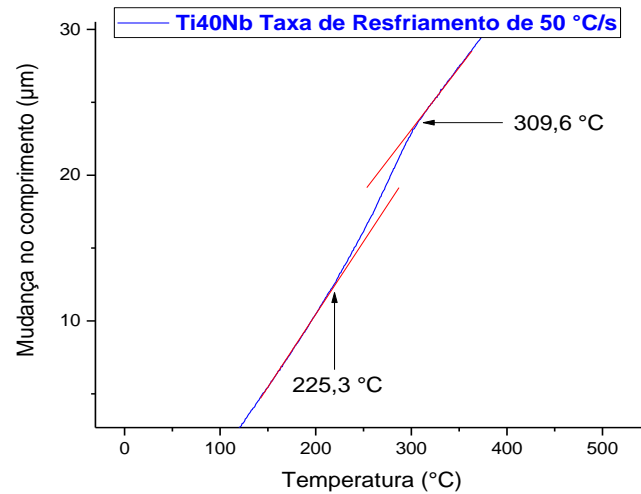


Figura 9.1 - Resultado da curva de dilatométrica, em detalhe, apresentado na tabela 5.5, referente à liga Ti40Nb para taxa de resfriamento de 50°C/s .

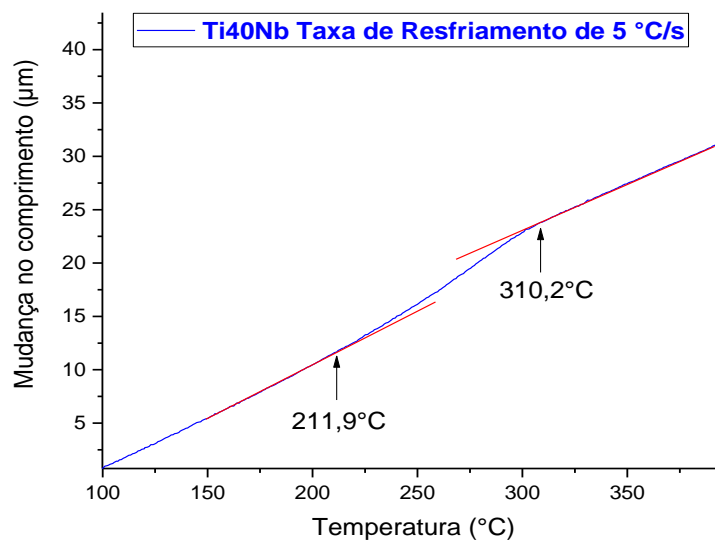


Figura 9.2 - Resultado da curva de dilatométrica, em detalhe, apresentado na tabela 5.5, referente à liga Ti40Nb para taxa de resfriamento de 5°C/s .

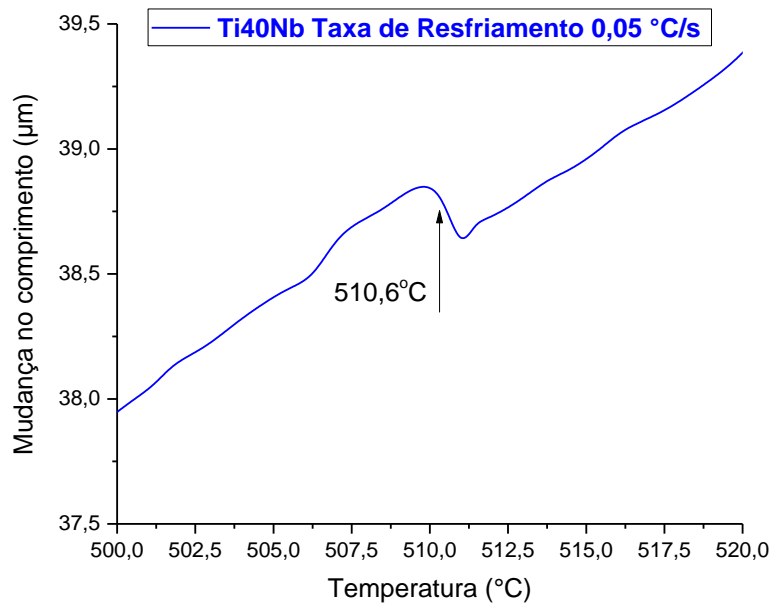


Figura 9.3 - Resultado da curva de dilatometria, em detalhe, apresentado na tabela 5.5, referente à liga Ti40Nb para taxa de resfriamento de $0,05^{\circ}\text{C/s}$.

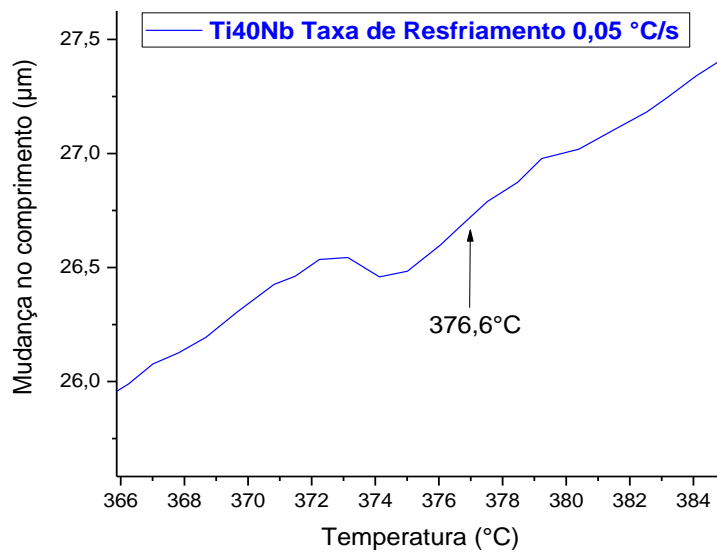


Figura 9.4 - Resultado da curva de dilatometria, em detalhe, apresentado na tabela 5.5, referente à liga Ti40Nb para taxa de resfriamento de $0,05^{\circ}\text{C/s}$.

Segue abaixo os resultados gráficos obtidos no ensaio de dilatométrica apresentados na tabela 5.5, referente à liga TMZF.

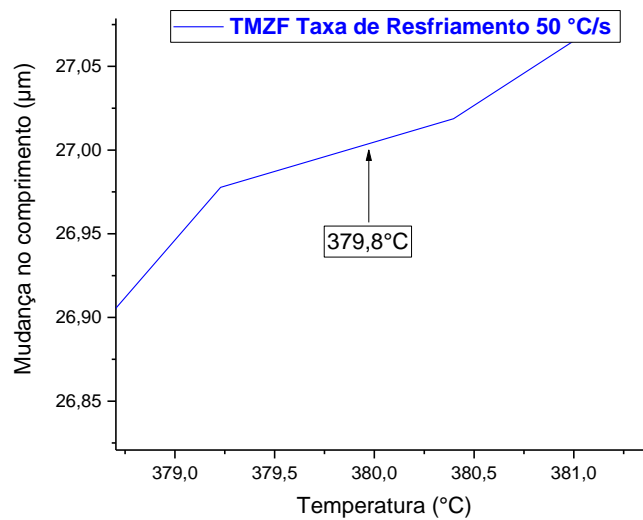


Figura 9.5 - Resultado da curva de dilatométrica, em detalhe, apresentado na tabela 5.5, referente à liga TMZF para taxa de resfriamento de 50°C/s.

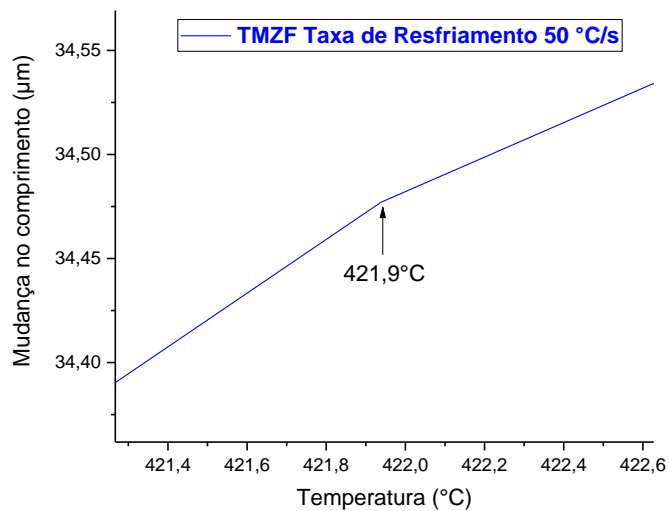


Figura 9.6 - Resultado da curva de dilatométrica, em detalhe, apresentado na tabela 5.5, referente à liga TMZF para taxa de resfriamento de 50°C/s.

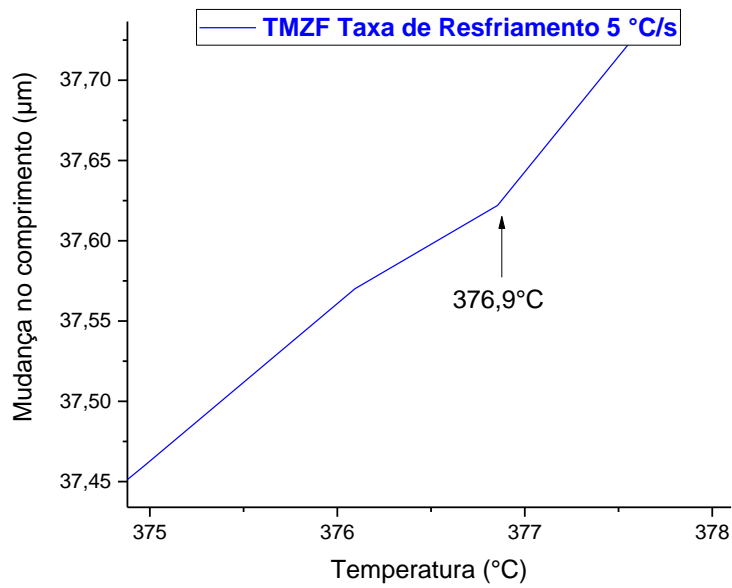


Figura 9.7 - Resultado da curva de dilatometria, em detalhe, apresentado na tabela 5.5, referente à liga TMZF para taxa de resfriamento de 5°C/s.

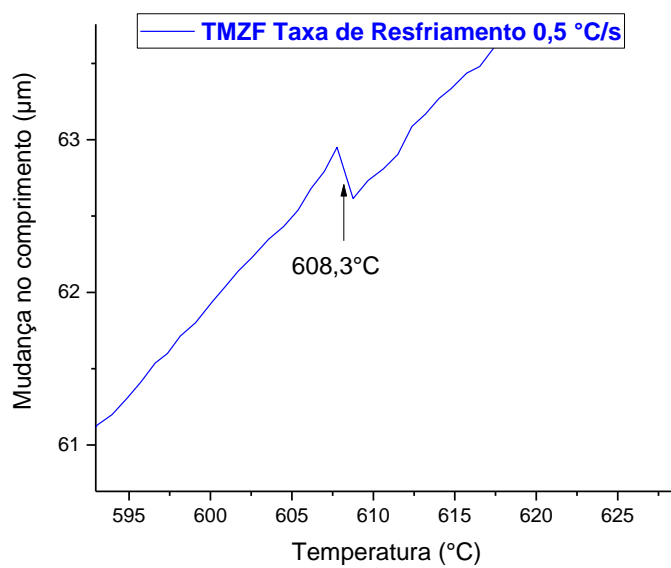


Figura 9.8 - Resultado da curva de dilatometria, em detalhe, apresentado na tabela 5.5, referente à liga TMZF para taxa de resfriamento de 0,5°C/s.

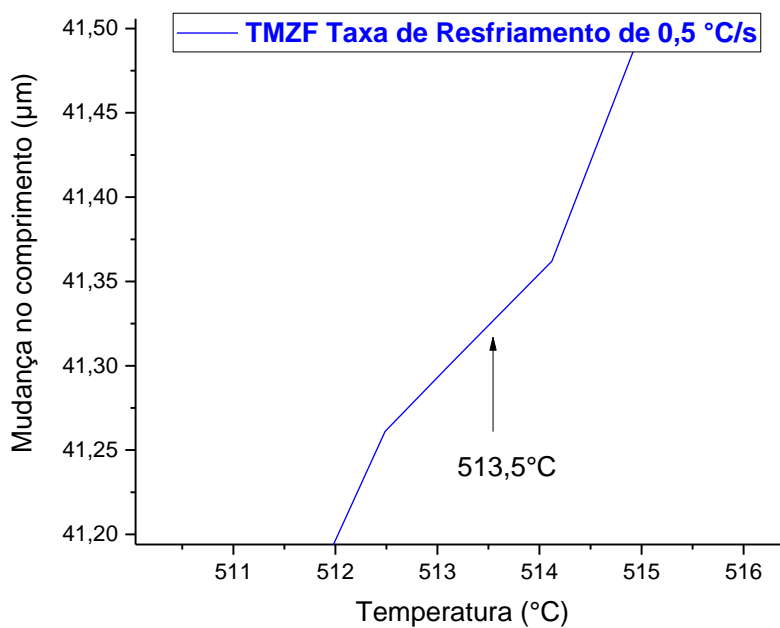


Figura 9.9 - Resultado da curva de dilatométrica, em detalhe, apresentado na tabela 5.5, referente à liga TMZF para taxa de resfriamento de 0,5°C/s.

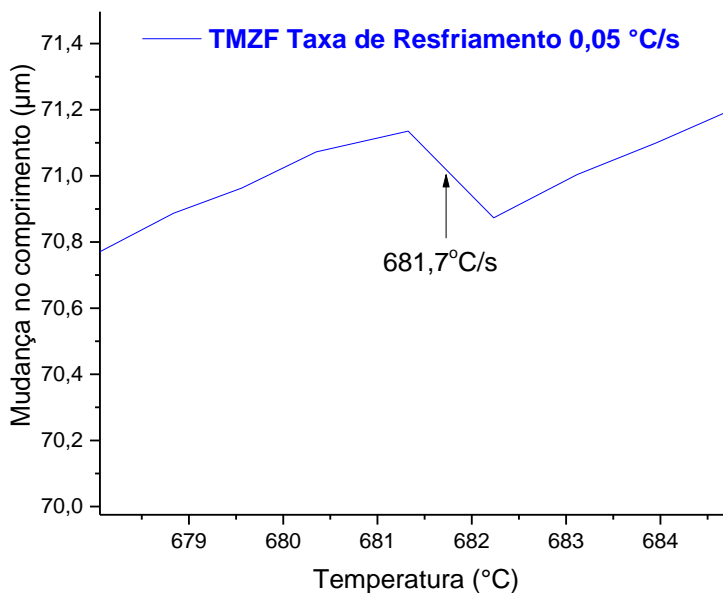


Figura 9.10 - Resultado da curva de dilatométrica, em detalhe, apresentado na tabela 5.5, referente à liga TMZF para taxa de resfriamento de 0,05°C/s.

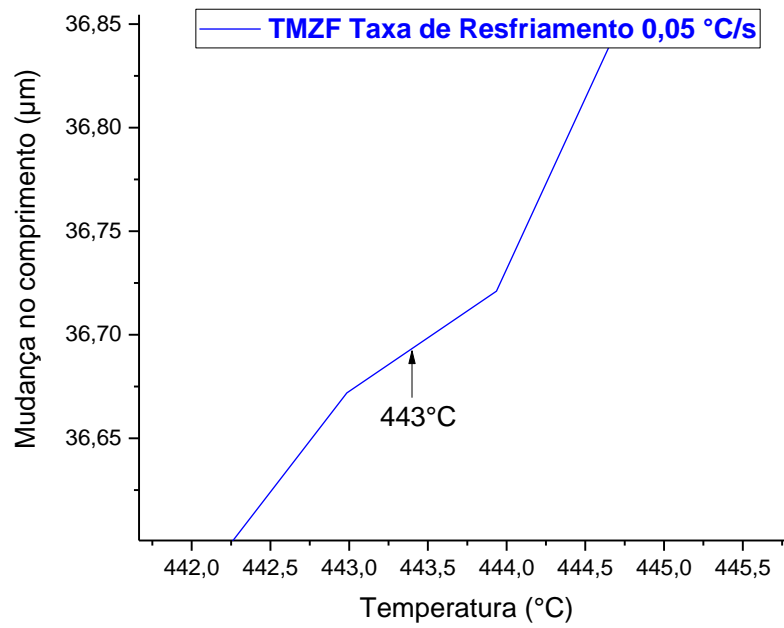


Figura 9.11 - Resultado da curva de dilatométrica, em detalhe, apresentado na tabela 5.5, referente à liga TMZF para taxa de resfriamento de $0,05^{\circ}\text{C/s}$.