



COPPE/UFRJ

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS Ti-Mo-Nb PARA APLICAÇÕES
BIOMÉDICAS**

Sinara Borborema Gabriel

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador(es): Glória de Almeida Soares
Carlos Angelo Nunes

Rio de Janeiro
Dezembro de 2008

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS Ti-Mo-Nb PARA APLICAÇÕES
BIOMÉDICAS

Sinara Borborema Gabriel

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof^a. Glória de Almeida Soares, D. Sc

Prof. Carlos Angelo Nunes, Ph.D.

Prof. Stéphane Godet, D. Sc.

Prof. Rubens Caram Jr., Ph.D.

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.

Prof. João Marcos Alcoforado Rebello, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
DEZEMBRO DE 2008

Gabriel, Sinara Borborema

Processamento e Caracterização de Ligas Ti-Mo-Nb
para Aplicações Biomédicas/ Sinara Borborema Gabriel.

– Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2008.

XVIII, 99 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Glória de Almeida Soares

Carlos Angelo Nunes

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2008.

Referencias Bibliográficas: p. 89-99.

1. Ti-Mo-Nb. 2. Biomateriais 3. Microestrutura. I.
Soares, Glória de Almeida *et al.* II. Universidade Federal
do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*Aos meus pais, Antonio Celso e Angela, pelos constantes estímulos e apoio moral e por
sempre me apoiarem em tudo que fiz.
Ao meu marido Carlos Eduardo em especial pelo apoio durante todo o desenvolvimento
desta tese, pelo constante incentivo e pela paciência e compreensão.*

AGRADECIMENTOS

À prof.^a Glória A. Soares pelo aceite no Programa e orientação deste trabalho.

Ao prof Carlos Angelo Nunes pela orientação e apoio desde a iniciação científica na USP até a conclusão deste trabalho, contribuindo de forma ímpar para minha formação profissional. Obrigado por sempre acreditar nas minhas potencialidades.

Ao prof. Luiz Henrique de Almeida pelas aulas no microscópio eletrônico de transmissão e pela ajuda na análise dos resultados.

Ao prof. Rubens Caram Jr. do Depto. de Engenharia Mecânica da UNICAMP pela realização das medidas de módulo de elasticidade por ultra-som.

Ao prof. Carlos M. Lepienski do Depto. de Física da UFPR, pela utilização do nanoindentador do Lab. de Propriedades Mecânicas dos Sólidos e auxílio nas análises.

Ao prof. João Marcos Alcoforado Rebello pela disponibilização do laboratório de ensaios não destrutivos.

Ao pesquisador Jean Dille e ao prof. Stephanie Godet da Universidade Livre de Bruxelas - Bélgica, por me receberem tão bem e pela disponibilização de seu laboratório e das pessoas de seu grupo para ajudar na caracterização microestrutural do meu trabalho. Merci beaucoup!!!

Ao CNPq pelo apoio a pesquisa.

A técnica Carla do Laboratório de Microscopia eletrônica do PEMM / UFRJ pela ajuda na utilização do microscópio eletrônico de transmissão e pela sua paciência.

A amiga Vanessa Mota Chad pela gentileza na realização das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Ao técnico Geraldo Prado (EEL/USP) pela ajuda na produção das ligas.

Aos amigos da USP, Rafael, Renato, Alex, Ana Paula, Kátia e Márcia e do PEMM, Iranildes, Euler, Cristiane, Cristiane Evelise, Emanuel e Dóris pelos bate papos e ajudas nos momentos que eu mais precisei.

A todos os demais funcionários que contribuíram de maneira direta ou indireta no desenvolvimento desta tese.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS Ti-Mo-Nb PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Sinara Borborema Gabriel

Dezembro/2008

Orientadores: Glória de Almeida Soares

Carlos Angelo Nunes

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Ligas de titânio do tipo β metaestável com baixo módulo de elasticidade têm sido desenvolvidas para aplicações biomédicas. Normalmente as ligas sofrem tratamentos térmicos acima da temperatura de transição β resfriadas rapidamente e então envelhecidas. Contudo é difícil obter uma rota de processamento que conjugue baixo módulo de elasticidade com elevada resistência mecânica. Neste trabalho, as ligas Ti-10Mo-20Nb e Ti-12Mo-13Nb foram produzidas por fusão a arco, homogeneizadas via tratamento térmico, forjadas a frio, solubilizadas e envelhecidas nas temperaturas de 500 e 600 °C por 10 min, 4 h and 24 h. As microestruturas foram analisadas por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios X. A caracterização mecânica foi baseada em teste de microdureza Vickers e medidas de módulo de elasticidade. Dentre as diferentes condições, a liga Ti-12Mo-13Nb forjada e envelhecida a 500 °C / 24 h apresentou a maior razão dureza específica / módulo de elasticidade, decorrente de uma microestrutura consistindo de $\alpha + \beta$.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

PROCESSING AND CHARACTERIZATION OF Ti-Mo-Nb ALLOYS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

Sinara Borborema Gabriel

December/2008

Advisors: Glória de Almeida Soares
Carlos Angelo Nunes

Department: Metallurgical and Material Engineering

Metastable β titanium alloys with low elastic modulus have been studied aiming their use for biomedical applications. In general, β alloys are quenched from the β phase field and then aged. However, it is difficult to find a processing route to obtain low elastic modulus simultaneously with high mechanical strength. In this work, the Ti-10Mo-20Nb and Ti-12Mo-13Nb alloys were produced by arc-melting, homogenized via heat-treatment, cold forged, solubilized and then aged at 500 and 600 °C for 10 min, 4 h and 24 h. The microstructures were analyzed by optical microscopy, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and X-ray diffraction. Mechanical properties characterization was based on Vickers microhardness tests and Young's modulus measurements. Among the different conditions, the Ti-12Mo-13Nb alloy forged followed by heat treatment at 500° C / 24 h showed the highest specific hardness/ elastic modulus ratio, due to the microstructure consisting of $\alpha + \beta$.

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. IMPLANTES METÁLICOS	4
2.1.1. MATERIAIS METÁLICOS UTILIZADOS EM IMPLANTE	4
2.2. TITÂNIO E SUAS LIGAS COMO IMPLANTE	6
2.2.1. CLASSIFICAÇÃO DAS LIGAS DE Ti	11
2.3. EFEITO DO PROCESSAMENTO E DO TRATAMENTO TÉRMICO NAS LIGAS Ti β	15
2.4. LIGAS DO SISTEMA Ti-Mo	18
2.5. LIGAS DO SISTEMA Ti-Nb.....	21
2.6. LIGAS Ti-Mo-Nb	25
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1. PROJETO TEÓRICO DAS LIGAS.....	27
3.2. FLUXOGRAMA DA SEQUÊNCIA EXPERIMENTAL	28
3.3. OBTENÇÃO DAS LIGAS DE TITÂNIO.....	30
3.3.1. MATERIAIS DE PARTIDA	30
3.3.2. PREPARAÇÃO DAS LIGAS VIA FUSÃO A ARCO	30
3.4. PROCESSAMENTO DAS LIGAS Ti-10Mo-20Nb E Ti-12Mo-13Nb	31
3.4.1. TRATAMENTOS TÉRMOMECÂNICOS	31
3.4.2. ENVELHECIMENTO APÓS FORJAMENTO (ROTA 1)	32
3.4.3. TRATAMENTO DE RECOZIMENTO SEGUIDO POR ENVELHECIMENTO (ROTA 2)	32
3.5. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	33
3.5.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DAS LIGAS	33
3.5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E MICROSCOPIA ÓPTICA	34
3.5.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	35
3.6. MASSA ESPECÍFICA	36

3.7. PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS LIGAS	36
3.7.1. MEDIDAS DE MICRODUREZA	37
3.7.2. MEDIDAS DE MÓDULO DE ELASTICIDADE POR INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA.....	37
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
4.1. COMPOSIÇÃO NOMINAL DAS LIGAS PRODUZIDAS	39
4.2. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DA LIGA Ti-10Mo-20Nb	39
4.2.1. ESTADO BRUTO DE FUSÃO, TRATADA E FORJADA (FINAL)	39
4.2.2. ENVELHECIMENTO APÓS FORJAMENTO (ROTA 1)	41
4.2.2.1. ENVELHECIMENTO A 500 °C.....	41
4.2.2.2. ENVELHECIMENTO A 600 °C.....	46
4.2.3. TRATAMENTO A 950 °C / 1 h SEGUIDO DE ENVELHECIMENTO (ROTA 2)	48
4.2.3.1. ENVELHECIMENTO A 500 °C.....	48
4.2.3.2. ENVELHECIMENTO A 600 °C.....	51
4.3. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DA LIGA Ti-12Mo-13Nb	54
4.3.1. ESTADO BRUTO DE FUSÃO, TRATADA E FORJADA (FINAL).....	54
4.3.2. ENVELHECIMENTO APÓS FORJAMENTO (ROTA 1)	56
4.3.2.1. ENVELHECIMENTO A 500 °C.....	56
4.3.2.2. ENVELHECIMENTO A 600 °C.....	61
4.3.3. TRATAMENTO A 950 °C / 1 h SEGUIDO DE ENVELHECIMENTO (ROTA 2)	63
4.3.3.1. ENVELHECIMENTO A 500 °C.....	63
4.3.3.2. ENVELHECIMENTO A 600 °C.....	69
4.4. PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS LIGAS	73
4.4.1. MICRODUREZA DAS LIGAS NAS DIFERENTES CONDIÇÕES	73
4.4.1.1. ENVELHECIMENTO APÓS FORJAMENTO (ROTA 1)	73
4.4.1.2. TRATAMENTO A 950 °C / 1 h SEGUIDO DE ENVELHECIMENTO (ROTA 2)	74
4.4.1.3. COMPARAÇÃO ENTRE AS LIGAS (ROTAS 1 E 2)	75
4.4.2. MÓDULO DE ELASTICIDADE DAS LIGAS NAS DIFERENTES CONDIÇÕES	79
4.4.2.1. ENVELHECIMENTO APÓS FORJAMENTO (ROTA 1)	79
4.4.2.2. TRATAMENTO A 950 °C / 1 h SEGUIDO DE ENVELHECIMENTO (ROTA 2)	80
4.4.2.3. COMPARAÇÃO ENTRE AS LIGAS (ROTAS 1 E 2)	81
4.5. MASSA ESPECÍFICA DAS LIGAS	84

4.6. RAZÃO DUREZA ESPECÍFICA E MÓDULO DE ELASTICIDADE DAS LIGAS.....	84
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES.....	86
CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	88
CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 2.1 – Desenho representativo das estruturas cristalinas da fase α (hcp) e da fase β (bcc), com os respectivos parâmetros de rede do Ti puro.</i>	<i>7</i>
<i>Figura 2.2 – Diagrama de fases esquemático de um pseudo-binário do Ti e estabilizador da fase β (adaptado de MYTHILI et al., 2005).....</i>	<i>12</i>
<i>Figura 2.3 – Mapa de estabilidade de fases baseado nos parâmetros \overline{B}_o e \overline{M}_α (adaptado de KURODA et al., 2005).....</i>	<i>14</i>
<i>Figura 2.4 – Diagrama de fases do sistema Ti-Mo (MURRAY, 1990a)</i>	<i>19</i>
<i>Figura 2.5 – Diagrama pseudo-binário do Ti com os produtos de decomposição de fase (adaptado de LAHEURTE et al., 2005)</i>	<i>20</i>
<i>Figura 2.6 – Diagrama de fases do sistema Ti-Nb (MURRAY, 1990a).....</i>	<i>23</i>
<i>Figura 2.7 - (1) Diagrama de fase parcial do sistema Ti-Nb, (2) gráfico do módulo de elasticidade em função da composição e padrões de difração (MET) para as ligas (a)Ti-36Nb; (b)Ti-40Nb; (c)Ti-45Nb e (d)Ti-52Nb (HANADA et al., 2005).....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 2.8 - Valores de módulo de elasticidade (a) e de microdureza (b) das ligas Ti-10Mo-xNb (tratadas 950°C/1h e resfriamento em água) e Ti-6Al-4V e Ti (cp).</i>	<i>26</i>
<i>Figura 3.1 – Diagrama de estabilidade de fase baseado nos parâmetros \overline{B}_o e \overline{M}_α (adaptado de KURODA et al., 2005).....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 3.2 – Fluxograma do processamento e caracterizações das ligas Ti-10Mo-20Nb e Ti-12Mo-13Nb.....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 3.3 - Representação esquemática do cadinho de cobre e o formato da seção transversal da amostra após solidificação.....</i>	<i>31</i>

<i>Figura 4.1 – Difratomogramas da liga Ti-10Mo-20Nb no estado bruto de fusão, após tratamento térmico a 1000 °C / 24 h + RA e forjamento</i>	<i>40</i>
<i>Figura 4.2 – Micrografias da liga Ti-10Mo-20Nb (a) no estado bruto de fusão (MO), (b) após tratamento térmico a 1000 °C / 24 h + RA (MEV) e (c) após forjamento (MEV).</i>	<i>41</i>
<i>Figura 4.3 – Difratomogramas da liga Ti-10Mo-20Nb envelhecida na temperatura de 500 °C por 10 min, 4 h e 24 h (ROTA 1): (a) difratograma completo e (b) difratograma cortando a reflexão mais intensa, para salientar reflexões de baixa intensidade, próximas do nível de ruído.....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 4.4 – Micrografias obtidas por MEV da liga Ti-10Mo-20Nb, ROTA 1: (a) envelhecida a 500 °C / 10 min, (b) envelhecida a 500 °C / 4 h, e (c) envelhecida a 500 °C / 24 h</i>	<i>43</i>
<i>Figura 4.5 – Análises por MET da liga Ti-10Mo-20Nb envelhecida a 500 °C / 10 min (ROTA 1): (a) imagem de campo claro mostrando lamelas da fase α (escuro) em uma matriz β e (b) padrão de difração com indicação das fases α e β.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 4.6 – Análises por MET da liga Ti-10Mo-20Nb envelhecida a 500 °C / 4 h (ROTA 1): (a) imagem de campo claro mostrando lamelas da fase α (branco) em uma matriz β e (b) padrão de difração com indicação das fases α e β.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 4.7 – Análises por MET da liga Ti-10Mo-20Nb envelhecida a 500 °C / 24 h (ROTA 1): (a) imagem de campo claro mostrando lamelas da fase α (branco) em uma matriz β, (b) imagem de campo claro mostrando partículas não lamelares da fase α (branco) em uma matriz β e (c) padrão de difração com indicação das fases α e β.</i>	<i>45</i>
<i>Figura 4.8 – Difratomogramas da liga Ti-10Mo-20Nb envelhecida na temperatura de 600 °C por 10 min, 4 h e 24 h (ROTA 1): (a) difratograma completo e (b) difratograma cortando a reflexão mais intensa, para salientar reflexões de baixa intensidade, próximas do nível de ruído.....</i>	<i>47</i>

<i>Figura 4.9 – Micrografias obtidas por MEV da liga Ti-10Mo-20Nb, ROTA 1: (a) envelhecida a 600 °C / 10 min, (b) envelhecida a 600 °C / 4 h, e (c) envelhecida a 600 °C / 24 h.</i>	48
<i>Figura 4.10 – Difratomogramas da liga Ti-10Mo-20Nb tratada a 950 °C / 1 h e envelhecida na temperatura de 500 °C por 10 min, 4 h e 24 h (ROTA 2): (a) difratograma completo e (b) difratograma cortando a reflexão mais intensa, para salientar reflexões de baixa intensidade, próximas do nível de ruído.</i>	49
<i>Figura 4.11 – Micrografias obtidas por MEV da liga Ti-10Mo-20Nb, ROTA 2: (a) tratada a 950 °C / 1 h (b) envelhecida a 500 °C / 10 min, (c) envelhecida a 500 °C / 4 h e (d) envelhecida a 500 °C / 24 h.</i>	50
<i>Figura 4.12 – Difratomogramas da liga Ti-10Mo-20Nb envelhecida na temperatura de 600 °C por 10 min, 4 h e 24 h (ROTA 2): (a) difratograma completo e (b) difratograma cortando a reflexão mais intensa, para salientar reflexões de baixa intensidade, próximas do nível de ruído.</i>	52
<i>Figura 4.13 – Micrografias obtidas por MEV da liga Ti-10Mo-20Nb ROTA 2: (a) envelhecida a 600 °C / 10 min, (b) envelhecida a 600 °C / 4 h e (c) envelhecida a 600 °C / 24 h.</i>	53
<i>Figura 4.14 – Difratomogramas da liga Ti-12Mo-13Nb no estado bruto de fusão, após tratamento térmico a 1000 °C / 24 h + RA e forjamento.</i>	55
<i>Figura 4.15 – Micrografias da liga Ti-12Mo-13Nb: (a) no estado bruto de fusão (MO), (b) após tratamento térmico a 1000 °C / 24 h + RA (MEV) e (c) forjamento (MEV).</i>	56
<i>Figura 4.16 – Difratomogramas da liga Ti-12Mo-13Nb envelhecida na temperatura de 500 °C por 10 min, 4 h e 24 h (ROTA 1): (a) difratograma completo e (b) difratograma cortando a reflexão mais intensa, para salientar reflexões de baixa intensidade, próximos do nível de ruído.</i>	57
<i>Figura 4.17 – Micrografias obtidas por MEV da liga Ti-12Mo-13Nb, ROTA 1: (a) envelhecida a 500 °C / 10 min, (b) envelhecida a 500 °C / 4 h e (c) envelhecida a 500 °C / 24 h.</i>	58

Figura 4.18 – Análises por MET da liga Ti-12Mo-13Nb envelhecida a 500 °C/ 10 min (ROTA 1): (a) imagem de campo claro de lamelas da fase α (escuro) em uma matriz β , (b) padrão de difração das fases α e β , (c) padrão de difração das fases ω e β , (d) padrão de difração indexado de (b) e (e) padrão de difração indexado de (c) 59

Figura 4.19 – Análises por MET da liga Ti-12Mo-13Nb envelhecida a 500 °C / 4 h (ROTA 1): (a) imagem de campo claro mostrando lamelas da fase α'' (branco) em uma matriz β e (b) padrão de difração com indicação das fases α'' e β 60

Figura 4.20 – Análises por MET da liga Ti-12Mo-13Nb envelhecida a 500 °C / 24 h (ROTA 1): (a) imagem de campo claro de lamelas da fase α (branco) em uma matriz β (b) imagem de campo claro de partículas não lamelares da fase α (branco) em uma matriz β e (c) padrão de difração com indicação das fases α e β 61

Figura 4.21 – Difrátogramas da liga Ti-12Mo-13Nb envelhecida na temperatura de 600 °C por 10 min, 4 h e 24 h (ROTA 1): (a) difratograma completo e (b) difratograma cortando a reflexão mais intensa, para salientar reflexões de baixa intensidade, próximos do nível de ruído..... 62

Figura 4.22 – Micrografias (MEV) da liga Ti-12Mo-13Nb, ROTA 1: (a) envelhecida a 600 °C / 10 min, (b) envelhecida a 600 °C / 4 h e (c) envelhecida a 600 °C / 24 h..... 63

Figura 4.23 – Difrátogramas da liga Ti-12Mo-13Nb tratada a 950 °C /1 h e envelhecida na temperatura de 500 °C por 10 min, 4 h e 24 h 64

Figura 4.24 – Micrografias (MEV) da liga Ti-12Mo-13Nb, ROTA 2: (a) tratada a 950 °C / 1 h (b) envelhecida a 500 °C / 10 min, (c) envelhecida a 500 °C / 4 h, e (d) envelhecida a 500 °C / 24 h 65

Figura 4.25 – Análises por MET da liga Ti-12Mo-13Nb envelhecida a 500 °C / 10 min (ROTA 2): (a) imagem de campo claro mostrando a fase ω (escuro) em uma matriz β , (b) imagem de campo claro mostrando a fase α (escuro) em uma matriz β , (c) padrão de difração com indicação das fases ω e β e (d) padrão de difração indexado de (c)..... 67

Figura 4.26 – Análises por MET da liga Ti-12Mo-13Nb envelhecida a 500 °C / 4 h (ROTA 2): (a) imagem de campo claro da fase α (preto e branco) em uma matriz β e (b) padrão de difração das fases α e β 68

Figura 4.27 – Análises por MET da liga Ti-12Mo-13Nb envelhecida a 400 °C / 24 h (ROTA 2): (a) imagem de campo claro da fase α (preto) em uma matriz β e (b) padrão de difração das fases α e β 68

Figura 4.28 – Difratogramas da liga Ti-12Mo-13Nb envelhecida na temperatura de 600 °C por 10 min, 4 h e 24 h (ROTA 2): (a) difratograma completo e (b) difratograma cortando a reflexão mais intensa, para salientar reflexões de baixa intensidade, próximos do nível de ruído..... 70

Figura 4.29 – Micrografias obtidas por MEV da liga Ti-12Mo-13Nb, ROTA 2: (a) envelhecida a 600 °C / 10 min, (b) envelhecida a 600 °C / 4 h e (c) envelhecida a 600 °C / 24 h 71

Figura 4.30 – Análises por MET da liga Ti-12Mo-13Nb envelhecida a 600 °C / 4 h (ROTA 2): (a) imagem de campo claro da fase α (branco) no contorno de grão e (b) imagem de campo claro da fase α (agulhas) na região próxima ao contorno de grão da matriz β 72

Figura 4.31 – Microdureza das ligas no estado bruto de fusão, tratadas a 1000 °C / 24 h, forjadas e em diferentes condições: (a) Ti-10Mo-20Nb envelhecida (b) Ti-10Mo-20Nb tratada a 950 °C / 1 h e envelhecida, (c) Ti-12Mo-13Nb envelhecida e (d) Ti-12Mo-13Nb tratada a 950 °C / 1 h e envelhecida. 78

Figura 4.32 – Comparação das curvas de microdureza das ligas Ti-12Mo-13Nb e Ti-10Mo-20Nb no estado bruto de fusão, tratada a 1000 °C / 24 h, forjada e (a) envelhecidas a 600 °C, (b) tratadas a 950 °C / 1 h e envelhecidas a 600 °C, (c) envelhecidas a 500 °C e (d) tratada a 950 °C / 1 h e envelhecidas a 500 °C..... 78

Figura 4.33 - Módulo das ligas no estado bruto de fusão, tratadas a 1000 °C / 24 h, forjadas e em diferentes condições: (a) Ti-10Mo-20Nb envelhecida (b) Ti-10Mo-20Nb

tratada a 950 °C / 1 h e envelhecida, (c) Ti-12Mo-13Nb envelhecida e (d) Ti-12Mo-13Nb tratada a 950 °C / 1 h e envelhecida..... 83

Figura 4.34 – Comparação dos valores de módulo das ligas Ti-12Mo-13Nb e Ti-10Mo-20Nb no estado bruto de fusão, tratada a 1000 °C / 24 h, forjada e (a) envelhecidas a 600 °C, (b) tratada a 950 °C / 1 h e envelhecidas a 600 °C, (c) envelhecidas a 500 °C e (d) tratada a 950 °C / 1 h e envelhecidas a 500 °C 83

Figura 4.35 – Razão dureza específica / módulo de elasticidade das ligas Ti-10Mo-20Nb e Ti-12Mo-13Nb em diferentes condições e Ti-6Al-4V e Ti cp..... 85

ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 2.1 – Algumas características dos implantes metálicos aplicados em ortopedia (LONG & RACK, 1998).....</i>	<i>6</i>
<i>Tabela 2.2 - Ligas de Ti desenvolvidas para aplicação como material de implante cirúrgico (NIINOMI, 1998).....</i>	<i>10</i>
<i>Tabela 2.3 – Lista dos valores de B_o e M_d para os elementos no Ti puro (MORINAGA et al.,1993)</i>	<i>13</i>
<i>Tabela 3.1 – Composição mássica das ligas produzidas neste trabalho, equivalência de M_o, \overline{B}_o e \overline{M}_d</i>	<i>27</i>
<i>Tabela 3.2 - Dados cristalográficos das fases α-Ti, β-Ti, ω-Ti (PING et al., 2006, VILLARS & CALVERT, 1991), α'-Ti (PING et al., 2006) e α''-Ti (fichas JCPDS).</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 4.1- Composições nominais (EDS) das ligas no estado bruto de fusão</i>	<i>39</i>
<i>Tabela 4.2 – Comprimento (C), espessura média (E) e relação C / E das lamelas da fase α na liga Ti-10Mo-20Nb envelhecida a 500 °C por 4 h e 24 h.....</i>	<i>46</i>
<i>Tabela 4.3 - Tamanho de grão β, comprimento (C), espessura média (E) e relação C / E das lamelas da fase α na liga Ti-10Mo-20Nb tratada a 950 °C / 1 h e envelhecida a 500 ° C por 10 min, 4 h e 24 h.</i>	<i>51</i>
<i>Tabela 4.4 - Tamanho de grão β, comprimento (C), espessura média (E) e relação C / E das lamelas da fase α na liga Ti-10Mo-20Nb envelhecida a 600 °C por 10 min, 4 h e 24 h.....</i>	<i>54</i>
<i>Tabela 4.5 - Comprimento (C), espessura média (E) e relação C / E das lamelas da fase α (10 min e 24 h) e α'' (4 h) na liga Ti-12Mo-13Nb envelhecida a 500 ° C por 10 min, 4 h e 24 h.</i>	<i>61</i>

Tabela 4.6- Tamanho de grão β da liga Ti-12Mo-13Nb tratada a 950 °C / 1 h e envelhecida a 500 °C por 10 min, 4 h e 24 h..... 66

Tabela 4.7 – Comprimento (C), espessura média (E) e relação C / E das lamelas da fase α na liga Ti-12Mo-13Nb envelhecida a 500 °C por 4 h e 24 h..... 69

Tabela 4.8 – Tamanho de grão β , comprimento (C), espessura média (E) e relação C / E das lamelas da fase α na liga Ti-12Mo-13Nb envelhecida a 600 °C por 10 min, 4 h e 24 h..... 72

Tabela 4.9 – Valores médios de massa específica para as ligas Ti-10Mo-20Nb e Ti-12Mo-13 Nb, para o Ti cp e para a liga comercial Ti-6Al-4V. 84

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

O aumento da expectativa de vida da população em geral tem acarretado um maior número de pessoas idosas, principalmente nos países desenvolvidos (GUNAWARMAN *et al.*, 2005) e isso têm conduzido a um contínuo aumento na demanda de materiais para implantes biomédicos (OLIVEIRA & GUASTALDI, 2008, ZHOU *et al.*, 2004a). Estima-se que, próximo a 2030 serão realizadas por ano aproximadamente 272 mil substituições totais de quadril somente nos Estados Unidos (RACK & QAZI, 2006).

Doenças ósseas degenerativas, tais como osteoporose, artrites reumáticas e hipercalcemia são um problema crescente, que podem levar a necessidade de cirurgia utilizando materiais para substitutos ósseos. Um substituto ósseo necessita exibir várias características a fim de ser satisfatório (BOEHLERT *et al.*, 2005). Algumas destas características incluem biocompatibilidade, excelente resistência à corrosão em meio corpóreo e apropriadas propriedades mecânicas em serviço, como alta resistência mecânica e boa resistência à fadiga para garantir uma operação segura do implante durante o período de tempo estimado, baixo módulo de elasticidade, baixa densidade e boa resistência ao desgaste (BANERJEE, *et al.*, 2004, BANERJEE *et al.*, 2005, BOEHLERT *et al.*, 2005, GUNAWARMAN *et al.*, 2005, NAG *et al.*, 2007, ZHOU *et al.*, 2004a).

Os materiais metálicos convencionais mais utilizados como implantes ortopédicos são: o aço inoxidável, as ligas Co-Cr e Ti comercialmente puro (cp) e suas ligas, sendo que nesta classe a mais utilizada é a Ti-6Al-4V (ZHOU *et al.*, 2005). Dentre os materiais metálicos, Ti e suas ligas são os que apresentam menor módulo de elasticidade, sendo este, um fator chave para o material ser usado como substituto ósseo (GORDIN *et al.*, 2005, TADDEI *et al.*, 2004, ZHOU & NIINOMI, 2008), pois possibilita uma melhor distribuição de tensão entre o implante e o osso (BANERJEE *et al.*, 2005, BOEHLERT *et al.*, 2005, HE & HAGIWARA, 2005, TADDEI *et al.*, 2004).

Dessa forma, Ti e suas ligas são utilizados em aplicações ortopédicas como placas, pinos, parafusos e endopróteses. O Ti cp tem sido, gradualmente substituído por ligas, por estas apresentarem maior resistência mecânica, sendo que a liga mais freqüentemente utilizada é a Ti-6Al-4V (ANDO *et al.*, 2008, EISENBARTH *et al.*, 2004). Contudo, estudos desta particular liga têm mostrado que a liberação de pequenas quantidades dos elementos V e Al no corpo humano podem induzir efeitos citotóxicos

e desordens neurológicas, respectivamente (CREMASCO *et al.*, 2008, GEETHA *et al.*, 2001, GEETHA *et al.*, 2004, GORDIN *et al.*, 2005, HON *et al.*, 2003, KUMAR & NARAYANAN, 2008, LIN *et al.*, 2005, NAG *et al.*, 2005, RAABE *et al.*, 2007, VADIRAJ & KAMARAJ, 2007). Embora a liga Ti-6Al-4V apresente um menor módulo de elasticidade quando comparada com o aço inoxidável e as ligas de Co-Cr, esse valor (110 - 120 GPa) é alto comparado ao do tecido ósseo (~10 - 40 GPa). A diferença entre o módulo do metal e do tecido ósseo pode resultar em reabsorção óssea e eventual falha do implante (HON *et al.*, 2003, LI *et al.*, 2008, MAJUMDAR *et al.*, 2008, NAG *et al.*, 2005, TANE *et al.*, 2008, ZHENTAO & LIAN, 2006, ZHOU *et al.*, 2004a, ZORN *et al.*, 2005).

Estudos recentes têm visado o desenvolvimento de novas ligas de Ti, do tipo β , compostas de elementos não tóxicos, como Nb, Ta, Mo, Zr e Sn (CHOUBEY *et al.*, 2004, GORDIN *et al.*, 2005, KURODA *et al.*, 2005, LI *et al.*, 2008, MAJUMDAR *et al.*, 2008, SILVA *et al.*, 2004, TANE *et al.*, 2008). As vantagens destas ligas incluem seu baixo módulo de elasticidade, boa compatibilidade mecânica (BANERJEE *et al.*, 2005, GORDIN *et al.*, 2005, KUMAR & NARAYANAN, 2008, LI *et al.*, 2008, MATSUMOTO *et al.*, 2008, XU *et al.*, 2006) e além disso, as variáveis de processamento podem ser controladas para obter propriedades desejadas (OLIVEIRA *et al.*, 2007). Nessa classe, as ligas na condição β metaestável estão ganhando aceitação para aplicação em dispositivos biomédicos por apresentarem um balanço de vantagens em relação às outras ligas de Ti, tais como alta relação resistência / densidade, excelente resistência à fadiga e resistência à propagação de trinca e, além disso, tendem a apresentar o menor módulo dentre todos os tipos de ligas (IVASISHIN *et al.*, 2005, ZHOU *et al.*, 2004b, ZORN *et al.*, 2005).

Assim, muitos grupos de pesquisas na área de biomateriais metálicos têm direcionado seus estudos na modificação das ligas de Ti- β disponíveis ou na exploração de novas composições. A maioria das ligas de Ti- β estudadas estão incluídas nos sistemas Ti-Ta, Ti-Zr-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr, Ti-Nb, Ti-Sn-Nb-Ta, Ti-Sn-Nb-Ta-Sb, Ti-Mo, Ti-Nb-Sn e Ti-Nb-Ta-Mo. Para estas ligas o módulo de elasticidade varia entre 60 e 95 GPa (GORDIN *et al.*, 2005).

Estudos preliminares realizados por GABRIEL (2006) no desenvolvimento de ligas de Ti-10Mo-xNb ($0 \leq x \leq 30$) do tipo β , mostraram que a liga Ti-10Mo-20Nb com um molibdênio equivalente [Moeq] igual a 15,6 apresentou o menor módulo de elasticidade (~74 GPa), porém a dureza (~238 HV) foi baixa comparada às outras ligas e dessa forma não atingiu uma alta relação dureza / densidade. Contudo, para um

material ser utilizado como implante ortopédico é necessário um balanço entre alta resistência e baixo módulo de elasticidade (HAO *et al.*, 2007, ZHOU & NIINOMI, 2008). Estudos mostram que não é trivial obter simultaneamente baixo módulo de elasticidade e alta resistência nas ligas de Ti (MATSUMOTO *et al.*, 2007a). A superioridade das ligas de Ti- β (metaestável) é mais pronunciada na condição tratada e envelhecida, na qual o tamanho de grão β , fração volumétrica, morfologia, tamanho e espaçamento dos precipitados (MATSUMOTO *et al.*, 2007a) controlam os níveis de resistência (IVASISHIN *et al.*, 2008). Já o módulo de elasticidade é uma medida de rigidez do material determinado pelas forças de ligação entre os átomos. Já que essas forças não podem variar sem que ocorram mudanças básicas na natureza do material, o módulo de elasticidade pode ser afetado pela adição de elementos de liga, tratamentos térmicos e mecânicos (ZHOU & NIINOMI, 2008). Em um material, diferentes fases têm diferentes valores de módulo de elasticidade e, portanto o módulo de elasticidade de uma liga multifásica é principalmente determinado pelo módulo de elasticidade de cada fase (varia com a composição química) e suas frações volumétricas. (MAJUMDAR *et al.*, 2008, ZHOU & NIINOMI, 2008). Várias microestruturas podem ser obtidas por diferentes tratamentos de envelhecimento os quais influenciam várias propriedades das ligas e, portanto um satisfatório tratamento de envelhecimento poderá resultar num melhor balanço entre baixo módulo de elasticidade e alta resistência (ZHOU *et al.*, 2004c).

O objetivo deste trabalho foi desenvolver duas ligas de Ti- β com igual [Moeq], Ti-10Mo-20Nb e Ti-12Mo-13Nb compostas de elementos não citotóxicos (Mo e Nb) e realizar tratamentos termomecânicos de modo a obter uma alta relação dureza específica por módulo de elasticidade para serem utilizadas como alternativa à liga Ti-6Al-4V e correlacionar as fases presentes nas diferentes condições de processamento nas duas ligas com as propriedades de módulo de elasticidade e dureza.

De acordo com os resultados, concluiu-se que dentre as diferentes condições de processamento, a maior relação dureza específica / módulo de elasticidade foi obtida para a liga Ti-12Mo-13Nb na condição envelhecida (ROTA 1) a 500 °C / 24 h decorrente de uma microestrutura consistindo de $\alpha + \beta$, sendo um promissor candidato para ser utilizado como implante, porém serão necessários estudos adicionais envolvendo outras análises como: testes de fadiga, testes de corrosão, citotoxicidade, teste *in vivo*, etc.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. IMPLANTES METÁLICOS

Com o contínuo aumento da expectativa de vida, desde 1950, houve um crescente aumento da demanda de materiais para implantes biomédicos. Por ano, no mundo, são feitas mais de 500.000 cirurgias de substituição total de quadril (ZHOU *et al.*, 2004c).

Os implantes metálicos têm um impacto econômico e clínico significativo no campo de biomateriais. Em 2002, as vendas globais de produtos para implantes ortopédicos de quadril nos Estados Unidos alcançaram cerca de 2,5 bilhões de dólares, representando aproximadamente 700 mil procedimentos cirúrgicos de substituição parcial ou total da articulação do quadril. Os materiais metálicos contribuíram com cerca de 70 % desses gastos (HALLAB *et. al.*, 2004). Já em 2004, os valores estimados de gastos com produtos para o sistema músculo-esquelético foram de 20 bilhões de dólares no mercado mundial, sendo que só nos Estados foi da ordem de 11 bilhões de dólares (BIOMET, 2004). Estima-se que, próximo a 2030 serão realizadas aproximadamente 272 mil substituições totais de quadril por ano neste país (RACK & QAZI, 2006).

Além da ortopedia, há outros mercados para os implantes metálicos e dispositivos, incluindo cirurgia oral e maxilofacial (implantes dentários, placas craniofacial e parafusos) e cirurgias cardiovasculares (partes do coração artificial, marcapasso, balões de cateteres e substituição de válvulas) (BRUNSKI, 2004).

2.1.1. MATERIAIS METÁLICOS UTILIZADOS EM IMPLANTE

Os materiais metálicos mais utilizados atualmente como implantes são o aço inoxidável, ligas a base de Co-Cr e Ti cp e suas ligas (ELIAS *et al.*, 2006, LI *et al.*, 2008, ZHOU & NIINOMI, 2008). A Tabela 2.1 apresenta algumas características dos implantes metálicos aplicados em ortopedia (LONG & RACK, 1998).

As ligas a base de Co–Cr e o aço inoxidável têm sido muito utilizadas em aplicações biomédicas, porém estes materiais apresentam um alto módulo de elasticidade (206 e 240 GPa, respectivamente) (MAJUMDAR *et al.*, 2008) e, além disso, toxicidade e problemas alérgicos causados pelos elementos de liga têm sido mostrados recentemente (AKAHORI *et al.*, 2005).

Ti e suas ligas são amplamente usados como implantes ortopédicos devido a sua melhor resistência à corrosão, biocompatibilidade, maior resistência específica e menor módulo de elasticidade que os outros biomateriais metálicos (KIM *et al.*, 2006a, LI *et al.*, 2004a, LI *et al.*, 2008, ZHOU *et al.*, 2005). As propriedades mecânicas e físicas das ligas de Ti combinam-se para prover implantes que são altamente tolerantes a fratura (TADDEI *et al.*, 2004). Contudo, a baixa resistência ao cisalhamento e ao desgaste são problemas quando elas são usadas em cirurgia ortopédica (HE & HAGIWARA, 2005). Seu uso tem sido principalmente limitado a utilização da liga Ti-6Al-4V e do Ti cp, sendo esse último gradualmente substituído pela liga, pois esta apresenta maior resistência mecânica (ANDO *et al.*, 2008, EISENBARTH *et al.*, 2004).

A liga Ti-6Al-4V foi inicialmente desenvolvida para aplicação nas indústrias aeroespacial e naval (ELIAS *et al.*, 2006). Apesar dessa liga apresentar o menor módulo de elasticidade quando comparado ao aço inoxidável e as ligas a base de Co-Cr, este módulo ainda é alto quando comparado ao tecido ósseo (MAJUMDAR *et al.*, 2008, ZHOU & NIINOMI, 2008).

Tabela 2.1 – Algumas características dos implantes metálicos aplicados em ortopedia (LONG & RACK, 1998).

	Aço inoxidável	Ligas a base de Co-Cr	Ti e ligas de Ti
Designação	ASTM F-138 (‘316 LDVM’)	ASTM F-75 ASTM F-799 ASTM F-1537 (fundido e trabalhado)	ASTM F-67 ASTM F-136 ASTM F-1295 (fundido e trabalhado)
Principais elementos de liga	Fe (bal.) Cr (17-20) Ni (12-14) Mo (2-4)	Co (bal.) Cr (19-30) Mo (0-10) Ni (0-37)	Ti (bal.) Al (6) V (4) ou Nb (7)
Vantagens	<ul style="list-style-type: none"> • baixo custo; • disponibilidade; • beneficiamento. 	<ul style="list-style-type: none"> • alta resistência ao desgaste; • alta resistência à corrosão; • alta resistência à fadiga. 	<ul style="list-style-type: none"> • biocompatibilidade; • resistência à corrosão; • menor módulo; • resistência à fadiga.
Desvantagens	<ul style="list-style-type: none"> • comportamento a longo prazo; • alto módulo. 	<ul style="list-style-type: none"> • alto módulo; 	<ul style="list-style-type: none"> • baixa resistência ao desgaste; • baixa resistência ao cisalhamento.
Utilizações	<ul style="list-style-type: none"> • dispositivos temporários (placas, parafusos e pinos). 	<ul style="list-style-type: none"> • fundições dentais e próteses externas 	<ul style="list-style-type: none"> • dispositivos de longo prazo ou permanentes como haste femoral, pinos e marcapassos.

2.2. TITÂNIO E SUAS LIGAS COMO IMPLANTE

O Ti é um metal de transição. Na forma elementar tem um alto ponto de fusão (1678 °C) e apresenta uma densidade de 4,51 g/cm³ (LONG & RACK, 1998). Na temperatura ambiente, o Ti puro apresenta-se na fase α com estrutura cristalina hexagonal compacta (*hcp*) a qual se transforma alotropicamente na fase β , cúbica de corpo centrado (*bcc*), a 882 °C (RAABE *et al.*, 2007, RIBEIRO *et al.*, 2003, SANDER & RAABE, 2008). A Figura 2.1 apresenta esquematicamente a estrutura cristalina da fase α -Ti obtida pelo programa de computador Carine 3.1 (BOUDIAS & MONCEAU, 1998) e da fase β do Ti puro simulada pelo programa de computador powdercell

(KRAUS & NOLZE, 1996) e os respectivos parâmetros de rede (VILLARS & CALVERT, 1991).

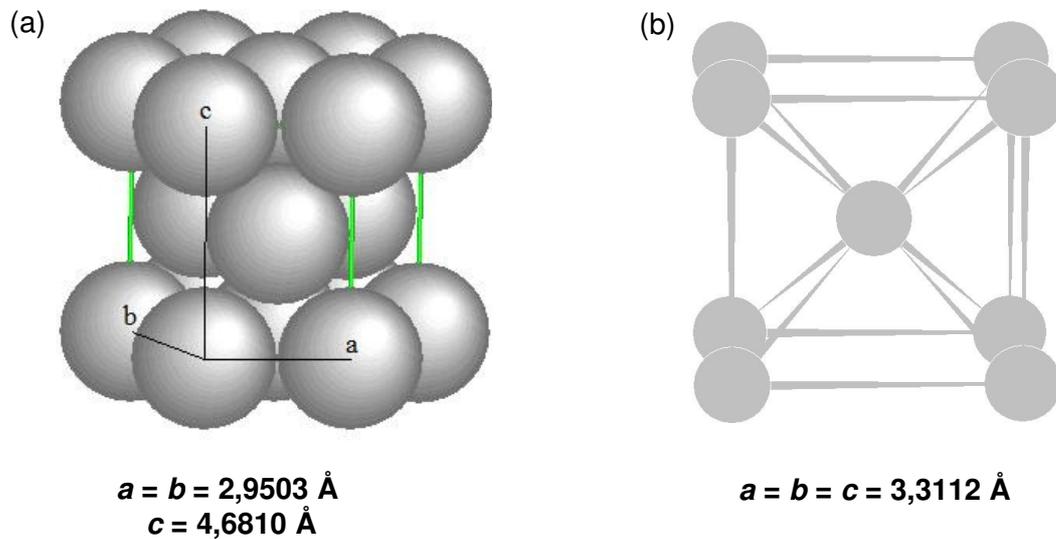


Figura 2.1- Desenho representativo das estruturas cristalinas: (a) fase α (hcp) e (b) fase β (bcc), com os respectivos parâmetros de rede do Ti puro.

A adição de elementos de liga ao Ti visa basicamente à manutenção da fase α ou β . A adição de elementos alfa-gênicos aumenta a temperatura de transformação alotrópica e a adição de elementos beta-gênicos diminui a temperatura de transformação alotrópica (PETERS *et al.*, 2005, RAABE *et al.*, 2007, SANDER & RAABE, 2008). Através de tratamentos térmicos e adição de elementos de liga, podem ser produzidas grandes variações na microestrutura do material e conseqüentemente alterar suas propriedades significativamente (KIM *et al.*, 2007, RIBEIRO *et al.*, 2003).

A manipulação microestrutural das ligas de Ti por meio de tratamentos térmicos baseia-se na transformação da fase β para a fase α e/ou fases martensíticas que ocorrem nestas ligas durante o resfriamento. Esta transformação pode ocorrer por nucleação e crescimento da fase α a partir da fase β ou martensiticamente, dependendo da composição da liga e taxa de resfriamento. Dois tipos de martensita podem ser formadas, α' (hexagonal compacta) e α'' (ortorrômbica) que se formam em ligas que contém maior concentração de elementos refratários tais como Mo, Ta ou Nb (LAMPMAN, 1985). Já alguns autores incluem a fase ω atômica (hexagonal) como sendo martensita (PING *et al.*, 2006, XU *et al.*, 2006).

A metalurgia do Ti e suas ligas têm sido intensivamente estudadas nos últimos 50 anos (HENRIQUES *et al.*, 2001). Devido às suas propriedades como alta relação resistência/densidade e excelente resistência à corrosão em diversos meios são largamente utilizadas como materiais estruturais nas indústrias aeroespacial e química (CAYRON, 2008, CHRAPONSKI & SZKLINIARZ, 2001, HENRIQUES, *et al.*, 2001, KARTHIKEYAN *et al.*, 2005, RIBEIRO *et al.*, 2003, SHA *et al.*, 2008). A biocompatibilidade do Ti está intimamente relacionada às propriedades da camada de óxido superficial, em termos de sua estrutura, morfologia e composição (LI *et al.*, 2004b, NIINOMI *et al.*, 2005). Essa forma espontaneamente em contato com ar uma camada de TiO₂, com uma espessura de uns poucos nanômetros. Quando implantado, forma uma conexão morfológica com os tecidos vivos (comportamento bioinerte) e também mostra alguma habilidade de osteointegração com o contato direto osso e implante (SPRIANO *et al.*, 2005).

As ligas de Ti vêm sendo utilizadas como material de implante desde 1960. O seu uso em cirurgias tem crescido continuamente desde meados de 1970 e continua aumentando (EISENBARTH *et al.*, 2004; SCHNEIDER, 2002). A liga de Ti mais freqüentemente utilizada em aplicações ortopédicas é a Ti-6Al-4V. No entanto, estudos têm mostrado a presença de V no tecido circunvizinho ao implante (longo prazo) o qual é tóxico no estado elementar (em altas concentrações) e como óxidos, o qual é formado na superfície na forma de V₂O₅. A exposição de partículas da liga em uma cultura de células da medula óssea humana induziram uma expressiva liberação de mediações próinflamatórias e osteolíticas, que é responsável pelo afrouxamento da prótese e por problemas de revisão (EISENBARTH *et al.*, 2004). Outros estudos mostraram que a liberação de íons V (via dissolução passiva ou outro processo envolvendo desgaste) no corpo pode causar descoloração do tecido circunvizinho e uma reação inflamatória, causando dor e levando até mesmo a perda do dispositivo devido a osteólise (CHOUBEY *et al.*, 2004).

Em meados dos anos 80, iniciaram-se pesquisas visando a obtenção de ligas de Ti sem V (*Vanadium free*) (EISENBARTH *et al.*, 2004) com propriedades mecânicas e metalúrgicas similares a liga Ti-6Al-4V (EISENBARTH *et al.*, 2004, LI *et al.*, 2008, MAJUMDAR *et al.*, 2008, MUNUERA *et al.*, 2007). Contudo, pesquisas posteriores mostraram que a liberação do Al no corpo poderia causar desordens neurológicas (GEETHA *et al.*, 2001, GORDIN *et al.*, 2005, LIN *et al.*, 2005, LONG & RACK, 1998).

Assim, consideráveis esforços têm sido feitos para explorar novas ligas de Ti visando aplicações ortopédicas e que reúna as seguintes propriedades: baixo módulo de elasticidade, excelente resistência mecânica, boa resistência a corrosão, fácil conformabilidade e sem a presença de elementos tóxicos. Considerando que as ligas β exibem menor módulo de elasticidade que as ligas α e $\alpha + \beta$ e também satisfazem a maior parte dos requerimentos para uma bioliga ideal (BANERJEE *et al.*, 2005, KUMAR & NARAYANAN, 2008, LI *et al.*, 2004a, LI *et al.*, 2008, NAG *et al.*, 2007, XU *et al.*, 2006) há um impulso no sentido do desenvolvimento de ligas do tipo β compostas de elementos não tóxicos (BANERJEE *et al.*, 2005, BAPTISTA *et al.*, 2004, BOEHLERT *et al.*, 2005, CREMASCO *et al.*, 2008, GORDIN *et al.*, 2005, HO *et al.*, 1999, KUMAR & NARAYANAN, 2008, KURODA *et al.*, 1998, LI *et al.*, 2004a, LI *et al.*, 2008, NAG *et al.*, 2005, NIINOMI, 1998, NIINOMI *et al.*, 1999, NIINOMI, 2003a, NIINOMI, 2003b, NIINOMI *et al.*, 2005, TADDEI *et al.*, 2004, TANE *et al.*, 2008, XU *et al.*, 2006, ZORN *et al.*, 2005).

As ligas de Ti utilizadas como material de implante cirúrgico e suas propriedades mecânicas estão apresentadas na Tabela 2.2 (NIINOMI, 1998).

Tabela 2.2 - Ligas de Ti desenvolvidas para aplicação como material de implante cirúrgico (NIINOMI, 1998).

Denominação	Tipo	Limite de resistência (MPa)	Limite de escoamento (MPa)	Alongamento (%)	Módulo de elasticidade (GPa)
Ti cp grau 1	α	240	170	24	102,7
Ti cp grau 2	α	345	275	20	102,7
Ti cp grau 3	α	450	380	18	103,4
Ti cp grau 4	α	550	485	15	104,1
Ti-6Al-4V ELI (recozida)	$\alpha + \beta$	860-965	795-875	10-15	101-110
Ti-6Al-4V (recozida)	$\alpha + \beta$	895-930	825-869	6-10	110-114
Ti-6Al-7Nb	$\alpha + \beta$	900-1050	880-950	8,1-15	114
Ti-5Al-2,5-Fe	$\alpha + \beta$	1020	895	15	112
Ti-5Al-1,5B	$\alpha + \beta$	925-1080	820-930	15-17	110
Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0,2Pd (recozida/envelhecida)	$\alpha + \beta$	860/1109	790/1020	21/10	89/103
Ti-15Zr-4Nb-4Ta-0,2Pd (recozida/envelhecida)	$\alpha + \beta$	715/919	693/806	28/18	94/99
Ti-13Nb-13Zr (envelhecida)	Próximo β	973-1037	836-908	10-16	79-84
Ti-12Mo-6Zr-2Fe (recozida)	β	1060-1100	1000-1060	18-22	74-85
Ti-15Mo (recozida)	β	874	544	21	78
Ti-16Nb-10Hf (envelhecida)	β	851	736	10	81
Ti-15Mo-5Zr-3Al (solubilização/envelhecida)	β	852/1060-1100	838/1000-1060	25/18-22	80
Ti-15Mo-2,8Nb-0,2Si recozida	β	979-999	945-987	16-18	83
Ti-35,3Nb-5,1Ta-7,1Zr	β	596,7	547,1	19	55
Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr (envelhecida)	β	911	864	13,2	80

Observa-se dos resultados das propriedades mecânicas destas ligas de Ti (α , $\alpha + \beta$ e β) que a resistência mecânica encontra-se distribuída praticamente entre 500 - 1000 MPa e o alongamento entre 10 a 20 %, estando dentro de valores considerados satisfatórios para aplicações cirúrgicas (NIINOMI, 1998, SCHNEIDER, 2002).

Segundo GORDIN *et al.* (2005), as ligas $\alpha + \beta$ exibem resistência mecânica entre 850 - 950 MPa e dureza entre 330 – 340 HV. As ligas β apresentam resistência mecânica entre 490 – 1000 MPa e a dureza pode variar entre 180 e 330 HV dependendo do tipo e quantidade de β estabilizador.

2.2.1. CLASSIFICAÇÃO DAS LIGAS DE Ti

As ligas de Ti podem ser classificadas em α , próximo α , $\alpha + \beta$, β metaestável e β estável dependendo da sua composição e processamentos térmicos e mecânicos (LONG & RACK, 1998, MATSUMOTO *et al.*, 2007b).

Essas categorias são definidas em função da quantidade de estabilizador presente na composição da liga. Os elementos adicionados em ligas de Ti podem ser divididos em dois grupos: estabilizadores α e β . Os estabilizadores α são Al, Ga, Ge, O, N e C; os estabilizadores β classificam-se em dois grupos: β isomorfo e β eutetóide. Os isomorfos são Mo, V, Nb e Ta e os eutetóides são Fe, Cu, W, Cr, Si, Ni, Co, Mn e H. Existem ainda os neutros tal como o Zr (LAMPMAN, 1985, LONG & RACK, 1998, PETERS *et al.*, 2005).

Sabe-se que as propriedades mecânicas estão relacionadas à microestrutura do material, assim, as ligas de Ti- α e próximo α exibem superior resistência à corrosão, porém a sua utilização como material de implante é limitada devido à baixa resistência mecânica à temperatura ambiente. Por outro lado, as ligas $\alpha + \beta$, exibem maior resistência mecânica e suas propriedades dependem, além da proporção α/β das condições de tratamentos térmicos e processamentos termomecânicos. As ligas β (metaestável ou estável) são ligas de alta resistência mecânica, boa ductilidade e alta endurecibilidade, além de também oferecerem a possibilidade de combinar baixo módulo de elasticidade e superior resistência à corrosão (LONG & RACK, 1998).

Segundo TERLINDE & FISCHER (2005) denomina-se liga Ti- β qualquer liga que possua estabilizador β suficiente para reter 100 % desta fase quando resfriada rapidamente a partir da temperatura de transição β .

A Figura 2.2 mostra um diagrama pseudo-binário esquemático do Ti em função do estabilizador da fase β . Observa-se que existe uma quantidade de estabilizador β suficiente para evitar a transformação martensítica (M_s) após resfriamento rápido. Nesta Figura β_c é a quantidade mínima de estabilizador β para retenção de 100 % da fase β na temperatura ambiente (na forma metaestável) após resfriamento rápido a

partir da temperatura de transição β , e ocorrerá transformação de fase após envelhecimento. Já β_s é a quantidade mínima de β estabilizador para as ligas serem estáveis (LONG & RACK, 1998, MYTHILI *et al.*, 2005).

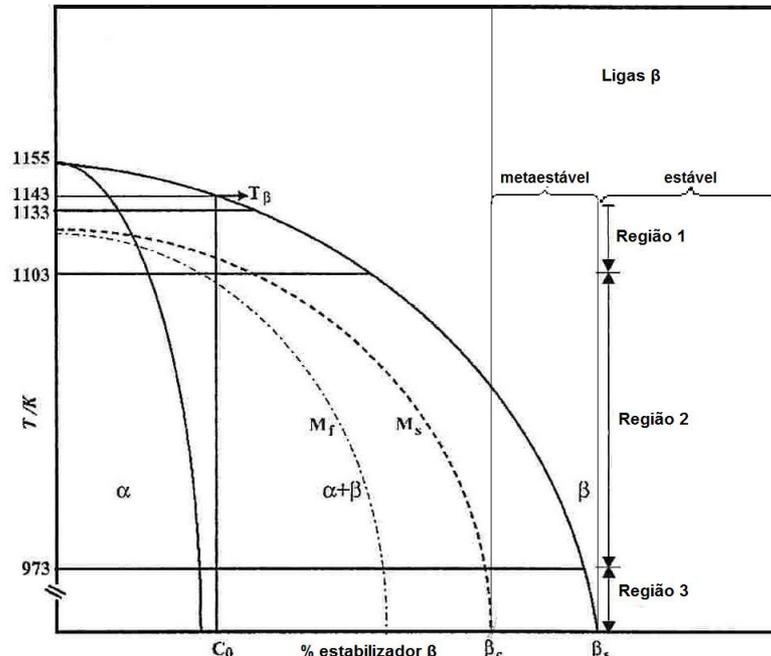


Figura 2.2 – Diagrama de fases esquemático de um pseudo-binário do Ti e estabilizador da fase β (adaptado de MYTHILI *et al.*, 2005).

A avaliação da estabilidade da fase β de uma liga pode ser feita utilizando o conceito de equivalência de Mo que inclui os dois termos β_c e β_s . O valor de β_c em composição mássica para o Mo, Ta e Nb é 10, 45,45 e 35,71, respectivamente. De acordo com ABDEL-HADY *et al.* (2007) o valor de β_c para o Nb é 42. Para definir a equivalência de Mo, os coeficientes para diferentes elementos são derivados da relação de β_c para o Mo e o elemento específico. A equivalência de Mo (composição mássica) de uma liga em termos de composição de elementos de liga é definida como:

$$\% Mo_{eq} = 1,0 (\% Mo) + 0,67 (\% V) + 0,44 (\% W) + 0,28 (\% Nb) + 0,22 (\% Ta) + 2,9 (\% Fe) + 1,6 (\% Cr) \dots - 1,0 (\% Al) \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Pela fórmula observa-se que Mo tem uma maior eficiência como β estabilizador nas ligas de Ti que Nb e Ta e, portanto, pequenas concentrações são suficientes para estabilizar a fase β (EISENBARTH *et al.*, 2004, MYTHILI *et al.*, 2005, ZHOU *et al.*, 2004b).

Segundo ZHOU *et al.* (2004b), quando o valor de Mo_{eq} for menor que 8 %, uma liga pode exibir uma transformação martensítica (α' ou α'') quando resfriada

rapidamente a partir da temperatura de transição β . Para valores maiores que 8 % em massa a fase β pode ser retida no estado metaestável.

De acordo com XU *et al.* (2006) a estabilidade da fase β é caracterizada pela sua habilidade em se transformar em martensita ($\beta \rightarrow \omega$, $\beta \rightarrow \alpha'$, $\beta \rightarrow \alpha''$) após resfriamento rápido ou por deformação. Dois critérios podem ser usados para avaliar a estabilidade da fase β , a equivalência de Mo já citada anteriormente e o mapa de estabilidade de fases $\overline{B}_o / \overline{M}_d$, onde B_o define a ordem de ligação e confere seu caráter covalente, cujo valor é maior quanto mais forte for à ligação covalente entre os átomos e o M_d que corresponde ao nível de energia do orbital d do elemento na estrutura do Ti e que está correlacionado com a eletronegatividade e o raio atômico dos elementos. Estes parâmetros estão listados na Tabela 2.3 para vários elementos de liga (MORINAGA *et al.*, 1993).

Tabela 2.3 – Lista dos valores de B_o e M_d para os elementos (3d, 4d, 5d e outros) no Ti puro (MORINAGA *et al.*, 1993).

3d	B_o	M_d (eV)	4d	B_o	M_d (eV)	5d	B_o	M_d (eV)	Outros*	B_o	M_d (eV)
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			

* não transição

A Figura 2.3 mostra o diagrama de estabilidade de fases, onde se observa que aumentando \overline{B}_o ou diminuindo \overline{M}_d aumenta a estabilidade da fase β (KURODA *et al.*, 2005).

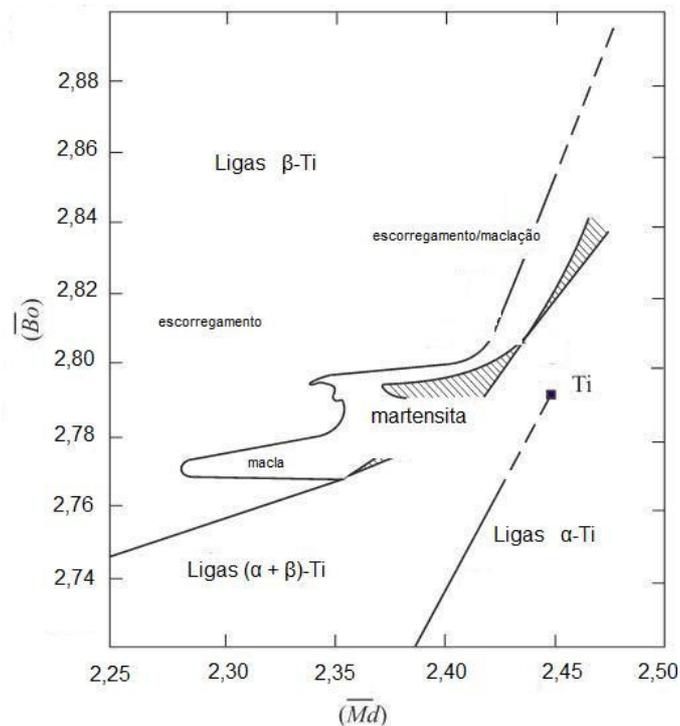


Figura 2.3 – Mapa de estabilidade de fases baseado nos parâmetros \overline{B}_0 e \overline{M}_d (adaptado de KURODA *et al.*, 2005).

As ligas Ti- β apresentam as maiores relações resistência/peso dentre todas as ligas de Ti (IVASISHIN *et al.*, 2005), embora possuam também densidades ligeiramente superiores às demais ligas (TERLINDE & FISCHER, 2005). Elas tendem também a apresentar menores valores de módulo de elasticidade, o que é necessário no caso de algumas aplicações ortopédicas (RAABE *et al.*, 2007). Estão crescentemente sendo consideradas para uso em uma variedade de implantes médicos tais como placas para mandíbula, parafusos pélvicos e placas para reconstrução pélvica (ZORN *et al.*, 2005). Apesar de possuírem mais vantagens que desvantagens, estas ligas ainda tem uma participação inexpressiva no mercado de ligas de Ti, no qual a liga Ti-6Al-4V ($\alpha + \beta$) responde por 50 % (LÓPEZ *et al.*, 2003, ZENG & BIELER, 2005). As razões para isso são diversas, mas provavelmente incluem o custo relativamente mais elevado e a insuficiência de dados para projeto das ligas de Ti- β (SCHNEIDER, 2002).

Ligas de Ti- β compostas de Mo, Ta e Nb com alta densidade têm sido desenvolvidas principalmente nos Estados Unidos e ligas com maiores concentrações de Nb têm sido estudadas também no Japão (MORITA *et al.*, 2000).

2.3. EFEITO DO PROCESSAMENTO E DO TRATAMENTO TÉRMICO NAS LIGAS Ti-β

As ligas de Ti-β são classificadas como estáveis e metaestáveis (item 2.2.1), sendo que as ligas na condição metaestável são tratáveis e fortemente endurecidas por precipitação de fases após envelhecimento (PETERS *et al.*, 2005). O tipo de tratamento térmico tem uma função importante na determinação das propriedades dessas ligas. O efeito deste depende da composição química da liga, tempo e temperatura do tratamento térmico e trabalho a frio. Estes fatores determinam as transformações de fase (ANKEN & SEAGLE, 1983).

Há dois tipos de tratamento térmicos para as ligas de Ti-β metaestável: tratamento de solubilização e envelhecimento. Normalmente o tratamento de solubilização resulta em baixa resistência e esta pode ser aumentada por tratamento de envelhecimento (ANKEN & SEAGLE, 1983).

O tratamento de solubilização pode ser realizado de duas formas: o primeiro consiste em um tratamento acima da temperatura de transição β e resfriamento em água. Normalmente este tratamento acarretará numa fase β recristalizada. O segundo consiste em um tratamento abaixo da temperatura de transição β que acarretará numa microestrutura constituída de uma matriz β com precipitados da fase α (ANKEN & SEAGLE, 1983, TERLINDE & FISCHER, 2005).

Há vários tratamentos de envelhecimento que podem ser realizados em uma liga β metaestável. Envelhecimento em alta temperatura, que consiste no tratamento a 85 – 195 °C abaixo da temperatura de transição β por um tempo menor que 24 h, onde a fase β metaestável decompõe-se em precipitados de fase α, cujo tamanho e fração volumétrica dependem da temperatura e do tempo de envelhecimento. Envelhecimento em baixa temperatura (200 - 450 °C), onde dependendo da quantidade de soluto na fase β metaestável podem ocorrer duas transformações de fase: β (pobre em estabilizador β) se decompõe em $\beta \rightarrow \beta + \omega \rightarrow \beta + \omega + \alpha \rightarrow \beta + \alpha$ e fase β (rica em estabilizador β) que pode se decompor em $\beta \rightarrow \beta + \beta' \rightarrow \beta + \beta' + \alpha \rightarrow \beta + \alpha$. Estas transformações vão depender da temperatura e do tempo. Há também o envelhecimento direto onde o material é envelhecido diretamente sem um tratamento de solubilização. Normalmente é feito após deformação plástica (precedido por um tratamento de solubilização). A fase β pode se decompor em uma fase α mais homogênea, cuja homogeneidade e tamanho dos precipitados dependem da quantidade de trabalho a frio, química da liga, temperatura e tempo. (ANKEN & SEAGLE, 1983). Além disso, tem-se o chamado duplo envelhecimento que consiste

em dois processos. Realiza-se um envelhecimento em uma temperatura em torno de 250 °C que favoreça a precipitação da fase ω (isotérmica) e um subsequente envelhecimento numa temperatura maior para a precipitação de fase α . Normalmente este tipo de envelhecimento é feito em sistemas onde a fase ω precipita na forma de partículas elipsoidais. O foco deste envelhecimento é obter uma precipitação de fase α mais fina e uniforme (PRIMA *et al.*, 2006).

As fases que podem precipitar nas ligas de Ti- β metaestável são: α que é uma fase de equilíbrio que se forma quando as ligas de Ti são tratadas abaixo da temperatura de transição β ; fase ω que se forma em ligas de Ti- β metaestável pobres em estabilizador β , podendo se formar atérmicamente ou isotermicamente, sendo que neste último se forma em temperaturas de 200 - 500 °C; fase β' é uma fase metaestável pobre em estabilizador β que se forma em ligas de Ti- β metaestáveis ricas em estabilizador e onde não há precipitação de fase ω e, fase martensítica (α'') induzida por tensão que pode se formar em ligas de Ti- β pobres em estabilizador β (ANKEN & SEAGLE, 1983).

ANKEN & SEAGLE (1983) estudou a formação da fase ω em ligas de Ti- β metaestável e mostrou que em ligas ricas em estabilizador β esta não é formada a partir de resfriamento rápido, mas no envelhecimento sim. A variação de temperatura depende da liga, mas normalmente ocorre entre 100 e 500 °C. A máxima temperatura em que a fase ω é estável (por 15 min) é aproximadamente 500 °C, mas pode variar um pouco de sistema para sistema.

A superioridade das ligas de Ti- β pode ser obtida por tratamento de solubilização seguido de envelhecimento (IVASISHIN *et al.*, 2005), condição que acarretará numa matriz de fase β , com precipitados de fase α , no qual o tamanho de grão β , fração em volume dos precipitados, tamanho e espaçamento destes controlam os níveis de resistência (IVASISHIN *et al.*, 2008, MATSUMOTO *et al.*, 2007a).

IVASISHIN *et al.* (2008) fizeram um estudo comparativo das propriedades mecânicas das ligas de Ti- β (VT22, Ti-15-3, β -21S e TIMETAL-LCB) e observaram que boas propriedades mecânicas foram obtidas com o refinamento dos grãos β e com a precipitação fina, uniforme e intragranular de fase α . Estes precipitados podem ser formados pela decomposição da fase β (metaestável) em $\beta + \omega \rightarrow \alpha + \beta$. Além disso, mostraram que uma combinação de alta resistência e boa ductilidade podem ser obtidos através de um tratamento de solubilização, deformação a frio, um rápido aquecimento para recristalização e envelhecimento.

MATSUMOTO *et al.* (2007a) mostraram em seus estudos que as ligas de Ti são endurecidas por dispersão uniforme de finos precipitados da fase α e isto é acelerado em ligas bem deformadas contendo alta densidade de discordâncias atuando como sítios de nucleação preferencial para estes precipitados. Em contraste, finos precipitados ω podem aparecer no envelhecimento em baixas temperaturas após resfriamento rápido. Apesar dos finos precipitados α e ω serem efetivos no endurecimento da liga, resulta no aumento do módulo de elasticidade.

ZHOU & NIINOMI (2008) estudaram a microestrutura e propriedades mecânicas da liga Ti-50Ta para aplicações biomédicas e mostraram que os tratamentos de envelhecimento (450, 500 e 600 °C) em diferentes tempos levaram a diferentes microestruturas, tais como ($\omega + \beta$), ($\omega + \beta + \alpha$) e ($\alpha + \beta$) acarretando diferentes propriedades mecânicas, sendo que a microestrutura ($\alpha + \beta$) obtida no envelhecimento a 600 °C por 72 h exibiu o menor módulo de elasticidade (77 GPa) e melhor biocompatibilidade mecânica que as outras microestruturas. Além disso, mostraram que a precipitação mais fina de fase α foi obtida em menores temperaturas e quando o mesmo tempo de envelhecimento foi aplicado na liga a fração volumétrica dos precipitados variou com a temperatura e a maior resistência foi obtida em menor temperatura.

Estudos propostos por LI *et al.* (2008) para a liga Ti-24Nb-4Zr-7,6Sn envelhecida entre 350 e 500 °C mostraram que a precipitação de fase α durante o tratamento de envelhecimento ocorreu na forma de agulhas e quanto menor a temperatura de envelhecimento menores os precipitados. A liga exibiu um significativo endurecimento durante o envelhecimento a curto tempo em baixa temperatura. Devido à supressão da fase ω , foi possível obter um balanço de propriedades como alta resistência e baixo módulo através do tratamento de envelhecimento. É mostrado na literatura que a precipitação de ω atua como precursor para a fina precipitação de α (IVASISHIN *et al.*, 2005, RAGHUNATHAN *et al.*, 2007).

LAHEURTE *et al.* (2005) mostrou em seus estudos um diagrama TTT para a liga β III (Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn) com [Moeq] igual a 12. Neste diagrama foi possível observar que a precipitação de fase α se forma no envelhecimento a partir de aproximadamente 400 °C, e que a 500 e 600 °C é possível precipitar a fase α sem a formação isotérmica de fase ω .

2.4. LIGAS DO SISTEMA Ti-Mo

Várias ligas de Ti- β (metaestável) baseadas no binário Ti-Mo tais como, Ti-15Mo, Ti-15Mo-3Nb e Ti-12Mo-5Ta estão sendo desenvolvidas para aplicação biomédica com módulos de elasticidade variando de 70 a 85 GPa (GORDIN *et al.*, 2005, LONG & RACK, 1998, NIINOMI, 1998).

O Mo tem uma estrutura cúbica de corpo centrado com um ponto de fusão de 2610 °C e uma densidade de 10,22 g/cm³ (SRIVATSAN *et al.*, 2002). É um elemento estabilizador da fase β nas ligas de Ti. Estudos mostram que o acréscimo de Mo no Ti pode aumentar a resistência e diminuir o módulo de elasticidade (LI *et al.*, 2004a).

O diagrama de fases do sistema Ti-Mo segundo MURRAY (1990a), é mostrado na Figura 2.4. Neste diagrama composição – temperatura, as fases sólidas presentes em equilíbrio são: fase β -Ti-Mo: solução sólida que se cristaliza em uma estrutura cúbica de corpo centrado, na qual Ti e Mo são completamente miscíveis acima da temperatura do Ti puro (882 °C) e fase α -Ti: solução sólida que se cristaliza em uma estrutura hexagonal compacta com solubilidade limitada de Mo, sendo que a máxima solubilidade de Mo em α Ti é de aproximadamente 0,8 % em massa (0,4 % at).

A temperatura inicial para a transformação martensítica da fase β tem sido reportada. Em ligas contendo mais que 9,5 a 11,3 % em massa (5 a 6 % at.) (Mo), a fase β -Ti ou (β -Ti + ω) é retida completamente durante o resfriamento rápido, isso é, a temperatura martensítica inicial está abaixo da temperatura ambiente. A fase martensítica α' -Ti se forma entre 0 – 3,9 % em massa (0 - 2 % at.) (Mo) e em ligas contendo 3,9 – 7,7 % em massa (2 - 4 % at.) (Mo), a martensita α'' é formada (MURRAY, 1990b).

A fase ω pode se formar durante o resfriamento rápido da região β (atermicamente) a partir de aproximadamente 7,7 % em massa de Mo (4 % at.) ou após o envelhecimento em baixas temperaturas (isotermicamente) em ligas de composição entre aproximadamente 7,7 - 26,1 % em massa de Mo (4 - 15 % at.), sendo que a temperatura ideal de envelhecimento é de aproximadamente 350 °C. (MURRAY, 1990b). A formação desta fase (isotermicamente) leva a perda de ductilidade e um aumento da dureza nas ligas de Ti (KIM *et al.*, 2006a) e, além disso, causa fragilização em algumas ligas (PING *et al.*, 2006).

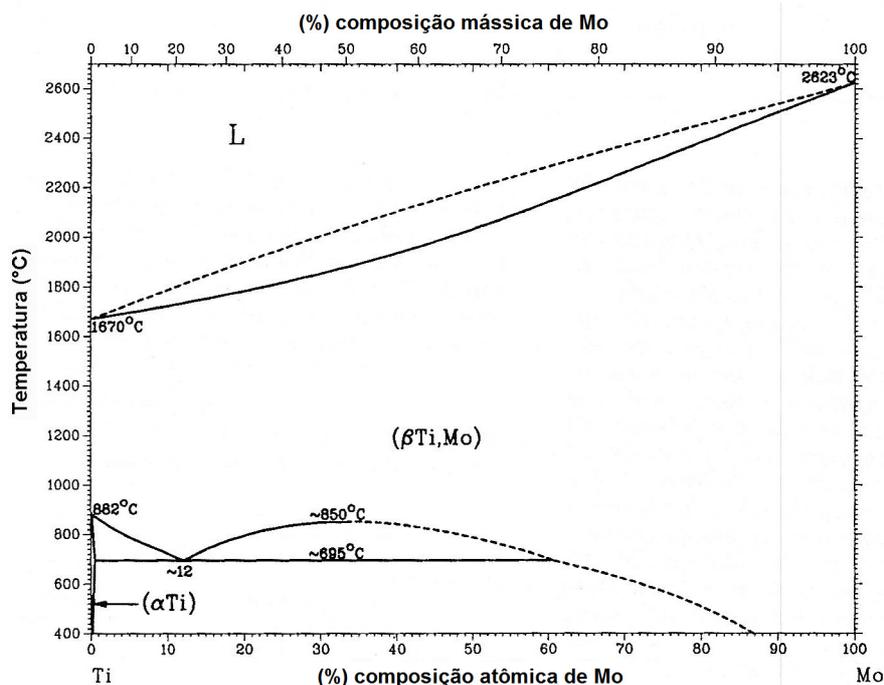


Figura 2.4 – Diagrama de fases do sistema Ti-Mo (MURRAY, 1990a).

A transformação $\beta \rightarrow \omega$ (atérmica) ocorre quando a temperatura se torna menor que a temperatura de transição $T_0 \beta \rightarrow \omega$ e apresenta uma analogia com a temperatura inicial de transformação martensítica (M_s) conforme Figura 2.5. Esta fase tem a mesma composição da fase β . A função da fase ω na transformação $\beta \rightarrow \alpha''$ não está claramente elucidada (LAHEURTE *et al.*, 2005).

Estudos mostram que a fase ω apresenta o maior módulo de elasticidade dentre todas as fases nas ligas de Ti (HON *et al.*, 2003, ZHOU *et al.*, 2004a, ZHOU & NIINOMI, 2008). Já em relação às fases β e α'' , há muita controvérsia. De acordo com ZHOU & NIINOMI (2008) a fase α apresenta maior módulo que a fase α'' e a fase β tem o menor módulo dentre todas. Contudo, estudos realizados por HO *et al.* (1999) mostraram que a fase α'' apresentou o menor módulo dentre todas as outras fases nas ligas de Ti. ZHOU *et al.* (2004a) mostraram que as fases α'' e β apresentaram valores próximos de módulo para as ligas Ti-30Ta e Ti-70Ta, respectivamente. Além disso, observaram que as ligas Ti-30Ta e Ti-50Ta apresentaram uma microestrutura monofásica (α'') com módulos de 69 GPa e 88 GPa, respectivamente, e sugeriram que esta variação do módulo de elasticidade está relacionada a composição química da fase.

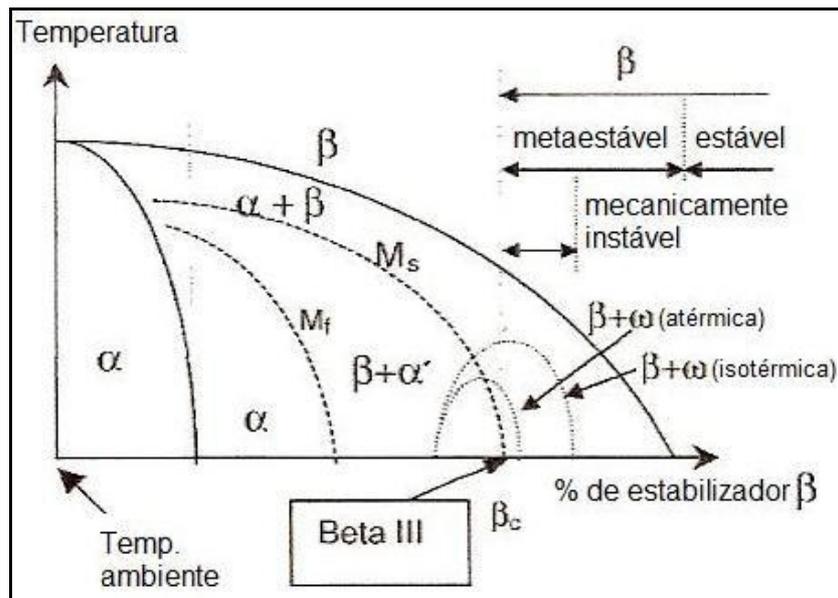


Figura 2.5 – Diagrama pseudo-binário do Ti com os produtos de decomposição de fase (adaptado de LAHEURTE *et al.*, 2005).

DOBROMYSLOV & ELKIN (2006) estudaram a formação da fase α'' em ligas binárias de Ti e mostraram que a concentração mínima de Mo necessária para a formação desta fase é 7,7 % em massa (4 % at.). As ligas estudadas foram produzidas via fusão a arco sob atmosfera de hélio e foram homogeneizadas entre 1000 – 1100 °C (região β) e resfriadas rapidamente em água gelada / salmoura.

Segundo estudos propostos por BHATTACHARJEE *et al.* (2007) e MYTHILI *et al.* (2005), a quantidade mínima de Mo para as ligas β metaestáveis ou próximo β reterem completamente a fase β a partir de um resfriamento rápido (a partir da temperatura de transição β) é de 10 % em massa de Mo (5,3 % at.). Já LAHEURTE *et al.* (2005) reportaram que a concentração mínima de Mo é de 11 % em massa (5,8 % at.).

HO *et al.* (1999) estudaram a estrutura e propriedades de uma série de ligas do sistema Ti-Mo no estado bruto de fusão, com concentrações variando de 6 a 20 % em massa de Mo (3,1 – 11,1 % at.). As ligas foram produzidas via fusão a arco sob atmosfera de argônio. Observou-se que a partir de 10 % em massa de Mo a fase β tornou-se dominante. A liga Ti-7,5Mo (α'') apresentou menor dureza e menor módulo (55 GPa) dentre todas as ligas desenvolvidas. Já em relação às ligas do tipo β , a liga Ti-15Mo apresentou o menor módulo (71 GPa). Observou-se um decréscimo no módulo das ligas β entre 10 a 15 % em massa de Mo (5,3 – 8,1 % at.) e em seguida um aumento no módulo até 20 % em massa de Mo.

OLIVEIRA *et al.* (2007) também estudaram a estrutura e propriedades de uma série de ligas do sistema Ti-Mo no estado bruto de fusão, com concentrações variando de 4 a 20 % em massa de Mo (2,0 – 11,1 % at.). As ligas foram produzidas via fusão a arco sob atmosfera de argônio. Observou-se que a partir de 10 % em massa de Mo a fase β tornou-se dominante, similarmente ao observado por HO *et al.* (1999), enquanto que em maiores concentrações (15 e 20 % em massa) somente a fase β foi observada.

NAG *et al.* (2005) estudaram a evolução microestrutural e os mecanismos de endurecimento das ligas Ti-15Mo e Ti-13Mo-7Zr-3Fe da condição homogeneizada (1100 °C / 7 dias e resfriamento no forno) para a envelhecida (600 °C / 4 h e resfriamento ao ar) e mostraram que a liga Ti-15Mo na condição solubilizada apresentou uma microestrutura com uma grande fração volumétrica de fase ω e uma pequena quantidade de fase α na matriz β e após o envelhecimento observou-se somente finos precipitados de fase α'' na matriz β . Houve uma diminuição da dureza (379 para 279 HV) e aumento do módulo de elasticidade (112 para 124 GPa) após envelhecimento que foi atribuído a dissolução de precipitados da fase ω e formação de finos precipitados de fase α'' . Já para a liga Ti-13Mo-7Zr-3Fe observou-se um aumento da dureza (345 para 366 HV) e do módulo de elasticidade (89 para 118 GPa) da condição homogeneizada para a envelhecida que foi atribuído a precipitação de fase α'' na matriz β .

Estudos feitos por ALVES *et al.* (2004) mostraram que a liga Ti-10Mo obtida via fusão a arco sob atmosfera de argônio apresentou no estado bruto de fusão uma microestrutrutura dendrítica (fase β) e após tratamento térmico na temperatura de 1000 °C por 3 h e resfriamento rápido (água gelada) apresentou uma microestrutura composta de fase β com grãos equiaxiais e fase α .

2.5. LIGAS DO SISTEMA Ti-Nb

Várias ligas de Ti- β baseadas no binário Ti-Nb tais como, Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr-Sn, Ti-Nb-Ta-Mo, Ti-Ta-Nb-Sn, Ti-Nb-Zr-Ta, e Ti-Nb-Sn estão sendo desenvolvidas para aplicação biomédica com baixo módulo de elasticidade (ABDELHADY *et al.*, 2007, BANERJEE *et al.*, 2005, FERRANDINI *et al.*, 2007, HAO *et al.*, 2006, HAO *et al.*, 2007, KIM *et al.*, 2006a, KIM *et al.*, 2006b, LI *et al.*, 2008, MATSUMOTO *et al.*, 2007a, NAG *et al.*, 2007, NIINOMI, 2007, RACK & QAZI, 2006, SANDER & RAABE, 2008, TANE *et al.*, 2008)

O Nb é um metal que apresenta um ponto de fusão de 2468 °C e uma densidade de 8,57 g/cm³. É um elemento estabilizador da fase β nas ligas de Ti. De acordo com LI *et al.* (2004a) este metal pode aumentar a resistência e diminuir o módulo de elasticidade do Ti. Geralmente, as ligas de Ti desenvolvidas que contém uma considerável quantidade de Nb apresentam um baixo módulo de elasticidade (MATSUMOTO *et al.*, 2007b).

O diagrama de fases do sistema Ti-Nb proposto por MURRAY (1990a) é mostrado na Figura 2.6. O diagrama de equilíbrio não apresenta reações invariantes, transformações congruentes ou pontos críticos. As fases presentes em equilíbrio são: fase β (Ti, Nb) solução sólida, com total solubilidade acima de 882 °C e a fase α que é uma solução sólida presente em baixa temperatura, com restrita solubilidade de Nb. A máxima solubilidade de Nb em α -Ti é $4,2 \pm 1$ % em massa ($2,2 \pm 0,5$ % at.) em aproximadamente 600 - 650 °C.

A fase β pode se transformar martensiticamente durante o resfriamento rápido em α' -Ti (hexagonal compacta) que se forma em baixas concentrações de Nb ou em α'' -Ti (ortorrômbica) para maiores concentrações de Nb. A fase ω metaestável pode se formar durante o resfriamento rápido do campo da fase β ou durante o envelhecimento em temperaturas abaixo de aproximadamente 450 °C. A formação da fase ω em ligas resfriadas rapidamente é observada em composições que variam de 22,5 a 29,9 % em massa de Nb (13 a 18 % at.) aproximadamente. Já na condição de envelhecimento em 450 °C a fase ω pode ser observada de 16,1 – 45,4 % em massa de Nb (9 – 30 % at.) (MURRAY, 1990b). Estudos propostos por PING *et al.* (2006) mostraram que as ligas do sistema Ti-Nb resfriadas rapidamente apresentam a fase α' para concentrações de Nb de até 12 % em massa (6,6 % at.). Acima desta concentração a fase α'' se forma. Para concentrações de Nb acima de 42 % em massa (27,2 % at.), a microestrutura após o resfriamento rápido tende a transformar em uma liga de Ti- β monofásica.

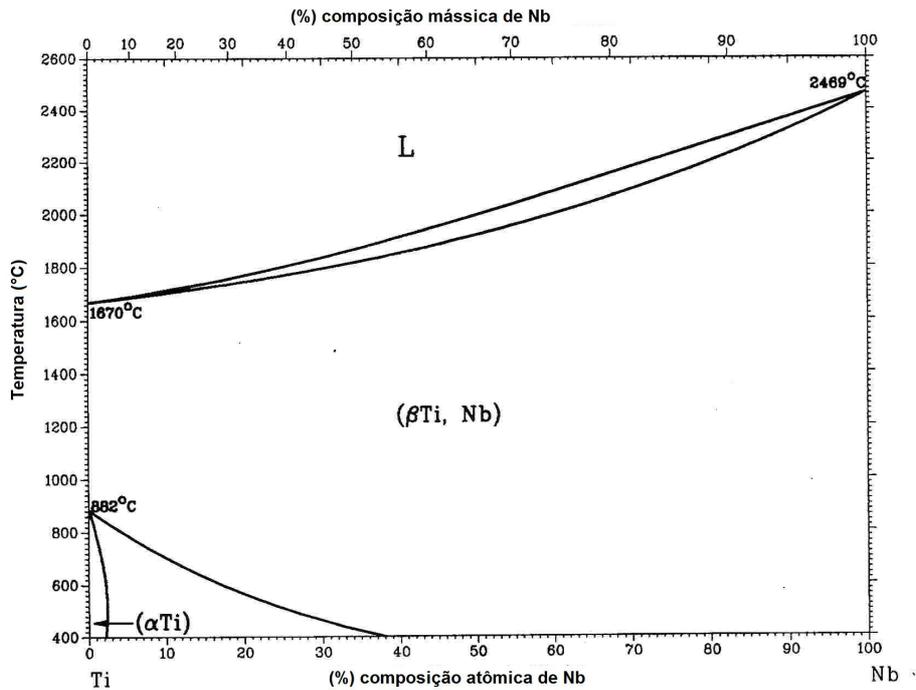


Figura 2.6 – Diagrama de fases do sistema Ti-Nb (MURRAY, 1990a).

Ligas a base de β -Ti-Nb na condição metaestável são materiais promissores para aplicação como implantes ortopédicos devido ao seu baixo módulo bem como sua alta resistência à corrosão e mínima citotoxicidade. A dependência da composição em relação ao módulo de elasticidade para as ligas do sistema Ti-Nb resfriadas rapidamente da região β exibe mínimos em 15 e 40 % em massa de Nb (8,3 e 25,6 % at.) como mostrado na Figura 2.7, onde a fase predominante na liga Ti-15Nb é a martensita e na liga Ti-40Nb é a fase β . Estudos deste binário mostram que a concentração crítica de Nb necessária para reter a fase β em temperatura ambiente é de 36 % em massa de Nb (22,5 % at.). Considerando a dependência da composição em relação ao módulo de elasticidade das ligas β , o aumento no módulo poderia estar relacionado com a formação atérmica ω em baixas concentrações de Nb (Ti-36Nb) enquanto que para as ligas ricas em Nb o seu aumento causa um aumento do módulo em direção ao valor do puro Nb (104 GPa) (HANADA *et al.*, 2005).

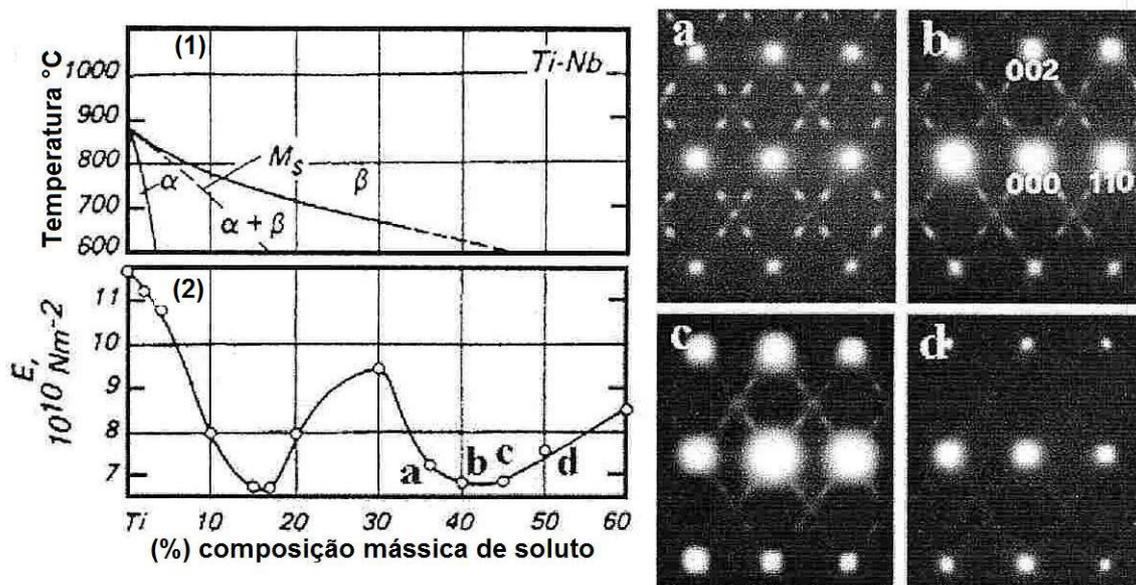


Figura 2.7- (1) Diagrama de fase parcial do sistema Ti-Nb, (2) gráfico do módulo de elasticidade em função da composição e padrões de difração (MET) para as ligas (a)Ti-36Nb; (b)Ti-40Nb; (c)Ti-45Nb e (d)Ti-52Nb (HANADA *et al.*, 2005).

Já estudos feitos por OZAKI *et al.* (2004) sobre o binário Ti-Nb mostraram que as ligas Ti-35Nb e a liga Ti-40Nb (% em massa) resfriadas rapidamente a partir do campo β apresentaram a fase α'' (72,2 GPa) e as fases β e α'' (61,5 GPa), respectivamente. A variação da composição nas ligas binárias Ti-(36-52)Nb, resultou numa pequena quantidade de fase ω em menores concentrações de Nb e um aumento na estabilidade da fase β para maiores concentrações de Nb que acarretou na variação do módulo de elasticidade. O módulo de elasticidade e a dureza aumentaram com a formação da fase ω no envelhecimento (300 °C). A adição de Sn e O diminuem o módulo em ligas resfriadas rapidamente devido à supressão ou retardamento da transformação ω .

MANTANI & TAJIMA (2006) estudaram o efeito do envelhecimento no módulo de elasticidade das ligas do binário Ti-Nb para concentrações de 25, 30, 35 e 40% em massa de Nb. Estas foram tratadas a 950 °C / 1h, resfriadas em água e envelhecidas a 150, 300 e 450 °C por mais de 4,2 horas. Observou-se que para o tratamento a 950 °C / 1h, o maior módulo foi obtido para a liga Ti-30Nb (~ 85 GPa) que precipitou as fases α'' e β e não para a liga Ti-25Nb (α'') cujo valor de módulo foi ~ 80 GPa e este diminuiu com o decréscimo da quantidade de α'' nas outras ligas (Ti-35Nb = ~ 72 GPa e Ti-40Nb = ~ 62 GPa). Já em relação ao envelhecimento, observou-se uma diminuição do módulo de elasticidade da liga Ti-25Nb no início do envelhecimento a 450 °C que se deve a decomposição da fase α'' em α e β . Já para o envelhecimento

nas temperaturas de 150 e 300 °C não se observou decomposição de fases e a pequena variação do módulo com o tempo de envelhecimento foi sugerida estar relacionada a relaxação da tensão causada pelo resfriamento rápido ou difusão devido a ativação térmica no envelhecimento. Para as ligas Ti-30Nb e Ti-35Nb observou-se um aumento do módulo de elasticidade devido à precipitação da fase ω no envelhecimento a 300 °C.

2.6. LIGAS Ti-Mo-Nb

Em trabalho preliminar da autora desta tese (GABRIEL, 2006) foram fundidas e processadas seis ligas: Ti-10Mo, Ti-10Mo-3Nb, Ti-10Mo-6Nb, Ti-10Mo-9Nb, Ti-10Mo-20Nb e Ti-10Mo-30Nb.

As ligas foram fundidas em um forno a arco e o processamento se baseou em um tratamento térmico a 950 °C / 1 h e resfriamento em água. Observou-se que as ligas Ti-10Mo, Ti-10Mo-3Nb, Ti-10Mo-6Nb e Ti-10Mo-9Nb após tratamento térmico apresentaram fase martensítica na microestrutura além da fase β . Análises por microscopia eletrônica de transmissão das ligas Ti-10Mo-3Nb, Ti-10Mo-6Nb e Ti-10Mo-9Nb mostraram que esta fase martensítica consistia de α' e além disso observou-se a presença de fase ω na matriz β . Com o aumento da proporção de Nb houve uma diminuição da fração volumétrica das fases α' e ω .

Em relação às propriedades mecânicas, a Figura 2.8 (a) e (b) mostra os valores de módulo de elasticidade (ultra-som) e dureza, respectivamente, das ligas desenvolvidas, do Ti cp e da liga Ti-6Al-4V para comparação. De acordo com os resultados obtidos a liga Ti-10Mo-20Nb com um $[Moeq = 15,6]$ apresentou o menor módulo de elasticidade (~74 GPa), porém a dureza (~238 HV) foi baixa comparada às outras ligas e à liga Ti-6Al-4V. Este menor valor de módulo de elasticidade foi associado à microestrutura monofásica β , pois de acordo com ZHOU & NIINOMI (2008) o módulo médio da fase β é de 70 GPa.

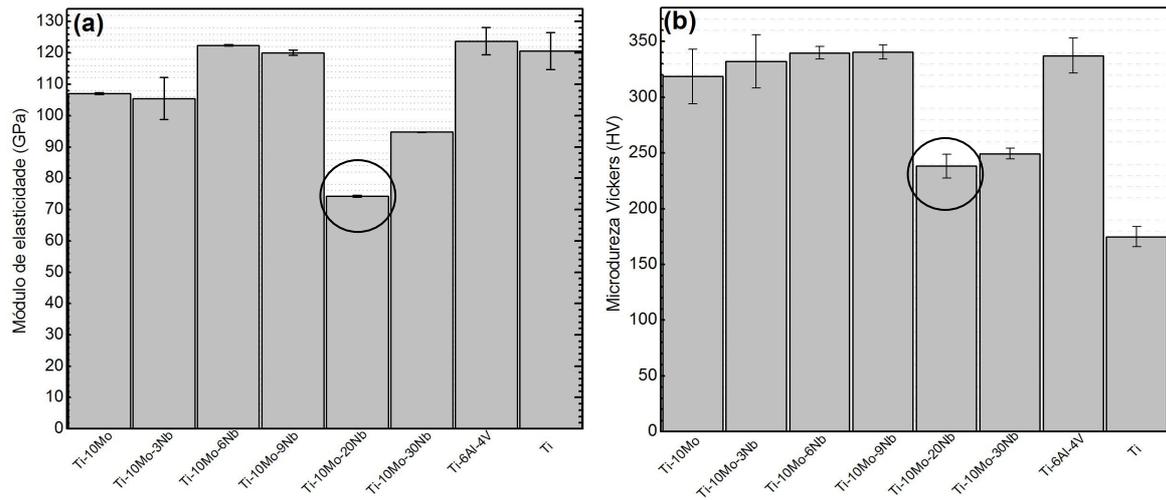


Figura 2.8 - Valores de módulo de elasticidade (a) e de microdureza (b) das ligas Ti-10Mo-xNb (tratadas 950 °C / 1 h e resfriamento em água) e Ti-6Al-4V e Ti cp.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. PROJETO TEÓRICO DAS LIGAS

A estabilidade da fase β pode ser avaliada utilizando dois critérios: a equivalência de Mo [Moeq] e o mapa de estabilidade de fases \overline{B}_o / \overline{M}_d como descrito no item 2.2.1. A Tabela 3.1 mostra a composição mássica das ligas, a equivalência de Mo e os valores de \overline{B}_o e \overline{M}_d para cada liga calculados de acordo com GABRIEL *et al.* (2008).

A composição da liga Ti-12Mo-13Nb foi escolhida de forma que resultasse no mesmo [Moeq] da liga Ti-10Mo-20Nb, visto que estudos prévios (GABRIEL, 2006) mostraram que esta apresentou o menor módulo de elasticidade em relação a outras ligas com diferentes valores de [Moeq].

Tabela 3.1 – Composição mássica das ligas produzidas neste trabalho, equivalência de Mo, \overline{B}_o e \overline{M}_d .

Identificação das ligas	Composição mássica das ligas	% [Moeq]	\overline{B}_o	\overline{M}_d
1	Ti-10Mo-20Nb	15,60	2,843	2,416
2	Ti-12Mo-13Nb	15,64	2,831	2,411

A Figura 3.1 apresenta o diagrama de estabilidade de fases baseado nos parâmetros \overline{B}_o e \overline{M}_d . Observa-se que a estabilidade da fase β estende para maiores \overline{B}_o e menores \overline{M}_d . As posições das ligas desenvolvidas neste trabalho estão indicadas no diagrama (KURODA *et al.*, 2005).

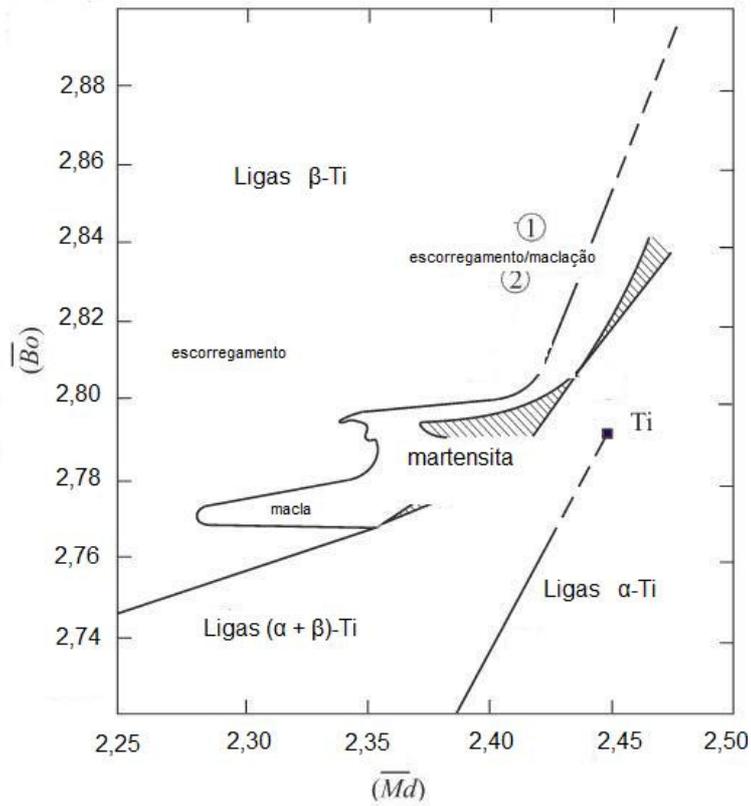


Figura 3.1 – Diagrama de estabilidade de fase baseado nos parâmetros \overline{B}_0 e \overline{M}_d (adaptado de KURODA *et al.*, 2005).

3.2. FLUXOGRAMA DA SEQUÊNCIA EXPERIMENTAL

A Figura 3.2 apresenta um fluxograma do processamento e caracterizações das ligas Ti-10Mo-20Nb e Ti-12Mo-13Nb. Os detalhes dos procedimentos serão apresentados no item 3.3.

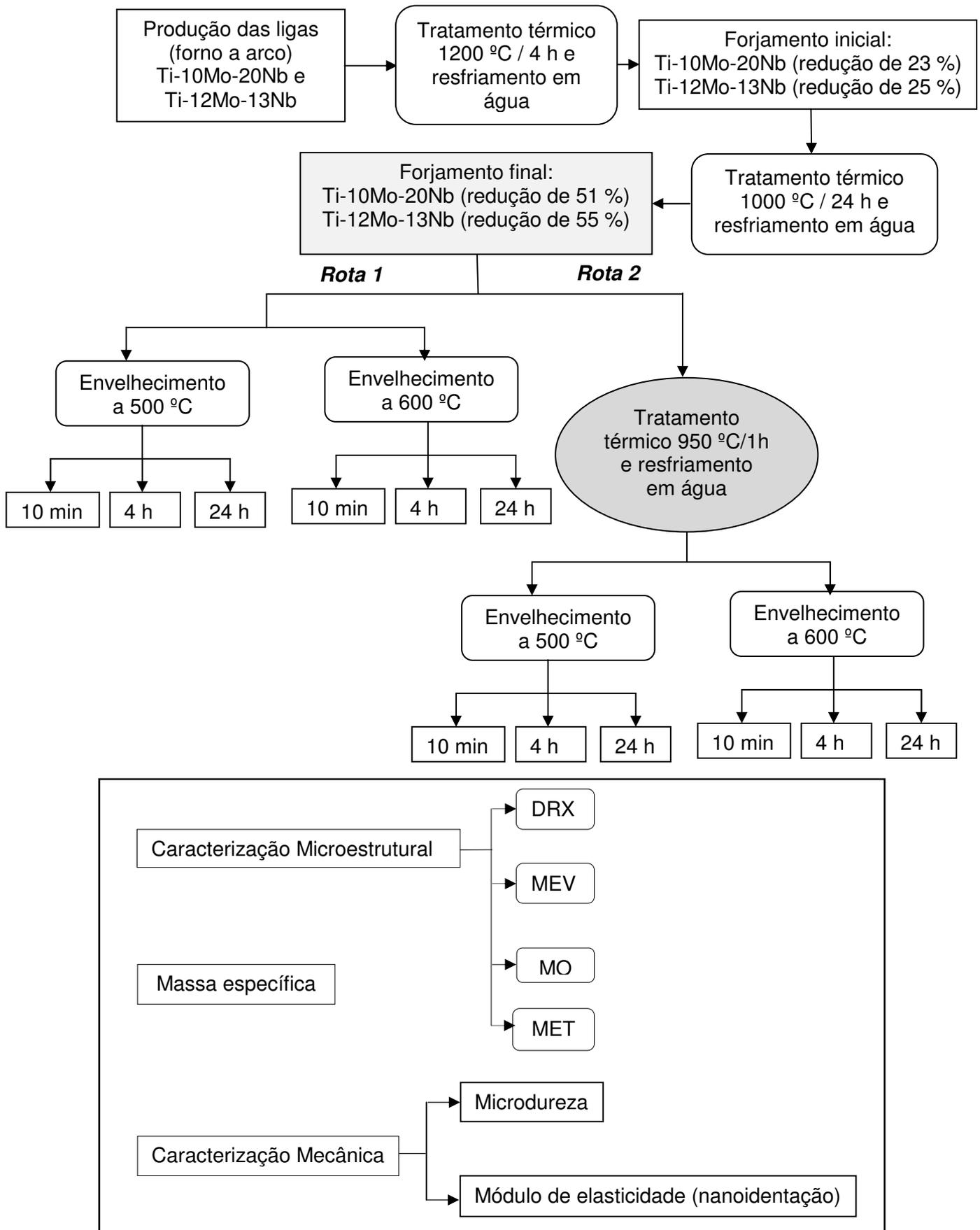


Figura 3.2 – Fluxograma do processamento e caracterizações das ligas Ti-10Mo-20Nb e Ti-12Mo-13Nb.

3.3. OBTENÇÃO DAS LIGAS DE TITÂNIO

3.3.1. MATERIAIS DE PARTIDA

Como materiais de partida foram utilizados cilindros de Ti (grau 2 de acordo com ASTM B265), barras de Nb (> 99.9 %) e discos de Mo (> 99.9 %) de pureza comercial.

Todos estes materiais foram seccionados e em seguida foram submetidos a uma decapagem química em uma solução ácida apropriada para cada metal:

Ti: solução de HNO₃:HF (4:1);

Nb: solução de HNO₃:HF: H₂O (2:2:1);

Mo: solução de HF:HNO₃ (4:1) e em seguida solução de HCl.

Estas decapagens foram realizadas com intuito de remover as impurezas superficiais.

3.3.2. PREPARAÇÃO DAS LIGAS VIA FUSÃO A ARCO

Foram preparadas ligas de aproximadamente 30 g. As pesagens dos materiais foram realizadas em uma balança analítica (Mettler HK60), EEL / USP, com precisão de 10⁻⁴ g.

Para a fusão das ligas, utilizou-se um forno a arco voltaico (FLÜKIGUER) com eletrodo não consumível de tungstênio, atmosfera de argônio (99,999% de pureza), cadinho de cobre refrigerado a água e *getter* de titânio. Após a colocação dos metais no cadinho fez-se vácuo (10⁻⁴ mbar) e purgas com argônio assegurando-se uma atmosfera adequada para o início do processo. Foram realizadas cinco fusões para cada liga, com cinco passes cada, para garantir uma boa homogeneidade composicional. A cada fusão virava-se o lingote no cadinho.

As ligas após a solidificação são aqui referidas no estado 'bruto de fusão'.

A Figura 3.3 mostra uma representação esquemática do cadinho de cobre e o formato da seção transversal da amostra após a solidificação. Os símbolos S, C e I são pontos na amostra que representam as regiões superior, central e inferior, respectivamente.

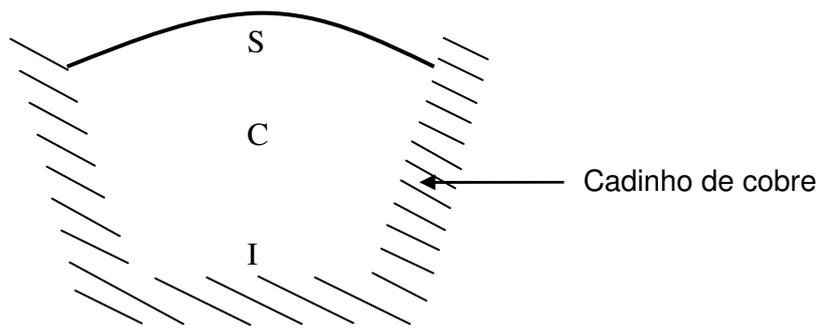


Figura 3.3 - Representação esquemática do cadinho de cobre e o formato da seção transversal da amostra após solidificação.

Após solidificação, as amostras foram pesadas para verificar se houve variação de massa.

3.4. PROCESSAMENTO DAS LIGAS Ti-10Mo-20Nb E Ti-12Mo-13Nb

Nesta seção serão descritos as etapas de processamento das ligas que inclui, tratamentos de homogeneização, deformação plástica por meio de forjamento rotativo a frio, e diferentes tratamentos térmicos após forjamento: envelhecimento e tratamento de recozimento seguido de envelhecimento.

Para a realização dos tratamentos térmicos, os lingotes passaram por uma decapagem química com a finalidade de minimizar as impurezas superficiais que poderiam contaminar o material durante os tratamentos térmicos. Para isso utilizou-se uma solução ácida de HNO_3 e HF na proporção em volume 4:1, respectivamente.

As ligas foram encapsuladas sob vácuo em tubo de quartzo para a realização dos tratamentos térmicos.

Os tratamentos térmicos de solubilização, recozimento e envelhecimento foram realizados em um forno tubular com resistência Super Kanthal, com região de uniformidade de temperatura de 150 mm.

3.4.1. TRATAMENTOS TERMOMECÂNICOS

Os lingotes (cilíndricos) de cada liga foram submetidos a tratamentos térmicos de homogeneização.

O primeiro tratamento de homogeneização foi realizado na temperatura de 1200 °C por 4 h com resfriamento em água a temperatura ambiente com o objetivo de eliminar a estrutura dendrítica.

Em seguida, os lingotes cilíndricos foram deformados plasticamente por forjamento rotativo a frio (swaging), utilizando um equipamento FENN modelo 3F (EEL / USP), até uma redução em área de aproximadamente 23 % para a liga Ti-10Mo-20Nb e 25 % para a liga Ti-12Mo-13Nb.

Com o intuito de obter uma maior deformação plástica das ligas, os lingotes passaram por um segundo tratamento térmico a 1000 °C por 24 h com resfriamento em água a temperatura ambiente. A temperatura e o tempo foram escolhidos baseados nos tratamentos de homogeneização realizados por FERRANDINI *et al.* (2007) para as ligas Ti-35Nb-7Zr-5Ta e Ti-35Nb-7Ta.

Em seguida os lingotes foram deformados por forjamento rotativo a frio até uma redução em área de aproximadamente 51 % para a liga Ti-10Mo-20Nb e 55 % para a liga Ti-12Mo-13Nb.

As ligas forjadas foram seccionadas no sentido transversal por uma cortadora Isomet 1000 da Buehler em vários corpos de prova (comprimento de 10 mm e diâmetro de 4,5 mm). Após este fatiamento as amostras passaram por uma limpeza com acetona utilizando ultra-som durante 30 min.

3.4.2. ENVELHECIMENTO APÓS FORJAMENTO (ROTA 1)

As ligas Ti-10Mo-20Nb e Ti-12Mo-13Nb na condição forjada foram submetidas a tratamentos térmicos de envelhecimento. Foram utilizadas 6 amostras de cada liga para as 6 diferentes condições de envelhecimento. Estes foram realizados nas temperaturas de 500 e 600 °C por 10 min, 4 h e 24 h seguido por resfriamento em água a temperatura ambiente.

3.4.3. TRATAMENTO DE RECOZIMENTO SEGUIDO POR ENVELHECIMENTO (ROTA 2)

As ligas forjadas foram submetidas a um tratamento de recozimento na temperatura de 950 °C por 1 h seguido de resfriamento em água a temperatura ambiente. Esta condição foi selecionada a partir de estudos prévios (GABRIEL, 2006). Em seguida, foram separadas 6 amostras de cada liga para as 6 diferentes condições de envelhecimento. Estes foram realizados nas temperaturas de 500 e 600 °C por 10 min, 4 h e 24 h seguido por resfriamento em água a temperatura ambiente.

3.5. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

3.5.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DAS LIGAS

Para identificação das fases presentes nas ligas Ti-10Mo-20Nb e Ti-12Mo-13Nb no estado bruto de fusão, forjadas, e tratadas termicamente, foram realizadas medidas de difratometria de raios X.

Em estudos preliminares, realizou-se medidas de difratometria de raios X nas ligas na forma de pó e na forma maciça. Os resultados mostraram que na forma de pó, não foi possível observar as reflexões referentes a algumas fases nas ligas de Ti como α e ω , que está associado às deformações das reflexões da fase β nos difratogramas, causado pela deformação plástica do material durante a produção do pó. Já nas amostras na forma polida foi possível identificar as reflexões referentes a estas fases. Devido a isto foi escolhido realizar medidas nas amostras na forma maciça.

A preparação das amostras maciças foi feita da seguinte forma: estas foram lixadas utilizando-se lixas de carbetto de silício na seqüência de 180 a 4000 e em seguida passaram por uma limpeza com água deionizada utilizando ultra-som durante 30 min.

As amostras foram analisadas em um difratômetro marca Shimadzu, modelo XRD 6000 (EEL / USP), nas seguintes condições: radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) com monocromador de grafite, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, varredura (2θ) de 30 a 90 graus, passo angular de $0,05^\circ$ e tempo de contagem de 5 s por ponto. As fendas utilizadas foram: divergência: $0,5^\circ$, espalhamento: $0,5^\circ$ e receptora: 0,15 mm.

As fases presentes foram verificadas através da comparação com difratogramas simulados. As simulações foram realizadas com o programa de computador Powdercell (KRAUS & NOLZE, 1996) inserindo dados catalogados da fase β -Ti, α -Ti, ω -Ti (VILLARS & CALVERT, 1991), α' -Ti (PING *et al.*, 2006) como grupos espaciais, parâmetros de rede e posições atômicas (veja Tabela 3.2). Já para a fase α'' -Ti a identificação foi feita utilizando as fichas de padrões JCPDS (*Joint Committee for Power Diffraction Standards*).

Tabela 3.2 - Dados cristalográficos das fases α -Ti, β -Ti, ω -Ti (PING *et al.*, 2006, VILLARS & CALVERT, 1991), α' -Ti (PING *et al.*, 2006) e α'' -Ti (fichas JCPDS).

Fases	Tipo de rede	Grupo espacial	Parâmetros de rede	Elemento	Posição Wyckoff
α -Ti α' -Ti	Hexagonal compacta	P6 ₃ /m2/m2/c (194)	a = b = 2,9503 Å c = 4,6810 Å	Ti	2c
β -Ti	Cúbica de corpo centrado	I m 3 m (229)	a = 3,3112 Å	Ti	2a
ω -Ti	hexagonal	P6 ₃ /m2/m2/c (191)	a = b = 4,60 Å c = 2,82 Å	Ti1 Ti2	1a 2d
α'' -Ti	ortorrômbica	Cmcm	a = 3,01 Å b = 4,82 Å c = 4,62 Å	—	—

3.5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E MICROSCOPIA ÓPTICA

Para as análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Óptica (MO) as amostras foram preparadas seguindo técnicas metalográficas usuais (embutimento, lixamento e polimento).

As amostras foram embutidas à frio em resina e lixadas utilizando-se lixas de carbetto de silício na seqüência de 180 a 2400. Após o lixamento, as amostras foram polidas com alumina (1 μ m). Na segunda etapa do polimento foi utilizada uma suspensão de polimento composta por 260 ml de OP-S, 40 ml de H₂O₂, 1 ml de HNO₃ e 0,5 ml de HF. O pano de polimento utilizado foi o OP-CHEM (Struers). Este polimento foi realizado até a obtenção de uma superfície lisa isenta de riscos. Em seguida as amostras passaram por um ataque químico para revelar a microestrutura, utilizando-se uma solução Kroll (6 ml de HNO₃, 3 ml de HF e 100 ml de H₂O). As amostras foram atacadas por imersão, por tempos variados de 180 a 300 s.

Foram realizadas análises por MEV das ligas no estado bruto de fusão, na condição forjada e tratadas termicamente, de forma a observar as fases presentes e avaliar a microestrutura do estado bruto de fusão, forjada e dos materiais tratados. As imagens foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura LEO modelo 1450 – VP no modo de elétrons retro-espalhados (contraste de fases), com sistema de análise semiquantitativa de espectrometria de energia dispersiva (EDS) acoplado. Também foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura ZEISS DSM-940-A.

Foram estimadas por EDS a composição global das ligas.

As análises por Microscopia Óptica das ligas no estado bruto de fusão, na condição forjada, como das tratadas termicamente foram realizadas de forma a observar as fases presentes e avaliar a evolução da microestrutura do estado bruto de fusão para aquelas dos materiais tratados. As imagens foram obtidas utilizando um Microscópio Óptico marca LEICA modelo DMIRM com câmera digital Samsung SCC-131 acoplada ao programa de aquisição de imagem LEICA Qwin.

Para a determinação de tamanho de grão da fase β utilizou-se o Método de Hilliard (PADILHA & AMBROSIO FILHO, 2004). Este método consiste em utilizar um círculo de tamanho conhecido sobreposto a micrografia e realizar a contagem de intersecções com os contornos de grão. O tamanho médio do grão pode ser calculado por:

$$d = \frac{L_T}{P \times M} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

onde:

d é o diâmetro médio do grão;

L_T é o comprimento total da linha teste;

P é o número de intersecções com contornos de grão;

M é o aumento

Para as medidas, o comprimento total da linha teste foi de 15 cm e foram utilizadas micrografias ópticas com aumento de 100 x. Os valores de tamanho de grão apresentados no Capítulo 5, correspondem a média de medidas referentes a 5 círculos, conforme acima.

3.5.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Para as análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), as amostras cilíndricas foram seccionadas (espessura de aproximadamente 200 μm) em uma cortadora Isomet 1000 da Buehler, seguido de corte dos discos (3 mm de diâmetro) por um equipamento de punção mecânica (GATAN). Posteriormente, os discos obtidos foram lixados até uma espessura entre 70 e 100 μm .

Para obtenção da amostra final, foi utilizado o afinamento eletrolítico, nas seguintes condições: temperatura de -20 °C, tensão aplicada de 35 V, com eletrólito composto por 10 % de ácido perclórico e 90 % de metanol.

As imagens foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Transmissão marca CM-20 PHILIPS com EDS. Foram obtidos padrões de difração de elétrons para a identificação das fases presentes. Os padrões foram interpretados com os dados cristalográficos citados no item 3.5.1 e com o software Carine versão 3.1 (BOUDIAS & MONCEAU, 1998), que permitiu a simulação dos padrões de difração para comparação com os padrões obtidos.

Foram analisadas amostras das ligas Ti-12Mo-13Nb e Ti-10Mo-20Nb nas condições: envelhecida a 500 °C por 10 min, 4 h e 24 h após forjamento (ROTA 1) e também para a liga Ti-12Mo-13Nb na condição tratada a 950 °C por 1 h resfriada em água a temperatura ambiente e envelhecidas a 500 °C por 10 min, 4 h e 24 h (ROTA 2). Estas condições foram selecionadas com base nos resultados de dureza.

3.6. MASSA ESPECÍFICA

As massas específicas das ligas produzidas foram medidas segundo a norma ASTM, C 20-00 (2005), que se baseia no princípio da balança de Arquimedes, pela equação a seguir:

$$\rho = [(\rho_{H_2O} \times P_s) / P_s (P_i - P_f)] \quad (\text{Eq. 3.2})$$

onde:

ρ é a massa específica da amostra (g/cm^3);

ρ_{H_2O} é a massa específica da água na temperatura do ensaio (1 g/cm^3);

P_s é o peso seco (g);

P_i é o peso da amostra imersa (g);

P_f é o peso do fio imerso (g).

Foi utilizada uma balança analítica (10^{-5} g) e as medidas foram realizadas a temperatura ambiente. Utilizou-se três amostras de cada liga. Além disso, foram medidas as massas específicas do Ti (cp) e da liga Ti-6Al-4V para servir de referência.

3.7. PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS LIGAS

As propriedades mecânicas avaliadas foram módulo de elasticidade e a dureza tanto das ligas no estado bruto de fusão, na condição forjada e das tratadas termicamente. As propriedades do Ti (cp) e da liga Ti-6Al-4V foram avaliadas para comparações.

Para a realização das medidas de módulo de elasticidade por indentação instrumentada e de microdureza, as amostras passaram por uma preparação metalográfica (embutimento, lixamento e polimento). Este polimento foi realizado até a obtenção de uma superfície lisa isenta de riscos. Em seguida as amostras passaram por um ataque químico, utilizando-se uma solução Kroll (6 ml de HNO₃, 3 ml de HF e 100 ml de H₂O).

3.7.1. MEDIDAS DE MICRODUREZA

Foram realizadas medidas de microdureza Vickers das ligas. Utilizou-se um equipamento marca BUEHLER modelo Micromet 2004, sendo a carga adotada de 200 gf por um tempo de indentação de 30 s, tomando-se a média de 10 medidas para cada amostra.

3.7.2. MEDIDAS DE MÓDULO DE ELASTICIDADE POR INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA

A indentação instrumentada é uma técnica que pode ser usada para medir propriedades elásticas e plásticas em escalas bem pequenas. Esta técnica consiste em penetrar uma ponta de diamante no material, registrando-se dados de carga e profundidade de penetração. Estes dados, colocados num gráfico força-deslocamento descrevem curvas denominadas carregamento-descarregamento que caracterizam as amostras.

Propriedades como módulo de elasticidade e dureza são obtidos a partir de um ciclo completo de aplicação e alívio de cargas. O módulo de elasticidade do material pode ser calculado por (BROTZEN, 1994):

$$E_{OP} = \frac{1 - \nu^2}{\left(\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \right)} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

onde, E_{OP} e ν são o módulo de elasticidade e o Coeficiente de Poisson do material de ensaio, E_i e ν_i são o módulo de elasticidade e o Coeficiente de Poisson do indentador. Para o diamante, $E_i = 1141$ GPa e $\nu_i = 0.07$ (OLIVER & PHARR, 1992, OLIVER & PHARR, 2004). Como o módulo de elasticidade determinado diretamente da curva força-profundidade de contato é um módulo misto (E_r) composto pelo indentador e o material em análise, foi obtido uma expressão baseada nas relações desenvolvidas por SNEDDON (1965) para o módulo elástico misto (OLIVER & PHARR, 1992, OLIVER & PHARR, 2004):

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A(h_c)}} \quad (\text{Eq. 3.4})$$

onde S é a rigidez (tenacidade de contato) obtida experimentalmente pela curvatura inicial da curva de descarregamento, h_c é a profundidade de contato corrigida, A é a área de contato projetada e β é uma constante dependente da geometria do indentador, sendo igual a 1,034 para uma geometria triangular (OLIVER & PHARR,1992, OLIVER & PHARR, 2004).

Para as medidas foi utilizado um equipamento Nano-indenter XP produzido pela MTS.

Em cada amostra foram feitas 3 matrizes (3 x 3), num total de 27 indentações por amostra distanciadas de 0,5 mm entre si. Utilizou-se uma ponta do tipo Berkovich (forma piramidal de três lados). Para cada indentação foram realizados 10 carregamentos com uma carga máxima aplicada de 400 mN. Os valores de módulo obtidos foram para uma profundidade de $\sim 2 \mu\text{m}$. Já para o Ti e a liga Ti-6Al-4V foram realizadas 16 indentações, numa matriz (4 x 4).

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. COMPOSIÇÃO NOMINAL DAS LIGAS PRODUZIDAS

As variações de massa das ligas Ti-10Mo-20Nb e Ti-12Mo-13Nb nas fusões foram inferiores a 1 %.

Os resultados de microanálise obtidos por EDS em pontos aleatórios das ligas no estado bruto de fusão apresentaram valores próximos àqueles das composições nominais das ligas em estudo, conforme Tabela 4.1.

Tabela 4.1- Composições nominais (EDS) das ligas no estado bruto de fusão.

Ligas	Ti (% em massa)	Mo (% em massa)	Nb (% em massa)
Ti-10Mo-20Nb	69,8 ± 1,5	9,5 ± 0,4	20,7 ± 1,7
Ti-12Mo-13Nb	75,1 ± 1,2	11,4 ± 0,3	13,5 ± 1,0

4.2. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DA LIGA Ti-10Mo-20Nb

4.2.1. ESTADO BRUTO DE FUSÃO, TRATADA E FORJADA (FINAL)

Para a verificação das fases formadas na liga Ti-10Mo-20Nb [Moeq = 15,6], foram feitas medidas de difratometria de raios X (DRX) e análises por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) na liga após as diferentes condições de processamento.

A Figura 4.1 mostra os difratogramas da liga Ti-10Mo-20Nb no estado bruto de fusão, após tratamento a 1000 °C / 24 h e resfriamento em água (RA) e na condição forjada (final). Notam-se somente reflexões referentes à fase β nos difratogramas em todas as condições. Os resultados estão de acordo com o proposto por MYTHILI *et al.* (2005) e HO *et al.* (1999) que mostraram que a partir 10 % [Moeq] obtém-se ligas β monofásicas.

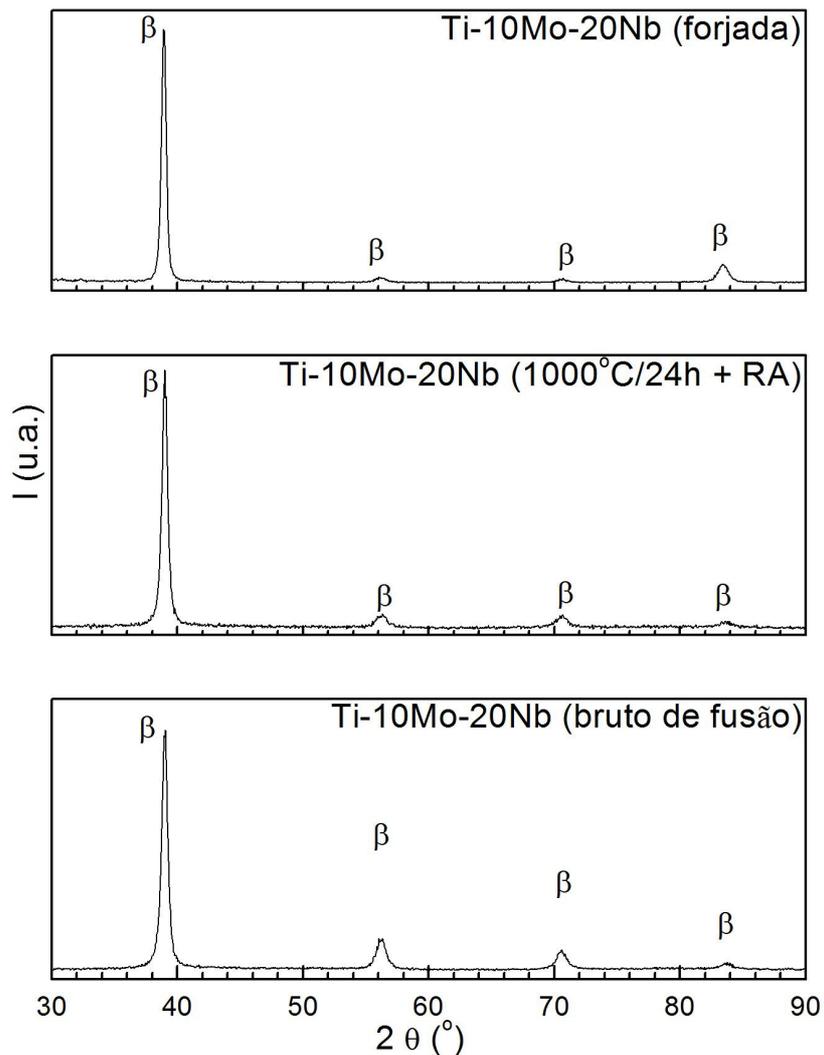


Figura 4.1 – Difratomogramas da liga Ti-10Mo-20Nb no estado bruto de fusão, após tratamento térmico a 1000 °C / 24 h + RA e forjamento.

A Figura 4.2 mostra as micrografias obtidas para a liga no estado bruto de fusão, após tratamento térmico a 1000 °C / 24 h + RA e forjamento. A Figura 4.2 (a) apresenta a estrutura bruta de fusão, obtida por MO. Observa-se uma microestrutura do tipo dendrítica, onde há uma diferença na morfologia devido às diferentes velocidades de resfriamento em diferentes regiões do lingote durante a solidificação.

Já as Figuras 4.2 (b) e (c) apresentam as estruturas tratada e forjada (final), obtidas por MEV, respectivamente. Observou-se somente a presença de uma fase nas micrografias, devendo se tratar da fase β de acordo com os resultados de difração de raios X. A micrografia da liga na condição forjada (Figura 4.2 c) mostra bandas de deformação.

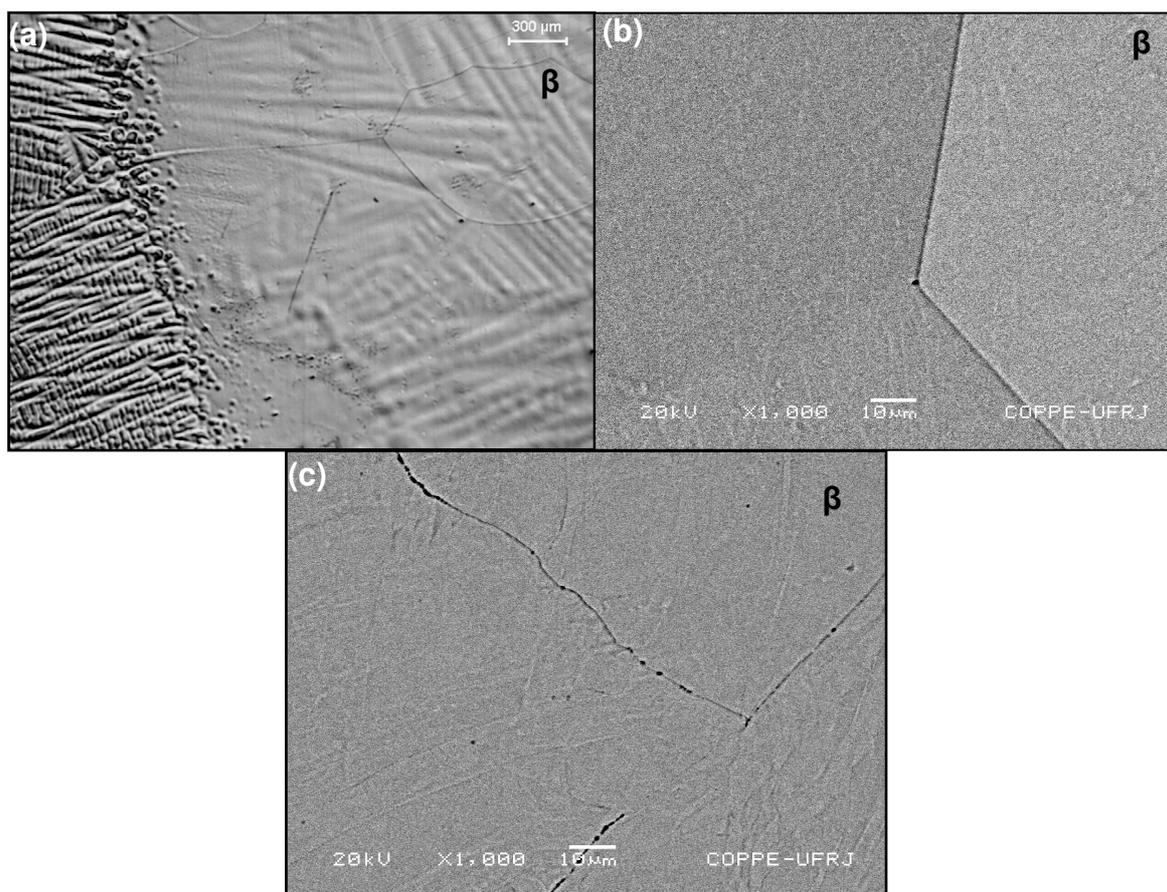


Figura 4.2 – Micrografias da liga Ti-10Mo-20Nb (a) no estado bruto de fusão (MO), (b) após tratamento térmico a 1000 °C / 24 h + RA (MEV) e (c) após forjamento (MEV).

4.2.2. ENVELHECIMENTO APÓS FORJAMENTO (ROTA 1)

4.2.2.1. ENVELHECIMENTO A 500 °C

A Figura 4.3 mostra os resultados de DRX da liga Ti-10Mo-20Nb envelhecida (ROTA 1), na temperatura de 500 °C por 10 min, 4 h e 24 h. Observou-se a presença de fase α na matriz β nos tratamentos de envelhecimento realizados por 4 h e 24 h e o aumento do tempo do envelhecimento acarretou no aumento das intensidades das reflexões referentes a fase α nos difratogramas de raios X. Como esperado, a fração volumétrica de fase α aumenta com o tempo de envelhecimento.

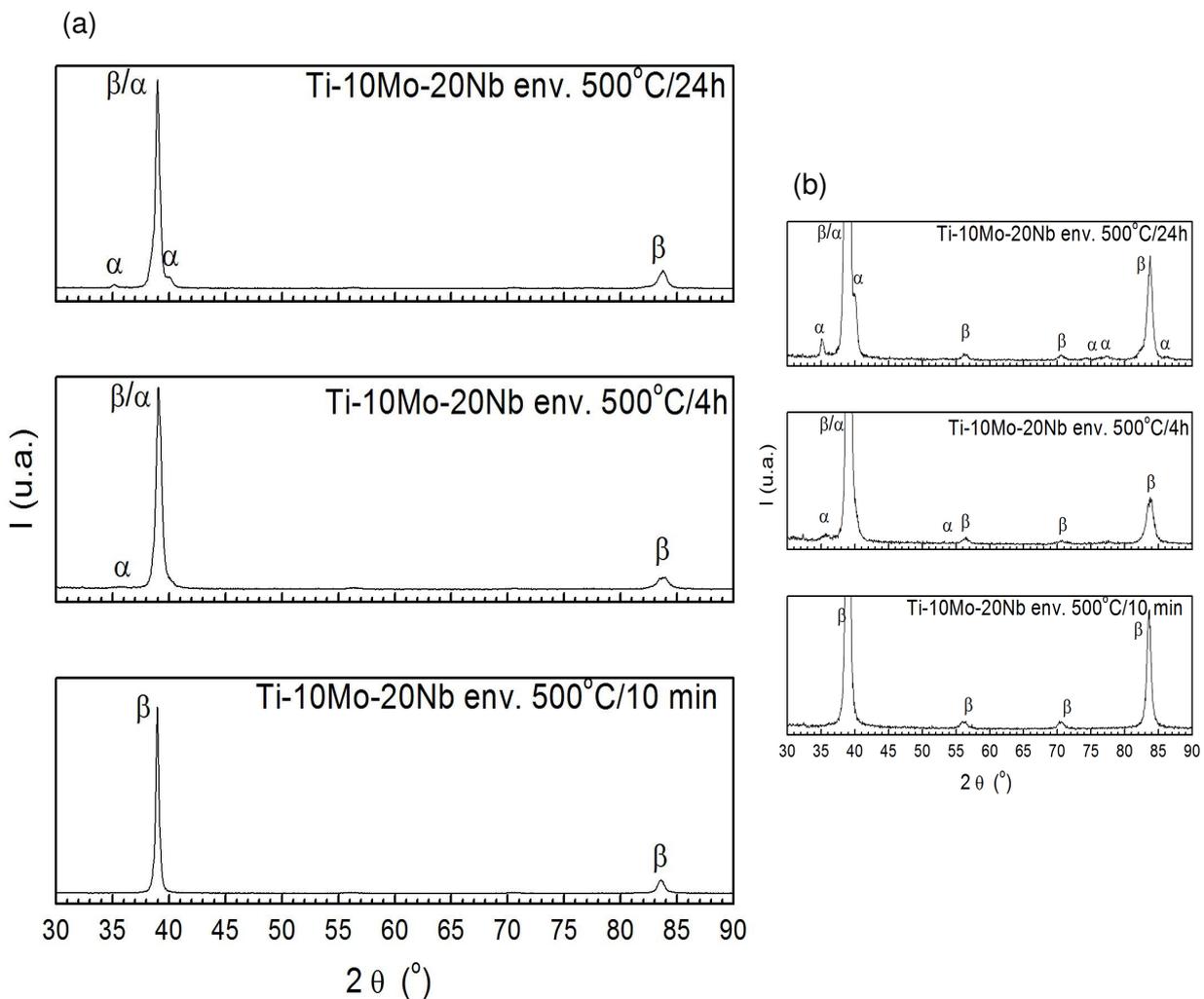


Figura 4.3 – Difratomogramas da liga Ti-10Mo-20Nb envelhecida na temperatura de 500 °C por 10 min, 4 h e 24 h (ROTA 1): (a) difratograma completo e (b) difratograma cortando a reflexão mais intensa, para salientar reflexões de baixa intensidade, próximas do nível de ruído.

A Figura 4.4 mostra as micrografias obtidas por MEV da liga envelhecida a 500 °C por 10 min, 4 h e 24 h. Não foi possível visualizar a presença da fase α (detectada por DRX) nas micrografias da liga devido ao pequeno tamanho dos precipitados. Sugere-se que a precipitação desta tenha ocorrido de forma fina e homogênea, o que é a seguir confirmado nos resultados de análises por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

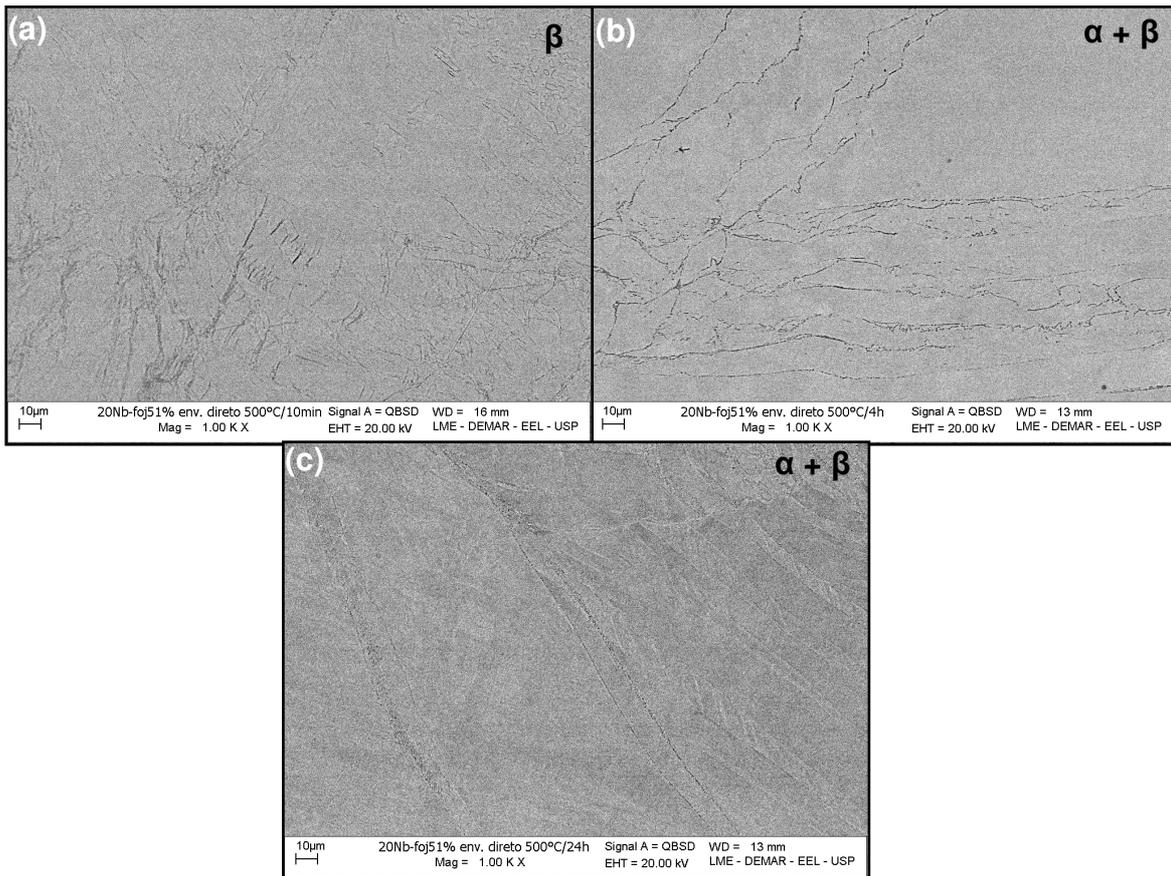


Figura 4.4 – Micrografias obtidas por MEV da liga Ti-10Mo-20Nb, ROTA 1: (a) envelhecida a 500 °C / 10 min, (b) envelhecida a 500 °C / 4 h, e (c) envelhecida a 500 °C / 24 h.

Micrografias de MET da liga envelhecida a 500 °C / 10 min são mostradas na Figura 4.5. Esta mostra uma imagem de campo claro (a) e o padrão de difração em anel (b) da liga onde se identifica a presença das fases α e β . Observa-se lamelas da fase α (Figura 4.5 a) em uma matriz de fase β , porém em pequena quantidade. A fase ω não foi observada nesta condição.

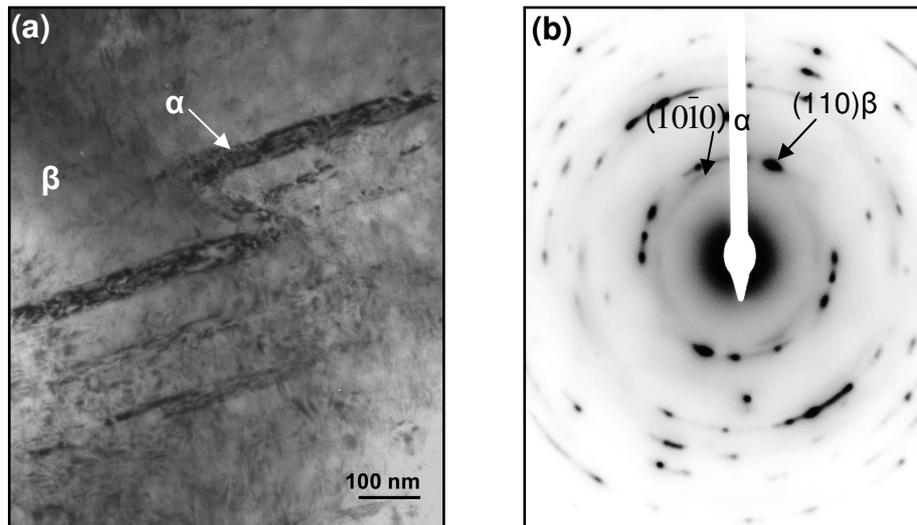


Figura 4.5 – Análises por MET da liga Ti-10Mo-20Nb envelhecida a 500 °C / 10 min (ROTA 1): (a) imagem de campo claro mostrando lamelas da fase α (escuro) em uma matriz β e (b) padrão de difração com indicação das fases α e β .

A Figura 4.6 mostra uma imagem de campo claro (a) da liga envelhecida a 500 °C / 4 h e o padrão de difração (b) da liga onde se identifica a presença das fases α e β . Observou-se uma maior quantidade de lamelas de fase α nesta condição em relação ao envelhecimento realizado por 10 min. Não foi observada a precipitação de fase ω na matriz β .

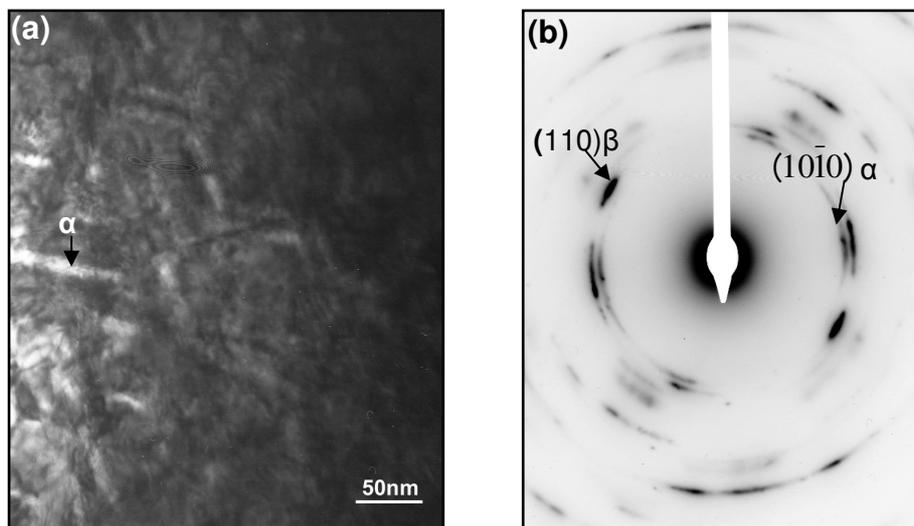


Figura 4.6 – Análises por MET da liga Ti-10Mo-20Nb envelhecida a 500 °C / 4 h (ROTA 1): (a) imagem de campo claro mostrando lamelas da fase α (branco) em uma matriz β e (b) padrão de difração com indicação das fases α e β .

A Figura 4.7 mostra duas imagens de campo claro da liga envelhecida a 500 °C / 24 h, onde a primeira (a) mostra lamelas da fase α na matriz β e a segunda

(b) mostra a fase α na forma de partículas não lamelares na matriz β . A Figura 4.7 (c) apresenta o padrão de difração da liga onde se identifica a presença das fases α e β . Com o aumento do tempo de envelhecimento verificou-se uma maior fração volumétrica de fase α e um coalescimento dos precipitados. As análises não mostraram a presença de fase ω .

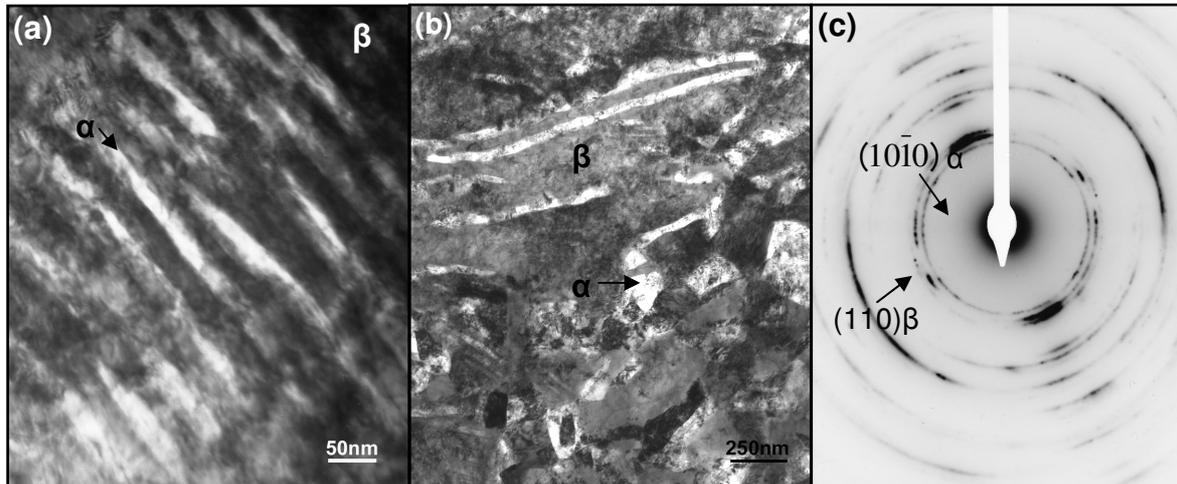


Figura 4.7 – Análises por MET da liga Ti-10Mo-20Nb envelhecida a 500 °C / 24 h (ROTA 1): (a) imagem de campo claro mostrando lamelas da fase α (branco) em uma matriz β , (b) imagem de campo claro mostrando partículas não lamelares da fase α (branco) em uma matriz β e (c) padrão de difração com indicação das fases α e β .

Estes resultados estão de acordo com as análises por DRX que mostraram que com o aumento do tempo de envelhecimento houve um aumento da fração volumétrica da fase α .

A Tabela 4.2 apresenta o comprimento e espessura média das lamelas da fase α e a relação comprimento / espessura (C / E) para cada condição de envelhecimento. Devido à pequena quantidade de precipitados da fase α no envelhecimento a 500 ° C / 10 min não foi possível obter o comprimento e a espessura média. Observou-se que do envelhecimento por 4 h para o de 24 h houve um aumento do comprimento, da espessura dos precipitados, e da relação C / E.

Tabela 4.2 – Comprimento (C), espessura média (E) e relação C / E das lamelas da fase α na liga Ti-10Mo-20Nb envelhecida a 500 °C por 4 h e 24 h.

Condições	Comprimento (C) da fase α (nm)	Espessura (E) da fase α (nm)	Relação C/E
Envelhecida a 500 °C / 4h	40 ± 20	9 ± 2	4,44
Envelhecida a 500 °C / 24 h	150 ± 60	24 ± 12	6,25

4.2.2.2. ENVELHECIMENTO A 600 °C

A Figura 4.8 apresenta os resultados de DRX da liga Ti-10Mo-20Nb envelhecida após forjamento, na temperatura de 600 °C por 10 min, 4 h e 24 h. Observou-se a presença de fase α na matriz β nos tratamentos de envelhecimento realizados por 4 h e 24 h e com o aumento do tempo do envelhecimento as reflexões referentes a fase α se tornaram mais intensas, indicando que a fração volumétrica de fase α aumentou com o tempo de envelhecimento.

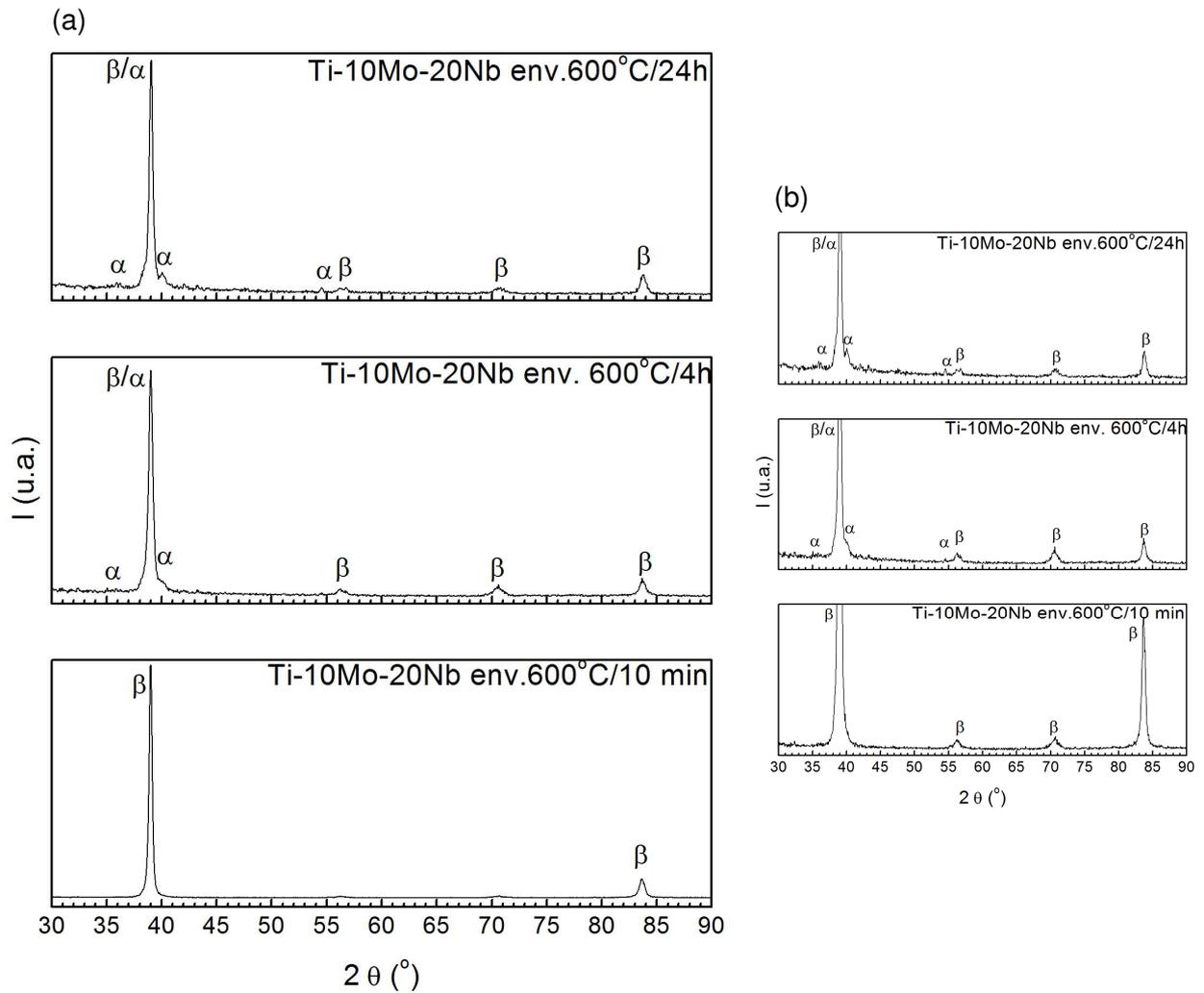


Figura 4.8 – Difratomogramas da liga Ti-10Mo-20Nb envelhecida na temperatura de 600 °C por 10 min, 4 h e 24 h (ROTA 1): (a) difratograma completo e (b) difratograma cortando a reflexão mais intensa, para salientar reflexões de baixa intensidade, próximas do nível de ruído.

A Figura 4.9 mostra as micrografias obtidas por MEV da liga envelhecida a 600 °C por 10 min, 4 h e 24 h. Não foi possível visualizar a presença da fase α nas micrografias por MEV da liga, o que se deve ao pequeno tamanho dos precipitados, similar ao observado para a liga envelhecida a 500 °C (Figuras 4.5, 4.6 e 4.7).

Observou-se nos resultados de MEV da liga envelhecida a 500 °C (Figura 4.4) e 600 °C (ROTA 1), indícios ainda de material deformado.

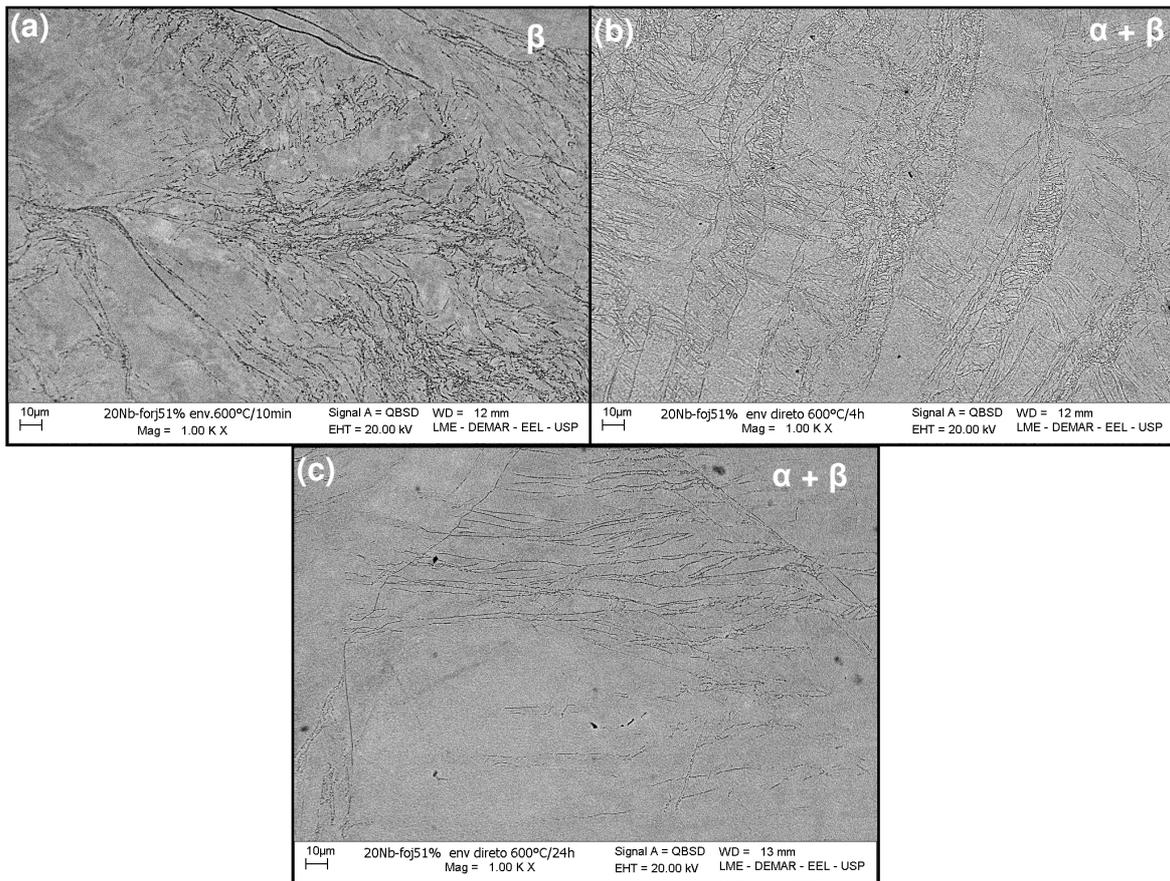


Figura 4.9 – Micrografias obtidas por MEV da liga Ti-10Mo-20Nb, ROTA 1: (a) envelhecida a 600 °C / 10 min, (b) envelhecida a 600 °C / 4 h, e (c) envelhecida a 600 °C / 24 h.

4.2.3. TRATAMENTO A 950 °C / 1 h SEGUIDO DE ENVELHECIMENTO (ROTA 2)

4.2.3.1. ENVELHECIMENTO A 500 °C

A Figura 4.10 apresenta os resultados de DRX da liga Ti-10Mo-20Nb tratadas a 950 °C / 1 h seguido de resfriamento em água e envelhecida na temperatura de 500 °C por 10 min, 4 h e 24 h. Observou-se a presença de fase α na matriz β no envelhecimento por 10 min e as reflexões referentes a fase α se tornaram mais intensas com o aumento do tempo do envelhecimento.

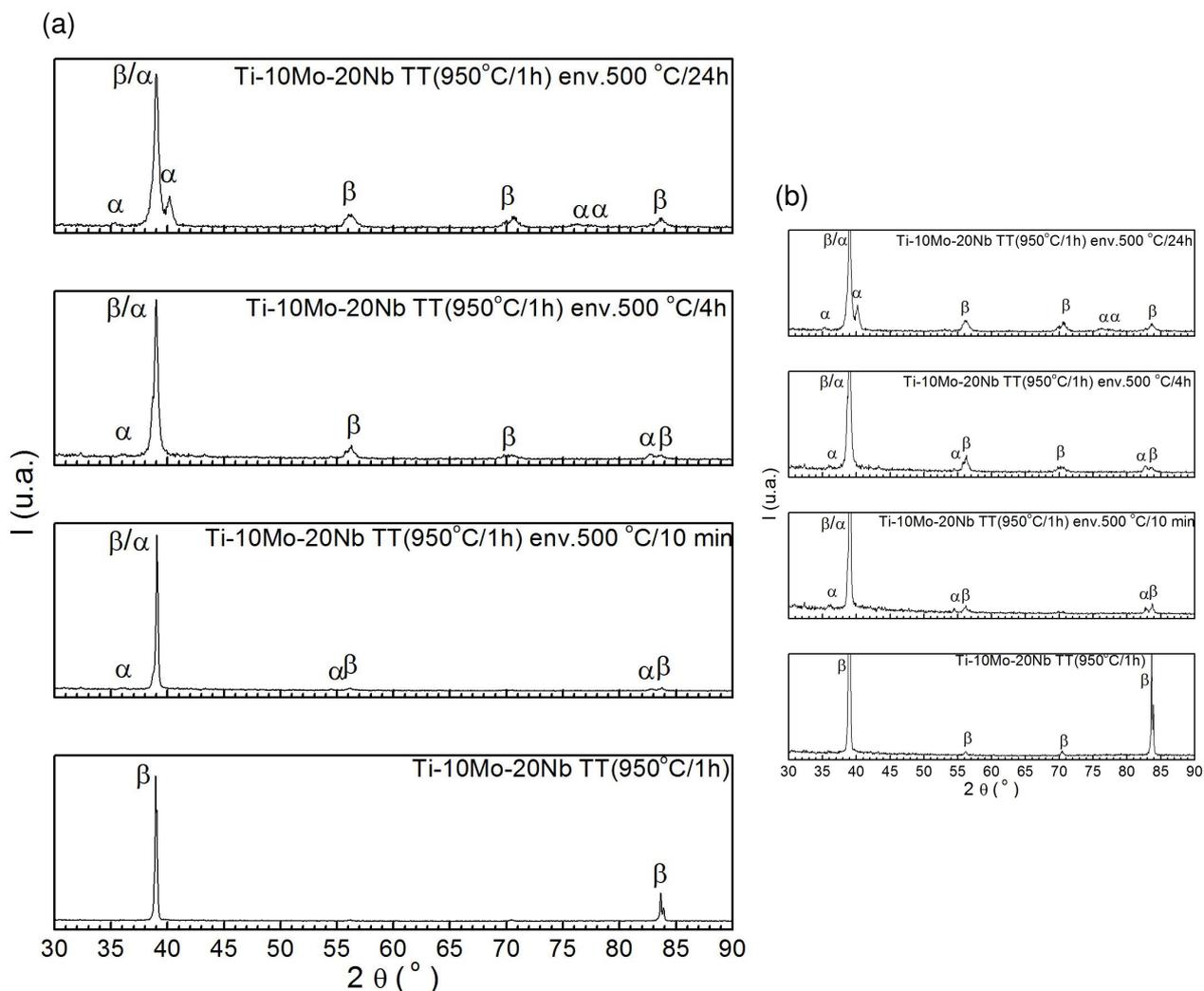


Figura 4.10 – Difratogramas da liga Ti-10Mo-20Nb tratada a 950 °C / 1 h e envelhecida na temperatura de 500 °C por 10 min, 4 h e 24 h (ROTA 2): (a) difratograma completo e (b) difratograma cortando a reflexão mais intensa, para salientar reflexões de baixa intensidade, próximas do nível de ruído.

A Figura 4.11 mostra as micrografias obtidas por MEV da liga na condição solubilizada a 950 °C / 1 h e envelhecida a 500 °C por 10 min, 4 h e 24 h. Observou-se que o tratamento a 950 °C / 1 h acarretou na recristalização do material. Em relação ao envelhecimento, verificou-se que com o aumento do tempo de envelhecimento houve um aumento da fração volumétrica da fase α . Não foi possível observar a presença da fase α no envelhecimento por 10 min, que pode estar relacionado ao pequeno tamanho dos precipitados e / ou baixa fração volumétrica. As manchas brancas nas micrografias (Figura 4.11 a e b) são artefatos ocasionados pela preparação metalográfica (ataque químico).

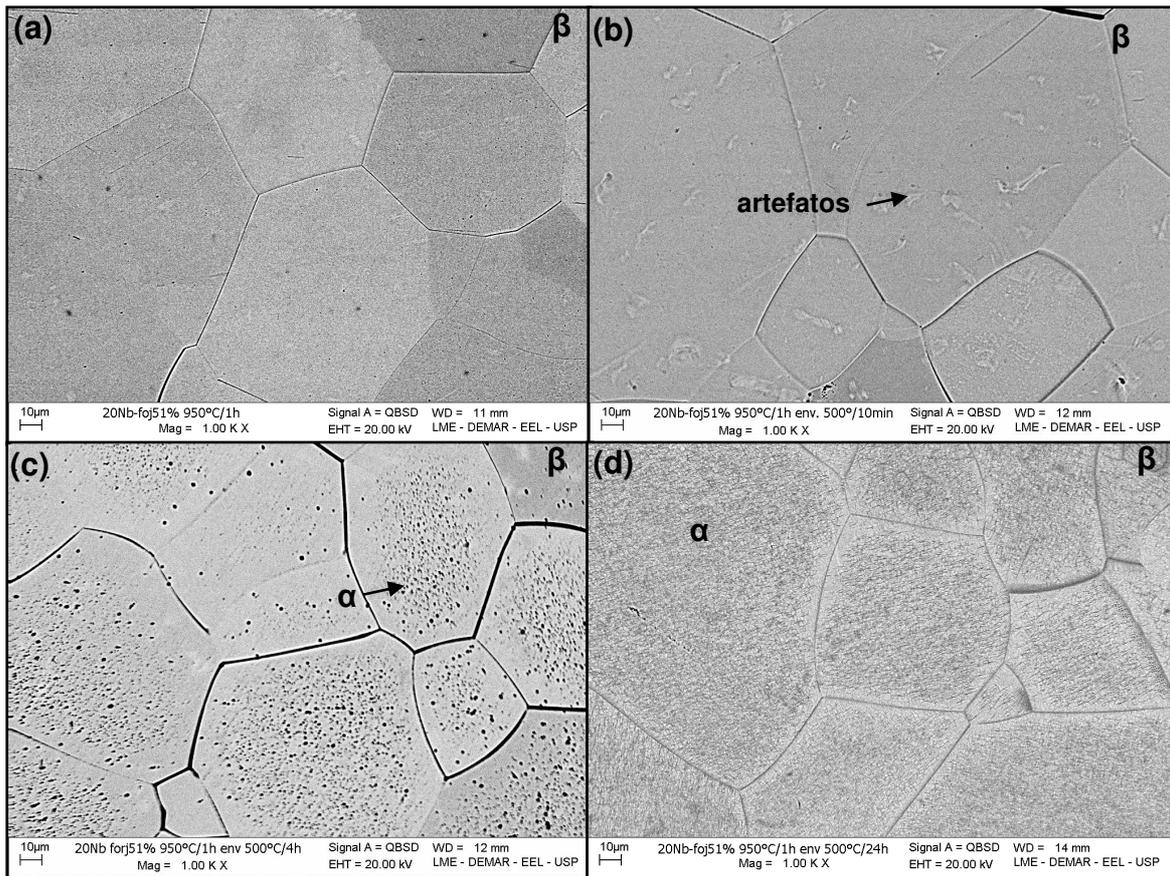


Figura 4.11 – Micrografias obtidas por MEV da liga Ti-10Mo-20Nb, ROTA 2: (a) tratada a 950 °C / 1 h (b) envelhecida a 500 °C / 10 min, (c) envelhecida a 500 °C / 4 h e (d) envelhecida a 500 °C / 24 h.

A Tabela 4.3 apresenta as médias de tamanho de grão β , comprimento, espessura e a relação C / E da fase α para cada condição de tratamento. Como era esperado, não foi observada variação do tamanho de grão nesta temperatura de envelhecimento tendo em vista que nos envelhecimentos após forjamento (ROTA 1) não ocorreu recristalização do material. Em relação ao tamanho dos precipitados da fase α , observou-se que do envelhecimento de 4 h para 24 h houve um aumento do comprimento dos precipitados, porém uma diminuição da espessura e, portanto uma maior relação C / E.

Tabela 4.3 - Tamanho de grão β , comprimento (C), espessura média (E) e relação C / E das lamelas da fase α na liga Ti-10Mo-20Nb tratada a 950 °C / 1 h e envelhecida a 500 °C por 10 min, 4 h e 24 h.

Condições	Tamanho de grão (μm)	Comprimento (C) da fase α (μm)	Espessura (E) da fase α (μm)	Relação C/E
Tratada a 950 °C / 1 h	92,9 \pm 6,0	-----	-----	-----
Envelhecida a 500 °C / 10 min	83,3 \pm 9,9	-----	-----	-----
Envelhecida a 500 °C / 4 h	89,8 \pm 10,9	1,8 \pm 0,6	1,3 \pm 0,5	1,4
Envelhecida a 500 °C / 24 h	103,9 \pm 21,2	5,0 \pm 2,1	0,3 \pm 0,1	16,7

4.2.3.2. ENVELHECIMENTO A 600 °C

A Figura 4.12 mostra os resultados de DRX da liga Ti-10Mo-20Nb envelhecida na temperatura de 600 °C por 10 min, 4 h e 24 h. Observou-se a presença de fase α na matriz β no envelhecimento a partir de 10 min e com o aumento do tempo do envelhecimento observou-se que as reflexões referentes a fase α se tornaram mais intensas.

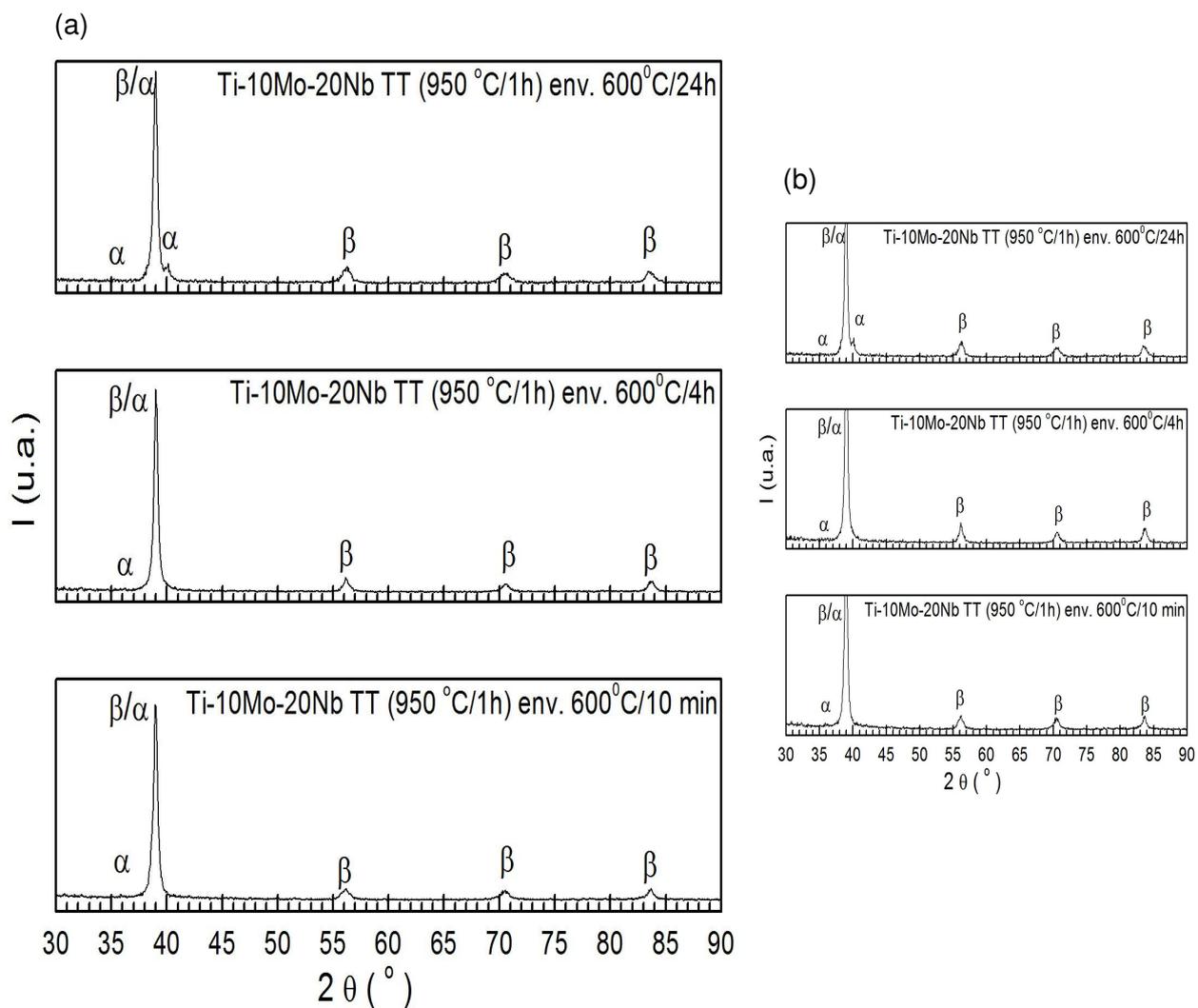


Figura 4.12 – Difratogramas da liga Ti-10Mo-20Nb envelhecida na temperatura de 600 °C por 10 min, 4 h e 24 h (ROTA 2): (a) difratograma completo e (b) difratograma cortando a reflexão mais intensa, para salientar reflexões de baixa intensidade, próximas do nível de ruído.

A Figura 4.13 mostra as micrografias (MEV) da liga na condição envelhecida a 600 °C por 10 min, 4 h e 24 h. Com o aumento do tempo de envelhecimento houve um aumento da fração volumétrica da fase α . As manchas brancas na micrografia (Figura 4.13 a) são artefatos devido à preparação metalográfica. Similarmente ao verificado na liga envelhecida após forjamento, a fase α não foi identificada na amostra envelhecida por 10 min, em virtude do pequeno tamanho dos precipitados e / ou baixa fração volumétrica.

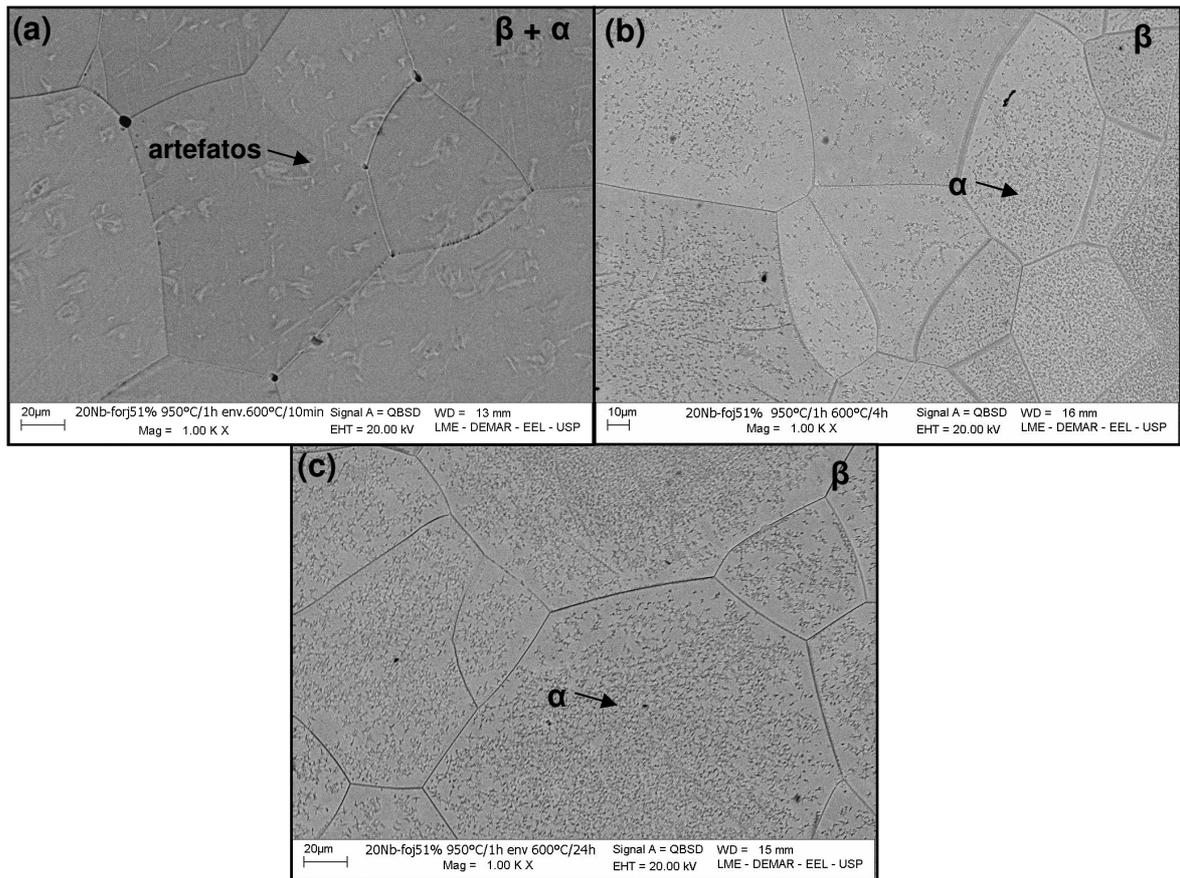


Figura 4.13 – Micrografias obtidas por MEV da liga Ti-10Mo-20Nb ROTA 2: (a) envelhecida a 600 °C / 10 min, (b) envelhecida a 600 °C / 4 h e (c) envelhecida a 600 °C / 24 h.

A Tabela 4.4 apresenta as médias de tamanho de grão de β , o comprimento, espessura e a relação C / E da fase α para cada condição de envelhecimento. Como era esperado, não foi observada variação do tamanho de grão nesta temperatura de envelhecimento, o que está de acordo com o observado nos envelhecimentos após forjamento (ROTA 1) onde não se observou recristalização do material. Em relação ao tamanho dos precipitados da fase α , observou-se que do envelhecimento realizado por 4 h para o de 24 h houve um aumento da espessura dos precipitados e uma relação C / E menor.

Tabela 4.4 - Tamanho de grão β , comprimento (C), espessura média (E) e relação C / E das lamelas da fase α na liga Ti-10Mo-20Nb envelhecida a 600 °C por 10 min, 4 h e 24 h.

Condições	Tamanho de grão (μm)	Comprimento (C) da fase α (μm)	Espessura (E) da fase α (μm)	Relação C/E
Envelhecida a 600 °C / 10 min	116,2 \pm 10,9	-----	-----	-----
Envelhecida a 600 °C / 4 h	104,2 \pm 16,6	3,3 \pm 1,1	0,7 \pm 0,3	4,7
Envelhecida a 600 °C / 24 h	106,6 \pm 7,9	3,3 \pm 1,6	0,9 \pm 0,2	3,7

Comparando os envelhecimentos a 500 °C / 24 h e 600 °C / 24 h (ROTA 2) verificou-se uma maior precipitação de fase α no envelhecimento em menor temperatura coerente com a menor distância para a β -transus.

4.3. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DA LIGA Ti-12Mo-13Nb

4.3.1. ESTADO BRUTO DE FUSÃO, TRATADA E FORJADA (FINAL)

Para a análise das fases formadas na liga Ti-12Mo-13Nb, foram realizadas medidas de DRX e análises por MO e MEV da liga nas diferentes condições.

A Figura 4.14 mostra os resultados de DRX da liga Ti-12Mo-13Nb no estado bruto de fusão, após tratamento térmico a 1000 °C / 24 h e resfriamento em água (RA) e na condição forjada (final). Observou-se somente reflexões referentes à fase β nos difratogramas em todas as condições, similar ao observado para a liga Ti-10Mo-20Nb.

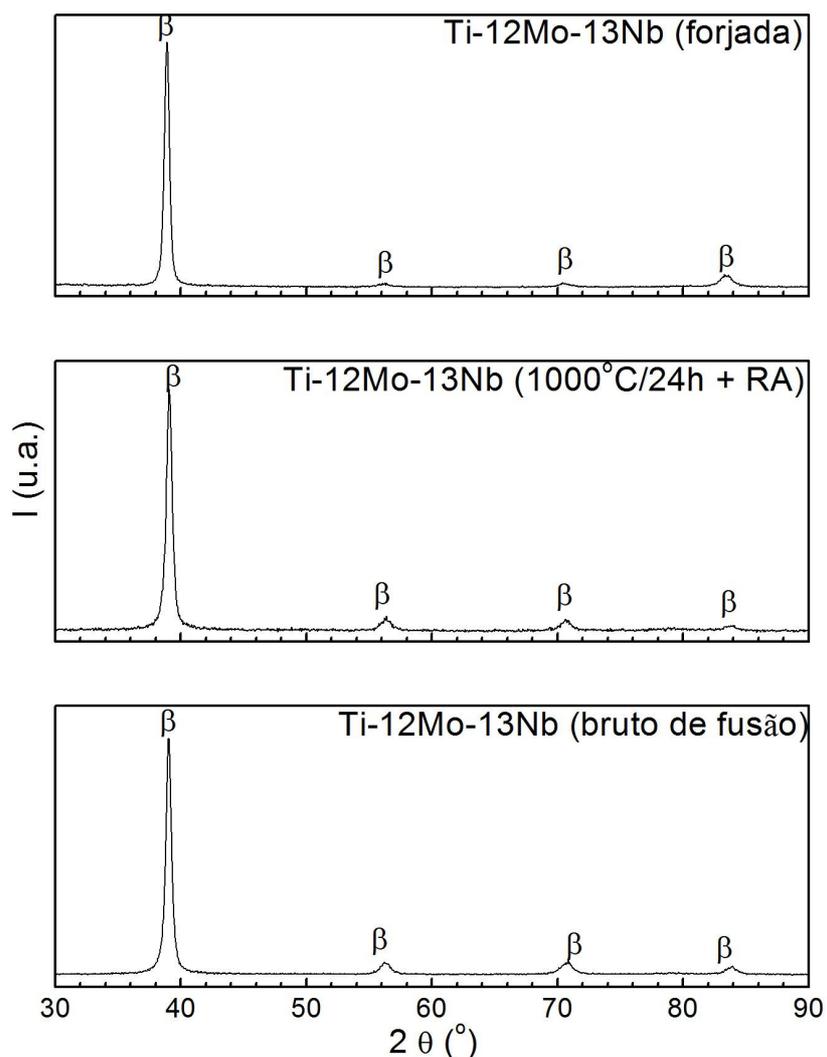


Figura 4.14 – Difractogramas da liga Ti-12Mo-13Nb no estado bruto de fusão, após tratamento térmico a 1000 °C / 24 h + RA e forjamento.

A Figura 4.15 mostra micrografias obtidas para a liga no estado bruto de fusão, após tratamento térmico a 1000 °C / 24 h + RA e forjamento (final). A Figura 4.15 (a) apresenta a estrutura bruta de fusão obtida por MO. Observa-se uma microestrutura do tipo dendrítica, com diferença na morfologia conforme observado para a liga Ti-10Mo-20Nb na mesma condição.

Já as Figuras 4.15 (b) e (c) apresentam, respectivamente a estrutura tratada e forjada, obtidas por MEV. Observou-se somente a presença de uma fase nas micrografias, devendo se tratar da fase β de acordo com os resultados de DRX. A micrografia da liga na condição forjada (4.15 c) mostra bandas de deformação.

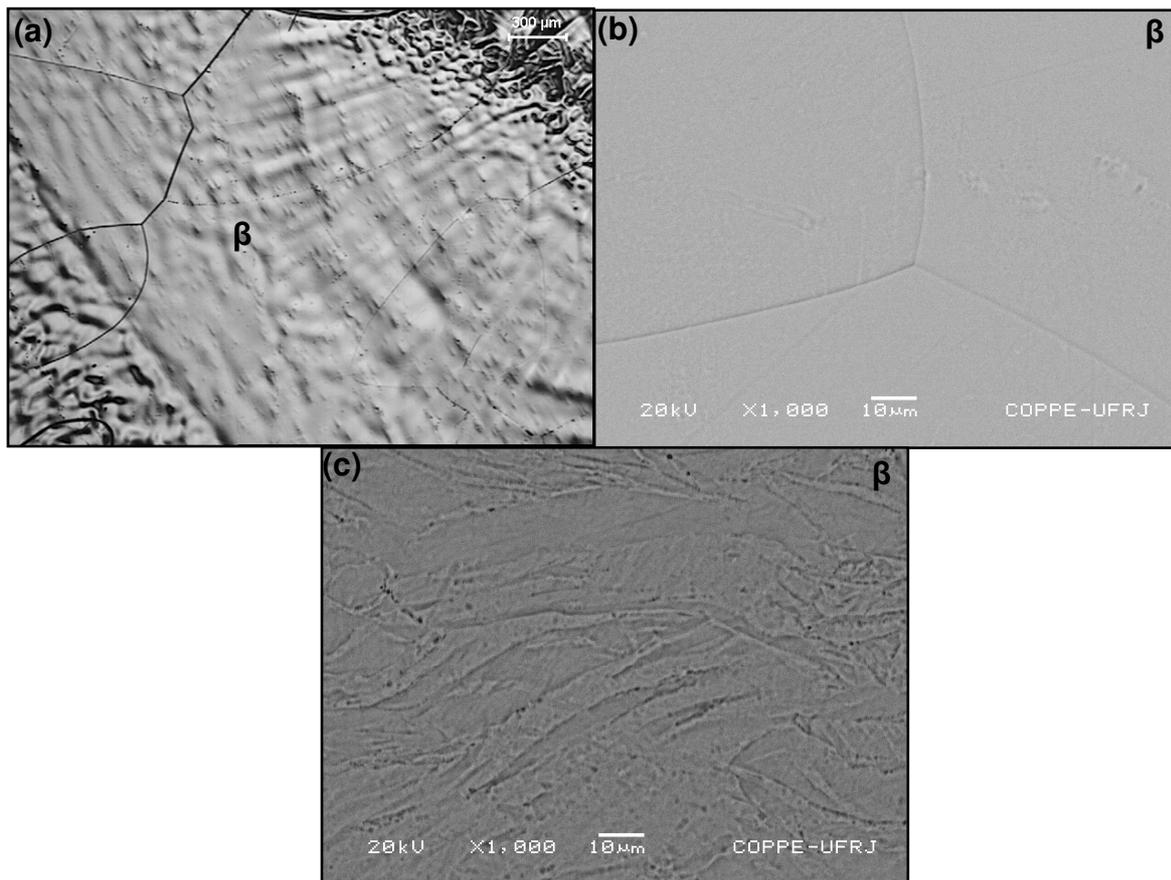


Figura 4.15 – Micrografias da liga Ti-12Mo-13Nb: (a) no estado bruto de fusão (MO), (b) após tratamento térmico a 1000 °C / 24 h + RA (MEV) e (c) forjamento (MEV).

4.3.2. ENVELHECIMENTO APÓS FORJAMENTO (ROTA 1)

4.3.2.1. ENVELHECIMENTO A 500 °C

A Figura 4.16 apresenta os resultados de DRX da liga Ti-12Mo-13Nb envelhecidas (ROTA 1) na temperatura de 500 °C por 10 min, 4 h e 24 h. Observou-se a presença de fase α na matriz β no envelhecimento realizado a partir de 10 min e com o aumento do tempo do envelhecimento observou-se que as reflexões referentes a fase α se tornaram mais intensas. Nos resultados de difratometria de raios X da liga Ti-10Mo-20Nb não foi observada a presença de reflexão referente a fase α em 10 min devido a pequena fração volumétrica desta fase que somente pode ser observada por MET.

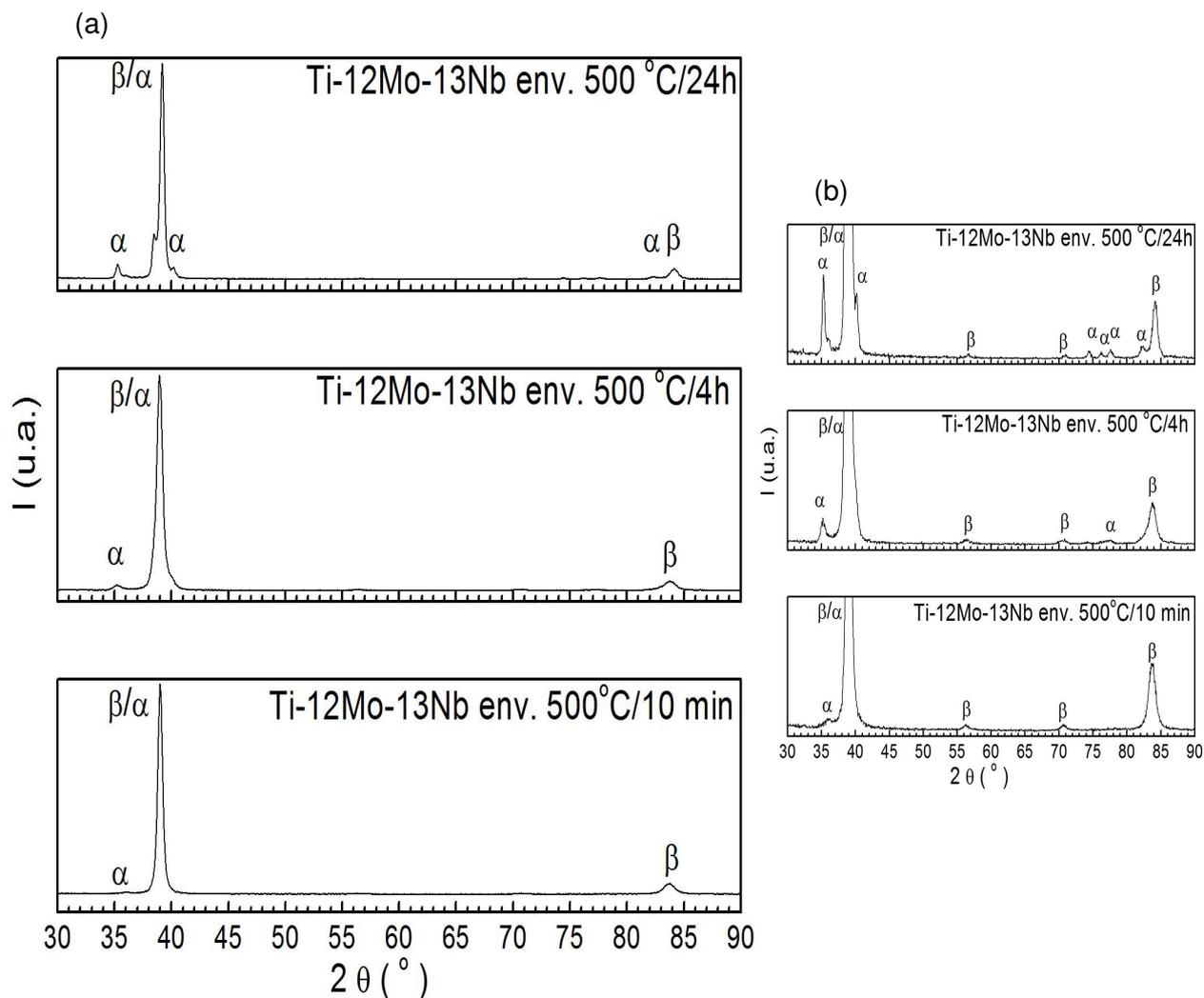


Figura 4.16 – Difratogramas da liga Ti-12Mo-13Nb envelhecida na temperatura de 500 °C por 10 min, 4 h e 24 h (ROTA 1): (a) difratograma completo e (b) difratograma cortando a reflexão mais intensa, para salientar reflexões de baixa intensidade, próximos do nível de ruído.

A Figura 4.17 mostra as micrografias obtidas por MEV da liga envelhecida a 500 °C por 10 min, 4 h e 24 h. Não foi possível observar a presença da fase α nas micrografias devido ao pequeno tamanho dos precipitados e aos efeitos de deformação da fase β .

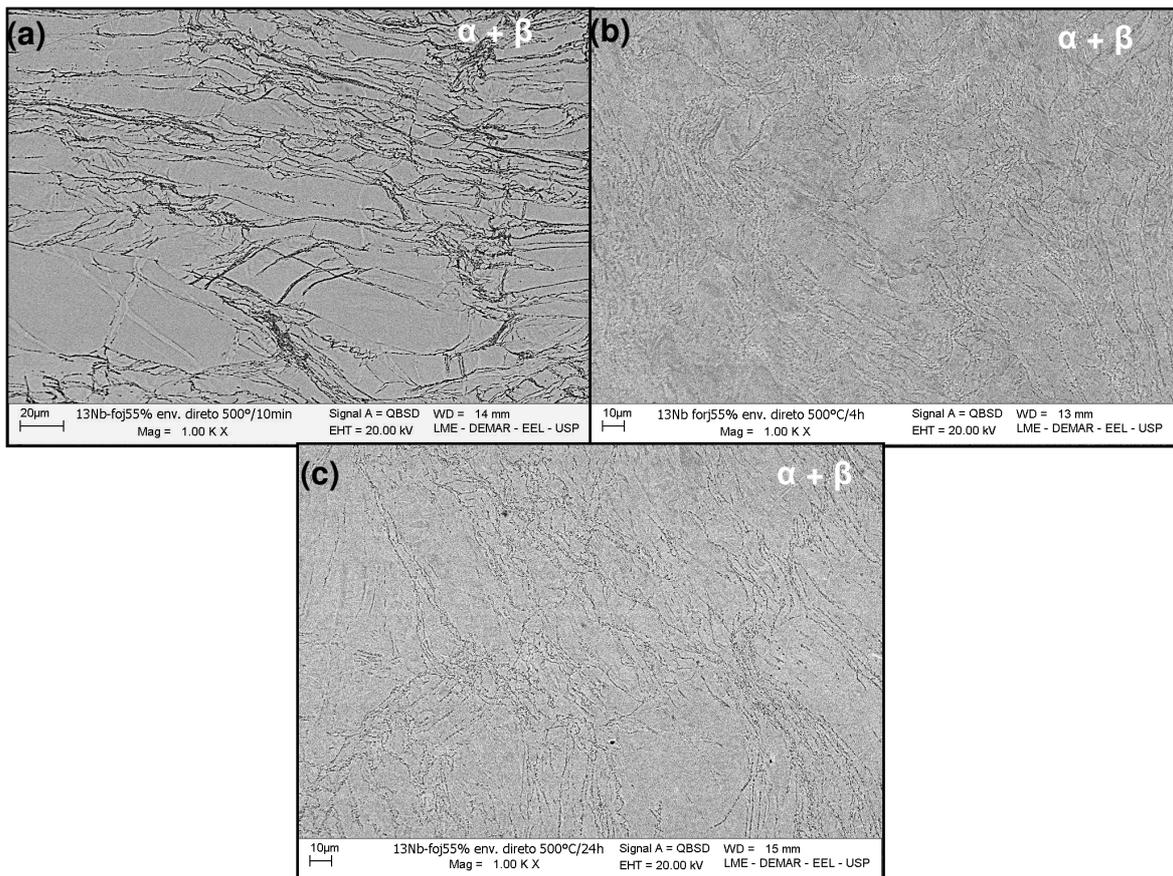


Figura 4.17 – Micrografias obtidas por MEV da liga Ti-12Mo-13Nb, ROTA 1: (a) envelhecida a 500 °C / 10 min, (b) envelhecida a 500 °C / 4 h e (c) envelhecida a 500 °C / 24 h.

As análises por MET da liga envelhecida a 500 °C / 10 min são mostradas na Figura 4.18. A Figura 4.18 (a) mostra uma imagem de campo claro da liga envelhecida a 500 °C / 10 min. Observam-se lamelas da fase α em uma matriz de fase β , porém em pequena quantidade. A Figura 4.18 (b) e (d) mostra os padrões de difração da liga e o padrão de difração indexado, respectivamente, onde se identificam a presença das fases α e β , respectivamente. Já a Figura 4.18 (c) e (e) mostra os padrões de difração da liga e o padrão de difração indexado, respectivamente, onde se identifica a fase ω com duas variantes cristalográficas (ω_1 e ω_2) na matriz β , observa-se que as reflexões da fase ω são bem menos intensas que a β . Neste eixo de zona $[110] \beta$, a relação de orientação entre as fases ω e β são $[110] \beta // [11\bar{2}0] \omega$ que está de acordo PRIMA *et al.*, (2006) que mostrou que o crescimento da fase ω se processa pela seguinte relação de orientação: $[110] \beta // [11\bar{2}0] \omega$. Além disso, PRIMA *et al.*, (2006) indicaram que $(111)\beta // (0001)\omega$, porém para esse eixo de zona, foi observado (Figura 4.18 e) que $(\bar{1}12)\beta // (\bar{1}100)\omega$. A presença de partículas de fase ω foi detectada por difração

de elétrons, porém não foi possível observar esta fase nas imagens de campo claro, que pode estar relacionada à pequena quantidade desta fase e / ou ao seu tamanho nanométrico.

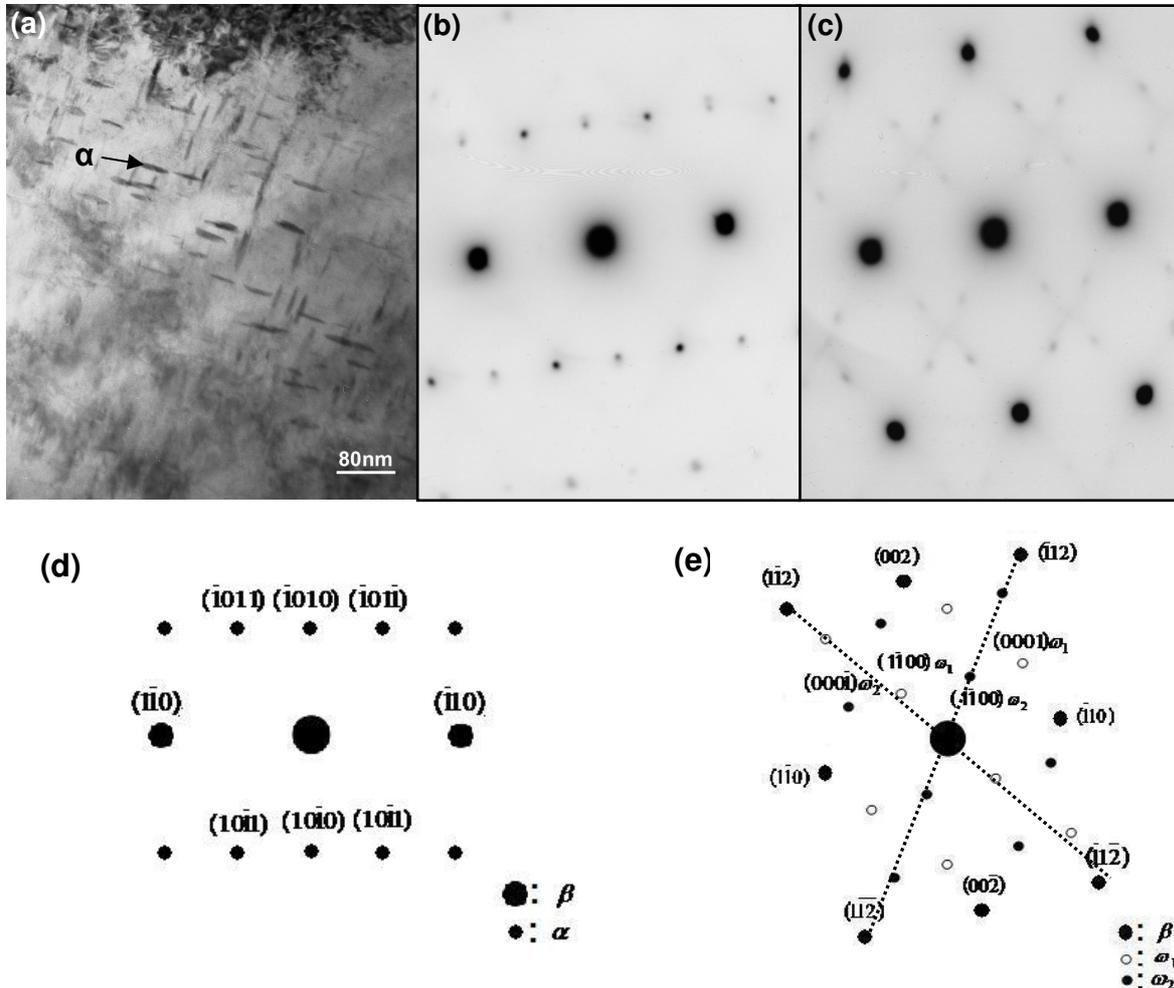


Figura 4.18 – Análises por MET da liga Ti-12Mo-13Nb envelhecida a 500 °C/ 10 min (ROTA 1): (a) imagem de campo claro de lamelas da fase α (escuro) em uma matriz β , (b) padrão de difração das fases α e β , (c) padrão de difração das fases ω e β , (d) padrão de difração indexado de (b) e (e) padrão de difração indexado de (c).

A Figura 4.19 mostra uma imagem de campo claro (a) da liga envelhecida a 500 °C / 4 h e o padrão de difração (b) da liga onde se identifica as fases α'' e β . Observou-se o desaparecimento da fase ω e a precipitação de fase α'' na liga. Estudos mostram que a presença de fase ω atérmica diminui a mobilidade das discordâncias o que aumenta a tensão interna no material favorecendo a transformação martensítica $\beta \rightarrow \alpha''$ (LAHUERTE *et al.*, 2005).

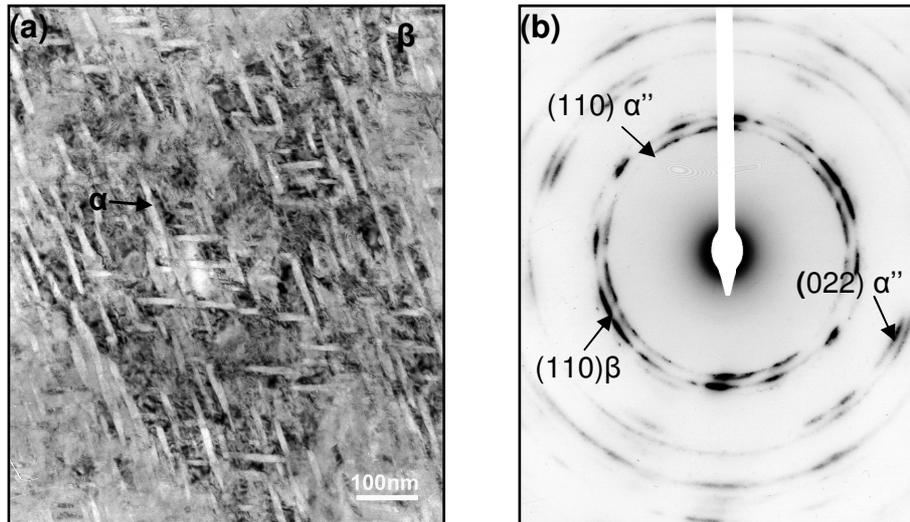


Figura 4.19 – Análises por MET da liga Ti-12Mo-13Nb envelhecida a 500 °C / 4 h (ROTA 1): (a) imagem de campo claro mostrando lamelas da fase α'' (branco) em uma matriz β e (b) padrão de difração com indicação das fases α'' e β .

A Figura 4.20 apresenta duas imagens de campo claro da liga envelhecida a 500 °C / 24 h, cuja primeira (a) mostra lamelas da fase α na matriz β e a segunda (b) mostra a fase α na forma de partículas não lamelares na matriz β . A Figura 4.20 (c) mostra o padrão de difração da liga onde se identifica as fases α e β , respectivamente. Com o aumento do tempo de envelhecimento houve um aumento da fração volumétrica e do tamanho dos precipitados. Além disso, o padrão de difração de elétrons (Figura 4.20 c) mostrou que as finas lamelas são de fase α demonstrando que lamelas de fase α'' podem se transformar em fase α . Isto também foi observado por WANG *et al.* (2007) no estudo da liga Ti-10V-2Fe-3Al. Não foi observada a presença de fase ω nesta condição.

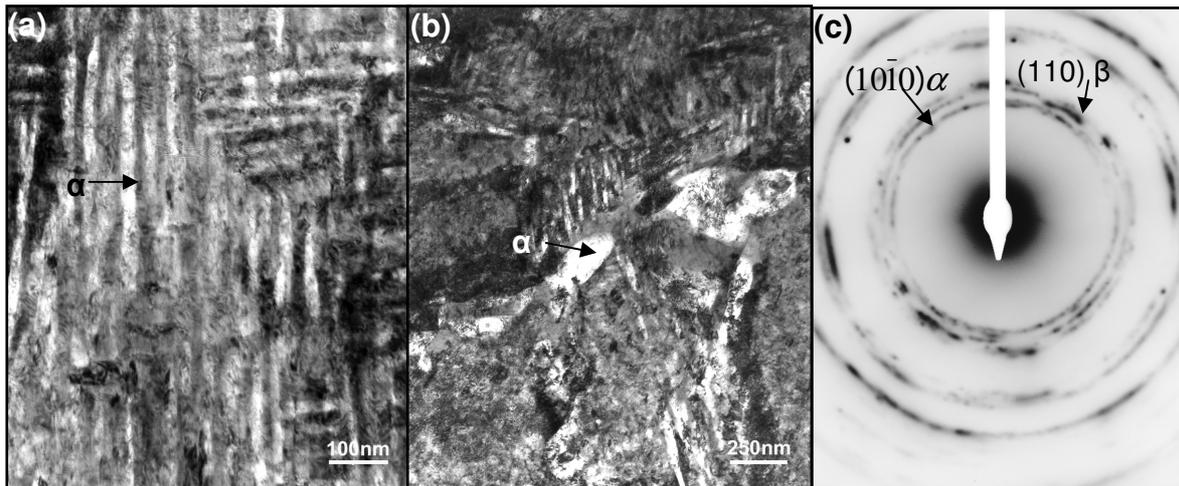


Figura 4.20 – Análises por MET da liga Ti-12Mo-13Nb envelhecida a 500 °C / 24 h (ROTA 1): (a) imagem de campo claro de lamelas da fase α (branco) em uma matriz β (b) imagem de campo claro de partículas não lamelares da fase α (branco) em uma matriz β e (c) padrão de difração com indicação das fases α e β .

A Tabela 4.5 apresenta o comprimento, a espessura média das lamelas da fase α (10 min e 24 h) e α'' (4 h) e a relação C / E para cada condição de envelhecimento. Observou-se que com o aumento do tempo de envelhecimento houve um aumento do comprimento, da espessura dos precipitados e da relação C / E.

Tabela 4.5 - Comprimento (C), espessura média (E) e relação C / E das lamelas da fase α (10 min e 24 h) e α'' (4 h) na liga Ti-12Mo-13Nb envelhecida a 500 °C por 10 min, 4 h e 24 h.

Condições	Comprimento (C) da fase α (nm)	Espessura (E) da fase α (nm)	Relação C/E
Envelhecida a 500 °C / 10 min	50 ± 20	9 ± 2	5,6
Envelhecida a 500 °C / 4 h	100 ± 40	13 ± 2	7,7
Envelhecida a 500 °C / 24 h	240 ± 100	23 ± 4	10,4

4.3.2.2. ENVELHECIMENTO A 600 °C

A Figura 5.21 mostra os resultados de DRX da liga Ti-12Mo-13Nb envelhecida na temperatura de 600 °C por 10 min, 4 h e 24 h. Observou-se a presença de fase α na matriz β no envelhecimento realizado por 10 min e com o aumento do tempo do envelhecimento observou-se reflexões mais intensas desta fase.

Nos resultados de DRX da liga Ti-10Mo-20Nb não foi observada a presença de reflexão referente a fase α em 10 min (Figura 4.8) que se deve possivelmente a ausência ou a pequena fração desta fase.

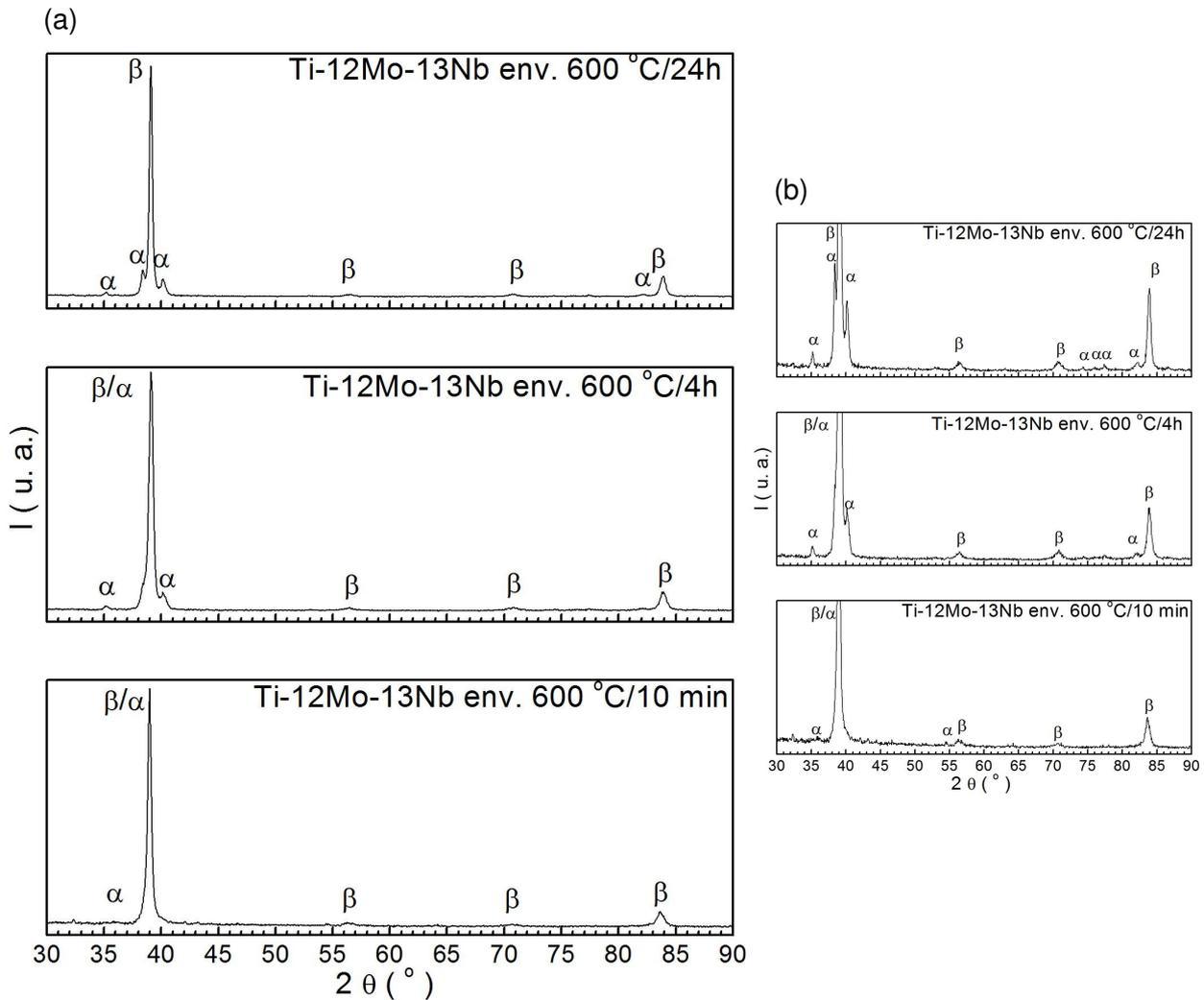


Figura 4.21 – Difratomogramas da liga Ti-12Mo-13Nb envelhecida na temperatura de 600 °C por 10 min, 4 h e 24 h (ROTA 1): (a) difratograma completo e (b) difratograma cortando a reflexão mais intensa, para salientar reflexões de baixa intensidade, próximos do nível de ruído.

A Figura 4.22 mostra as micrografias obtidas por MEV da liga envelhecida a 600 °C por 10 min, 4 h e 24 h. Não foi possível observar a presença da fase α nas micrografias da liga no envelhecimento a 600 °C devido ao pequeno tamanho dos precipitados, similar ao envelhecimento a 500 °C onde somente se observou a fase α nas imagens por MET (Figuras 4.18, 4.19 e 4.20).

Observou-se nos resultados de MEV que as amostras envelhecidas (ROTA 1), mostraram ainda indícios de material deformado, similar ao observado para a liga Ti-10Mo-20Nb.

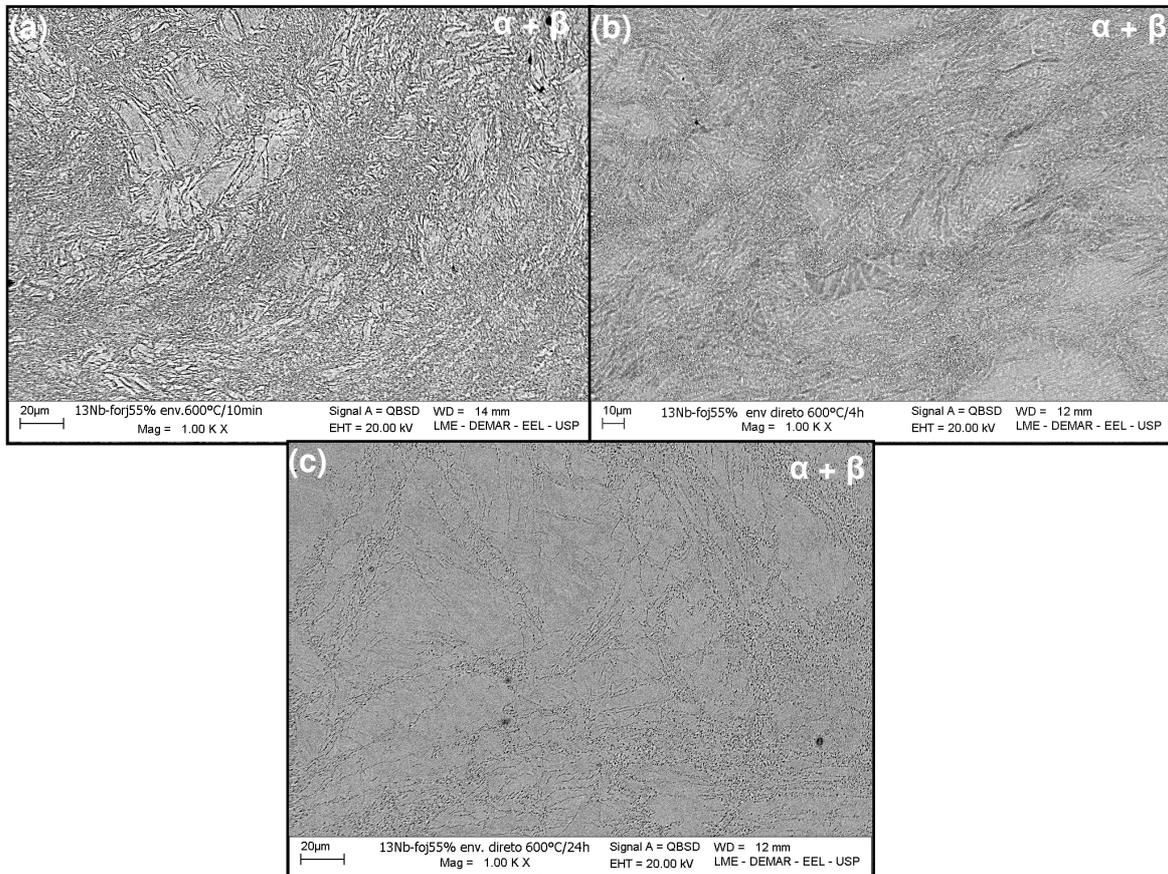


Figura 4.22 – Micrografias (MEV) da liga Ti-12Mo-13Nb, ROTA 1: (a) envelhecida a 600 °C / 10 min, (b) envelhecida a 600 °C / 4 h e (c) envelhecida a 600 °C / 24 h.

4.3.3. TRATAMENTO A 950 °C / 1 h SEGUIDO DE ENVELHECIMENTO (ROTA 2)

4.3.3.1. ENVELHECIMENTO A 500 °C

A Figura 4.23 mostra os resultados de DRX da liga Ti-12Mo-13Nb tratada a 950 °C / 1 h seguido de resfriamento em água e envelhecida na temperatura de 500 °C por 10 min, 4 h e 24 h. Observou-se a presença de fase α e ω na matriz β no envelhecimento a 10 min e com o aumento do tempo do envelhecimento as reflexões referentes a fase α se tornaram mais intensas e observou-se o desaparecimento das reflexões referente a fase ω . Não foi observado a presença de fase ω nos resultados de DRX para a liga Ti-10Mo-20Nb que pode estar associado a ausência ou a pequena fração volumétrica desta.

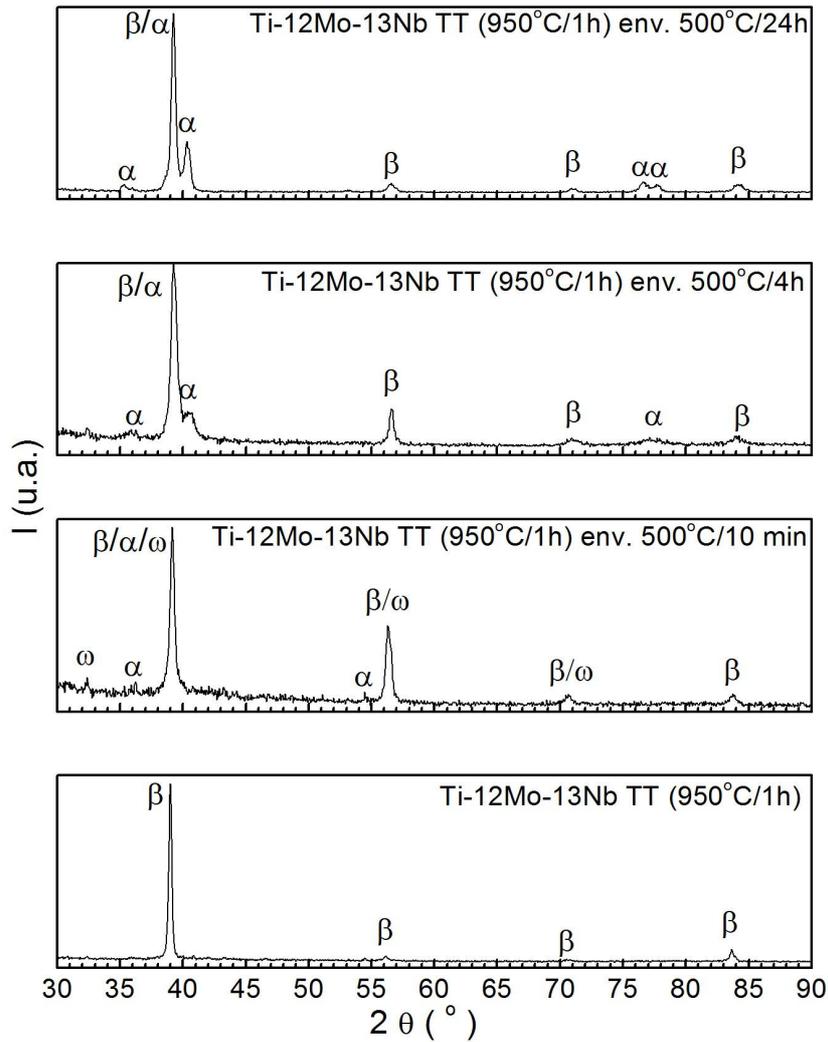


Figura 4.23 – Difractogramas da liga Ti-12Mo-13Nb tratada a 950 °C / 1 h e envelhecida na temperatura de 500 °C por 10 min, 4 h e 24 h.

A Figura 4.24 mostra as micrografias obtidas por MEV da liga na condição solubilizada a 950 °C / 1 h e envelhecida a 500 °C por 10 min, 4 h e 24 h. Observou-se somente a presença de uma fase na liga solubilizada (Figura 4.24 a), devendo se tratar da fase β de acordo com os resultados de DRX. Na micrografia da liga envelhecida por 10 min não foi possível observar a presença das fases α e ω devido ao pequeno tamanho dos precipitados. Já nas micrografias da Figura 4.24 (b) e (c) a fase α é de difícil visualização, devendo estar presente na forma fina e homogênea.

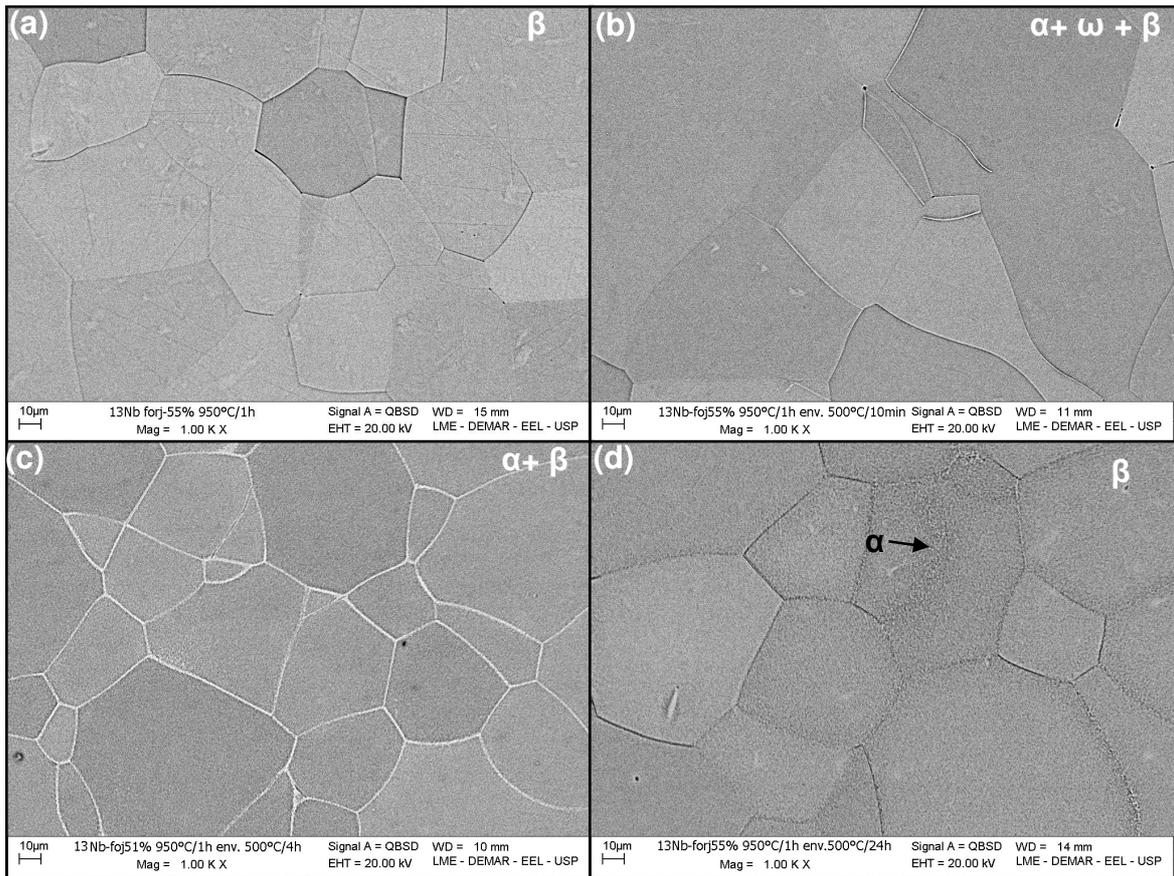


Figura 4.24 – Micrografias (MEV) da liga Ti-12Mo-13Nb, ROTA 2: (a) tratada a 950 °C / 1 h (b) envelhecida a 500 °C / 10 min, (c) envelhecida a 500 °C / 4 h, e (d) envelhecida a 500 °C / 24 h.

A Tabela 4.6 mostra a média de tamanho de grão β da liga a 950 °C / 1 h e envelhecida a 500 °C por 10 min, 4 h e 24 h. Observou-se que esta liga apresentou menor tamanho de grão que a liga Ti-10Mo-20Nb nas mesmas condições (Tabela 4.3). Similar ao observado para a liga Ti-10Mo-20Nb não houve variação de tamanho de grão devido ao envelhecimento.

Tabela 4.6- Tamanho de grão β da liga Ti-12Mo-13Nb tratada a 950 °C / 1 h e envelhecida a 500 °C por 10 min, 4 h e 24 h.

Condições	Tamanho de grão (μm)
Tratada a 950 °C/1 h	86,5 ± 4,9
Envelhecida a 500 °C/10 min	74,8 ± 8,6
Envelhecida a 500 °C/4h	70,1 ± 5,4
Envelhecida a 500 °C/24h	73,6 ± 6,0

As análises por MET da liga envelhecida a 500 °C / 10 min são mostradas na Figura 4.25. A Figura mostra duas imagens de campo claro, onde a primeira (a) mostra a fase ω (escuro) na matriz β e a segunda (b) mostra precipitados de fase α (escuro) na matriz β . Já a Figura 4.25 (c) e (d) mostra os padrões de difração da liga e o padrão de difração indexado, respectivamente, onde se identifica a fase ω com duas variantes cristalográficas (ω_1 e ω_2) na matriz β no eixo de zona $[\bar{1}13]\beta$. A fração volumétrica de fase ω foi maior nesta condição que no envelhecimento (ROTA 1) a 500 °C / 10 min. Estes resultados estão de acordo com as análises de DRX.

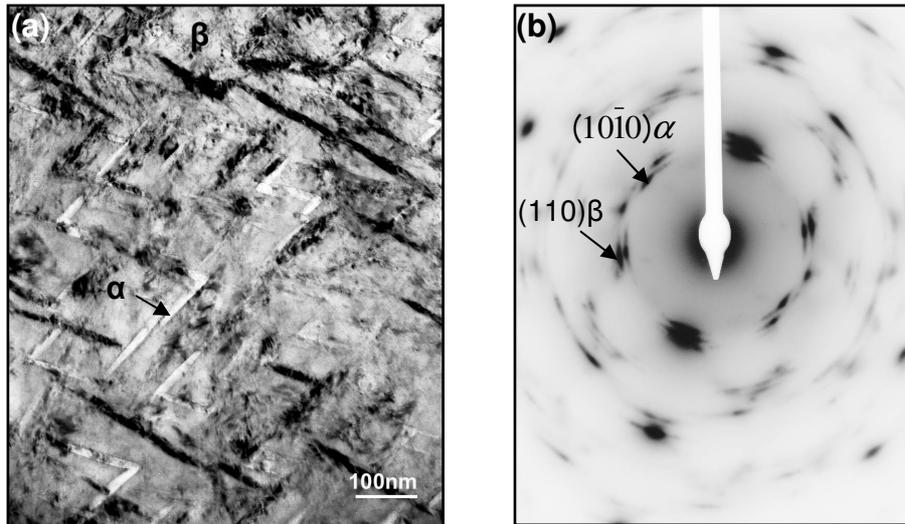


Figura 4.26 – Análises por MET da liga Ti-12Mo-13Nb envelhecida a 500 °C / 4 h (ROTA 2): (a) imagem de campo claro da fase α (preto e branco) em uma matriz β e (b) padrão de difração das fases α e β .

A Figura 4.27 mostra uma imagem de campo claro (a) da liga envelhecida a 500 °C / 24 h, onde se observa finas lamelas de fase α na matriz β e o padrão de difração (b) da liga onde se identifica as fases α e β , respectivamente. Observou-se que com o aumento do tempo de envelhecimento houve um aumento da fração volumétrica da fase α .

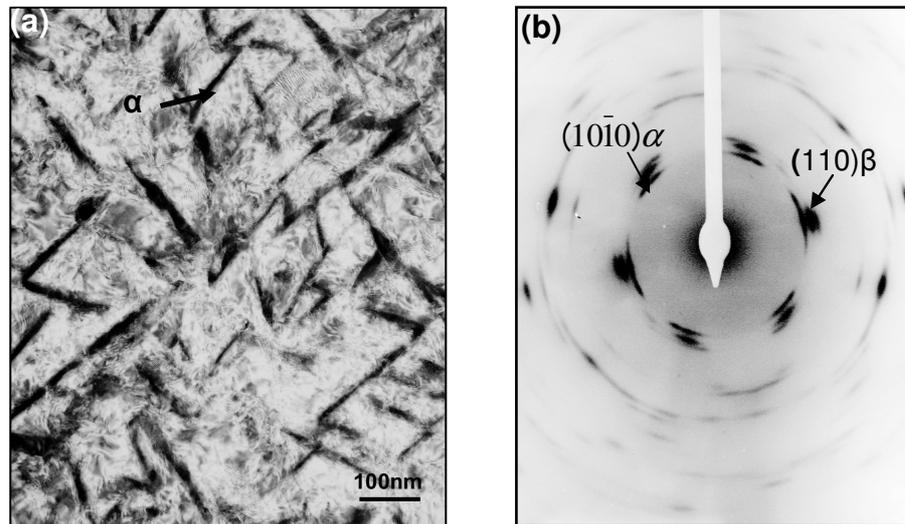


Figura 4.27 – Análises por MET da liga Ti-12Mo-13Nb envelhecida a 400 °C / 24 h (ROTA 2): (a) imagem de campo claro da fase α (preto) em uma matriz β e (b) padrão de difração das fases α e β .

Estes resultados estão de acordo com as análises por difratometria de raios X que mostraram que com o aumento do tempo de envelhecimento houve um aumento na fração volumétrica dos precipitados da fase α .

A Tabela 4.7 apresenta o comprimento, espessura média das lamelas da fase α e a relação C / E para os envelhecimentos por 4 h e 24 h. Devido à pequena quantidade de precipitados da fase α no envelhecimento por 10 min não foi possível obter o comprimento e a espessura média. Observou-se que do envelhecimento por 4 h para 24 h não foi observada uma variação expressiva no comprimento, espessura dos precipitados e da relação C / E. Isto sugere que a precipitação da fase ω no início do envelhecimento no material recozido acarreta uma precipitação homogênea de finas lamelas de fase α a partir de ω .

Tabela 4.7 – Comprimento (C), espessura média (E) e relação C / E das lamelas da fase α na liga Ti-12Mo-13Nb envelhecida a 500 °C por 4 h e 24 h.

Condições	Comprimento (C) da fase α (nm)	Espessura (E) da fase α (nm)	Relação C/E
Envelhecida a 500 °C / 4 h	130 ± 90	15 ± 4	8,7
Envelhecida a 500 °C / 24 h	140 ± 40	18 ± 5	7,8

4.3.3.2. ENVELHECIMENTO A 600 °C

A Figura 4.28 mostra os resultados de DRX da liga Ti-12Mo-13Nb tratada a 950 °C / 1 h seguido de resfriamento em água e envelhecida na temperatura de 600 °C por 10 min, 4 h e 24 h. Observou-se a presença de fase α na matriz β no envelhecimento a 10 min e com o aumento do tempo do envelhecimento observou-se que as reflexões referentes a fase α se tornaram mais intensas.

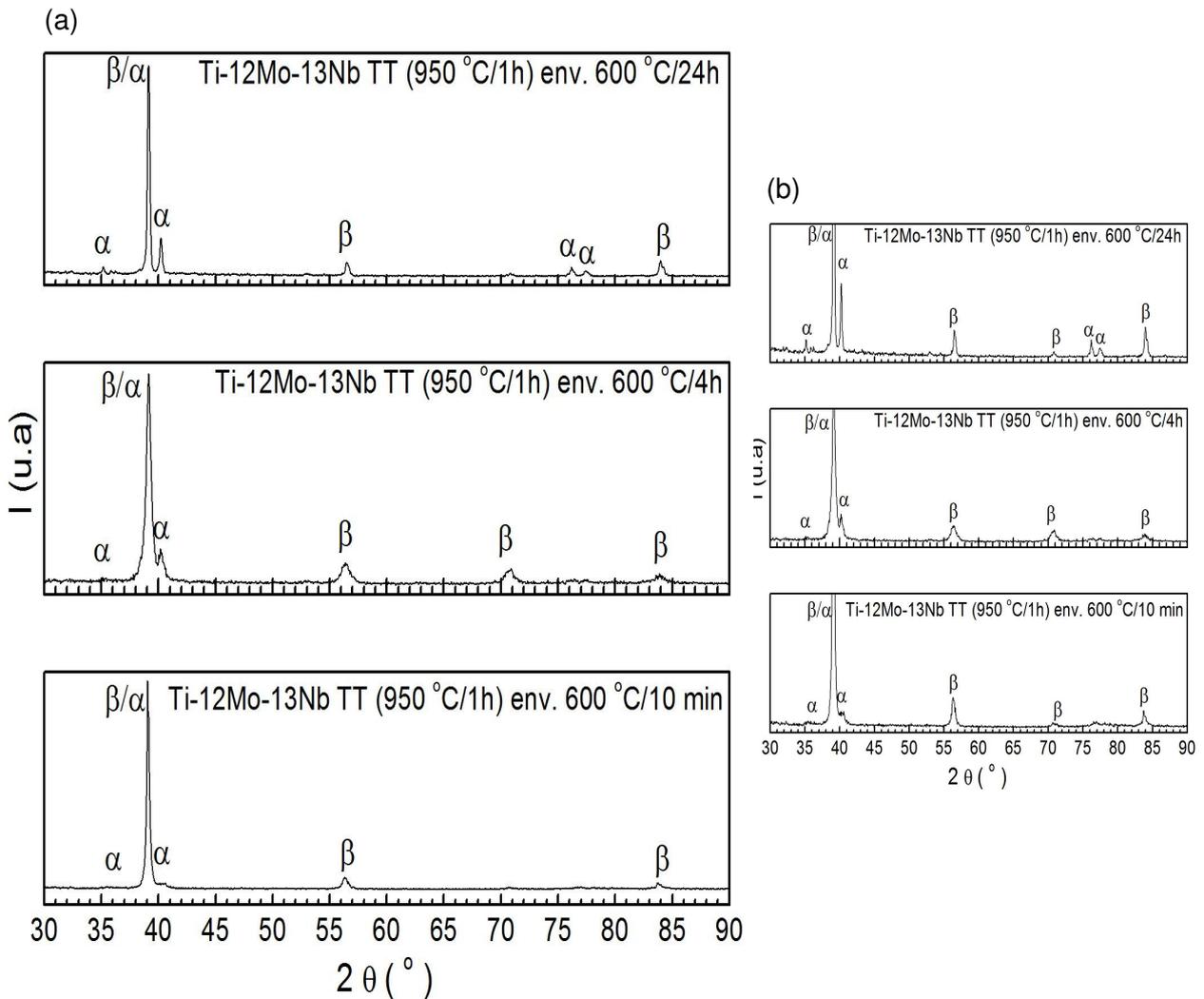


Figura 4.28 – Difratomogramas da liga Ti-12Mo-13Nb envelhecida na temperatura de 600 °C por 10 min, 4 h e 24 h (ROTA 2): (a) difratograma completo e (b) difratograma cortando a reflexão mais intensa, para salientar reflexões de baixa intensidade, próximos do nível de ruído.

A Figura 4.29 apresenta as micrografias (MEV) da liga envelhecida a 600 °C por 10 min, 4 h e 24 h. Não foi possível observar a presença da fase α (Figura 4.29 a) na micrografia da liga envelhecida a 600 °C / 10 min devido ao pequeno tamanho dos precipitados. Observou-se que, com o aumento do tempo de envelhecimento houve um aumento da fração volumétrica da fase α .

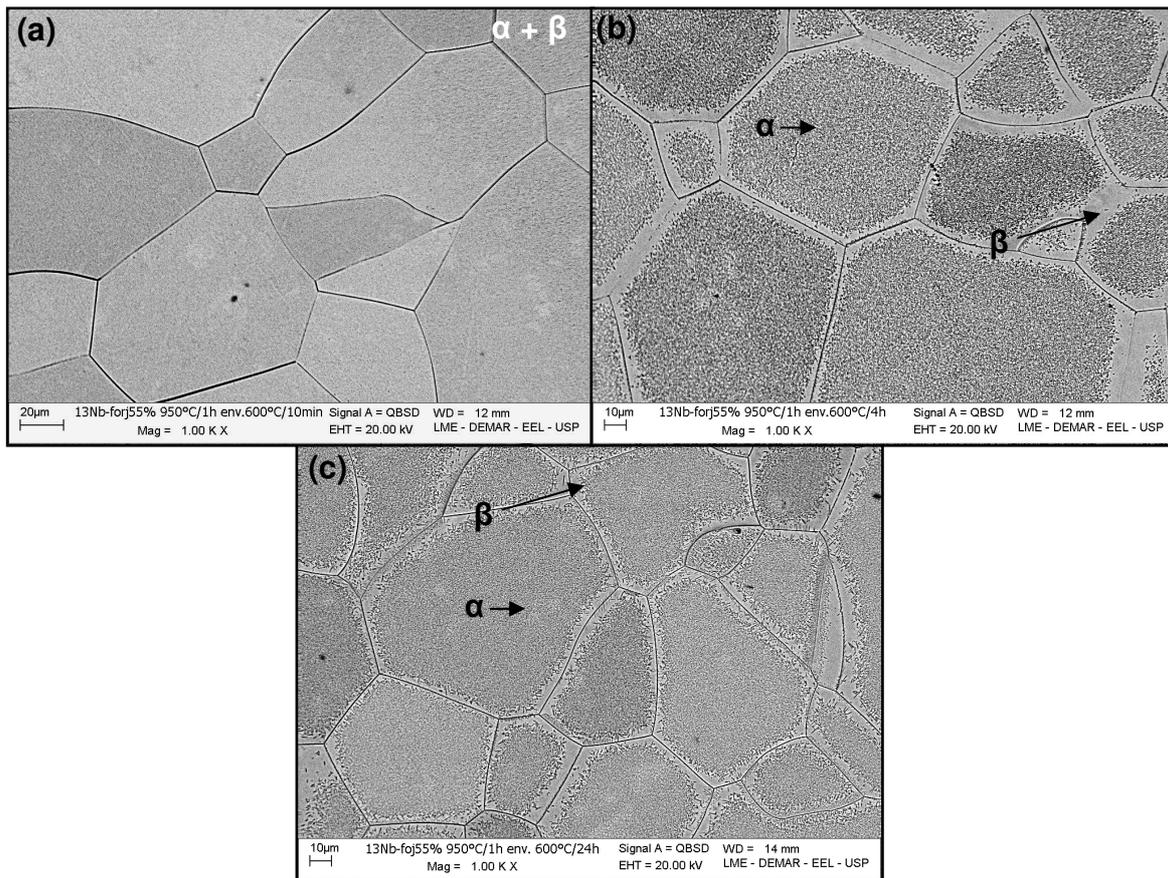


Figura 4.29 – Micrografias obtidas por MEV da liga Ti-12Mo-13Nb, ROTA 2: (a) envelhecida a 600 °C / 10 min, (b) envelhecida a 600 °C / 4 h e (c) envelhecida a 600 °C / 24 h.

Análises por MET foram realizadas para a liga envelhecida a 600 °C / 4 h com intuito de observar uma possível zona livre de precipitação (Figura 4.29 b) próxima ao contorno de grão. A Figura 4.30 mostra duas imagens de campo claro, onde a primeira (a) mostra a presença da fase α no contorno de grão e a segunda (b) mostra a região próxima do contorno de grão (possível zona livre de precipitação) onde se observa a presença de agulhas de fase α na matriz β que se formam do contorno até o início da precipitação mais grosseira da fase α, mostrando que a região próxima ao contorno não é uma região livre de precipitação.

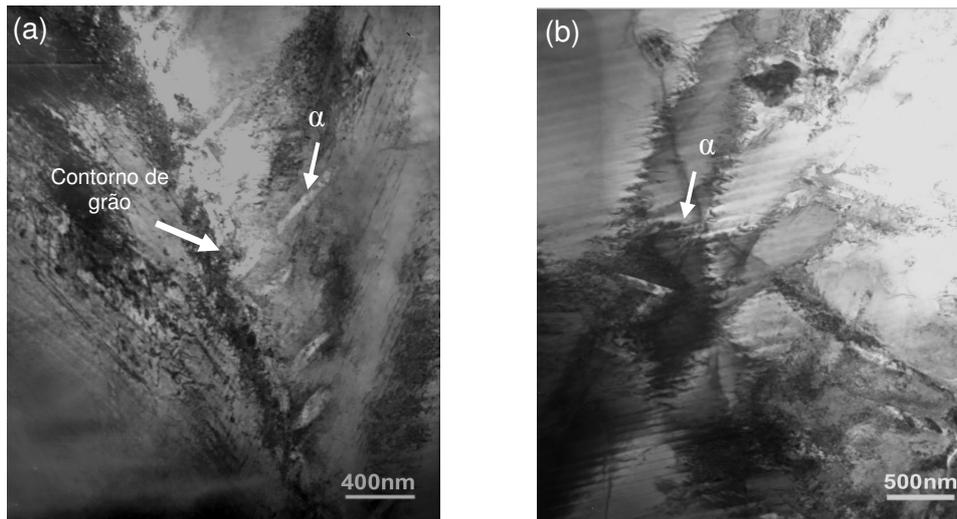


Figura 4.30 – Análises por MET da liga Ti-12Mo-13Nb envelhecida a 600 °C / 4 h (ROTA 2): (a) imagem de campo claro da fase α (branco) no contorno de grão e (b) imagem de campo claro da fase α (agulhas) na região próxima ao contorno de grão da matriz β .

A Tabela 4.8 apresenta as médias de tamanho de grão β , tamanho médio dos precipitados da fase α (comprimento e espessura) e a relação C / E desta fase para cada condição de tratamento. Observou-se que esta liga apresentou menor tamanho de grão em comparação com a liga Ti-10Mo-20Nb nas mesmas condições (Tabela 4.4). Em relação ao tamanho dos precipitados da fase α , observou-se que do envelhecimento realizado por 4 h para o de 24 h houve um aumento do comprimento médio dos precipitados, porém uma diminuição da espessura média acarretando numa relação C / E maior. Os precipitados próximo ao contorno (MET) não foram computados para a obtenção da média.

Tabela 4.8 – Tamanho de grão β , comprimento (C), espessura média (E) e relação C / E das lamelas da fase α na liga Ti-12Mo-13Nb envelhecida a 600 °C por 10 min, 4 h e 24 h.

Condições	Tamanho de grão (μm)	Comprimento (C) da fase α (μm)	Espessura (E) da fase α (μm)	Relação C/E
Envelhecida a 600 °C / 10 min	$85,7 \pm 7,1$	-----	-----	-----
Envelhecida a 600 °C / 4h	$80,2 \pm 6,3$	$1,6 \pm 0,5$	$0,5 \pm 0,1$	3,2
Envelhecida a 600 °C / 24 h	$76,8 \pm 9,4$	$1,9 \pm 1,1$	$0,4 \pm 0,1$	4,8

Verificou-se uma precipitação mais fina de fase α nos envelhecimentos realizados a 500 °C comparado com aqueles a 600 °C após solubilização a 950 °C. Além disso, a precipitação de fase ω só ocorreu na liga Ti-12Mo-13Nb (mais rica em Mo) nos envelhecimentos a 500 °C sugerindo que este elemento torna a liga mais propensa a formação de fase ω .

4.4. PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS LIGAS

4.4.1. MICRODUREZA DAS LIGAS NAS DIFERENTES CONDIÇÕES

4.4.1.1. ENVELHECIMENTO APÓS FORJAMENTO (ROTA 1)

Os valores médios (com os desvios-padrão) de microdureza Vickers para as ligas Ti-10Mo-20Nb e Ti-12Mo-13Nb no estado bruto de fusão, tratadas a 1000 °C / 24 h com resfriamento em água, forjadas (55 % de redução para a liga Ti-12Mo-13Nb e 51 % para a liga Ti-10Mo-20Nb) e envelhecidas após forjamento nas temperaturas de 500 e 600 °C por 10 min, 4 h e 24 h seguido de resfriamento em água são mostrados na Figura 4.31 (a) e (c), respectivamente.

Comparando os valores de dureza (Figura 4.31 a e c) com a caracterização microestrutural das ligas Ti-10Mo-20Nb (item 4.2.1) e Ti-12Mo-13Nb (4.3.1), do estado bruto de fusão para a condição forjada, observou-se um aumento da dureza devido ao encruamento, como era esperado. Já em relação aos tratamentos de envelhecimento (Figura 4.31 a e c) foi observada uma diminuição na dureza com o aumento da temperatura de envelhecimento, para as duas ligas, que está relacionado aos mecanismos de recuperação das microestruturas.

No envelhecimento a 500 °C, a liga Ti-10Mo-20Nb (Figura 4.31 a) apresentou inicialmente um decréscimo da dureza da condição forjada para a envelhecida a 10 min, seguido por um aumento (4 h) e em seguida não se observou uma variação significativa da dureza a 24 h. Comparando as propriedades mecânicas com as análises microestruturais (4.2.2.1), esta diminuição da dureza da liga forjada para a envelhecida a 500 °C / 10 min se deve a recuperação ocasionada por este tratamento, já que nessa temperatura somente foram identificadas as fases β e α (pouco). Já o aumento da dureza no envelhecimento a 4 h se deve a maior precipitação de fase α que superou o efeito do amolecimento devido à recuperação ocasionada pelo maior tempo de envelhecimento. No envelhecimento realizado por 24 h, apesar do aumento da fração volumétrica dos precipitados de fase α não se observou aumento da dureza

em relação ao envelhecimento a 4 h, que pode estar associado ao coalescimento desta fase.

A Figura 4.31 (c) apresenta os valores de dureza da liga Ti-12Mo-13Nb envelhecida a 500 °C, verificando-se um comportamento similar ao observado para a liga Ti-10Mo-20Nb (Figura 4.31 a), porém não se observou variação na dureza da condição forjada para a envelhecida a 10 min. Isto ocorreu possivelmente devido a presença de fase ω e α (item 4.3.2.1) na liga que compensou o efeito do amolecimento ocasionado pela recuperação. Já o aumento da dureza no envelhecimento a 4 h em relação ao de 10 min se deve a presença e a grande fração volumétrica de fase α'' . Estudos realizados por NAG *et al.* (2005) sobre a evolução microestrutural e os mecanismos de endurecimento da liga TMZF (Ti-Mo-Zr-Fe) na condição homogeneizada (1100 °C / 7 dias e resfriamento no forno) para a envelhecida (600 °C / 4 h e resfriamento ao ar) mostraram que houve um aumento da dureza e do módulo de elasticidade pela precipitação homogênea de finas lamelas de α'' na matriz β após o envelhecimento em relação a condição solubilizada ($\omega + \alpha + \beta$). A 24 h apesar do aumento da fração volumétrica dos precipitados de fase α , a dureza diminuiu em relação ao envelhecimento de 4 h que está relacionado à transformação da fase α'' em α e ao coalescimento dos precipitados.

No envelhecimento a 600 °C, as ligas Ti-10Mo-20Nb (Figura 4.31 a) e Ti-12Mo-13Nb (Figura 4.31 c), apresentaram uma diminuição da dureza da condição forjada para a envelhecida a 600 °C / 10 min que foi maior que no envelhecimento a 500 °C / 10 min, que está associada a maior recuperação ocasionada pela maior temperatura. O aumento do tempo de envelhecimento não acarretou numa variação expressiva na dureza das duas ligas que de acordo com as análises microestruturais (item 4.2.2.2 para a liga Ti-10Mo-20Nb e item 4.3.2.2 para a liga Ti-12Mo-13Nb) está associada à compensação ocorrida entre recuperação e precipitação de fase α (fração volumétrica, tamanho e espaçamento dos precipitados).

4.4.1.2. TRATAMENTO A 950 °C / 1 h SEGUIDO DE ENVELHECIMENTO (ROTA 2)

A Figura 4.31 (b) e (d) mostra os valores de microdureza das ligas no estado bruto de fusão, tratadas a 1000 °C / 24 h com resfriamento em água, forjadas, solubilizadas (950 °C / 1 h e resfriamento em água) e envelhecidas nas temperaturas de 500 e 600 °C por 10 min, 4 h e 24 h seguido de resfriamento em água. Observou-se uma diminuição da dureza com o tratamento a 950 °C / 1 h em relação

às ligas forjadas (Ti-10Mo-20Nb e Ti-12Mo-13Nb) devido à recristalização (itens 4.2.3.1 e 4.3.3.1).

Nos envelhecimentos realizados a 500 °C, para a liga Ti-10Mo-20Nb (Figura 4.31 b), observou-se um aumento da dureza no envelhecimento por 24 h. Este aumento da dureza está relacionado a maior fração volumétrica de fase α e à morfologia / tamanho desta fase que precipitou como finas agulhas (item 4.2.3.1). O aumento da resistência mecânica com a precipitação uniforme e fina da fase α foi discutida nos estudos realizados por IVASISHIN *et al.* (2008) e MATSUMOTO *et al.* (2007a). Já o envelhecimento a 600 °C (Figura 4.31 b) apresentou comportamento similar (curva) de dureza que a liga envelhecida a 600 °C (ROTA 1). O aumento do tempo de envelhecimento não acarretou numa variação expressiva na dureza que está associada (item 4.2.3.2) à compensação ocorrida entre aumento da fração volumétrica dos precipitados de fase α , tamanho e espaçamento dos precipitados.

Na liga Ti-12Mo-13Nb (Figura 4.31 d) não foi observado variação na dureza da liga tratada a 950 °C / 1 h para a liga envelhecida a 500 e 600 °C por 10 min. A partir de 10 min verificou-se uma diminuição da dureza com o aumento da temperatura de envelhecimento que também foi observado para as ligas envelhecidas após forjamento (ROTA 1), que de acordo com as análises microestruturais (itens 4.3.3.1 e 4.3.3.2, respectivamente) pode estar associado a menor fração volumétrica de fase α e ao maior tamanho dos precipitados em maior temperatura. No envelhecimento a 500 °C observou-se um aumento na dureza com o aumento do tempo de envelhecimento que está relacionado à maior fração volumétrica de fase α e a fina precipitação (nanométrica) desta fase como observado nas análises microestruturais. No envelhecimento a 600 °C não foi observada uma variação expressiva da dureza com o aumento do tempo de envelhecimento que está associado à compensação ocorrida entre aumento da fração volumétrica de fase α e aumento do tamanho desta fase (maior comprimento das lamelas e menor espessura) cuja relação C / E aumentou com o tempo de envelhecimento. O mesmo comportamento (curva) da dureza foi observado no envelhecimento a 600 °C (ROTA 1).

4.4.1.3. COMPARAÇÃO ENTRE AS LIGAS (ROTAS 1 E 2)

A Figura 4.32 mostra uma comparação dos valores de microdureza entre as ligas nas diferentes condições obtidas pelas ROTAS 1 e 2. As ligas obtidas pela ROTA 1 são mostradas na Figura 4.32 (a) e (c). No envelhecimento a 600 °C (Figura 4.32 a) as ligas mostraram a mesma tendência tanto na etapa de processamento quanto no

envelhecimento onde se observou que não houve uma variação significativa da dureza com o tempo durante o envelhecimento que se deve possivelmente a compensação ocorrida entre precipitação de fase α (fração volumétrica, morfologia e tamanho) e recuperação que ocorreu nestas ligas.

No envelhecimento a 500 °C pela ROTA 1 (Figura 4.32 c) observou-se que enquanto a liga Ti-10Mo-20Nb apresentou um decréscimo da dureza da condição forjada para a envelhecida por 10 min, a liga Ti-12Mo-13Nb não mostrou variação que se deve possivelmente a precipitação de fase ω e uma maior quantidade de fase α na liga Ti-12Mo-13Nb que de acordo com a literatura acarreta no aumento da dureza das ligas de Ti (MATSUMOTO *et al.*, 2007a). Já com o aumento do tempo de envelhecimento observou-se que os valores de dureza das ligas foram praticamente iguais. Sugere-se que isso ocorra devido à compensação entre recuperação e precipitação de fases nas ligas.

Já a Figura 4.32 (b) e (d) mostra uma comparação entre os valores de dureza das ligas obtidas pela ROTA 2. Observou-se que as duas ligas apresentaram decréscimo da dureza da condição forjada para a tratada a 950 °C / 1 h que se deve a recristalização ocorrida. No envelhecimento a 600 °C (Figura 4.32 b) não se observou uma variação expressiva da dureza com o aumento do tempo de envelhecimento para as duas ligas que se deve possivelmente a compensação ocorrida entre aumento da fração volumétrica dos precipitados e aumento do tamanho dos precipitados de fase α .

A Figura 4.32 (d) mostra os valores de dureza das ligas envelhecidas a 500 °C pela ROTA 2, observou-se um aumento nos valores de dureza de 4 h para 24 h para as duas ligas Ti-10Mo-20Nb e Ti-12Mo-13Nb, porém a liga Ti-12Mo-13Nb apresentou um grande aumento que se deve a maior fração volumétrica de fase α e a precipitação fina e homogênea desta.

De acordo com os resultados obtidos, a liga Ti-10Mo-20Nb nas diferentes condições de processamento apresentou valores de dureza variando de 221 – 333 HV e o maior valor de dureza foi obtido pela ROTA 1 no envelhecimento a 500 °C / 4 h (~ 333 HV). Já em relação à liga Ti-12Mo-13Nb os valores de dureza variaram entre 229 – 345 HV, e os maiores valores de dureza foram obtidos pela ROTA 1 com envelhecimento a 500 °C / 4 h (~ 345 HV) e pela ROTA 2 com envelhecimento a 500 °C / 24 h (~ 342 HV).

Observou-se uma tendência da liga Ti-12Mo-13Nb apresentar os maiores valores de dureza após uma determinada etapa de processamento o que pode estar relacionado com a maior quantidade de Mo presente na liga (solução sólida).

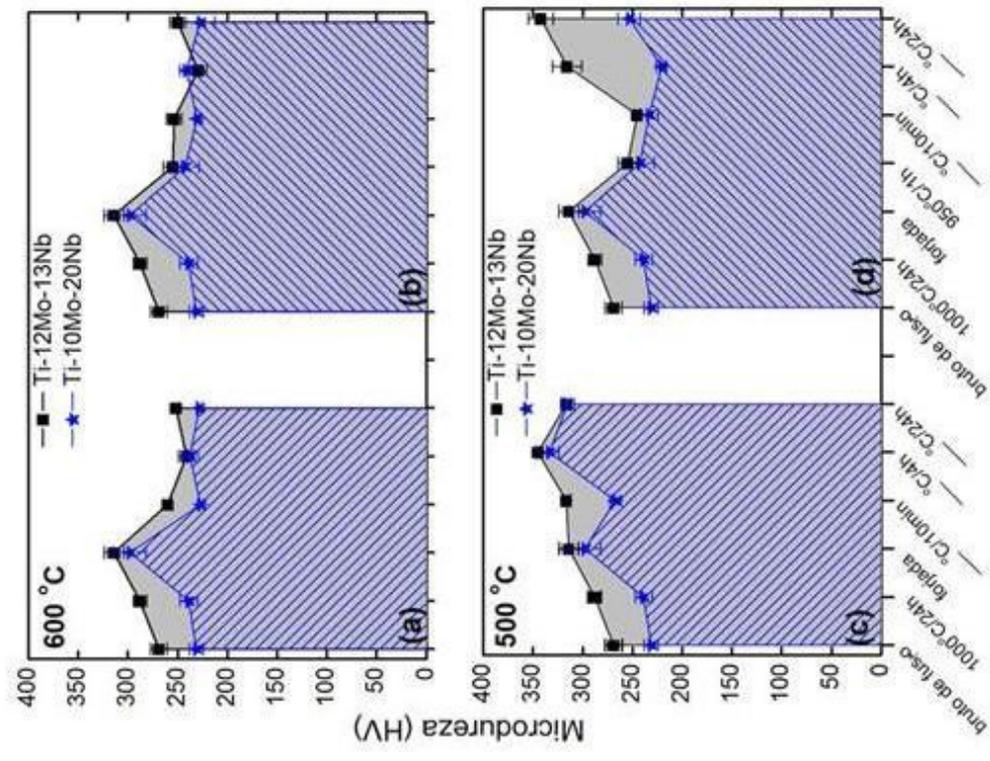


Figura 4.32 – Comparação das curvas de microdureza das ligas Ti-12Mo-13Nb e Ti-10Mo-20Nb no estado bruto de fusão, tratada a 1000 °C / 24 h, forjada e (a) envelhecidas a 600 °C, (b) tratadas a 950 °C / 1 h e envelhecidas a 600 °C, (c) envelhecidas a 500 °C e (d) tratada a 950 °C / 1 h e envelhecidas a 500 °C.

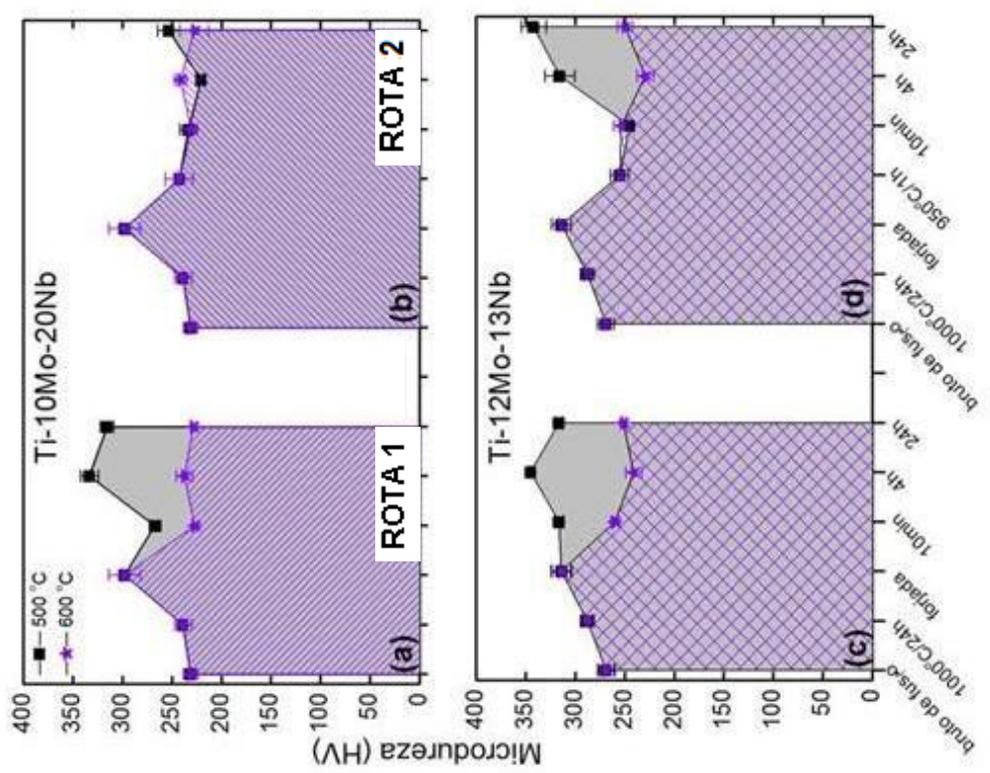


Figura 4.31 - Microdureza das ligas no estado bruto de fusão, tratadas a 1000 °C / 24 h, forjadas e em diferentes condições: (a) Ti-10Mo-20Nb envelhecida, (b) Ti-10Mo-20Nb tratada a 950 °C / 1 h e envelhecida (c) Ti-12Mo-13Nb envelhecida e (d) Ti-12Mo-13Nb tratada a 950 °C / 1 h e envelhecida.

4.4.2. MÓDULO DE ELASTICIDADE DAS LIGAS NAS DIFERENTES CONDIÇÕES

4.4.2.1. ENVELHECIMENTO APÓS FORJAMENTO (ROTA 1)

Os valores médios (com os desvios-padrão) do módulo de elasticidade para as ligas Ti-10Mo-20Nb e Ti-12Mo-13Nb ao longo do processamento da ROTA 1 são mostrados na Figura 4.33 (a) e (c), respectivamente. Comparando as propriedades mecânicas (Figura 4.33) com a microestrutura das ligas Ti-10Mo-20Nb (item 4.2.1) e Ti-12Mo-13Nb (item 4.3.1) observou-se um decréscimo dos valores de módulo de elasticidade das ligas no estado bruto de fusão para a condição tratada a 1000 °C / 24 h e resfriamento em água que se deve a homogeneização causada por esse tratamento em relação à liga no estado bruto de fusão. Já o aumento do módulo de elasticidade da condição tratada para forjada é inesperado visto que a deformação plástica normalmente acarreta na diminuição do módulo de elasticidade (WU *et al.*, 2003, YU, 2008), porém estudos realizados por MATSUMOTO *et al.* (2007a) para a liga β TiNbSn laminada a frio mostrou um aumento do módulo até 30 % de redução. Este aumento pode estar relacionado à textura desenvolvida no material pela deformação.

Em relação aos tratamentos de envelhecimento nas temperaturas de 500 e 600 °C por 10 min, 4 h e 24 h (Figura 4.33 a e c) foi observada uma diminuição no módulo com o aumento da temperatura de envelhecimento para as ligas Ti-10Mo-20Nb e Ti-12Mo-13Nb, com exceção do envelhecimento realizado por 24 h para a liga Ti-12Mo-13Nb cujo valor do módulo foi maior no envelhecimento realizado a 600 que a 500 °C. No envelhecimento a 600 °C foi observada uma diminuição do módulo das ligas forjadas para as ligas envelhecidas a 600 °C / 10 min.

Comparando os valores de módulo de elasticidade (Figura 4.33 a) com os resultados de caracterização microestrutural nos envelhecimentos realizados a 500 e 600 °C para a liga Ti-10Mo-20Nb (item 4.2.2.1 e 4.2.2.2, respectivamente) este permaneceu constante da condição forjada para as envelhecidas a 500 °C que pode estar associado à compensação ocorrida entre recuperação e precipitação de fase α , além do possível efeito da textura. No envelhecimento a 600 °C, a partir de 10 min observou-se um aumento do módulo (4 h) ocasionado, provavelmente à maior fração volumétrica de fase α , que de acordo com a literatura (MATSUMOTO *et al.*, 2007a) acarreta no aumento do módulo. Já no envelhecimento de 4 h para 24 h apesar do aumento da fração volumétrica de fase α , não se observou aumento do módulo. Supõe-se que isto ocorreu devido a variações de composição química das fases.

Já no envelhecimento a 500 °C da liga Ti-12Mo-13Nb (Figura 4.33 c) observou-se que o módulo de elasticidade permaneceu praticamente constante da condição forjada para a envelhecida a 10 min, que está relacionado a precipitação de fase α e ω (item 4.3.2.1). O aumento do módulo no envelhecimento de 10 min para o de 4 h é atribuído a precipitação de fase α'' . Este aumento do módulo com a precipitação de fase α'' na matriz β já havia sido reportado por MANTANI & TAJIMA (2006) para o binário Ti-Nb e por NAG *et al.* (2005) para as ligas Ti-15Mo e TMZF (Ti-Mo-Zr-Fe). Já o decréscimo do módulo do envelhecimento de 4 h para 24 h deve estar relacionado à dissolução da fase $\alpha'' \rightarrow \alpha$. No envelhecimento a 600 °C (Figura 4.33 c) observou-se uma grande diminuição do módulo da liga na condição forjada para a envelhecida por 10 min. Já a partir de 10 min de envelhecimento, observou-se o aumento do módulo até 24 h. De acordo com as análises microestruturais (item 4.3.2.2), este aumento do módulo deve estar associado ao aumento da fração volumétrica de fase α com o tempo e sugere-se que esta tenha se formado de forma fina e homogênea.

4.4.2.2. TRATAMENTO A 950 °C / 1 h SEGUIDO DE ENVELHECIMENTO (ROTA 2)

A Figura 4.33 (b) e (d) mostra os resultados de módulo de elasticidade das ligas Ti-10Mo-20Nb e Ti-12Mo-13Nb, respectivamente, ao longo do processamento da ROTA 2. Verificou-se um decréscimo nos valores do módulo das ligas com o tratamento a 950 °C / 1 h em relação à liga forjada, que pode estar relacionado à recuperação e recristalização.

A Figura 4.33 (b) mostra os resultados de módulo de elasticidade da liga Ti-10Mo-20Nb envelhecidas a 500 e 600 °C. Nestes envelhecimentos não foi observado uma variação expressiva do módulo com o aumento do tempo de envelhecimento, isto é inesperado visto que o aumento da fração volumétrica da fase α e / ou a fina precipitação desta fase (itens 4.2.3.1 e 4.2.3.2) deveria ter causado um aumento no módulo de elasticidade com o aumento do tempo de envelhecimento. Como o módulo de elasticidade de uma liga multifásica é determinado pelo módulo de seus constituintes de fase e pelas frações volumétricas destas, variações nos parâmetros de envelhecimento podem acarretar mudanças na quantidade relativa e na composição química das fases, que acabam se refletindo no módulo de elasticidade (ZHOU *et al.*, 2004c).

Os resultados de módulo de elasticidade da liga Ti-12Mo-13Nb envelhecidas a 500 e 600 °C é mostrado na Figura 4.33 (d). No envelhecimento a 500 °C observou-se

um aumento do módulo de elasticidade com o aumento do tempo de envelhecimento que está relacionado à maior fração volumétrica de fase α e a fina precipitação (nanométrica) desta fase baseado nas análises microestruturais (item 4.3.3.1). Isto está de acordo com (MATSUMOTO *et al.*, 2007a) que mostrou que a fina precipitação de fase α acarreta no aumento da dureza e do módulo de elasticidade da liga. O envelhecimento a 600 °C não acarretou numa variação expressiva do módulo com o aumento do tempo, isto é inesperado visto que o aumento da fração volumétrica da fase α acarreta no aumento do módulo. Sugere-se que isto esteja relacionado à composição química dos precipitados como citado anteriormente.

4.4.2.3. COMPARAÇÃO ENTRE AS LIGAS (ROTAS 1 E 2)

A Figura 4.34 mostra uma comparação dos valores de módulo de elasticidade entre as ligas processadas pelas ROTAS 1 e 2. A Figura 4.34 (a) e (c) mostra as ligas obtidas pela ROTA 1. Observou-se que as duas ligas apresentaram o mesmo comportamento na evolução do processamento. As ligas envelhecidas a 600 °C (Figura 4.34 a) mostraram a mesma tendência no envelhecimento, com exceção do envelhecimento por 24 h. Esta variação no módulo no envelhecimento a 24 h entre as duas ligas pode ter ocorrido devido a uma maior precipitação de fase α na liga Ti-12Mo-13Nb em relação a liga Ti-10Mo-20Nb de acordo com os resultados de DRX. No envelhecimento a 500 °C (Figura 4.34 c) observou-se que o módulo de elasticidade da liga Ti-10Mo-20Nb permaneceu constante com o aumento do tempo de envelhecimento e oscilou bastante com o envelhecimento da liga Ti-12Mo-13Nb que está associado a precipitação de diferentes fases no envelhecimento.

Já a Figura 4.34 (b) e (d) mostra uma comparação entre os valores de módulo de elasticidade das ligas obtidas pela ROTA 2. Observou-se que as duas ligas apresentaram o mesmo comportamento na evolução do processamento. No envelhecimento a 600 °C (Figura 4.34 b) não se observou uma variação expressiva no módulo com o aumento do tempo de envelhecimento para as duas ligas. A Figura 4.34 (d) mostra as ligas envelhecidas a 500 °C. Observou-se que enquanto a liga Ti-10Mo-20Nb não apresentou uma variação expressiva no módulo com o aumento do tempo de envelhecimento, a liga Ti-12Mo-13Nb apresentou um grande aumento no módulo com o tempo que está associado a maior fração volumétrica de fase α e a fina precipitação desta fase (nanométrica).

Os resultados mostraram que a liga Ti-10Mo-20Nb nas diferentes condições de processamento apresentou módulo variando de 75 a 101 GPa, sendo que os menores

valores de módulo foram obtidos pela ROTA 2 nos envelhecimentos a 600 °C / 10 min (~ 78 GPa) e 600 °C / 24 h (~ 75 GPa). A liga Ti-12Mo-13Nb apresentou módulo variando de 73 a 111 GPa, sendo que os menores valores de módulo foram obtidos pela ROTA 1 no envelhecimento a 600 °C / 10 min (~ 73 GPa) e pela ROTA 2 no envelhecimento a 600 °C / 24 h (~ 74 GPa).

Verificou-se que os valores de dureza e módulo foram maiores para os envelhecimentos realizados em menores temperaturas devido a uma menor recuperação (ROTA 1) e à precipitação de fase α (fração volumétrica, morfologia, tamanho e espaçamento dos precipitados) (ROTA 1 E 2).

É possível que os valores reais de módulo de elasticidade sejam inferiores aos valores aqui reportados de acordo com o observado nos estudos realizados por GABRIEL *et al.* (2007) que comparou os valores de módulo de elasticidade obtidos por método dinâmico (ultra-som) e pelo método estático (nanoindentação) para as ligas Ti-10Mo-xNb ($0 \leq x \leq 30$), para o Ti cp e para a liga Ti-6Al-4V. Salienta-se que o método dinâmico dá valores mais próximos dos reais (KIKUCHI *et al.*, 2005).

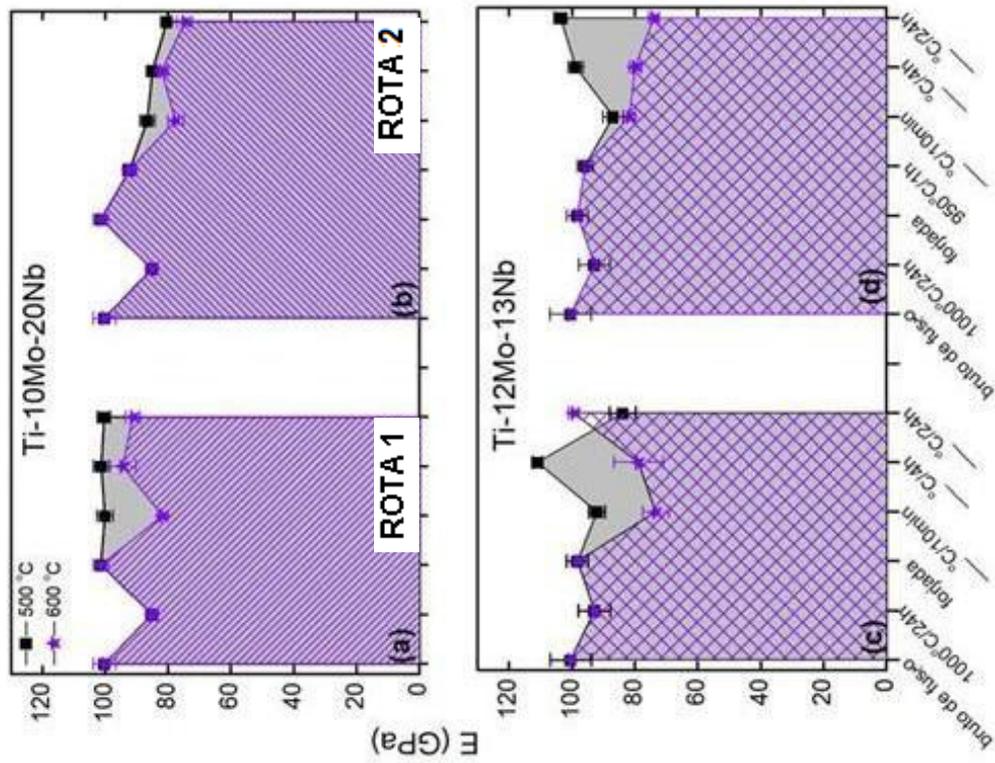


Figura 4.33 - Módulo das ligas no estado bruto de fusão, tratadas a 1000 °C / 24 h, forjadas e em diferentes condições: (a) Ti-10Mo-20Nb envelhecida (b) Ti-10Mo-20Nb tratada a 950 °C / 1 h e envelhecida, (c) Ti-12Mo-13Nb envelhecida e (d) Ti-12Mo-13Nb tratada a 950 °C / 1 h e envelhecida.

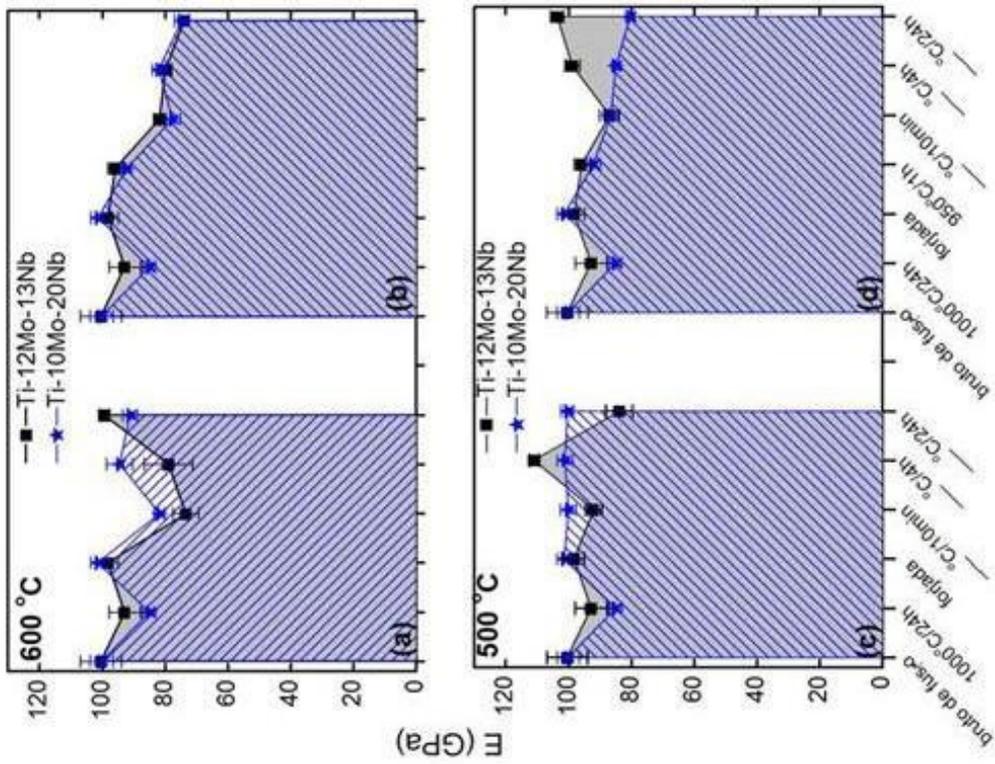


Figura 4.34 - Comparação dos valores de módulo das ligas Ti-12Mo-13Nb e Ti-10Mo-20Nb no estado bruto de fusão, tratada a 1000 °C / 24 h, forjada e (a) envelhecida a 600 °C, (b) tratada a 950 °C / 1 h e envelhecida a 600 °C, (c) envelhecidas a 500 °C e (d) tratada a 950 °C / 1 h e envelhecidas a 500 °C.

4.5. MASSA ESPECÍFICA DAS LIGAS

A Tabela 4.9 apresenta os valores médios de massa específica para as ligas produzidas neste trabalho, para o Ti cp e para a liga comercial Ti-6Al-4V como referência. As massas específicas de todas as ligas produzidas foram maiores que o Ti cp e a liga Ti-6Al-4V. A variação na massa específica entre a liga Ti-10Mo-20Nb de maior massa específica e a liga de Ti-6Al-4V foi de aproximadamente 0,915 g/cm³.

O valor de massa específica calculado para o Ti foi 4,52 g/cm³ e para a liga Ti-6Al-4V de 4,43 g/cm³. Estes resultados estão de acordo com o observado na literatura cujos valores de massa específica são 4,51 g/cm³ e 4,43 g/cm³, respectivamente (CALLISTER, 2002).

Tabela 4.9 – Valores médios de massa específica para as ligas Ti-10Mo-20Nb e Ti-12Mo-13 Nb, para o Ti cp e para a liga comercial Ti-6Al-4V.

Ligas	Massa específica (g/cm ³)
Ti-10Mo-20Nb	5,349 ± 0,010
Ti-12Mo-13Nb	5,152 ± 0,002
Ti cp	4,522 ± 0,002
Ti-6Al-4V	4,434 ± 0,003

4.6. RAZÃO DUREZA ESPECÍFICA E MÓDULO DE ELASTICIDADE DAS LIGAS

Para medir a desempenho de biomateriais com baixo módulo de elasticidade e alta resistência para serem utilizados como substituto ósseo, geralmente utiliza-se a razão resistência por módulo de elasticidade, onde quanto maior o valor resultante maior será o potencial para uso nestas aplicações (MATSUMOTO *et al.*, 2007a, ZHOU *et al.*, 2008). Neste trabalho, utilizou-se a razão dureza específica por módulo de elasticidade para medir o desempenho das ligas nas diferentes condições e comparar com a liga Ti-6Al-4V e ao Ti cp.

A Figura 4.35 mostra a razão dureza específica por módulo de elasticidade das ligas Ti-10Mo-20Nb e Ti-12Mo-13Nb nas diferentes condições propostas neste trabalho em comparação com a liga Ti-6Al-4V e Ti cp.

Nas diferentes condições de processamento da liga Ti-10Mo-20Nb a maior razão dureza específica por módulo de elasticidade foi obtida pela ROTA 1 no

envelhecimento a 500 °C por 4 h, cuja microestrutura é composta por finas lamelas (nanométrica) de fase α numa matriz β .

Em relação à liga Ti-12Mo-13Nb a maior razão dureza específica por módulo foi observada na condição envelhecida (ROTA 1) por 24 h, onde se observou uma grande fração volumétrica de finos precipitados de fase α (nanométrico), com partículas não lamelares de fase α distribuídas na matriz β . Este resultado representa um valor da ordem de 37 % em relação à liga Ti-6Al-4V.

Observa-se que as duas ligas apresentaram valores superiores ao Ti nas diferentes condições, sendo que a liga Ti-12Mo-13Nb apresentou na maioria das condições valores superiores a liga Ti-6Al-4V e portanto mostrou ter maior potencial para ser aplicada como substituto ósseo, em locais sujeitos a carregamentos mecânicos.

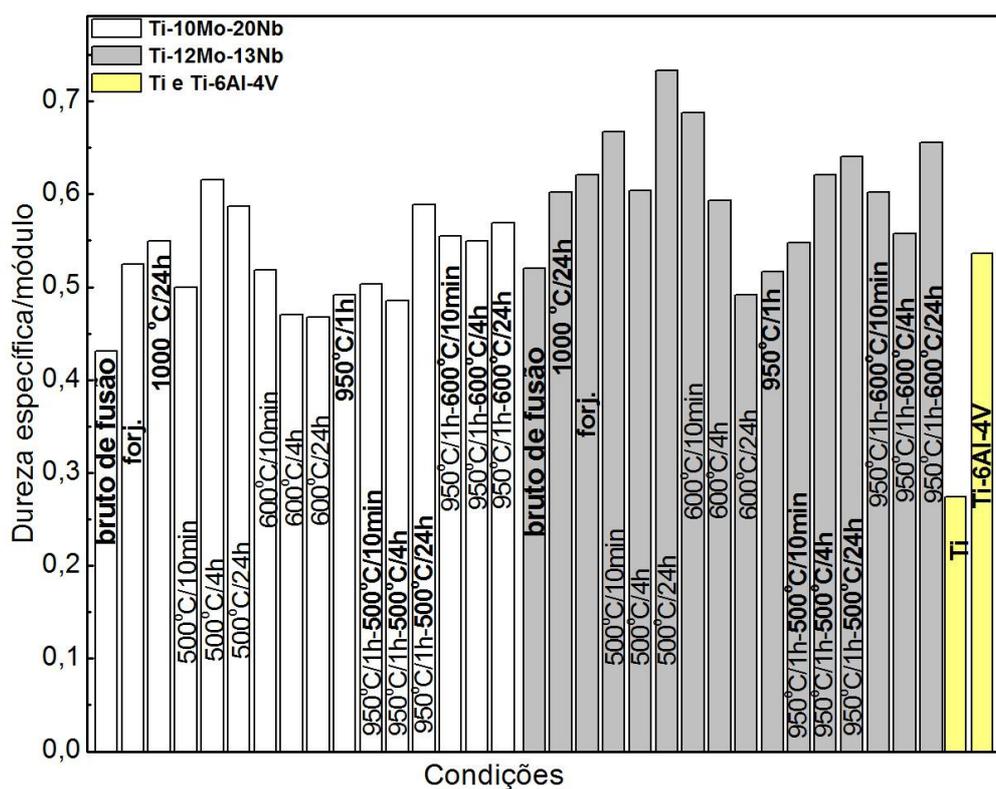


Figura 4.35 – Razão dureza específica / módulo de elasticidade das ligas Ti-10Mo-20Nb e Ti-12Mo-13Nb em diferentes condições e Ti-6Al-4V e Ti cp.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

De acordo com os resultados das análises microestruturais e das propriedades mecânicas das ligas Ti-10Mo-20Nb e Ti-12Mo-13Nb pode-se concluir que:

- Nas diferentes condições de processamento da liga Ti-10Mo-20Nb, observou-se que os tratamentos de envelhecimento pela ROTA 1 na temperatura de 500 °C resultaram nos maiores valores de dureza e módulo de elasticidade. Essa combinação de propriedades está associada a precipitação de fase α e associada a baixa recuperação promovida nessa temperatura. Com o tratamento a 950 °C / 1 h houve recristalização do material e os tratamentos de envelhecimentos pela ROTA 2 induziram uma precipitação mais grosseira e portanto não acarretaram uma variação expressiva da dureza e do módulo de elasticidade com o tempo. Como era esperado não se observou variação no tamanho de grão nos tratamentos de envelhecimento.
- Para a liga Ti-12Mo-13Nb nas diferentes condições de processamento, observou-se que os tratamentos de envelhecimento após forjamento não promoveram recristalização. O tratamento térmico a 950 °C promoveu a recristalização do material. Os maiores valores de dureza e módulo de elasticidade foram obtidos nos tratamentos de envelhecimento realizados na temperatura de 500 °C, independente da ROTA. Observou-se na microestrutura da liga envelhecida a 500 °C / 4 h (ROTA 1) a presença de fase α'' e na liga envelhecida 500 °C / 4 h (ROTA 2) a presença de fase α indicando que houve diferentes tipos de precipitações no material pelas duas ROTAS. A fase ω atuou como sítios de nucleação para a fina e homogênea precipitação de fase α na liga obtida pela ROTA 2.
- Os valores de módulo de elasticidade e dureza das ligas Ti-10Mo-20Nb e Ti-12Mo-13Nb mostraram uma tendência de apresentarem valores superiores nos tratamentos de envelhecimento realizados em menores temperaturas. As ligas não mostraram variações significativas na dureza com o envelhecimento a 600 °C. A liga Ti-12Mo-13Nb apresentou maior precipitação de fase α nos tratamentos de envelhecimento e menor tamanho de grão comparado a liga Ti-10Mo-20Nb. Observou-se a precipitação de fase ω somente na liga Ti-12Mo-13Nb, mais rica em Mo, nos tratamentos de envelhecimento a 500 °C sugerindo que este elemento favorece a formação de fase ω . Apesar das duas ligas apresentarem o mesmo

valor de [Moeq], apresentaram diferentes transformações de fase e variações nas propriedades mecânicas em determinadas etapas de processamento ao longo da ROTA 1 e 2, indicando que as diferentes concentrações dos elementos Mo e Nb causam variações na microestrutura e conseqüentemente nas propriedades mecânicas.

- A liga Ti-12Mo-13Nb apresentou em geral os maiores valores de dureza e módulo de elasticidade comparada a liga Ti-10Mo-20Nb devido a maior concentração do elemento Mo.
- Foi observado que de uma forma geral o módulo de elasticidade aumenta com o aumento da dureza nas ligas.
- Mesmo considerando a maior massa específica das ligas propostas foi possível se otimizar a microestrutura dessas ligas como forma de obter uma razão dureza específica / módulo de elasticidade maior que a liga Ti-6Al-4V.
- Entre as diferentes condições, a liga Ti-12Mo-13Nb na condição envelhecida (ROTA 1) a 500 °C / 24 h apresentou a melhor razão dureza específica / módulo de elasticidade, sendo um promissor candidato para ser utilizado como implante, porém serão necessários estudos adicionais envolvendo outras análises como: testes de fadiga, testes de corrosão, citotoxicidade, teste *in vivo*.

CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Baseando-se nos resultados apresentados, sugerimos para trabalhos futuros:

- Estudos sobre a evolução da textura dos materiais durante os processamentos termomecânicos;
- Ensaios de corrosão da liga Ti-12Mo-13Nb;
- Avaliação da resistência a fadiga da liga Ti-12Mo-13Nb;
- Testes de citotoxicidade *in vitro* e *in vivo* das ligas.

CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL-HADY, M., FUWA, H., HINOSHITA, K., et al., 2007, "Phase stability change with Zr content in β -type Ti-Nb alloys", *Scripta Materialia*, v.57, pp. 1000-1003.
- AKAHORI, T., NIINOMI, M., FUKUI, H., et al., 2005, "Improvement in fatigue characteristics of newly developed beta type titanium alloy for biomedical applications by thermo-mechanical treatments", *Materials Science and Engineering C*, v. 25, pp. 248-254.
- ALVES, A. P. R., SANTANA, F. A., ROSA, L. A. A., et al., 2004, "A study on corrosion resistance of the Ti-10Mo experimental alloy after different processing methods", *Materials Science and Engineering C*, v. 24, pp. 693-696.
- ANDO, T., NAKASHIMA, K., TSUCHIYAMA, T., et al., 2008, "Microstructure and mechanical properties of a high nitrogen titanium alloy", *Materials Science and Engineering A*, v. 486, pp. 228-234.
- ANKEN, S., SEAGLE, S. R., 1983, "Heat Treatment of Metastable Beta Titanium Alloys". In: *Proceedings of a symposium sponsored by the Titanium Committee of AIME, held at the Annual Meeting of The Metallurgical Society*, pp. 107-126, Atlanta, Georgia, March.
- BANERJEE, R., NAG, S., STECHSCHULTE, J., et al., .2004, "Strengthening mechanisms in Ti-Nb-Zr-Ta and Ti-Mo-Zr-Fe orthopaedic alloys", *Biomaterials*, v. 25, pp. 3413-3419.
- BANERJEE, R., NAG, S., FRASER, H. L., 2005, "A novel combinatorial approach to the development of beta titanium alloys for orthopaedic implants", *Materials Science and Engineering C*, v. 25, pp. 282-289.
- BAPTISTA, C. A. R. P., SCHNEIDER, S. G., TADDEI, E. B., et al., 2004, "Fatigue behavior of arc melted Ti-13Nb-13Zr alloy", *International Journal of Fatigue*, v. 26, pp. 967-973.
- BHATTACHARJEE, A., GHOSAL, P., GOGIA, A. K., et al., 2007, "Room temperature plastic flow behavior of Ti-6,8Mo-4,5Fe-1,5Al and Ti-10V-4,5Fe-1,5Al: Effect of grain size and strain rate", *Materials Science and Engineering A*, v. 452-453, pp. 219-227.
- BIOMET (2004) Annual Report
(<http://www.biomet.com/fileLibrary/corporate/investors/financials/annualReports2004.pdf>; Acesso: 30/10/08)

- BOEHLERT, C.J., COWEN, C.J., JAEGER, C.R., *et al.*, 2005, “Tensile and fatigue evaluation of Ti-15Al-33Nb (at. %) and Ti-21Al-29Nb (at.%) alloys for biomedical applications, *Materials Science and Engineering C*, v. 25, pp. 263-275.
- BOUDIAS, C., MONCEAU, D., 1998, “Carine Crystallography 3.1 – the crystallographic software for research and teaching” *User manual*.
- BREME, J., EISENBARTH, E, BIEHL, V., 2005, “Titanium and its Alloys for Medical Applications”. In: Leyens, C., Peters, M. (eds), *Titanium and Titanium Alloys*, 2 ed., chapter 16, Cologne, Germany, WILEY VCH GmbH &Co.KGaA.
- BROTZEN, F. R., 1994, “Mechanical testing of thin films”, *International Materials Research*, v. 39, pp. 24-44.
- BRUNSKI, J. B., 2004 “Classes of Materials used in Medicine”, In: RATNER, B. D., HOFFMAN A. S., SCHOEN F. J., *et al.* (eds), *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*, 1 ed., chapter 2, San Diego, Academic Press.
- CALLISTER JUNIOR, W. D., 2002, *Ciencia e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, 5 ed. Rio de Janeiro, LTC.
- CAYRON, C., 2008, “Importance of the $\alpha \rightarrow \beta$ transformation in the variant selection mechanisms of thermomechanically processed titanium alloys”, *Scripta Materialia*, v. 59, pp. 570-573.
- CHOUBEY, A., BALASUBRAMANIAM, R., BASU, B., 2004, “Effect of replacement of V and Nb and Fe on the electrochemical and corrosion behavior of Ti-6Al-4V in simulated physiological environment”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 381, pp. 288-294.
- CHRAPONSKI, J., SZKLINIARZ, W., 2001, “Quantitative metallography of two-phase titanium alloys”, *Materials Characterization*, v. 46, pp. 149-154.
- CREMASCO, A., OSÓRIO, W. H., FREIRE, C. M. A., *et al.*, 2008, "Electrochemical corrosion behavior of a Ti-35Nb alloy for medical prostheses, *Electrochimica Acta*, v. 53, pp. 4867-4874.
- DOBROMYSLOV, A. V., ELKIN, V. A., 2006, “The orthorhombic α ” – phase in binary titanium-base alloys with d-metals of V-VIII groups”, *Materials Science and Engineering A*, v. 438-440, pp. 324-326.

- EISENBARTH, E., VELTEN, D., MÜLLER, M., et al., 2004, "Biocompatibility of β - stabilizing elements of titanium alloys", *Biomaterials*, v. 25, pp. 5705-5713.
- ELIAS, L. M., SCHNEIDER, S. G., SCHNEIDER, S., et al., 2006, "Microstructural and mechanical characterization of biomedical Ti-Nb-Zr(-Ta) alloys", *Materials Science and Engineering A*, v. 432, pp. 108-112.
- FERRANDINI, P. L., CARDOSO, F. F., SOUZA, S. A., et al., 2007, "Aging response of the Ti-35Nb-7Zr-5Ta and Ti-35Nb-7Ta alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 433, pp. 207-210.
- GABRIEL, S. B., 2006, "Desenvolvimento de ligas de Ti -10Mo-xNb ($0 \leq x \leq 30$) para aplicações biomédicas", qualificação da Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.
- GABRIEL, S. B., MIKOWSKI, A., SOARES, P., et al., 2007, "Hardness and elastic modulus of Ti-10MoxNb ($0 \leq x \leq 30$) alloys", *VI Encontro SBPmat*, Natal, Rio Grande do Norte, 28 out. – 01 nov.
- GABRIEL, S. B., NUNES, C. A., SOARES, G. A., 2008, "Production, Microstructural Characterization and Mechanical Properties of Ti-10Mo-xNb alloys", *Artificial Organs*, v.32, n. 4, pp. 299-304.
- GEETHA, M., SINGH, A. K., MURALEEDHARAN, K., et al., 2001, "Effect of thermomechanical processing on microstructure of a Ti-13Nb-13Zr alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 329, pp. 264-271.
- GEETHA, M., SING, A. K., GOGIA, A. K., et al., 2004, "Effect of thermomechanical processing on evolution of various phases in Ti-Nb-Zr alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 384, pp. 131-144.
- GORDIN, D. M., GLORANT, T., NEMTOI, G. et al., 2005, "Synthesis, structure and electrochemical behavior of a beta Ti-12Mo-5Ta alloy as new biomaterial", *Materials Letters*, v. 59, pp. 2959-2964.
- GUNAWARMAN, B., NIINOMI, M., AKAHORI, T., et al., 2005, "Mechanical properties of Ti-4,5Al-3V-2Mo-2Fe and possibility for healthcare applications", *Materials Science and Engineering C*, v. 25, pp. 296-303.

- HALLAB, N. J., JACOBS, J. J., KATZ, J. L., 2004, "Orthopedic Applications. In: RATNER, B. D., HOFFMAN A. S., SCHOEN F. J., et al. (Ed.) *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*, 2. ed., pp. 526-555, London: Elsevier.
- HANADA, S., MATSUMOTO, H., WATANABE, S., 2005, "Mechanical compatibility of titanium implants in hard tissues", *International Congress Series*, v. 1284, pp. 239-247.
- HAO, Y. L., LI, S. J., SUN, S. Y., et al., 2006, "Effect of Zr and Sn on Young's modulus and superelasticity of Ti-Nb-based alloys", *Materials Science and Engineering A*, v. 441, pp. 112-118
- HAO, Y. L., LI, S. J., SUN, S. Y., et al., 2007, "Elastic deformation behavior of Ti-24Nb-4Zr-7,9Sn for biomedical applications", *Acta Biomaterialia*, v. 3, pp. 277-286.
- HE, G., HAGIWARA, M., 2005, "Bimodal structured Ti base-alloy with large elasticity and low Young's modulus", *Materials Science and Engineering C*, v. 25, pp. 290 – 295.
- HENRIQUES, V. A. R., BELLINATI, C. E., SILVA, C. R. M., 2001, "Production of Ti-6%Al-7%Nb alloy by powder metallurgy (P/M)", *Journal of Materials Processing Technology*, v. 118, pp. 212-215.
- HO, W. F.; JU, C. P.; CHERN LIN, J. H., 1999, "Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys", *Biomaterials*, v. 20, pp. 2115-2122.
- HON, Y. H., WANG, J. Y., PAN, Y. N., 2003, "Composition/Phase Structure and Properties of Titanium-Niobium alloys", *Materials Transactions*, v. 44, n. 11, pp. 2384-2390.
- IVASISHIN, O. M., MARKOVSKY, P. E., SEMIATIN, S. L., et al., 2005, "Aging response of coarse-and fine-grained β titanium alloys", *Materials Science and Engineering*, v. 405, pp. 296-305.
- IVASISHIN, O. M., MARKOVSKY, P. E., MATVIYCHUK, Y. V., et al., 2008, "A comparative study of the mechanical properties of high-strength β -titanium alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 457, pp. 296-309.
- KARTHIKEYAN, T., DASGUPTA, A., KHAN, A. J., et al., 2005, "Study of texture in a TiTaNb alloy using electron back scattered diffraction technique", *Materials Science and Engineering A*, v. 393, pp. 294-302.

- KIKUCHI, M., TAKAHASHI, M., OKUNO, O., 2005, "Elastic moduli of cast Ti-Au, Ti-Ag, and Ti-Cu alloys", *Dentals Materials*, pp. 1-6.
- KIM, H. Y., IKEHARA, Y., KIM, J. I., et al., 2006a, "Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti-Nb binary alloys", *Acta Materialia*, v. 54, pp. 887-891.
- KIM, H. Y., SASAKI, T., OKUTSU, K., et al., 2006b, "Texture and shape memory behavior of Ti-22Nb-6Ta alloy", *Acta Materialia*, v. 54, pp. 423-433.
- KIM, H. S., LIM, S. H., YEO, I. D., et al., 2007, "Stress induced martensitic transformation of metastable β -titanium alloy", *Materials Science and Engineering A*, v. 449-451, pp. 322-325.
- KRAUS W., NOLZE, G. J., 1996, "Powdercell – a program for the representation and manipulation of crystal structure and calculation of the resulting X-ray powder patterns", *Journal applied Crystallography*, v. 29, pp. 301-303.
- KUMAR, S., NARAYANAN, T. S. N. S., 2008, "Corrosion behavior of Ti-15Mo alloy for dental implant applications", *Journal of Dentistry*, v. 36, pp. 500-507.
- KURODA, D., NIINOMI, M., MORINAGA, M., et al., 1998, "Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials", *Materials Science and Engineering A*, v. 243, pp. 244-249.
- KURODA, D., KAWASAKI, H., YAMAMOTO, A., et al., 2005, "Mechanical properties and microstructures of new Ti-Fe-Ta and Ti-Fe-Ta-Zr system alloys", *Materials Science and Engineering C*, v. 25, pp. 312-320.
- LAHEURTE, P., EBERHARDT, A., PHILIPPE, M. J., 2005, "Influence of the microstructure on the pseudoelasticity of a metastable beta titanium alloy", *Materials Science and Engineering A*, v. 396, pp. 223-230.
- LAMPMAN, S., 1985, "Wrought Titanium and Titanium Alloys". In: DAVIS, J. R., ALLEN, P., LAMPMAN, S. R., *Properties and Selection Nonferrous alloys and Special- Purpose Materials*, v. 2, chapter 9, Ohio, Estados Unidos, ASM International.
- LI, S. J., YANG, R., LI. S., et al., 2004a, "Wear characteristics of Ti-Nb-Ta-Zr and Ti-6Al-4V alloys for biomedical applications", *Wear*, v. 257, pp. 869-876.

- LI, L., KONG, Y., KIM, H., et al., 2004b, "Improved biological performance of Ti implants due to surface modification by micro-arc oxidation", *Biomaterials*, v. 25, pp. 2867-2875.
- LI, S. J. CUI, T. C., HAO, Y. L., et al., 2008, "Fatigue properties of a metastable β -type titanium alloy with reversible phase transformation", *Acta Biomaterialia*, v. 4, pp. 305-317.
- LIN, C., JU, C., LIN, J. C., 2005, "A comparison of the fatigue behavior of cast Ti-7,5Mo with c.p. titanium, Ti-6Al-4V and Ti-13Nb-13Zr alloys", *Biomaterials*, v. 26, pp. 2899-2907.
- LONG, M., RACK, H. J., 1998, "Titanium alloys in total joint replacement-a materials science perspective", *Biomaterials*, v. 19, pp. 1621-1639.
- LÓPEZ, M. F., JIMÉNEZ, J. A., GUTIÉRREZ, A., 2003, "Corrosion study of surface-modified vanadium-free titanium alloys", *Electrochimica Acta*, v. 48, pp. 1395-1401.
- MAJUMDAR, P., SINGH, S. B., CHAKRABORTY, M., 2008, "Elastic modulus of biomedical titanium alloys by nano-indentation and ultrasonic techniques – A comparative study", *Materials Science and Engineering A*, v. 489, pp. 419-425.
- MANTANI, Y., TAJIMA, M., 2006, "Effect of ageing on internal friction and elastic modulus of Ti-Nb alloys", *Materials Science and Engineering A*, v.442, pp. 409-413.
- MATSUMOTO, H., WATANABE, S., HANADA, S., 2007a, "Microstructures and mechanical properties of metastable β TiNbSn alloys cold rolled and heat treated", *Journal of Alloys Compounds*, v.439, pp. 146-155.
- MATSUMOTO, H., WATANABE, S., HANADA, S., 2007b, " α' Martensite Ti-V-Sn alloys with low Young's modulus and high strength", *Materials Science and Engineering A*, v. 448, pp. 39-48.
- MATSUMOTO, H., CHIBA, A., HANADA, S., 2008, "Anisotropy of Young's modulus and tensile properties in cold rolled α' martensite Ti-V-Sn alloys", *Materials Science and Engineering A*, v. 486, pp. 503-510.
- MORINAGA, M., KATO, M., KAMIMURA, T., et al., 1993, "Theoretical Design of β - Type Titanium Alloys". In: Froes, F. H., Caplan, I., *Titanium 92 – Science and Technology*, Estados Unidos, The Minerals, Metals & Materials Society.

- MORITA, A., FUKUI, H., TADANO, H., et al., 2000, "Alloying titanium and tantalum by cold crucible levitation melting (CCLM) furnace, *Materials Science and Engineering*, v. 280, pp. 208-213.
- MUNUERA, C., MATZELLE, T. R., KRUSE, N., et al., 2007, "Surface elastic properties of Ti alloys modified for medical implants: A force spectroscopy study", *Acta Biomaterialia*, v. 3, pp. 113-119.
- MURRAY, J. L., 1990a, *Phase diagrams of binary Titanium alloys*, 2 ed. Ohio, Metals Park, ASM International.
- MURRAY, J. L., 1990b, "Mo-Ti (Molybdenum-Titanium)". In: Massalski, T. B. (eds) *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2 ed., Ohio, USA, Metals Park, ASM International.
- MYTHILI, R., PAUL V. T., SAROJA, S., et al., 2005, "Study of transformation behavior in a Ti-4.4Ta-1.9Nb alloy", *Materials Science and Engineering A*, v. 390, pp. 299-312.
- NAG, S., BANERJEE, R., FRASER, H.L., 2005, "Microstructural evolution and strengthening mechanisms in Ti-Nb-Zr-Ta, Ti-Mo-Zr-Fe and Ti-15Mo biocompatible alloys", *Materials Science and Engineering C*, v. 25, pp. 357-362.
- NAG, S., BANERJEE, R., FRASER, H.L., 2007, "A novel combinatorial approach for understanding microstructural evolution and its relationship to mechanical properties in metallic biomaterials", *Acta Biomaterialia*, v. 3, pp. 369-376.
- NIINOMI, M., 1998, "Mechanical properties of biomedical titanium alloys", *Materials Science and Engineering A*, v. 243, pp. 231-236.
- NIINOMI, M., KURODA, D., FUKUNAGA, K., et al., 1999, "Corrosion wear fracture of new β type biomedical titanium alloys, *Materials Science and Engineering*, v. A263, pp. 193-199.
- NIINOMI, M., 2003a, "Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods", *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 4, pp. 445-454.
- NIINOMI, M., 2003b, "Fatigue performance and cyto-toxicity of low rigidity titanium alloy, Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr", *Biomaterials*, v. 24, pp. 2673-2683.

- NIINOMI, M., AKAHORI, T., TAKEUCHI, T., et al., 2005, "Mechanical properties and cytotoxicity of new beta type titanium alloy with low melting points for dental applications", *Materials Science and Engineering C*, v. 25, pp. 417-425.
- NIINOMI, M., 2007, "Fatigue characteristics of metallic biomaterials", *International Journal of Fatigue*, v. 29, pp. 992-1000.
- OLIVEIRA, N. T. C., ALEIXO, G., CARAM, R., et al., 2007, "Development of Ti-Mo alloys for biomedical applications: Microstructure and electrochemical characterization", *Materials Science and Engineering A*, v. 452-453, pp. 727-731.
- OLIVEIRA, N. T. C., GUASTALDI, A. C., 2008, "Electrochemical behavior of Ti-Mo alloys as biomaterial", *Corrosion Science*, v. 50, pp. 938-945
- OLIVER, W. C., PHARR, G. M., 1992, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", *Journal of Materials Research*, v. 7, pp. 1564-1583.
- OLIVER, W. C., PHARR, G. M., 2004, "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology", *Journal of Materials Research*, v. 19, pp. 3-20.
- OZAKI, T., MATSUMOTO, H., MIYAZAKI, T., et al., 2004, "Development of Beta Titanium Alloys with Low Young's Modulus", *Advanced Materials & Processes*, pp. 68-70.
- PADILHA, A. F., AMBROZIO FILHO, F., 2004, *Técnicas de Análise Microestrutural*, 1 ed. São Paulo, Hemus.
- PETERS, M., HEMPTENMACHER, J., KUMPFERT, J. et al., 2005, "Structure and Properties of Titanium and Titanium Alloys". In: Leyens, C., Peters, M. (eds), *Titanium and Titanium Alloys*, 2 ed., chapter 1, Cologne, Germany, WILEY VCH GmbH & Co. KGaA.
- PING, D. H., CUI, C. Y., YIN, F. X., et al., 2006, " TEM investigations on martensite in a Ti-Nb-based shape memory alloy", *Scripta Materialia*, v. 54, pp. 1305-1310.
- PRIMA, F., VERMAUT, P., TEXIER, G., et al., 2006, "Evidence of α -nanophase heterogeneous nucleation from ω particles in a β -metastable Ti-based alloy by high-resolution electron microscopy", *Scripta Materialia*, v. 54, pp. 645-648.

- RAABE, D., SANDER, B., FRIÁK, M., et al., 2007, "Theory-guided bottom-up design of β -titanium alloys as biomaterials based on first principles calculations: Theory and experiments", *Acta Materialia*, v. 55, pp. 4475-4487.
- RACK, H. J., QAZI, J. I., 2006, "Titanium alloys for biomedical applications", *Materials Science and Engineering C*, v. 26, pp. 1269-1277.
- RAGHUNATHAN, S.L., STAPLETON, A. M., DASHWOOD, R. J., et al., 2007, "Micromechanics of Ti-10V-2Fe-3Al: In situ synchrotron characterization and modeling", *Acta Materialia*, v. 55, pp. 6861-6872.
- RIBEIRO, M. V., MOREIRA, M. R. V., FERREIRA, J. R., 2003, "Optimization of titanium alloy (6Al-4V) machining", *Journal of Materials Processing Technology*, v. 143-144, pp. 458-463.
- SANDER, B., RAABE, D., 2008, "Texture inhomogeneity in a Ti-Nb-based β -titanium alloy after warm rolling and recrystallization", *Materials Science and Engineering A*, v. 479, pp. 236-247.
- SCHNEIDER, S. G., 2002, *Obtenção e caracterização da liga Ti-13Nb-13Zr para aplicação como biomaterial*. Tese de D.Sc., Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, SP, Brasil.
- SHA. W., HAJI MAT DON, M. A., MOHAMED, A., et al., 2008, "X-ray diffraction, optical microscopy, and microhardness studies of gas nitrated titanium alloys and titanium aluminide", *Materials Characterization*, v. 59, pp. 229-240.
- SILVA, H. M., SCHNEIDER, S. G., MOURA NETO, C., 2004, "Study of nontoxic aluminum and vanadium-free titanium alloys for biomedical applications", *Materials Science and Engineering*, v. 24, pp. 679-682.
- SNEEDON, I. N., 1965, "The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile", *Int. Journal Engineering Science*, v. 3, pp. 47-57.
- SPRIANO, S., BOSETTI, M., BRONZONI, M., 2005, "Surface properties and cells response of low metal ion release Ti-6Al-7Nb alloy after multi-step chemical and thermal treatments", *Biomaterials*, v. 26, pp. 1219-1229.
- SRIVATSAN, T. S., RAVI, B. G., PETRAROLI, M., et al., 2002, "The microhardness and microstructural characteristics of bulk molybdenum samples obtained by consolidating

nanopowders by plasma pressure compaction”, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, v. 20, pp. 181-186.

TADDEI, E.B., HENRIQUES, V.A.R., SILVA, C.R.M., et al., 2004, “Production of new titanium alloys for orthopedic implants”, *Materials Science and Engineering*, v. C24, pp. 683-687.

TANE, M., AKITA, S., NAKANO, T., et al., 2008, “Peculiar elastic behavior of Ti-Nb-Ta-Zr single crystals”, *Acta Materialia*, v. 56, pp. 2856-2863.

TERLINDE, G., FISCHER, G., 2005, “Beta Titanium Alloys”. In: Leyens, C., Peters, M. (eds), *Titanium and Titanium Alloys*, 2 ed., chapter 2, Cologne, Germany, WILEY VCH GmbH & Co.KGaA.

VADIRAJ, A., KAMARAJ, M., 2007, “Effect of surface treatments on fretting fatigue damage of biomedical titanium alloys”, *Tribology International*, v. 40, pp. 82-88.

VILLARS, P., CALVERT, L. D., 1991, *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*. 2 ed. Ohio, Metals Park, ASM International.

WANG, B., LIU, Z., GAO, Y et al., 2007, “Microstructural evolution during aging of Ti-10V-2Fe-3Al titanium alloy”, *Journal of University of Science and Technology Beijing*, v. 14, n. 4, pp. 335-340.

WU, M. H., RUSSO, P. A., FERRERO, J. G., 2003, “Mechanical Properties and Microstructures of Pseudoelastic Beta Ti-Mo-V-Nb-Al alloys”, In: *Proceedings, 10 th World Conference on Titanium*, Hamburg, Germany.

XU, W., KIM, K.B., DAS, J., et al., 2006, “Phase stability its effect on the deformation behavior of Ti-Nb-Ta-In/Cr β alloys”, *Scripta Materialia*, v. 54, pp. 1943-1948.

YU, H. Y., 2008, “Variation of elastic modulus during plastic deformation and its influence on springback”, *Materials and design*, *In Press*.

ZENG. L., BIELER, T. R., 2005, “Effects of working, heat treatment, and aging on microstructural evolution and crystallographic texture of α , α' , α'' and β phases in Ti-6Al-4V wire”, *Materials Science and Engineering A*, v. 392, p. 403-414.

- ZHENTAO, Y., LIAN, Z., 2006, "Influence of martensitic transformation on mechanical compatibility of biomedical β type titanium alloy TLM", *Materials Science and Engineering A*, v. 438-440, pp. 391-394.
- ZHOU, Y. L., NIINOMI, M., AKAHORI, T., 2004a, "Effects of Ta content on Young's modulus and tensile properties of binary Ti-Ta alloys for biomedical applications", *Materials Science and Engineering A*, v. 371, pp. 283-290.
- ZHOU, T., AINDOW, M., ALPAY, S.P., et al., 2004b, "Pseudo-elastic deformation behavior in a Ti/Mo-based alloy", *Scripta Materialia*, v. 50, pp. 343-348.
- ZHOU, Y. L., NIINOMI, M., AKAHORI, T., 2004c, "Decomposition of martensite α " during aging treatments and resulting mechanical properties of Ti-Ta alloys, *Materials Science and Engineering A*, v. 384, pp. 92-101.
- ZHOU, Y. L., NIINOMI, M., AKAHORI, T., et al., 2005, "Corrosion resistance and biocompatibility of Ti-Ta alloys for biomedical applications", *Materials Science and Engineering A*, v. 398, pp. 28-36.
- ZHOU, Y. L., NIINOMI, M., 2008, "Microstructures and mechanical properties of Ti-50mass%Ta alloy for biomedical applications", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 466, pp. 535-542.
- ZORN, G., LESMAN, A., GOTMAN, I., 2005, "Oxide formation on low modulus Ti45Nb alloy by anodic versus thermal oxidation". *Surface & Coatings Technology*, v. 201, pp. 612-618.