



PRODUÇÃO, PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DO
SISTEMA Ti-Nb-Mo-Zr COM BAIXO MÓDULO DE ELASTICIDADE PARA
APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Aline Raquel Vieira Nunes

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 Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador(es): Luiz Henrique de Almeida
Sinara Borborema

Rio de Janeiro
Maio de 2020

PRODUÇÃO, PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DO
SISTEMA Ti-Nb-Mo-Zr COM BAIXO MÓDULO DE ELASTICIDADE PARA
APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Aline Raquel Vieira Nunes

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA 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.

Orientadores: Luiz Henrique de Almeida

Sinara Borborema

Aprovada por: Prof. Luiz Henrique de Almeida

Prof^a. Sinara Borborema

Prof. Leonardo Sales Araújo

Prof. Carlos Nelson Elias

Prof. Carlos Angelo Nunes

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2020

Nunes, Aline Raquel Vieira

Produção, processamento e caracterização de ligas do sistema Ti-Nb-Mo-Zr com baixo módulo de elasticidade para aplicações biomédicas / Aline Raquel Vieira Nunes. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2020.

XI, 132 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Luiz Henrique de Almeida

Sinara Borborema

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2020.

Referências Bibliográficas: p. 123-130.

1. Ligas de titânio. 2. Microestrutura. 3. Laminação à frio. 4. Propriedades mecânicas. 5. Biomateriais. I. Almeida, Luiz Henrique de *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*À Deus, por seu amor incondicional,
por tudo que fez e por tudo que fará.
Aos meus pais, Albenice e Manoel, pelo amor,
carinho, ensinamentos e educação.
Ao meu esposo Luciano Nunes por todo amor,
paciência, incentivo, compreensão e apoio sempre.
À minha irmã Ana Emília,
pelo amor, suporte e motivação.*

Eu dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus por sempre estar ao meu lado, concedendo sabedoria, inteligência e agindo nos momentos mais difíceis, trazendo alento e paz para o meu coração onde não parecia ter solução, desta forma, sem Deus eu não teria conseguido chegar até aqui.

Ao Prof. Dr. Luiz Henrique de Almeida, pela orientação e apoio desde o mestrado, pelas excelentes contribuições dadas, dos quais foram muito importantes para minha formação pessoal e profissional, e cruciais para a realização deste trabalho, por toda a paciência, confiança, amizade, compreensão e dedicação, que foi um divisor de águas para a concretização deste projeto.

À Profa. Dra. Sinara Borborema, pela disponibilidade em sempre orientar a qualquer momento com seu jeito único, alegre e motivador, pela confiança, amizade, apoio e ensinamentos.

Ao Prof. Dr. Leonardo Sales Araújo, pelos conselhos, apoio, discussões e orientação em todo o processo de fusão no forno VAR.

Ao Prof. Dr. Jean Dille e ao Dr. Loic Malet da Université Libre de Bruxelles - Bélgica, pela orientação durante o meu período de pesquisa na ULB, disponibilização de seu laboratório e das pessoas de seu grupo de trabalho, bem como das contribuições dadas para a realização desse projeto, especialmente durante suas vindas ao Brasil.

Ao Prof. Dr. Michael J. Kaufman da Colorado School of Mines, Colorado - EUA, pela excelente recepção durante o período de pesquisa em sua universidade, pelas orientações, discussões e ensinamentos que fizeram a diferença nos resultados, além da disponibilidade dos equipamentos, pela pronta ajuda diária e do seu grupo de trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Ângelo Nunes da Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP) pela ajuda na produção das ligas experimentais e disponibilização de seu laboratório.

Ao eng. MSc. Daniel Leal Bayerlein do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) por ajudar na realização das fusões no forno de feixe de elétrons.

À Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) pelo fornecimento de todo o nióbio utilizado neste trabalho.

Aos técnicos Laércio, Nelson, Oswaldo e Robson pela imensa ajuda na parte experimental deste trabalho, discussões teóricas, amizade e momentos de descontração.

À equipe do Laboratório de Microscopia Eletrônica do PEMM, em especial as amigas Sonia Lira e Adriana Lusquiños, pela amizade, conselhos e assessoria na realização das tarefas diárias.

Aos amigos e professores do Laboratório de Propriedades Mecânicas (PROPMEC).

Ao PEMM/COPPE/UFRJ, através de seu corpo docente, discente e de funcionários, pela infraestrutura de estudo, suporte e por todo o aprendizado. Ao Francisco de Assis, por toda ajuda e soluções nas questões acadêmicas.

Ao CNPq, CAPES e COPPETEC pelo suporte financeiro.

A todos que contribuíram, direta ou indiretamente, na minha formação.

*“Commit your work to the LORD,
and your plans will be established.
How much better to get wisdom than gold!
To get understanding is to be chosen rather than silver.”*
Proverbs 16:3,16.

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

PRODUÇÃO, PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DO
SISTEMA Ti-Nb-Mo-Zr COM BAIXO MÓDULO DE ELASTICIDADE PARA
APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Aline Raquel Vieira Nunes

Maio/2020

Orientadores: Luiz Henrique de Almeida
Sinara Borborema

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Ligas de titânio do tipo β metaestável têm sido desenvolvidas para aplicações biomédicas por exibirem baixo módulo de elasticidade e propriedades funcionais que podem ser ajustadas para as diferentes partes de um implante ortopédico através de processamento termomecânico e controle da composição química. Este trabalho teve como objetivo produzir, processar e caracterizar ligas experimentais de titânio para aplicações biomédicas, pertencentes ao sistema Ti-Nb-Mo-Zr, bem como uma liga piloto para ser usada na fabricação de implantes ortopédicos. As ligas experimentais foram obtidas via fusão a arco seguido de tratamento térmico de homogeneização, enquanto que a liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr foi produzida em forno de fusão a arco (VAR) e processada termomecanicamente em diferentes condições, seguido de envelhecimento. As amostras obtidas em ambas as fusões foram caracterizadas por difratometria de raios-X, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, medidas de módulo de elasticidade e microdureza Vickers. Dentre as diferentes condições de processamento, a liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr na condição recozida a 950 °C por 1 h, após 90 % de laminação a frio, com microestrutura monofásica β composta por grãos refinados, foi a que apresentou a maior razão dureza / módulo de elasticidade.

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

PRODUCTION, PROCESSING AND CHARACTERIZATION OF Ti-Nb-Mo-Zr ALLOYS WITH LOW YOUNG'S MODULI FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

Aline Raquel Vieira Nunes

May/2020

Advisors: Luiz Henrique de Almeida

Sinara Borborema

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Metastable β titanium alloys have been developed for biomedical applications due to their low elastic moduli and functional properties which can be adjusted to different parts of an orthopedic implant through thermomechanical processing and chemical composition control. This study aimed to produce, process and characterize experimental titanium alloys belonging to the Ti-Nb-Mo-Zr system for biomedical applications, as well as an industrial scale alloy to be used in the manufacture of orthopedic implants. The experimental alloys were obtained via arc melting followed by homogenization heat treatment, while the Ti-23.6Nb-5.1Mo-6.7Zr alloy was produced by vacuum arc remelting (VAR), thermomechanically processed under different conditions and aged. Both samples were characterized by X-ray diffractometry, optical and scanning electron microscopy, elastic moduli measurements and Vickers microhardness tests. Among the different processing conditions, the Ti-23.6Nb-5.1Mo-6.7Zr alloy annealed at 950 ° C for 1 h, after 90 % of cold rolling, with a β single-phase microstructure composed of grains refined, was the one that presented the highest hardness / elastic modulus ratio.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Metalurgia física do titânio	4
2.1.1 Classificação das ligas de titânio	9
2.1.2 Fases metaestáveis em ligas de titânio	12
2.2 Desenvolvimento de ligas do tipo Ti- β como biomaterial	18
2.2.1 O sistema Ti-Nb-Mo-Zr	20
2.2.2 Previsões teóricas para o desenvolvimento de ligas Ti- β	26
2.3 Processamento termomecânico de ligas Ti- β	32
2.4 Titânio e suas ligas como biomaterial para implantes	41
2.4.1 Implantes ortopédicos com propriedades funcionais	43
3. MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1 Projeto teórico da composição química das ligas experimentais	49
3.2 Produção das ligas experimentais (60g) Ti-Nb-Mo-Zr via fusão a arco	52
3.2.1 Materiais de partida	52
3.2.2 Preparação das ligas experimentais via fusão a arco	52
3.2.3 Tratamento térmico de homogeneização	53
3.3 Produção da liga piloto (6,5 kg) via fusão a VAR	54
3.3.1 Materiais de partida	54
3.3.2 Fabricação dos briquetes de Nb e Zr para a montagem do eletrodo	57
3.3.3 Montagem final do eletrodo	58
3.3.4 Fusão no forno VAR do eletrodo produzido	58
3.3.5 Refusão por feixe de elétrons do lingote produzido a VAR	60
3.4 Processamento termomecânico da liga piloto	62
3.4.1 Tratamento térmico de homogeneização	62
3.4.2 Laminação a frio	62
3.4.3 Tratamento térmico de recozimento	63
3.4.4 Tratamento térmico de envelhecimento	63
3.5 Caracterização das ligas experimentais e da liga piloto	64
3.5.1 Análise da composição química	64
3.5.2 Difractometria de raios-X	65

3.5.3	Microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura	66
3.6	Propriedades mecânicas	66
3.6.1	Módulo de elasticidade por nanoindentação	66
3.6.2	Módulo de elasticidade por ultrassom	67
3.6.3	Ensaio de dureza	67
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
4.1	Caracterização das ligas experimentais do sistema Ti-Nb-Mo-Zr	68
4.2	Lingote fundido no VAR – 1ª fusão	72
4.3	Lingote refundido por feixe de elétrons	74
4.4	Caracterização da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr	76
4.5	Processamento da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr	80
4.5.1	Laminação a frio	80
4.5.2	Envelhecimento após laminação a frio (Rota 1)	85
4.5.2.1	Envelhecimento após 50 % de deformação	85
4.5.2.2	Envelhecimento após 90 % de deformação	88
4.5.3	Envelhecimento após laminação a frio e recozimento (Rota 2)	97
4.5.3.1	Recozimento após 50 % e 90 % de deformação	97
4.5.3.2	Envelhecimento após 50 % de deformação e recozimento	100
4.5.3.3	Envelhecimento após 90 % de deformação e recozimento	101
4.6	Propriedades Mecânicas da liga piloto processada	109
4.6.1	Laminação a frio com 50% de redução e envelhecimento (Rota 1)	109
4.6.2	Laminação a frio com 90% de redução e envelhecimento (Rota 1)	110
4.6.3	Recozimento após 50 % de deformação e envelhecimento (Rota 2) ...	114
4.6.4	Recozimento após 90 % de deformação e envelhecimento (Rota 2) ...	115
4.7	Análise de Oxigênio e Nitrogênio na liga piloto	119
5.	CONCLUSÕES	120
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	122
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123

1. INTRODUÇÃO

A demanda de biomateriais para aplicações na ortopedia está crescendo rapidamente devido ao aumento da expectativa de vida da população e, portanto, maior probabilidade de ocorrência de doenças degenerativas, fraturas e de procedimentos corretivos devido às suas sequelas. A osteoartrose é o tipo de doença mais frequente das articulações e pode levar à necessidade de cirurgia ortopédica como a artroplastia total do quadril para substituir por um biomaterial o osso ou tecido danificado. Só no Brasil, 10 milhões de pessoas sofrem de alguma doença articular degenerativa, onde aproximadamente 140 mil casos de fraturas de quadril por ano são reportados [1].

Cerca de 70-80 % dos implantes são feitos de biomateriais metálicos [2]. Para um material ser utilizado como implante metálico ortopédico é necessário um balanço entre alta resistência mecânica e baixo módulo de elasticidade [3,4], além de apresentar excelente resistência à corrosão em meio corpóreo e outras propriedades mecânicas apropriadas, tais como, boa resistência à fadiga e boa resistência ao desgaste, assim como ausência de elementos tóxicos [5–8]. Além destas características, um implante também deve exibir biofuncionabilidade, como a biocompatibilidade biológica e mecânica, que em muitos casos ainda é insuficiente ou inadequada e necessitam ser melhoradas [2]. Assim, vários estudos têm sido feitos no desenvolvimento de novas ligas de titânio com propriedades adequadas para aplicações ortopédicas [9–18].

O titânio (Ti) e suas ligas são amplamente usados como implantes ortopédicos por apresentarem boa resistência à corrosão, biocompatibilidade, excelente resistência à fadiga e menor módulo de elasticidade em relação a outros biomateriais metálicos tais como aço inoxidável e ligas à base de Co-Cr. O módulo de elasticidade é um dos fatores fundamentais na seleção de um material para fins biomédicos em implantes ortopédicos, pois ao apresentar valores baixos vai permitir uma melhor distribuição de tensões à medida que se aproxima mais do módulo de elasticidade do osso [5,6,10,11,13,18–21].

A liga de Ti mais utilizada em aplicações ortopédicas ainda é a da classe $\alpha + \beta$, Ti-6Al-4V. Embora esta liga apresente um menor módulo de elasticidade em relação a outros biomateriais metálicos, este ainda é elevado comparado ao do tecido ósseo [20]. Estudos desta liga tem mostrado também que a liberação de pequenas quantidades dos elementos V e Al no corpo humano podem induzir efeitos citotóxicos e desordens neurológicas, respectivamente, o que acarretou na última década o desenvolvimento de novas ligas de titânio [21].

Dentre as ligas de titânio mais adequadas para implantes ortopédicos destacam-se as do tipo β [2,10,17,18,22–24]. A superioridade destas ligas é mais pronunciada na condição tratada e envelhecida, na qual o tamanho de grão β , fração volumétrica, morfologia, tamanho e espaçamento dos precipitados controlam os níveis de resistência [2,25,26]. Estas ligas são basicamente constituídas por Ti acrescido de elementos betagênicos biocompatíveis, como o Mo, Nb e Ta. A fase β exibe um menor módulo de elasticidade que as fases α e $\alpha+\beta$ e também satisfazem a maior parte dos requisitos de uma liga ideal para implantes metálicos [19,23,24]. Vários trabalhos na literatura apresentam ligas do tipo β que estão sendo desenvolvidas sem elementos tóxicos em sua composição [10,11,13,19,27–29]. A maioria das ligas de titânio estudadas desta classe estão incluídas nos sistemas Ti-Ta, Ti-Mo, Ti-Nb, Ti-Nb-Zr, Ti-Mo-Nb, Ti-Sn-Nb-Ta, Ti-Zr-Nb-Ta, Ti-Sn-Nb-Ta-Sb, e Ti-Nb-Ta-Mo, sendo que para estas ligas o módulo de elasticidade varia entre 50 e 95 GPa, dependendo da composição e da microestrutura final da liga [11,23,24,30]. Estudos mostram que não é trivial obter simultaneamente baixo módulo de elasticidade e alta resistência mecânica nas ligas de titânio [25].

As hastes femorais, um dos componentes das próteses totais de quadril, são implantes permanentes que, ao longo de sua vida útil, apresentam problemas para o paciente, devido à grande diferença entre a rigidez do implante com o tecido ósseo. O controle da rigidez do implante se dá por meio do controle do módulo de elasticidade. O osso cortical apresenta um módulo de aproximadamente 30 GPa e para ser substituído é necessário implantes com propriedade similar, pois, o elevado módulo de uma haste femoral, quando instalado no corpo humano pode resultar na reabsorção óssea (*stress shielding*). A reabsorção óssea é um fenômeno que ocorre pela diferença entre a flexibilidade e/ou rigidez entre o implante e o tecido ósseo, que pode ser atribuído em parte ao módulo de elasticidade do implante. Embora as hastes femorais com baixo módulo de elasticidade diminuam este efeito na interface, o mesmo pode gerar tensões na região próxima ao pescoço da haste [31,32]. Além disso, a haste femoral é um dos implantes mais complexos, pois exige diferentes propriedades ao longo de seu perfil. Dessa forma, o desenvolvimento de ligas com propriedades funcionais, controladas em função de uma elevada resposta ao processamento termomecânico, é a solução para produzir implantes de alto desempenho.

Atualmente as hastes femorais convencionais disponíveis no mercado não atendem totalmente esses requisitos, e estudos têm sido feitos no sentido de desenvolver materiais com propriedades otimizadas. Embora esta nova classe de materiais seja promissora em aplicações ortopédicas, ainda são poucos os estudos relacionados. Hanada *et al.* [33] fabricaram uma haste femoral de alto desempenho com propriedades funcionais a partir de diferentes processos de conformação a frio e envelhecimentos da liga Ti-33,6Nb-4Sn, onde obtiveram baixo módulo de elasticidade (~40 GPa) e elevada resistência à tração na cabeça da haste (1270 MPa). Lopes *et al.* [32] também produziram uma haste dentro do conceito de gradiente de rigidez, utilizando a liga Ti-30Nb-2Sn com módulo de elasticidade de 65 GPa na região inferior da haste e 900 MPa de resistência à tração na região do pescoço da haste. Estes trabalhos alcançaram tais propriedades através de deformação plástica à frio, com o objetivo de diminuir o módulo de elasticidade, e tratamentos térmicos de envelhecimento para elevar a dureza e a resistência mecânica. Esse controle das propriedades mecânicas ocorre através da precipitação de diferentes fases, como ω e α , na microestrutura β .

O objetivo deste trabalho foi produzir, processar e caracterizar ligas experimentais de titânio para aplicações biomédicas pertencentes ao sistema Ti-Nb-Mo-Zr e produzir uma liga piloto para ser usada na fabricação de implantes ortopédicos. Dentro deste contexto, foram avaliados os efeitos dos processamentos termomecânicos na microestrutura e no comportamento mecânico destas ligas, através da precipitação de fases e comportamento de textura durante cada processo.

Dentre as diferentes condições de processamento estudadas, a maior razão dureza específica / módulo de elasticidade foi obtida para a liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr recozida a 950 °C por 1 h, após 90 % de laminação a frio (HV/E = 7,51), constituída de uma microestrutura monofásica β composta por grãos refinados, apresentando o menor módulo de elasticidade (~31 GPa), que é próximo ao valor do osso. Porém a liga piloto na condição envelhecida a 300 °C por 30 min após recozimento, também apresentou baixo módulo de elasticidade de (41 GPa) e uma elevada razão dureza / módulo de elasticidade (HV/E = 7,41), bem como microestrutura composta pela fase β , constituindo uma outra alternativa funcional. A liga piloto apresentou menor módulo de elasticidade e elevada dureza específica / módulo de elasticidade em todas as condições, comparado ao da liga comercial Ti-6Al-4V.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Metalurgia física do titânio

Dentre os materiais metálicos utilizados como implantes ortopédicos, o titânio destaca-se por possuir elevada resistência mecânica, resistência à fadiga e resistência à corrosão, baixa resistência ao desgaste, ótima estabilidade química e combinação de baixo módulo de elasticidade com boa osseointegração [24,34,35].

O titânio puro apresenta transformação alotrópica à 882 °C, onde ocorre a transformação da fase α de estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), à temperatura ambiente, em estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) denominada fase β , que permanece estável até a fusão do metal. A Figura 2.1 apresenta uma ilustração das estruturas cristalinas das fases α e β do Ti puro [36].

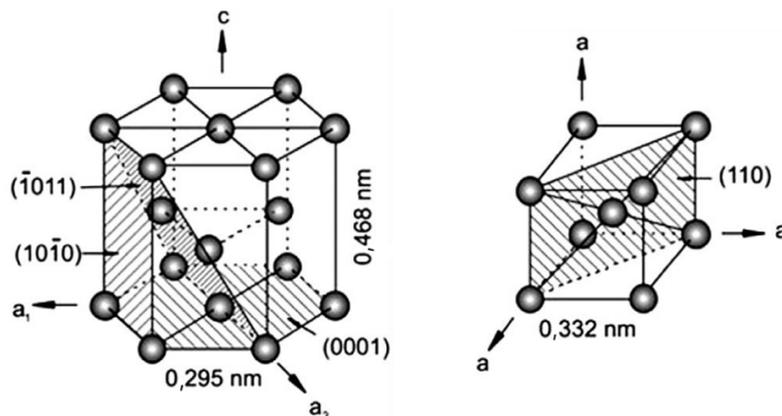


Figura 2.1 – Estruturas cristalinas do titânio puro. (a) Estrutura hexagonal compacta - fase α e (b) estrutura cúbica de corpo centrado - fase β (Adaptado de [36]).

A tabela 2.1 apresenta algumas das principais propriedades físico-químicas do titânio juntamente com o Mo, Nb e Zr. As características de cada elemento serão apresentadas adiante juntamente com os respectivos diagramas de equilíbrio. O titânio, como sendo um elemento de transição, cuja estrutura eletrônica apresenta uma camada d incompleta, permite que se forme soluções sólidas com muitos elementos substitucionais [36,37]. Os elementos da tabela 2.1 apresentam pequena diferença no raio atômico (menor que 15 %) [38].

Tabela 2.1 – Propriedades físico-químicas dos metais de liga (Adaptado de [38]).

	Titânio	Nióbio	Molibdênio	Zircônio
Símbolo	Ti	Nb	Mo	Zr
Número atômico	22	41	42	40
Configuração eletrônica	[Ar] 4s ² 3d ²	[Kr] 4d ⁴ 5s	[Kr] 5s ¹ 4d ⁵	[Kr] 5s ² 4d ²
Massa atômica (u.m.a.)	47,88	92,90	95,94	91,22
Eletronegatividade	1,54	1,6	2,16	1,33
Valência mais comum	4+	4+	6+	4+
Raio atômico (nm)	0,145	0,146	0,139	0,159
Estrutura Cristalina	T < 882°C = HC- α T > 882°C = CCC- β	CCC	CCC	T < 872°C = HC T > 822°C = CCC
Parâmetros da rede cristalina (nm)	α - a = 0,295 c = 0,468 β - a = 0,332	a=b=c= 0,3007	a=b=c= 0,31653	a = 0,3231 c = 0,5148
Massa específica (g/cm ³)	α (20°C) = 4,51 β (885°C) = 4,35	8,57	10,22	6,51
Temperatura fusão (°C)	1668	2477	2623	1855

As propriedades das ligas de titânio são determinadas basicamente pela composição química e microestrutura. A microestrutura dessas ligas é baseada na concentração de elementos de liga utilizados em solução sólida, e a temperatura na qual ocorre a transformação alotrópica é diretamente influenciada pela adição destes elementos. A temperatura de transformação $\beta \rightarrow \beta + \alpha$ é conhecida como β -*transus*, enquanto que a temperatura de transformação $\alpha \rightarrow \beta + \alpha$ é conhecida como α -*transus*. Os elementos de liga são divididos em α e β estabilizadores de acordo com a ação sobre a temperatura β -*transus* [36,39].

A tabela periódica da Figura 2.2 apresenta os elementos capazes de estabilizar as fases α e β do titânio [36]. O Al, O, N e C atuam como fortes estabilizadores de α , e estes aumentam a temperatura β -*transus*. Os elementos estabilizadores de β são divididos em β -isomorfos (V, Mo, Nb e Ta) e β eutetoide (Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Si, H), e estes diminuem a temperatura β -*transus*. Já o Zr e o Sn são os únicos considerados como elementos neutros, por não terem efeito na temperatura β -*transus*, mas apresentam completa solubilidade nas fases α e β , além de se comportarem como α ou β estabilizadores dependendo de outros elementos presentes [24,39]. A Figura 2.3 mostra a influência destes elementos de liga nos diagramas de fases binários esquemáticos.

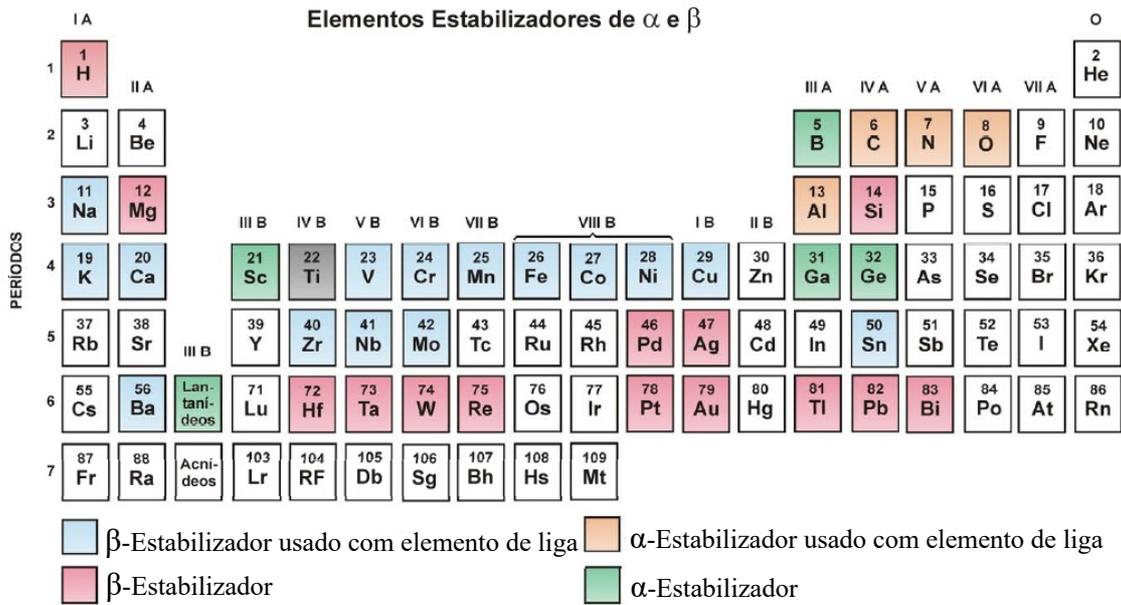


Figura 2.2 – Elementos que atuam como β e α estabilizadores do titânio (Adaptado de [36]).

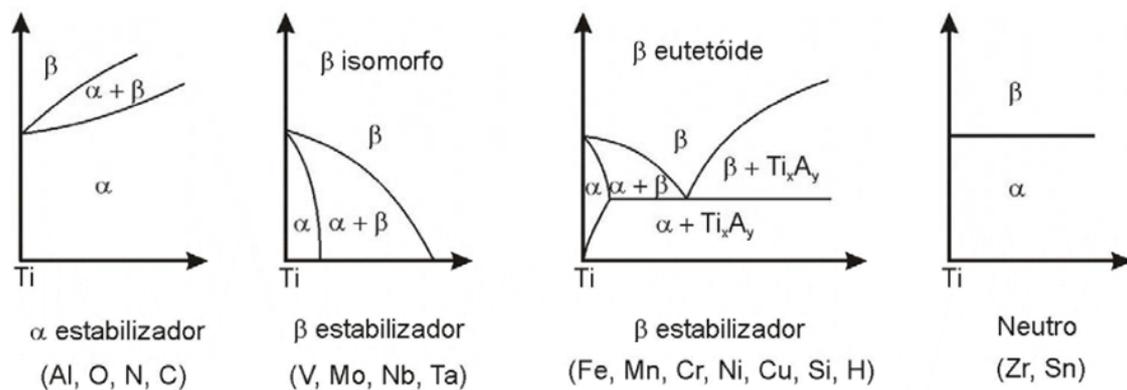


Figura 2.3 – Influência dos elementos nos diagramas de fases em ligas de titânio (Adaptado de [36,39]).

De acordo com estudo realizado por Abdel-Hady [40], foi observado que a estabilização da fase β é maior quando acompanhado a outros elementos betagênicos incorporados à liga. Corroborando com o que está apresentado na Figura 2.2, em que se observa que o Zr é considerado como β estabilizador quando o mesmo está sendo utilizado como elemento de liga junto à outros β estabilizadores.

De acordo com a Figura 2.2 e a tabela 2.1, o zircônio é um metal de transição que pertence ao mesmo grupo IVB do titânio. Este elemento possui propriedades químicas semelhantes ao titânio e facilidade para formar soluções sólidas em ambas as fases cristalinas do titânio. A adição do zircônio como elemento de liga visa melhorar a resistência mecânica e à corrosão, além de aumentar a biocompatibilidade com fluidos corpóreos [36,41]. A Figura 2.4 apresenta os diagramas de fases dos sistemas binários Ti-Nb, Ti-Mo e Ti-Zr.

O molibdênio é um forte β -estabilizador, podendo apresentar uma extensa faixa de composição onde as fases α e β do titânio podem estar presentes à temperatura ambiente [36]. Estudos mostram que o acréscimo de Mo no Ti pode aumentar a resistência mecânica e diminuir o módulo de elasticidade [19]. Portanto, as ligas do sistema Ti-Mo tem despertado grande interesse para o desenvolvimento de novas ligas do tipo β [41]. O diagrama de fases do sistema Ti-Mo está apresentado na Figura 2.4, onde pode ser observada a elevada ação β -estabilizadora do elemento.

O nióbio é também um elemento de liga do tipo β -estabilizador. De acordo com o diagrama de fases, ligas de titânio contendo até 15 % Nb em peso, quando submetidas a resfriamento rápido, apresentam estrutura essencialmente martensítica do tipo α' (hexagonal). Para teores entre 17,5 % a 25 % Nb, o resfriamento rápido conduz à formação de martensita do tipo α'' ortorrômbica. Essas fases serão abordadas com mais detalhes adiante. Já para teores próximos a 27,5 % Nb, a microestrutura dessas ligas resfriadas rapidamente é constituída pela fase β metaestável. Teores superiores a 30 % Nb conduzem a microestruturas formadas somente pela fase β na condição estável [42].

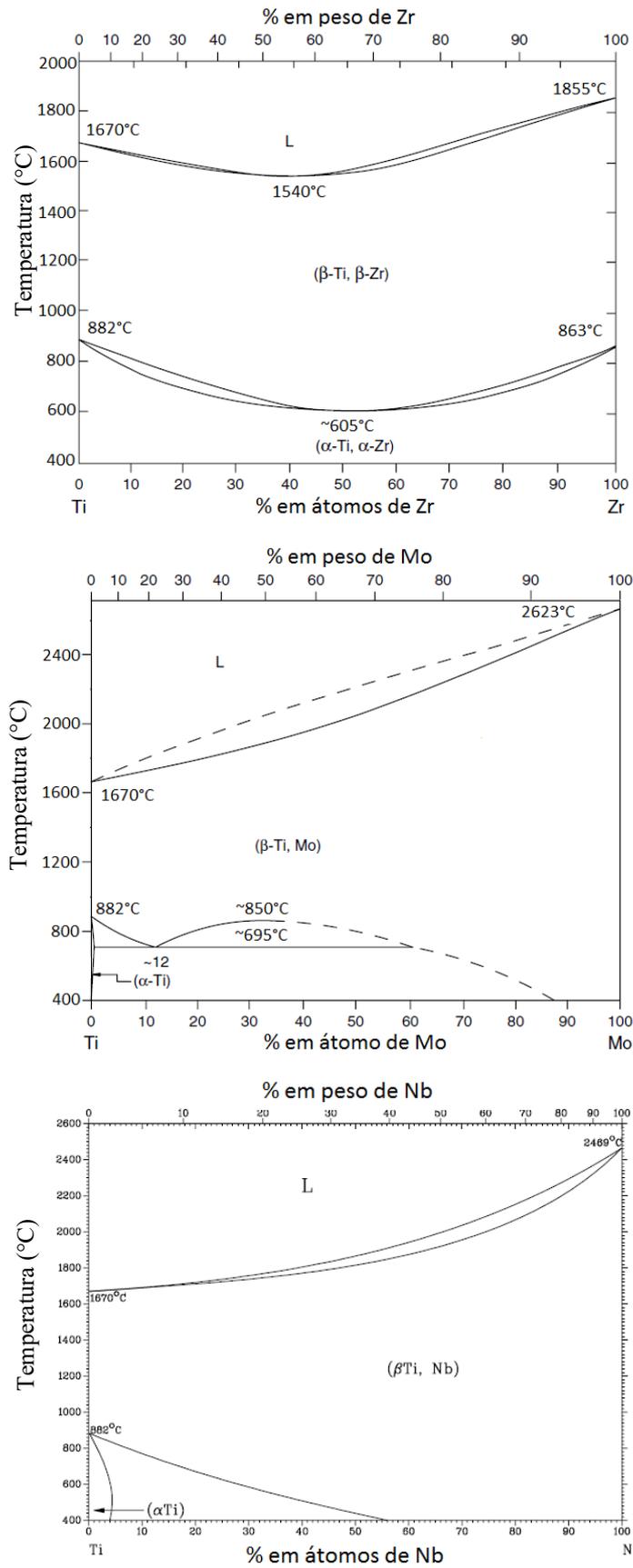


Figura 2.4 – Diagramas de equilíbrio dos sistemas binários Ti-Zr, Ti-Mo e Ti-Nb (Adaptado de [43,44]).

2.1.1 Classificação das ligas de titânio

As ligas de titânio podem ser classificadas em α , $\alpha + \beta$ e β , com algumas subdivisões: próximo de α , próximo de β e β -metaestável. As propriedades mecânicas e físicas das ligas de titânio são controladas pela microestrutura [45]. Algumas relações entre as classes das ligas de titânio e os seus efeitos nas propriedades das ligas estão apresentadas esquematicamente na Figura 2.5.

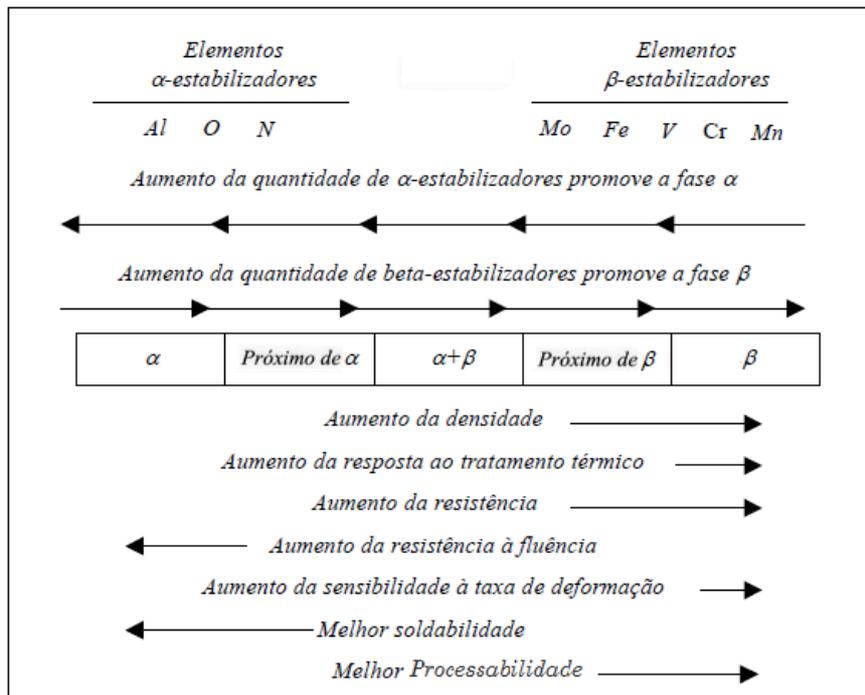


Figura 2.5 – Efeitos das fases nas propriedades das ligas de titânio (Adaptado de [37]).

As ligas tipo α apresentam em sua composição apenas α estabilizadores e, portanto, suas microestruturas são compostas somente pela fase α . A transformação da fase α ocorre quando o material é aquecido acima de β -*transus* e resfriado lentamente até que entre no campo de estabilidade da fase α . As ligas de titânio do tipo α e próximo de α se destacam pela sua elevada resistência à corrosão, porém, a sua utilização como material de implante é limitada devido à baixa resistência mecânica à temperatura ambiente. Essas ligas apresentam comportamento anisotrópico e o módulo de elasticidade pode variar entre 100 GPa e 145 GPa [39].

As ligas $\alpha + \beta$ exibem maior resistência mecânica e melhor desempenho em alta temperatura, e suas propriedades dependem, além da proporção α/β , das condições de tratamentos térmicos e processamentos termomecânicos. A liga comercial mais utilizada nessa classe é a tradicional Ti-6Al-4V [24,46].

Segundo Long e Rack [24], denomina-se liga de titânio do tipo β qualquer liga que possua estabilizador β suficiente para reter 100 % desta fase quando resfriada rapidamente, a partir da temperatura de transformação alotrópica β -*transus* (882 °C), até a temperatura ambiente. A tabela 2.2 apresenta os teores mínimos necessários à estabilização da fase β à temperatura ambiente para alguns elementos de liga.

Tabela 2.2 – Teor mínimo de elemento β estabilizador (% em peso) necessário para estabilizar a fase β à temperatura ambiente (Adaptado de [39]).

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

Corroborando com estudos propostos para ligas Ti-Mo, foi verificado que a quantidade mínima de Mo para as ligas β metaestáveis reterem completamente a fase β em um resfriamento rápido a partir da temperatura β -*transus*, é de 10 % em massa de Mo [41,47,48].

Comumente as ligas de titânio do tipo β são descritas como os biomateriais da segunda geração, pois o rápido desenvolvimento dessas ligas se deu nos anos de 1990. A tabela 2.3 mostra algumas ligas de titânio para aplicações biomédicas da primeira e da segunda geração. Um dos motivos para o desenvolvimento destas ligas foi para solucionar o problema da reabsorção óssea através da diminuição do módulo de elasticidade, chegando até valores próximos ao do osso [30]. Observa-se através da tabela 2.3 e também em outros estudos [19,23,24,49], que as ligas Ti- β exibem menor módulo de elasticidade que as ligas Ti- α e ligas Ti- $\alpha+\beta$.

Tabela 2.3 – Propriedades mecânicas de algumas ligas de titânio da primeira e segunda geração para aplicações biomédicas (Adaptado de [30]).

Material	Norma	Módulo de Elasticidade (GPa)	Resistência à Tração (MPa)	Liga
Primeira geração dos biomateriais (1950-1990)				
Ti puro (Cp grau 1-4)	ASTM F67	100	240–550	α
Ti-6Al-4V ELI Forjado	ASTM F136	110	860–965	$\alpha + \beta$
Ti-6Al-4V ELI	ASTM F1472	112	895–930	$\alpha + \beta$
Ti-6Al-7Nb Forjado	ASTM F1295	110	900–1050	$\alpha + \beta$
Ti-5Al-2,5Fe	-	110	1020	$\alpha + \beta$
Segunda geração dos biomateriais (1990-dias atuais)				
Ti-13Nb-13Zr Forjado	ASTM F1713	79-84	973–1037	β
Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF)	ASTM F1813	74-85	1060–1100	β
Ti-35Nb-7Zr-5Ta (TNZT)	-	55	596	β
Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr	-	65	911	β
Ti-35Nb-5Ta-7Zr-0,4 (TNZTO)	-	66	1010	β
Ti-15Mo-5Zr-3Al	-	82	-	β

A Figura 2.6 apresenta um diagrama de fase pseudo-binário esquemático do titânio 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 o resfriamento rápido. O termo β_c é definido como o mínimo crítico de estabilizador β para retenção de 100 % da fase β na temperatura ambiente. Para teores menores de elementos β estabilizadores, a liga quando resfriada rapidamente a partir de altas temperaturas poderá apresentar microestrutura com fases metaestáveis. Já o termo β_s é a quantidade mínima de β estabilizador para as ligas serem consideradas estáveis, e teoricamente não ocorre transformações de fase [24,48].

A literatura relata inúmeros estudos realizados com ligas de titânio do tipo β , porém, estas ligas por estarem inseridas na região de equilíbrio de fases ($\alpha + \beta$), ou seja, entre as regiões β_c e β_s (Figura 2.6), estas são classificadas como β metaestável. O estudo de ligas β nestas condições termodinâmicas é motivado principalmente pela possibilidade de otimização das propriedades mecânicas pela precipitação de fases metaestáveis e estáveis [45].

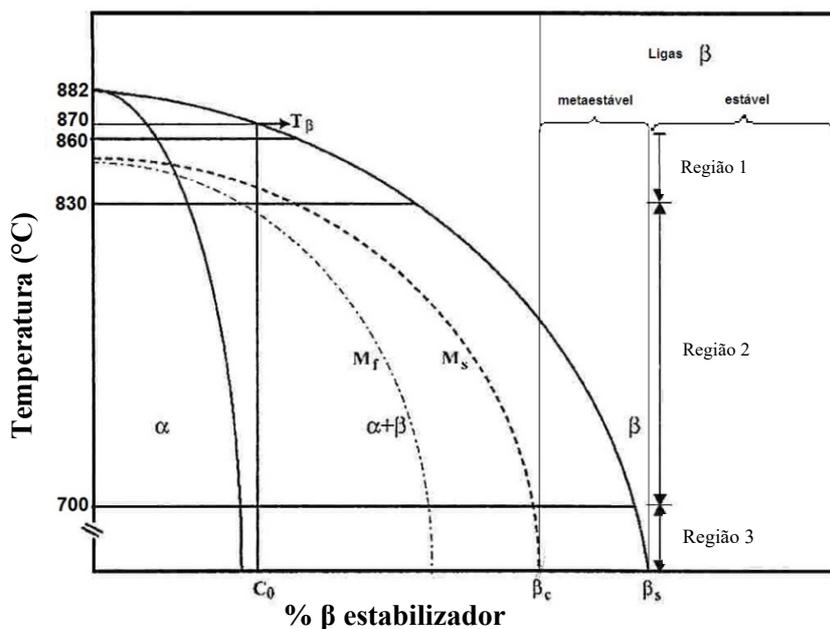


Figura 2.6 – Diagrama de fases esquemático de um pseudo-binário do titânio e um estabilizador da fase β (Adaptado de [48]).

2.1.2 Fases metaestáveis em ligas de titânio

As ligas de titânio β podem ser do tipo metastáveis, devido à transformação da fase β em outras fases no momento do resfriamento rápido ou envelhecimento, e também devido à transformação martensítica induzida por deformação que ocorre durante deformações plásticas a frio [34]. São observadas quatro fases metaestáveis: fases martensíticas α' (hexagonal) e α'' (ortorrômica), a fase ω (hexagonal ou trigonal) e a fase β' (cúbico de corpo centrado), que podem se formar entre as fases estáveis α e β com base na quantidade de elemento estabilizador β . Algumas fases metaestáveis são formadas em ligas de titânio principalmente por cisalhamento de planos atômicos e separação de fases [50,51].

O diagrama de fases esquemático da Figura 2.7 mostra as fases encontradas em ligas de titânio com adição de elementos β , com ênfase nas regiões de formação das fases metaestáveis, e associado à classificação das ligas de titânio. As fases estáveis estão indicadas por linhas contínuas e as metaestáveis por linhas tracejadas. Como pode ser visto na Figura 2.7, as fases martensíticas (α' e α'') podem apresentar diferentes morfologias de acordo com o teor de elemento β estabilizador.

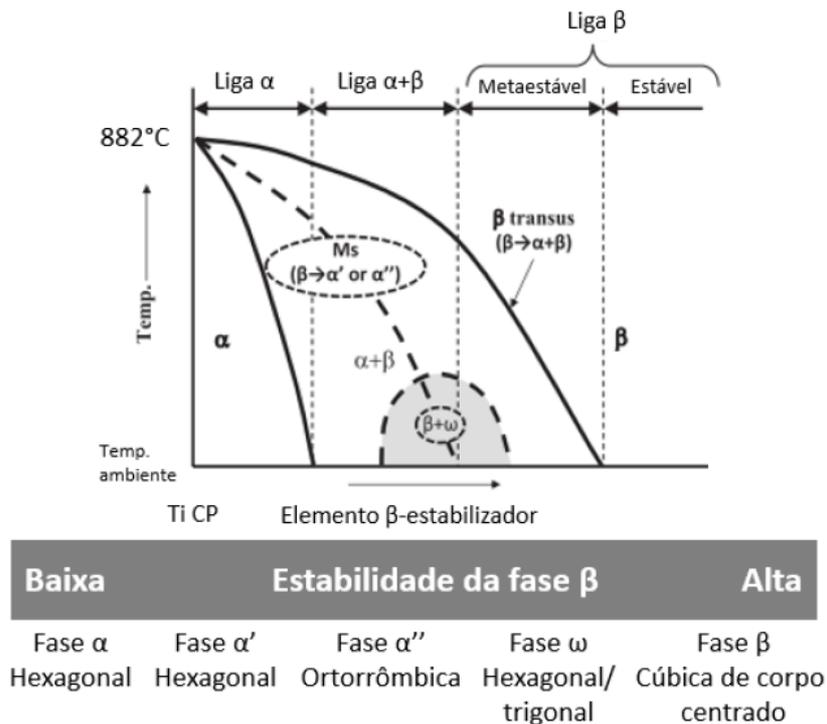


Figura 2.7 – Diagrama de fases mostrando fases estáveis e metaestáveis em ligas de titânio com adição de elementos β estabilizadores (Adaptado de [50]).

Fase α'

A martensita α' é formada quando realizado o resfriamento rápido a partir de temperaturas acima da β -transus em ligas contendo teores moderados de elementos β -estabilizadores. Esta fase é uma estrutura supersaturada da fase α e apresenta estrutura cristalina muito similar àquela da fase α . Como é produto de uma transformação sem difusão atômica, apresenta a mesma composição da matriz com estrutura cristalina hexagonal e pertence ao mesmo grupo da fase α , P63/mmc, com parâmetros de rede $a = 0,295 \text{ nm}$ e $c = 0,468 \text{ nm}$ [45,52].

A fase α' apresenta morfologia com estrutura em forma de agulhas. A nucleação das colônias de agulhas de α' ocorre no interior dos grão da fase β , como está apresentada na Figura 2.8 [44]. As fases martensíticas podem se decompor nas fases β , α e/ou compostos intermetálicos do tipo TiyXx , quando submetidas a aquecimento contínuo ou tratamentos térmicos isotérmicos, como no caso de tratamentos térmicos de envelhecimento [45].

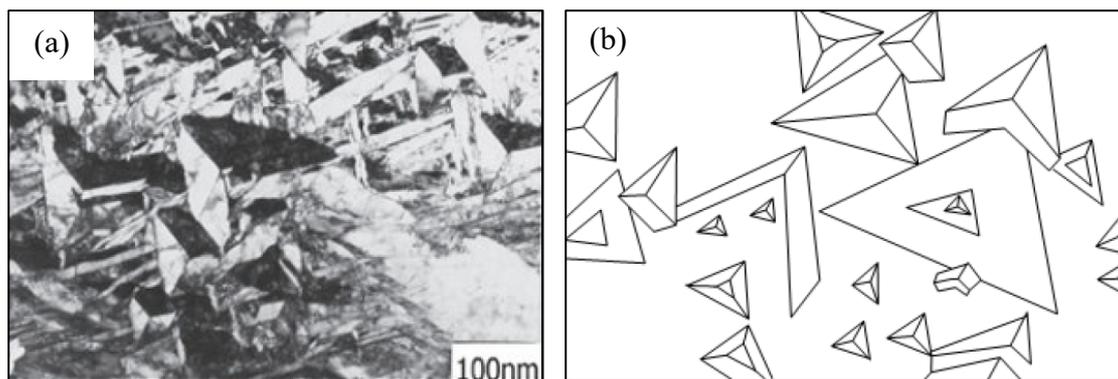


Figura 2.8 – (a) Micrografia mostrando agulhas de martensita (MET), e (b) diagrama mostrando a orientação das colônias de agulhas (Adaptado de [44]).

Fase α''

A fase martensítica α'' apresenta estrutura ortorrômbica, do grupo espacial Cmc_m e os seguintes parâmetros de rede $a = 2,98 \text{ \AA}$, $b = 5,07 \text{ \AA}$, $c = 4,69 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ e $\gamma = 90^\circ$. Acima de determinados teores de elementos β estabilizadores, a fase α' sofre distorção dando origem à fase α'' , podendo ser considerada como uma estrutura supersaturada e distorcida da fase α' . Tanto as transformações $\beta \rightarrow \alpha'$ quanto as $\beta \rightarrow \alpha''$ ocorrem por meio de deformações na rede cristalina de β [39,53].

Os mecanismos que dão origem à fase α'' são por meio do resfriamento rápido a partir de temperaturas no campo β e pela transformação martensítica induzida por deformação à temperatura ambiente. A reversibilidade da martensita induzida por deformação confere a algumas ligas de titânio do tipo β o efeito de memória de forma e o comportamento de superelasticidade, porém, não estão claramente definidos quais são os mecanismos responsáveis por esse fenômeno [39,51,54].

A fase metaestável α'' pode ser considerada uma fase intermediária entre as fases β e α' , e o limite α'/α'' depende da quantidade de elementos de liga [55]. Porém de acordo com Dobromyslov e Elkin [56], as concentrações de transição α'/α'' dependem da posição do elemento de liga na tabela periódica. A concentração mínima de elemento de liga necessária à formação de α'' depende também da posição do elemento na tabela periódica. A concentração limite diminui com o aumento do número de grupo para alguns elementos, conforme está apresentada na tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Concentração mínima de elemento de liga para a formação da fase α' em sistemas binários à base de Ti (% atômico). Os valores entre parênteses são referentes a % em peso (Adaptado de [56]).

Grupo Periódico	4d	5d	6d
Grupo V B	V	Nb	Ta
	9 (9,5)	11 (19,3)	15 (40)
Grupo VI B	Cr	Mo	W
	-	4 - 6 (7,7 - 11,3)	5 (16,8)

De acordo com Ho *et al.* [41], a transição α'/α'' para ligas binárias Ti-Mo ocorre quando aproximadamente 6 % em peso de soluto são acrescentados ao titânio. Porém no que se refere à dureza, a liga Ti-7,5Mo de estrutura α'' apresentou menor dureza que as ligas com apenas a fase β . O autor sugere que a fase ortorrômbica α'' favoreceu a obtenção do menor módulo de elasticidade (55 GPa) em relação às outras fases do sistema binário Ti-Mo estudadas. A liga de titânio com 9 % de Mo, apresentou microestrutura contendo as fases $\beta + \alpha''$, e entre 10 % e 20 % de Mo apresentou apenas a fase β .

Fase ω

A fase metaestável e nanométrica ω possui dimensões entre 5 e 300 nm, e é classificada como fase de transição formada durante a transformação de fase $\beta \rightarrow \alpha$ em ligas de titânio do tipo β metaestáveis. Apresenta-se como uma estrutura distorcida do cristal CCC da fase β e tem como características: alto módulo de elasticidade e elevada dureza, além de favorecer severa fragilização. A fase ω é cristalograficamente similar à fase α por possuir estrutura hexagonal [57].

A fase ω divide-se em fase atérmica (ω_{ate}), formada durante o resfriamento rápido, que se caracteriza pela ausência de difusão atômica e tem a mesma composição química da matriz, e fase ω isotérmica (ω_{iso}), típica de resfriamento lento e envelhecimento em temperaturas acima de 300 °C, onde há condições termodinâmicas favoráveis para a difusão atômica. Os dois tipos de fase ω são diferenciados pelo tamanho, morfologia e pelo padrão de difração de elétrons de área selecionada em microscopia eletrônica de transmissão [58,59]. Para cada sistema, a presença da fase ω ocorre para determinados teores de elementos de liga. Para o sistema Ti-Nb, essa fase ocorre em ligas contendo entre 21,7 % e 25 % atômico de Nb [55].

Em estudos realizados por Zhang *et al.* [60] para cálculos termodinâmicos de fases presentes em ligas do sistema Ti-Nb, foi verificado que a temperatura ω solvus nestas ligas, com teor de Nb variando entre 8,56 e 76,7 (% at.), é fixa em 430 °C. A Figura 2.9 apresenta o diagrama de fases metaestáveis do sistema do binário Ti-Nb calculado por Zhang com dados experimentais, mostrando onde ocorre a precipitação da fase ω .

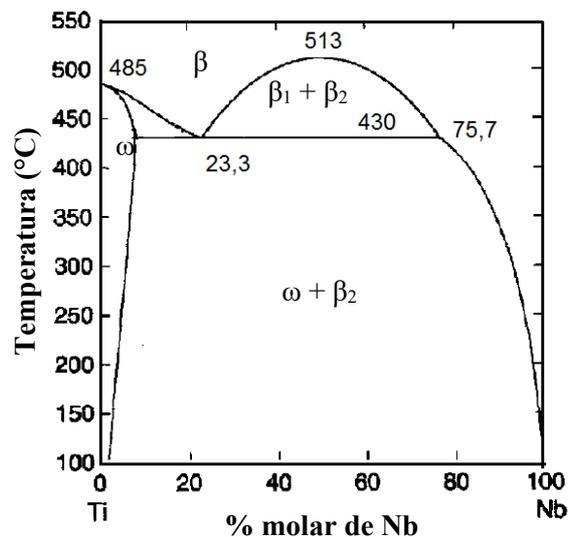


Figura 2.9 – Diagrama de fases metaestáveis mostrando onde ocorre a precipitação da fase ω (Adaptado de [60]).

Embora a fase ω leve à perda de ductilidade, o controle da fração volumétrica de fase ω pode promover o aumento da resistência mecânica associada à ductilidade razoável. A fase ω serve de sítios de nucleação da fase α durante o tratamento de envelhecimento, acarretando na precipitação fina e homogênea da fase α [59]. A precipitação da fase ω na liga Ti- β Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr (TNTZ) foi avaliada por Niinomi e Nakai [61] através de tratamentos térmicos de solubilização (TS), laminação a frio (LF) e envelhecimento a 300 °C. Observa-se na Figura 2.10 que até um tempo de 30 minutos de envelhecimento o módulo permanece abaixo de 60 GPa, portanto, a pequena precipitação da fase ω também favoreceu a obtenção de baixos módulos de elasticidade.

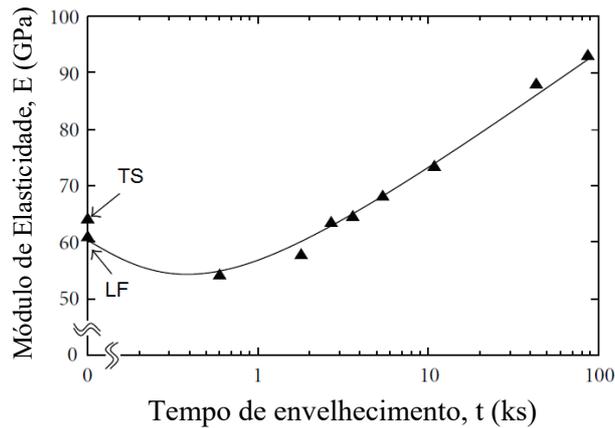


Figura 2.10 – Relação entre o módulo de elasticidade no tratamento térmico de solubilização, laminação a frio e envelhecimento a 300 °C (Adaptado de [61]).

A fase ω em pequenas quantidades é suficiente para afetar notavelmente as propriedades dos materiais, no que se refere à dureza, resistência mecânica e módulo de elasticidade. A relação das fases foi estudada por Lee *et al.* [62], em ligas do sistema Ti-Nb com até 35 % de Nb, na condição bruto de fusão, e propôs as seguintes sequências de valores de microdureza e módulo de elasticidade (tabela 2.5). Essa influência da fase ω nas propriedades mecânicas também foi observada por Ho *et al.* [41] para ligas do sistema Ti-Mo.

Tabela 2.5 – Comparação da microdureza e módulo de elasticidade de várias fases em ligas do sistema Ti-Nb (Adaptado de [62]).

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

Fase β'

A fase β' é muito similar à fase β , pois é uma variação desta fase. A fase β' geralmente ocorre em ligas de titânio com alta concentração de elementos β estabilizadores, e nesse caso, a principal diferença entre a estrutura dos precipitados e a da matriz é o teor de soluto nestas duas fases. A separação de fases pode ser observada em alguns sistemas, tais como Ti-W, Ti-Cr, Ti-V e Ti-Mo [45].

2.2 Desenvolvimento de ligas do tipo Ti-β como biomaterial

Para um material ser utilizado como implante metálico ortopédico é necessário um balanço entre elevada resistência mecânica e baixo módulo de elasticidade [3,4], além de apresentar excelente resistência à corrosão em meio corpóreo, baixa densidade e outras propriedades mecânicas apropriadas, tais como, boa resistência à fadiga e boa resistência ao desgaste, assim como ausência de elementos tóxicos [5–8]. Além destas características, um implante também deve exibir biofuncionabilidade, como a biocompatibilidade biológica e mecânica, que em muitos casos ainda é insuficiente ou inadequada e necessitam ser melhoradas [2]. Assim, vários estudos têm sido feitos no desenvolvimento de novas ligas de titânio com propriedades adequadas para aplicações ortopédicas [9–18].

O titânio e suas ligas são amplamente usados como implantes ortopédicos por apresentarem boa resistência à corrosão, biocompatibilidade, excelente resistência à fadiga e menor módulo de elasticidade em relação a outros biomateriais metálicos tais como aço inoxidável 316 L (190 GPa) e ligas à base de Co-Cr (210-253 GPa), como já salientado. Enquanto o titânio puro apresenta módulo de elasticidade próximo a 105 GPa, a liga do tipo $\alpha + \beta$ Ti-6Al-4V apresenta valores entre 101 e 110 GPa e as ligas de titânio do tipo β podem exibir valores inferiores a 50 GPa. O módulo de elasticidade é um dos fatores chave para o desenvolvimento de ligas de titânio do tipo β para fins biomédicos [5,6,10,11,13,18–21].

O módulo de elasticidade corresponde ao grau de rigidez de um material e está diretamente associado à forma com que as forças interatômicas variam com a distância entre átomos na estrutura cristalina. Comparando as estruturas cristalinas do titânio, a estrutura HC apresenta maior módulo de elasticidade que a estrutura CCC. Nas ligas de titânio, o módulo de elasticidade é resultado do balanço dos módulos de cada fase, bem como da orientação cristalográfica e do aspecto dos precipitados [63]. Dessa forma, a manipulação dessa propriedade pode ser obtida pela adição de elementos de liga associados a tratamentos termomecânicos que resultam na estabilização de diferentes fases [18,22]. Em ligas contendo elevada porcentagem de elementos, as forças de interação entre os átomos são acentuadas e na maioria dos casos tendem a apresentar maior resistência mecânica e módulo de elasticidade [64].

Dentre as ligas de titânio utilizadas em implantes ortopédicos destacam-se as do tipo β [10,17,18,22–24]. A superioridade destas ligas é mais pronunciada na condição tratada e envelhecida, na qual o tamanho de grão β , fração volumétrica, morfologia, tamanho e espaçamento dos precipitados controlam os níveis de resistência [2,25,26]. Estas ligas são basicamente constituídas por titânio acrescido de elementos betagênicos e biocompatíveis, como o Mo, Nb. e Ta. Vários trabalhos na literatura apresentam ligas do tipo β que estão sendo desenvolvidas sem elementos tóxicos em sua composição [11,13,19,27–29]. A maioria das ligas de titânio estudadas estão incluídas nos sistemas Ti-Ta, Ti-Nb, Ti-Zr-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr, Ti-Sn-Nb-Ta, Ti-Sn-Nb-Ta-Sb, Ti-Nb-Ta-Mo e Ti-Mo, sendo que para estas ligas o módulo de elasticidade varia entre 50 e 95 GPa, dependendo da composição e da microestrutura final da liga [11,23,24,30].

Como mostrado anteriormente, na década de 1990 foram desenvolvidas algumas ligas do tipo β com baixo módulo de elasticidade [24,30]. Atualmente, o estudo de novos materiais para implantes permanece focado nas ligas do tipo β . Nestes últimos anos novas composições já tiveram suas propriedades analisadas, tais como: Ti-30Nb-2Sn [32], Ti-33,6Nb-4Sn [33], Ti-10Mo-20Nb [65], Ti-12Mo-13Nb [66], Ti-15Mo-15Zr [67]. Na tabela 2.6 estão apresentadas algumas das ligas do tipo β com baixo módulo de elasticidade (42 a 80 GPa) desenvolvidas recentemente para aplicações biomédicas [68].

Tabela 2.6 – Ligas de titânio do tipo β , com baixo módulo de elasticidade, desenvolvidas recentemente para aplicações biomédicas (Adaptado de [68]).

Ligas de titânio β	Método de preparação	Módulo (GPa)
Ti-29Nb-13Ta-6Sn	Fundido/Solubilizado/Envelhecido	65–70
Ti-29Nb-13Ta-4,6Sn	Fundido/Solubilizado/Envelhecido	55–78
Ti-29Nb-13Ta-2Sn	Fundido/Solubilizado/Envelhecido	45–48
Ti-30Nb-10Ta-5Zr	Sinterizado/Forj. a quente/Estampado	67
Ti-35Nb-4Sn	Fundido/laminado a frio/Trat. térmico	42–55
Ti-30Zr-3Cr-3Mo	Solubilizado /Laminado a frio	66/78
Ti-12Mo-5Ta	Recozido	74
Ti-30Zr-(5,6,7)Mo	Solubilizado	75/63/66
Ti-30Zr-(5,6,7)Mo	Laminado a frio	59/61/73
Ti-39,3Nb-13,3Zr-10,7Ta	Estado bruto de fusão	71
Ti-25Nb-11Sn	Estampado	53
Ti-12Mo-5Zr	Solubilizado	64
Ti-25Nb-2Mo-4Sn	Laminado a frio (70%) /Solubilizado	65

Além das ligas de titânio do tipo β apresentadas na tabela 2.6, ainda existem outras ligas do tipo β com módulo de elasticidade abaixo de 55 GPa, tais como: Ti-24Nb-4Zr-7,9Sn (33 GPa), Ti-29Nb-6Ta-5Zr (43 GPa), Ti-35Nb-2Ta-3Zr (<50 GPa), Ti-10Zr-5Ta-5Nb (52 GPa), Ti-(18-20)Nb-(5-6)Zr (45-55 GPa), Ti-25Ta-25Nb (55 GPa), Ti-29Nb-13Ta-7,1Zr (55 GPa), Ti-35Nb-7Zr-5Ta (55 GPa) [69]. Desta forma, as ligas de titânio do tipo β que são compostas por Mo, Nb, Ta e Zr integram uma nova classe de ligas à base de titânio, sem a presença de alumínio e vanádio, e que possuem baixos valores do módulo de elasticidade [30,41].

Kuroda *et al.* [10] estudaram ligas de titânio do tipo β integrantes de sistemas quaternários como Ti-Nb-Ta-Zr, Ti-Nb-Ta-Mo e Ti-Nb-Ta-Sn, onde encontraram valores de módulo de elasticidade próximos a 50 GPa. No entanto, o sistema Ti-Nb-Mo-Zr deste trabalho, é um sistema relativamente novo, visando sua aplicação como biomateriais, existindo poucos trabalhos na literatura.

2.2.1 O sistema Ti-Nb-Mo-Zr

Goloseva *et al.* [70] estudaram a liga Ti-26Nb-7Mo-12Zr submetida a vários graus de deformação por laminação a frio com posterior recozimento e têmpera a 850 °C. Foi verificado que o módulo de elasticidade manteve-se baixo nas reduções entre 30 a 90 % (70,5 a 66,6 GPa respectivamente) em comparação com um módulo de 83,7 GPa da liga no estado bruto de fusão. A resistência à tração manteve-se alta, cerca de 759 MPa, mesmo para os módulos de elasticidade mais baixos [70].

Nos trabalhos desenvolvidos por Nunes *et al.* [71–73] os lingotes (60 g) das ligas Ti-24Nb-4Mo-3Zr e Ti-29Nb-2Mo-6Zr foram produzidos via fusão a arco e homogeneizados à 1000 °C por 24 h, seguido de resfriamento rápido em água. Para o estudo da estabilidade das fases, através da precipitação da fase martensítica ortorrômbica α'' , à dependência entre o módulo de elasticidade e o grau de deformação, foi realizado por meio de laminação a frio com quatro graus de redução (30 %, 50 %, 70 % e 90 %), em diversos passes sucessivos até a redução na espessura desejada. As amostras em todas condições foram recozidas no campo β a 950 °C por 1 h e resfriadas rapidamente em água. Os resultados serão apresentados nos próximos parágrafos.

As duas novas ligas β -metaestáveis Ti-24Nb-4Mo-3Zr e Ti-29Nb-2Mo-6Zr [71–73] apresentaram microestrutura monofásica β após tratamento térmico de homogeneização (HM) e resfriamento rápido em água (Figura 2.11 a), com tamanhos de grãos da ordem de 600 μm . O difratograma de raios-X revelou apenas picos correspondentes à fase β (Figura 2.11 b).

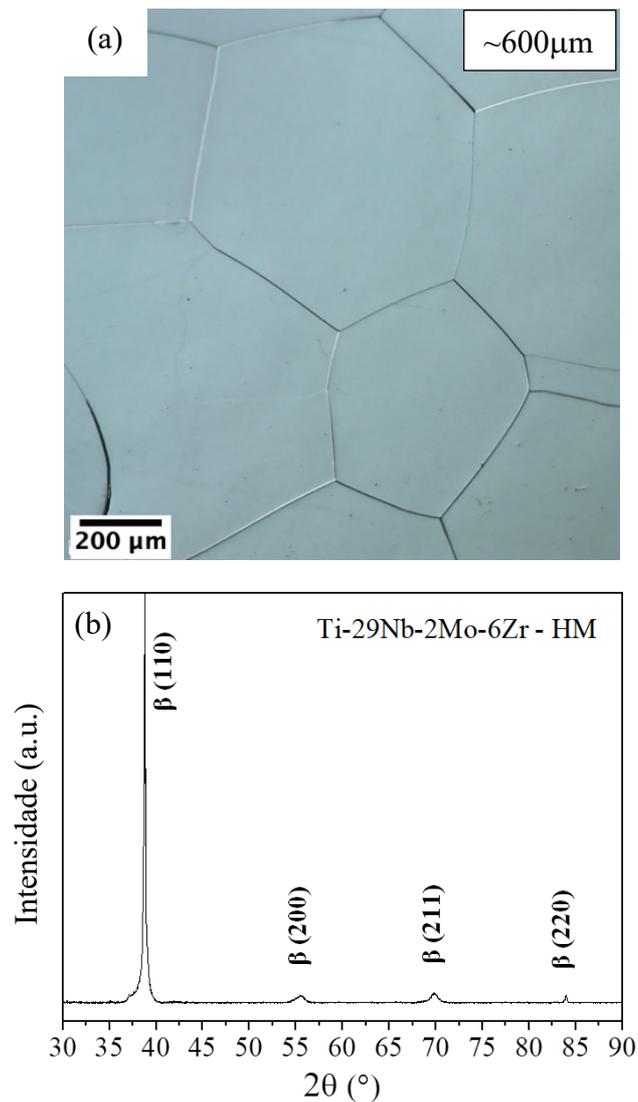


Figura 2.11 – (a) Micrografia (MO) e (b) difratograma da liga Ti-29Nb-2Mo-6Zr homogeneizada a 1000 $^\circ\text{C}$ por 24 h com resfriamento rápido em água. Ataque de Kroll. (Adaptado de [72]).

A Figura 2.12 mostra a evolução da microestrutura da liga Ti-29Nb-2Mo-6Zr laminada a frio com 30 %, 50 %, 70 % e 90 % de redução, medida na direção normal à laminação (RD). A laminação à frio induziu a precipitação da fase martensítica α'' na matriz β . Após 30 % de laminação, a microestrutura apresentou bandas de deformação no interior dos grãos (Figura 2.12 a). Após 50 %, os grãos se tornaram mais alongados, e mais bandas de deformação foram formadas dentro dos grãos (Figura 2.12 b). À medida que a redução aumentou, as bandas de deformação se tornaram gradualmente distorcidas após 70 % de redução (Figura 2.12 c). E após 90 % de redução, a liga exibiu microestrutura com faixas fibrosas devido à severa deformação.

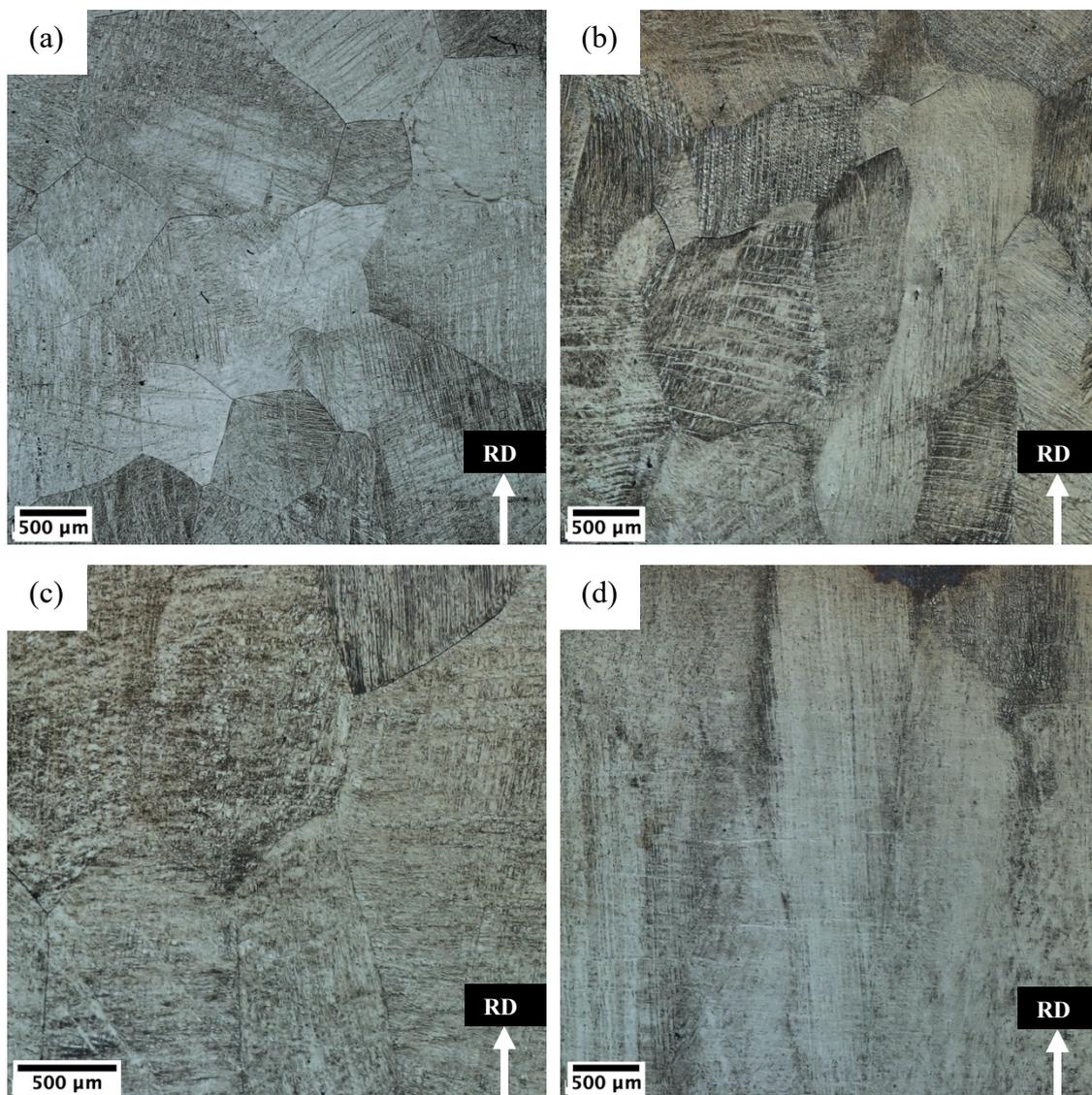


Figura 2.12 – Micrografias (MO) da liga Ti-29Nb-2Mo-6Zr homogeneizada a 1000 °C por 24 h com resfriamento rápido em água, e laminada a frio com (a) 30 %, (b) 50 %, (c) 70 % e (d) 90 % de redução. Ataque de Kroll. (Adaptado de [72]).

A Figura 2.13 apresenta os difratogramas de raios-X da liga Ti-29Nb-2Mo-6Zr laminada a frio com 30 %, 50 %, 70 % e 90 % de redução, medidos na direção normal a laminação. Os padrões de difração mostraram picos de fase α'' ortorrômbica presentes em todas as condições, indicando que a fase martensítica induzida por deformação (transformação de β para α'') ocorreu durante a laminação a frio. As intensidades dos picos da fase α'' aumentaram gradualmente com o aumento da deformação por laminação até 70 % (Figura 2.13 c), ou seja, houve um aumento significativo da fração volumétrica da fase α'' após 70 % de redução da espessura. Por outro lado, a intensidade dos picos da fase martensítica α'' diminuiu após 90% de redução na laminação a frio, como mostra a Figura 2.13 (d), o que foi atribuído à formação de uma intensa textura da fase β .

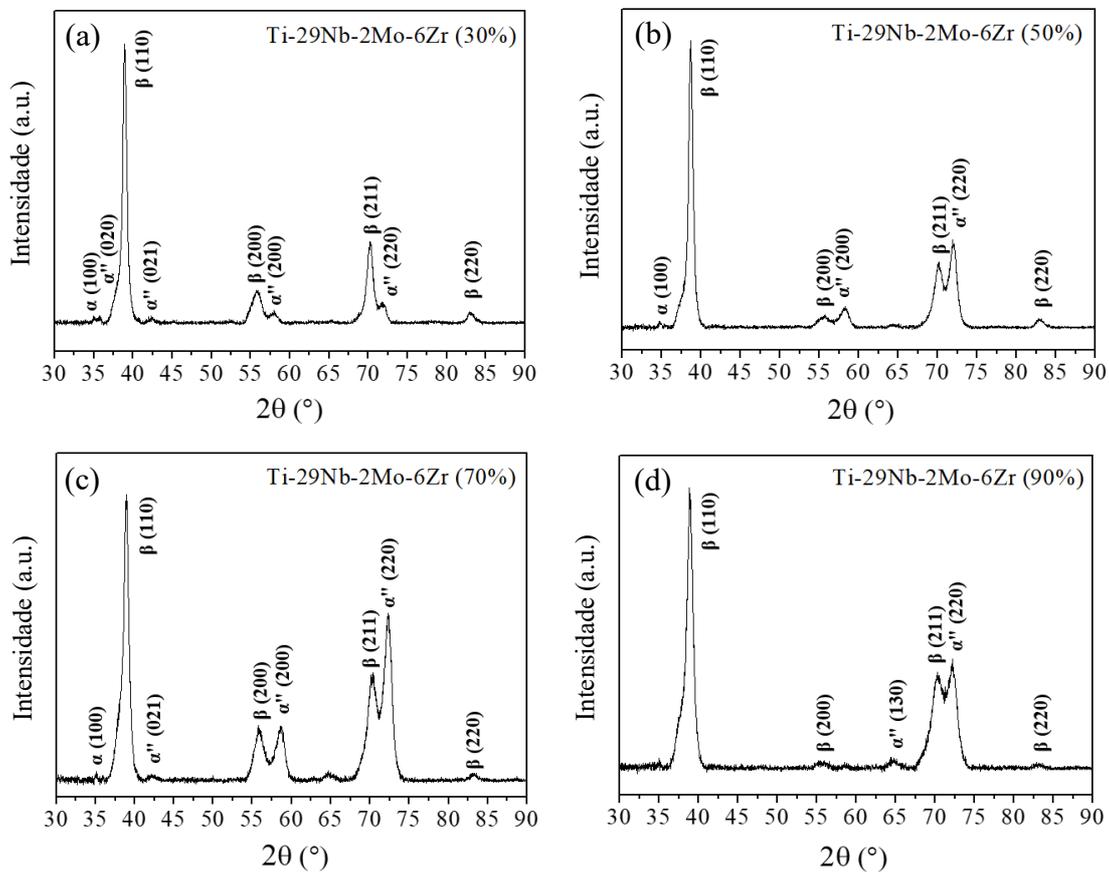


Figura 2.13 – Difratogramas da liga Ti-29Nb-2Mo-6Zr homogeneizada a 1000 °C por 24 h com resfriamento rápido em água, e laminada a frio com (a) 30 %, (b) 50 %, (c) 70 % e (d) 90 % de redução (Adaptado de [72]).

A tabela 2.7 apresenta as propriedades mecânicas das ligas Ti-29Nb-2Mo-6Zr e Ti-24Nb-4Mo-3Zr homogeneizadas a 1000 °C por 24 h e temperadas, com subsequente

laminação a frio com 30 %, 50 %, 70 % e 90 % de redução. Foi observado que para ambas as ligas, o módulo de elasticidade medido por nanoindentação, diminuiu enquanto a dureza aumentou com o aumento do grau de deformação. O aumento da dureza foi alcançado pelos mecanismos de endurecimento por deformação. A liga Ti-29Nb-2Mo-6Zr laminada a 90 % apresentou o menor valor de módulo de elasticidade (~76 GPa). De acordo com Xu *et al.* [74] essa diminuição no módulo de elasticidade foi atribuída à transformação martensítica induzida por deformação a frio (β para α''). Por outro lado, de acordo com vários autores, a diminuição do módulo de elasticidade foi atribuída ao desenvolvimento de texturas de deformação $\langle 110 \rangle \beta$ e $\langle 010 \rangle \alpha''$ obtidas por laminação a frio [25,75,76]. Os valores do módulo de elasticidade estão correlacionados com a anisotropia elástica de ambas as fases.

Tabela 2.7 – Propriedades mecânicas das ligas Ti-29Nb-2Mo-6Zr e Ti-24Nb-4Mo-3Zr (Adaptado de [73]).

Liga	Condição	Dureza HV (0,2 kgf)	Módulo (GPa)	HV/E
Ti-29Nb-2Mo-6Zr	Homogeneizada	226,55 ± 8,85	92,55 ± 3,13	2,45
	Laminada - 30%	215,38 ± 5,89	83,46 ± 3,39	2,58
	Laminada - 50%	242,56 ± 6,36	84,97 ± 2,85	2,85
	Laminada - 70%	244,77 ± 6,03	83,01 ± 3,32	2,95
	Laminada - 90%	258,40 ± 6,07	76,36 ± 2,25	3,38
Ti-24Nb-4Mo-3Zr	Homogeneizada	235,17 ± 4,84	97,14 ± 2,36	2,42
	Laminada - 30%	259,00 ± 5,84	95,40 ± 1,59	2,71
	Laminada - 50%	267,05 ± 8,60	90,49 ± 1,05	2,95
	Laminada - 70%	272,57 ± 4,89	90,26 ± 1,73	3,02
	Laminada - 90%	288,28 ± 6,15	86,87 ± 1,30	3,32

Os mapas de figura de polo inversa obtidos por EBSD, da Figura 2.14, mostram a evolução da textura da liga Ti-29Nb-2Mo-6Zr recozida a 950 °C por 1 h após laminação a frio em função da porcentagem de redução. As amostras recozidas foram compostas por grãos equiaxiais da fase β , com tamanhos de grão apresentados em cada imagem. Isso foi confirmado pelos padrões de DRX, onde apresentaram apenas picos correspondentes à fase β . Por outro lado, comparando os diferentes mapas (IPF) em detalhe, verificou-se a formação progressiva de uma textura $\langle 111 \rangle \beta$ com o aumento da redução por laminação, onde após 90 % de laminação e recozimento, exibiu forte textura $\langle 111 \rangle \beta$.

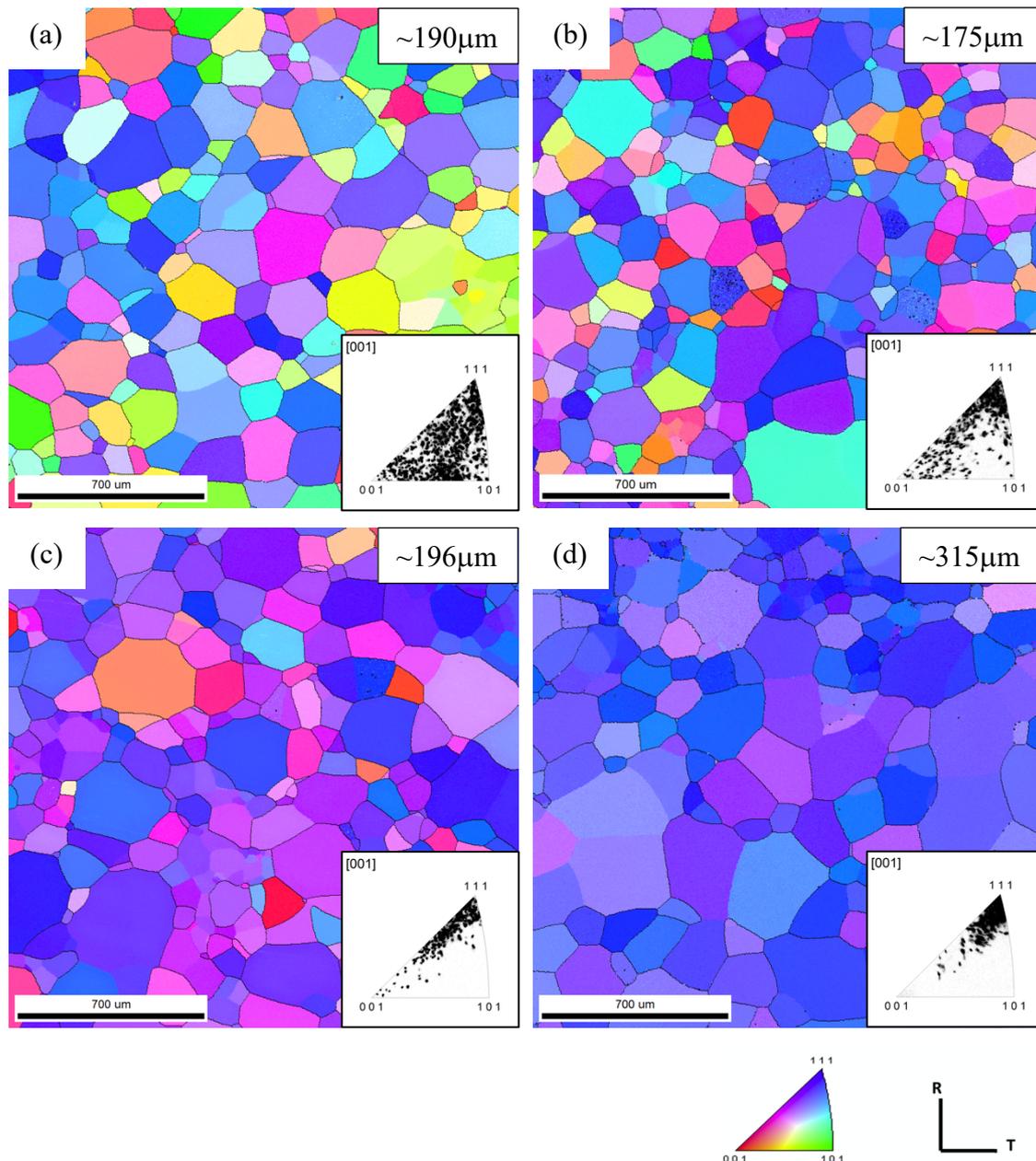


Figura 2.14 – Mapas de figuras de polo inversa criadas por EBSD-OIM da liga Ti-29Nb-2Mo-6Zr recozida a 950 °C por 1 h após laminação a frio com (a) 30 %, (b) 50 %, (c) 70% e (d) 90 % de redução, mostrando evolução da textura com a figura de polo inversa (Adaptado de [72]).

De acordo com os mapas de orientação do EBSD e análises por microscopia eletrônica de transmissão, ocorreram várias maclas primárias $\{332\} \langle 113 \rangle$ e secundárias $\{112\} \langle 111 \rangle$. Estes são 2 sistemas típicos de maclação já mencionados na literatura para ligas de titânio do tipo β [77]. Além da presença de maclas, as imagens em campo claro (BF) por MET revelaram uma estrutura bifásica na forma de tiras, como mostrado nas Figuras 2.15 (a) e (b). A Figura 2.15 (c) mostra o padrão de difração de elétrons

correspondente de uma estrutura em forma de tira de duas fases ($\alpha'' + \beta$). A imagem de campo escuro do ponto de difração $001_{\alpha''}$ (Figura 2.15 d) mostra as ripas da fase martensita α'' (em branco) e da fase β (em preto). As duas ligas apresentaram os seguintes mecanismos de deformação: maclação e transformação martensítica induzida por deformação.

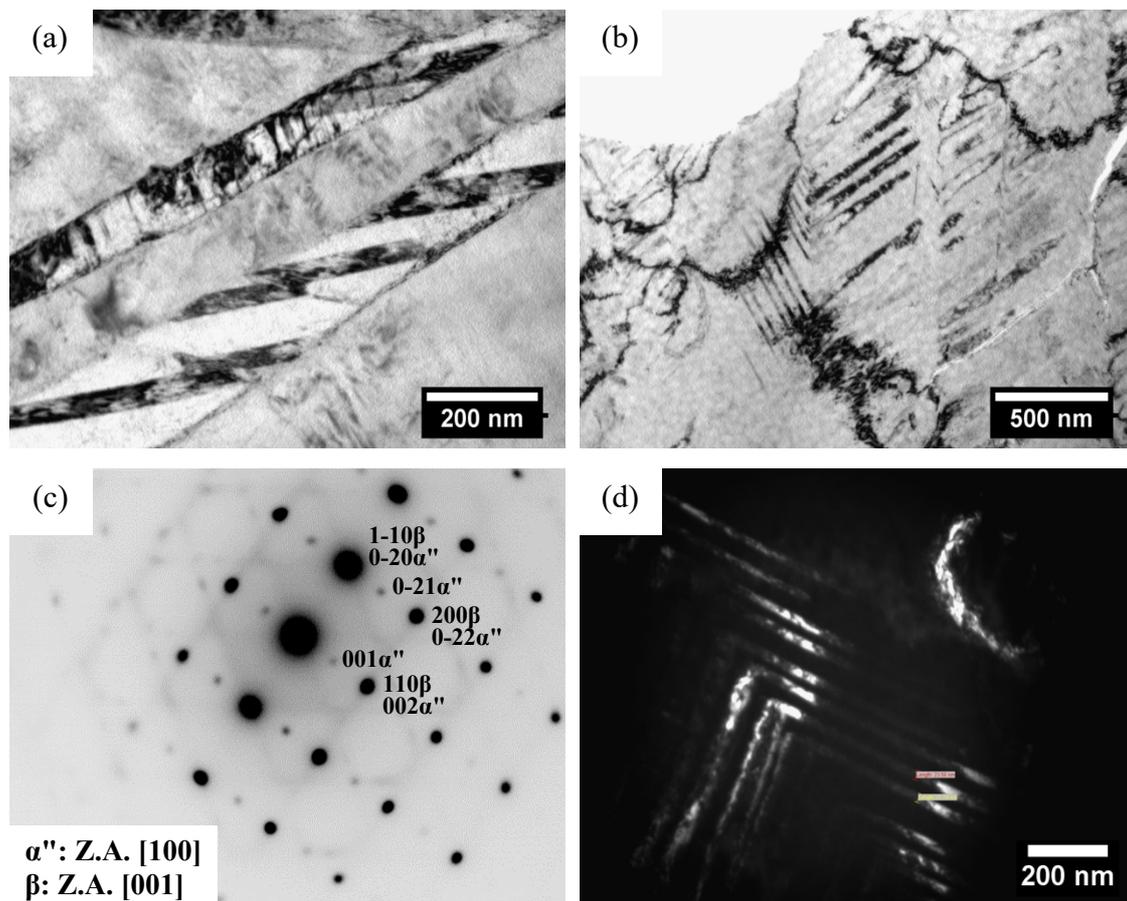


Figura 2.15 – Análises por MET da liga Ti-29Nb-2Mo-6Zr após 70 % de deformação; (a) Imagem de campo claro das maclas, (b) imagem de campo claro mostrando a estrutura em forma de tiras, (c) padrão de difração EDP da região da Figura 3 b com indicação das fases α'' e β , e (d) imagem de campo escuro do spot $001_{\alpha''}$ (Adaptado de [71]).

2.2.2 Previsões teóricas para o desenvolvimento de ligas Ti- β

O Mo equivalente, o mapa de estabilidade de fases *Bo/Md* e a razão do número de elétrons de valência por átomos (*e/a*), são critérios utilizados para avaliar a estabilidade da fase β , e serão abordados nesta seção. O Mo equivalente (% mássica) de uma liga, em termos de composição de elementos de liga, é definida como [48]:

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

Observa-se através desta fórmula que o Mo tem maior eficiência como β estabilizador nas ligas de titânio que o Nb. Segundo Zhou *et al.* [78], quando o valor de Mo_{eq} for menor que 8 %, a 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.* [79], a estabilidade da fase β é caracterizada pela sua habilidade de se transformar em outras fases ($\beta \rightarrow \omega$, $\beta \rightarrow \alpha'$, $\beta \rightarrow \alpha''$) após resfriamento rápido ou por deformação. É comum relacionar o teor de elementos β -estabilizadores com o teor de Mo equivalente. Essa equivalência indica o teor mínimo de elemento β -estabilizador para estabilizar de forma metaestável a fase β . Porém existem outros estudos sobre a estabilização de fases e, dentre estes, destacam-se a “Teoria do Orbital Molecular” e o do “Número de Elétrons de Valência por Átomo”, (e/a). O método da teoria do orbital molecular foi descrito pela primeira vez por Morinaga *et al.* [80] e complementado posteriormente por Abdel-Hady *et al.* [22]. Este método, também denominado de “elétrons conceito d ”, consiste no cálculo de dois parâmetros relativos ao titânio e seus elementos de liga. Este modelo envolve o cálculo de orbitais moleculares e interações entre sistemas com muitos elétrons [22].

O parâmetro Bo (*bond order*), ou ordem de ligação, é uma medida da força da ligação entre o titânio e outro elemento. Quanto maior o valor de Bo , menor o módulo de elasticidade resultante. Já o Md está relacionado com o nível de energia da camada d do metal de transição que está sendo ligado, este parâmetro correlaciona a eletronegatividade e o raio metálico do elemento. O Md aumenta com o acréscimo do raio atômico do elemento de liga devido à fraca interação entre os elétrons do núcleo, por estes estarem mais distantes. Para qualquer composição experimental é possível estimar os parâmetros Bo e Md através das proporções atômicas (%) dos elementos de liga presentes. O cálculo destes parâmetros foram realizados para diferentes tipos de elementos de liga, principalmente os metais de transição, e estão apresentados na tabela 2.8 [22].

Tabela 2.8 – Valores de *Bo* e *Md* de elementos (Adaptado de [22]).

3d	Bo	Md	4d	Bo	Md	5d	Bo	Md	Outros	Bo	Md
Ti	2,79	2,447	Zr	3,086	2,934	Hf	3,11	2,975	Al	2,426	2,2
V	2,805	1,872	Nb	3,099	2,424	Ta	3,144	2,531	Si	2,561	2,2
Cr	2,779	1,478	Mo	3,063	1,961	W	3,125	2,072	Sn	2,282	2,1
Fe	2,651	0,969	Ru	2,704	0,859	Os	2,98	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			

O valor médio dos parâmetros *Bo* e *Md* para a liga é realizado calculando a média ponderada destes parâmetros a partir da soma da fração atômica de cada elemento de liga com seu respectivo valor teórico:

$$\overline{Md} = \sum_i x_i Md_i \quad \text{e} \quad \overline{Bo} = \sum_i x_i Bo_i \quad (2.2)$$

onde *x* é a porcentagem atômica do elemento de liga. Em seguida os valores são comparados em um diagrama *Bo-Md*, onde podem ser localizadas regiões com as fases do titânio. Um diagrama *Bo-Md* foi proposto por Morinaga *et al.* em 1992 [80], porém, em 2006 Abdel-Hady *et al.* [22] apresentaram um novo diagrama *Bo-Md*. Na Figura 2.16 está apresentada uma versão do diagrama de estabilidade de fases baseado nos parâmetros *Bo* e *Md* desenvolvido por Abdel-Hady [22].

De forma geral, o mapa de estabilidade mostra regiões onde as fases α , β e $\alpha + \beta$ estão presentes, e uma previsão dos módulos de elasticidade que foram obtidos a partir de dados apresentados em inúmeros artigos (Figura 2.16). A formação da fase metaestável ω , após resfriamento rápido, também pode ser indicada neste mapa, pois esta fase afeta drasticamente as propriedades mecânicas. Porém alguns elementos como o Al, Sn e Zr, podem ser considerados supressores de ω , pois deslocam a fronteira $\beta / \beta + \omega$ para valores inferiores de *Bo*. A região de estabilidade de β é separada desta região $\beta + \omega$ por uma linha que delimita a fronteira entre essas duas regiões, e está próxima do limite entre os mecanismos de deslizamento e maclagem. No diagrama também são previstas regiões onde as estruturas martensíticas são formadas, onde se inicia (*Ms*) e finaliza (*Mf*) a transformação martensítica, na temperatura ambiente [22].

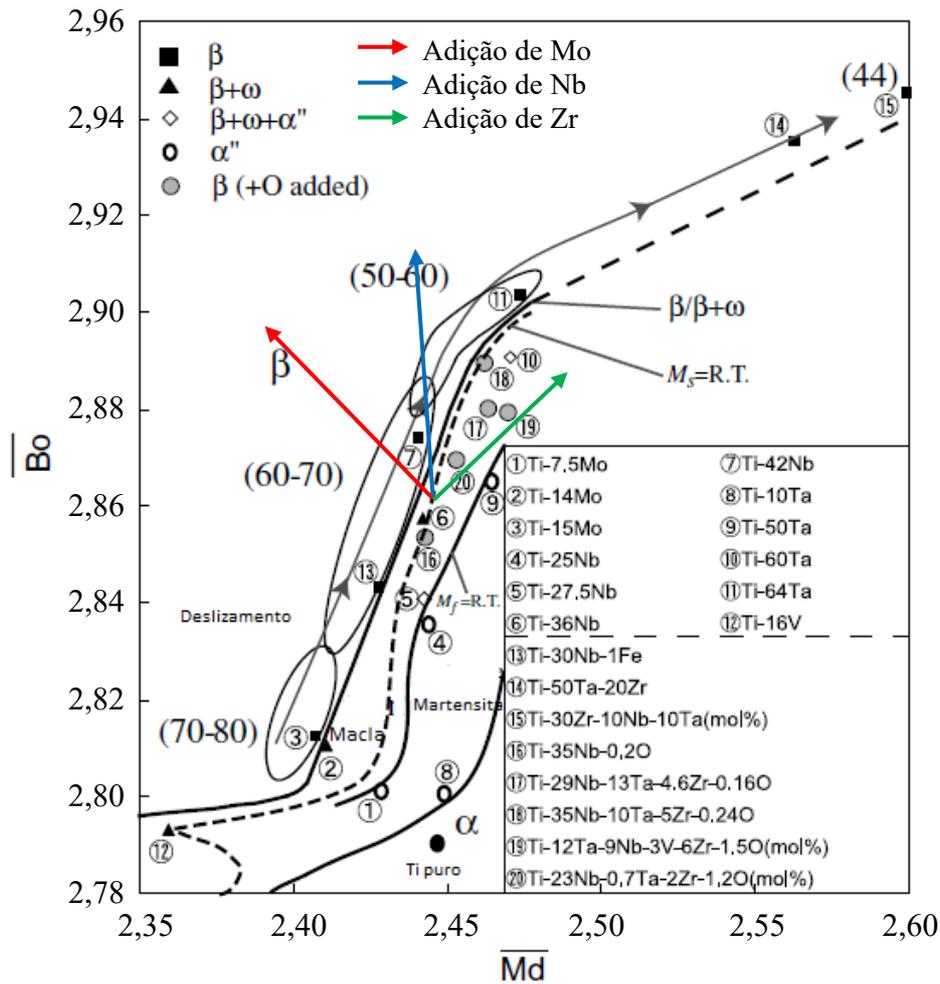


Figura 2.16 – Diagrama de estabilidade de fases baseado nos parâmetros Bo e Md , desenvolvido por Abdel-Hady, mostrando a região de algumas ligas, e como estes parâmetros variam com a adição do Mo, Nb e Zr ao titânio (Adaptado de [22]).

Ainda nesta Figura 2.16 é mostrado como os parâmetros Bo e Md variam com a adição do Mo, Nb e Zr ao titânio. O Nb produz um aumento do parâmetro Bo sem que ocorra variação significativa de Md , enquanto que o Mo diminui o Md , todavia, aumenta o Bo estabilizando rapidamente a fase β . Por outro lado, o Zr acarreta no aumento de ambos os parâmetros.

Uma das considerações feita por Morinaga *et al.* [80] é que as ligas de titânio tipo β com propriedades mecânicas mais otimizadas para à aplicação como biomaterial ortopédico localizam-se junto à fronteira macla / deslizamento, e próximo à região de formação de martensita. E também foi observado que o módulo de elasticidade é sempre menor junto à fronteira $\beta / \alpha + \omega$, e se reduz à medida que ambos os valores de Bo e Md aumentam.

Outro critério utilizado para avaliar a estabilidade da fase β é através da razão do número de elétrons de valência por átomos (e/a). Na Figura 2.17 são mostradas as fases precipitadas após a têmpera e o envelhecimento em função dos valores da razão e/a para as ligas de titânio [81,82], e a sua correlação com o módulo de elasticidade [83]. Pode-se observar que a estabilidade da fase β aumenta quando a razão e/a também aumenta. Os valores de e/a para as ligas a serem produzidas neste trabalho (tabela 3.1), que pertencem ao sistema Ti-Nb-Mo-Zr, foram calculados entre 4,19 a 4,20, que está na região $\beta + \alpha''$ após a têmpera, conforme está apresentado na Figura 2.17 (b).

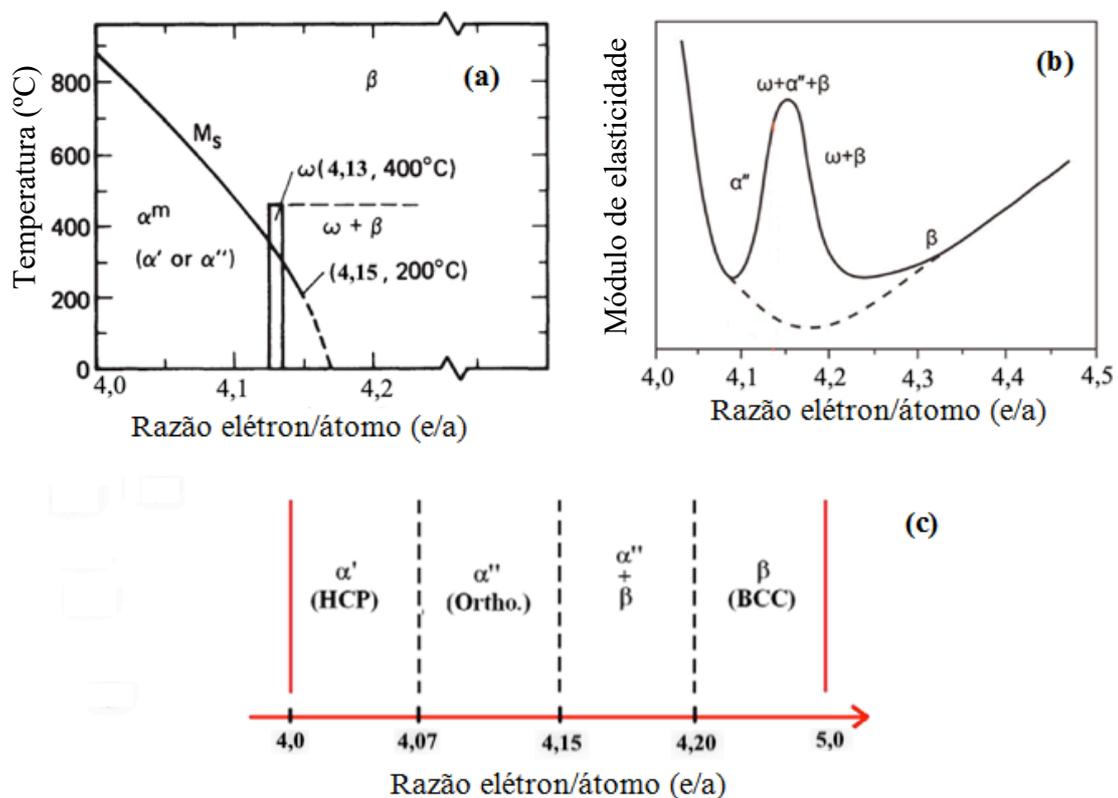


Figura 2.17 – Representação esquemática das estruturas esperadas em ligas Ti de acordo com a razão entre a valência de elétrons por átomo, com relação às fases precipitadas para (a) temperaturas de envelhecimento, (b) a sua relação com o módulo de elasticidade e (c) a relação das fases precipitadas na têmpera (Adaptado de [81–83]).

Observa-se na Figura 2.17 (a) que para o valor de e/a de 4,2, acima da temperatura de 500 °C, não ocorre a precipitação da fase ω no tratamento de envelhecimento, conforme curva pontilhada da Figura 2.17 (b). É necessário que esta fase não precipite em maior volume para que a liga atinja baixos valores de módulos de elasticidade. O diagrama da Figura 2.17 (b) foi desenvolvido baseado em vários artigos citados por este

autor [83], como as ligas: Ti-13Nb-13Zr ($e/a = 4,08$; $E = \sim 77$ GPa), Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr ($e/a = 4,25$; $E = \sim 65$ GPa), Ti-25Nb-10Ta-1Zr-0,2Fe ($e/a = 4,19$; $E = \sim 70$ GPa), Ti-Nb-Ta-Zr-O ($e/a = 4,24$; $E = \sim 65$ GPa) e Ti-24Nb-4Zr-8Sn ($e/a = 4,15$; $E = \sim 42$ GPa).

As ligas de titânio Ti-29Nb-11Ta-5Zr e Ti-29Nb-6Ta-5Zr foram desenvolvidas por Laheurte *et al.* [81], baseadas no diagrama de estabilidade de fases *Bo-Md*, para avaliar a influência da quantidade de tântalo no módulo de elasticidade e resistência mecânica. Estas composições foram planejadas para ficarem na região do diagrama entre a precipitação inicial e final da martensita, no entanto, após o tratamento de recozimento e têmpera apenas a fase β foi retida, o que não está de acordo com o que o mapa prediz. As amostras foram fundidas e homogeneizadas a 950 °C por 12 h e laminadas a frio até uma espessura de 1,90 mm e então recozidas a 900 °C por 2 h. A fase α'' precipitou apenas durante deformação plástica em ensaios de tração. Entretanto foi calculada a razão entre a valência de elétrons por átomo (e/a) e se obteve os valores de 2,209 e 4,236, que de acordo com a Figura 2.17 (c), a partir de 4,2 é previsto a estabilização da fase β após têmpera, o que está de acordo com as microestruturas obtidas para as ligas estudadas.

Qiang *et al.* [84] estudaram a energia coesiva, a estabilidade das fases, as propriedades elásticas e estruturas eletrônicas das ligas de titânio pertencente aos sistemas Ti-Mo e Ti-Nb, através de cálculos computacionais baseados nas estruturas eletrônicas, como os números de elétrons de valência. Como resultado, obteve a concentração mínima de elemento de liga para a formação das fases α'' , $\beta + \alpha''$ e β nos sistemas binários Ti-Mo e Ti-Nb (tabela 2.9).

Tabela 2.9 – Concentração mínima de elementos de liga para a formação das fases α'' , $\beta + \alpha''$ e β em sistemas binários Ti-Mo e Ti-Nb (Adaptado de [84]).

Fases	Mo (% atômico)	Nb (% atômico)
α''	3,89	8,33
$\beta + \alpha''$	4,70	16,35
β	5,25 (ou maior)	21,72 (ou maior)

2.3 Processamento termomecânico de ligas Ti- β

A manipulação microestrutural das ligas de titânio, por meio de tratamentos térmicos, baseia-se na transformação da fase β para fase α e/ou fases metaestáveis (α' , α'' , β' e ω) que se formam nestas ligas durante o resfriamento e envelhecimento. Esta transformação pode ocorrer por nucleação e crescimento da fase α a partir da fase β ou por transformação adifusional (martensítica), dependendo da composição da liga e taxa de resfriamento, conforme já falado anteriormente.

Os tratamentos térmicos mais comuns utilizados nas ligas de titânio do tipo β são do tipo homogeneização, recozimento, solubilização e envelhecimento. O tratamento de homogeneização geralmente é realizado em altas temperaturas, por um tempo suficiente para permitir a difusão atômica, seguido por resfriamento lento ou rápido até a temperatura ambiente [39,85].

A solubilização é realizada em temperatura acima da β -*transus* durante período de tempo menor, seguido por resfriamento em água, gelo ou óleo (têmpera). Este tratamento acarretará numa fase β recristalizada, e é realizado com o objetivo de melhorar a conformabilidade. De acordo com Niinomi *et al.* [2], nas ligas de titânio do tipo β os módulos de elasticidade mais baixos podem ser obtidos após este tratamento, entretanto, a resistência mecânica e à fadiga obtidas nesta condição são baixas, sendo necessário tratamentos de envelhecimento para otimizar estas propriedades. O envelhecimento é geralmente a última etapa de processamento, sendo realizado por certos períodos de tempo em temperaturas abaixo da β -*transus*. O envelhecimento pode melhorar a resistência mecânica por meio do endurecimento por precipitação de fases [39,85].

Os tratamentos térmicos de envelhecimento para as ligas β podem ser realizados de maneira direta, geralmente após uma deformação plástica. A homogeneidade e o tamanho dos precipitados vão depender da quantidade de trabalho a frio, composição química da liga, temperatura e tempo [86]. Existe ainda o envelhecimento que consiste em um processo de dois estágios, chamado de duplo envelhecimento. No primeiro estágio o envelhecimento é realizado em uma temperatura mais baixa (~ 260 °C) para favorecer a precipitação da fase ω_{iso} , e na segunda etapa o envelhecimento é realizado numa temperatura que favorece a precipitação de fase α fina e uniformemente dispersa [45].

O envelhecimento causa aumento na resistência mecânica das ligas de titânio e no seu módulo de elasticidade, entretanto, Banerjee *et al.* [35] verificaram redução da dureza e do módulo de elasticidade em ligas Ti-Nb-Zr-Ta e Ti-Mo-Zr-Fe envelhecidas a 600 °C por 4 h. Desse modo, o aumento da temperatura ou do tempo de envelhecimento pode causar redução da dureza e do limite de escoamento, devido ao crescimento de grãos, coalescimento dos precipitados, precipitação de fases e alteração na fração volumétrica das fases precipitadas [87].

Em ligas de titânio do tipo β , ricas em estabilizador β , só ocorre precipitação da fase ω no envelhecimento. A faixa de temperatura de envelhecimento em que ocorre essa precipitação depende da liga, mas normalmente é entre 100 °C e 500 °C [86]. Isto também foi observado por Laheurte *et al.* [54] através de estudos feitos para várias temperaturas e tempos de tratamento de envelhecimento com base em diagramas TTT, para a liga β -III Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn (Figura 2.18). No diagrama da Figura 2.18 (b) é possível observar que a precipitação de fase ω ocorre no envelhecimento em temperaturas de aproximadamente 250 °C, e entre 400 °C a 550 °C, sendo possível precipitar a fase α sem a formação isotérmica de fase ω .

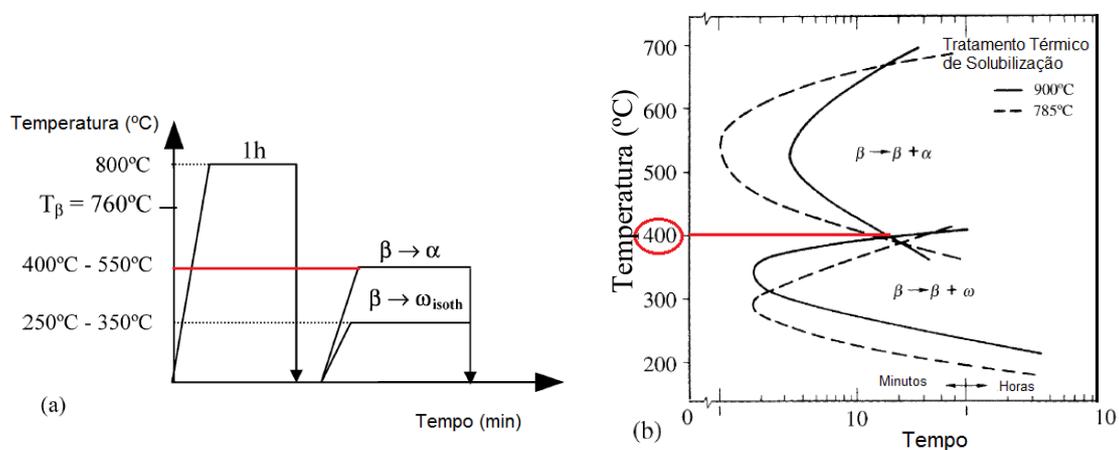


Figura 2.18 – (a) Tratamento acima da β -transus seguido de têmpera e envelhecimento variando entre 3 minutos a horas em várias temperaturas de envelhecimento e (b) diagrama TTT utilizado para a liga Ti- β III (Adaptado de [54]).

Comumente, é possível reduzir a precipitação da fase ω a partir da adição dos elementos Zr [40] e Sn [88]. O envelhecimento de ligas de titânio solubilizadas pode incluir a transformação reversa da fase martensítica α' em fase β , que é seguida pela precipitação da fase ω . A fase ω pode atuar como sítio para a nucleação homogênea da fase α [89].

Para ligas do sistema Ti-Nb contendo entre 13 % a 18 % de Nb pode-se formar pequenas quantidades de fase ω , após resfriamento rápido. Esta fase é também encontrada em ligas com teores de Nb variando entre 9 % a 30 % após tratamento de envelhecimento a 450 °C. Nesta temperatura, a matriz β dissolve Nb até o limite de solubilidade e o equilíbrio metaestável entre as fases β e ω é alcançado [42].

Gabriel *et al.* [28] estudaram o efeito do nióbio sobre a dureza e módulo de elasticidade das ligas do sistema Ti-10Mo-XNb (X = 3, 6 e 9 %) tratadas termicamente. Foi observado que a adição de Nb diminuiu a proporção de fases ω e α' , e que dentre as ligas analisadas, a que apresentou melhor combinação de módulo de elasticidade e dureza, foi a liga Ti-10Mo-6Nb, inclusive se comparada à liga comercial Ti-6Al-4V.

Em outros trabalhos desenvolvidos por Gabriel *et al.* [27,29,66], as ligas Ti-10Mo-20Nb e Ti-12Mo-13Nb na condição forjada foram submetidas a tratamento de recozimento e envelhecimento. A liga Ti-12Mo-13Nb apresentou a melhor razão dureza específica por módulo de elasticidade obtida na condição envelhecida a 500 °C por 24 h após forjamento a frio seguidos de recozimento a 950 °C por 1 h e têmpera. Esta liga envelhecida apresentou microestrutura consistindo de uma fase α finamente dispersa na matriz β e boas propriedades mecânicas, além do baixo módulo de elasticidade.

Niinomi [90] desenvolveu uma liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr, que após tratamentos de solubilização e envelhecimento, apresentou módulo de elasticidade de 65 GPa. As amostras desta liga foram solubilizadas a 790 °C e envelhecidas a 300 °C e 400 °C durante 72 h, onde ocorreu a precipitação da fase ω . Nas amostras envelhecidas a 400 °C houve também a precipitação da fase α acicular. Recentemente, Niinomi *et al.* [49] ao estudar a mesma liga, observou a variação do módulo de elasticidade com os diferentes processamentos termomecânicos. Como resultado, obteve o menor módulo para a liga solubilizada com resfriamento rápido e deformada plasticamente (55 GPa), seguido da liga apenas na condição solubilizada e resfriada rapidamente (63 GPa), e por último a liga envelhecida a 400 °C por 1 h (97 GPa).

Hao *et al.* [91] avaliaram a relação da temperatura e resfriamento em água gelada da liga de titânio Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr com a precipitação da fase α'' e a sua influência no módulo de elasticidade. Foram utilizadas as temperaturas de 750 °C, 850 °C e 950 °C e os tempos de 30 min, 1 h, 4 h e 8 h, porém, a condição que obteve maior precipitação da fase α'' na matriz β foi para 850 °C por 4 h seguido de têmpera. De acordo com os ensaios de tração os valores do módulo de elasticidade ficaram em torno de 65 GPa.

Estudos confirmam que a fase ω apresenta o maior módulo de elasticidade dentre todas as fases nas ligas de titânio [4,8]. Porém em relação às fases β e α'' , a literatura apresenta controvérsia, pois a fase α'' pode exibir diferentes módulos quando esta precipita na têmpera ou induzida por deformação em processos de conformações mecânica [23]. De acordo com Zhou e Niinomi [4], a fase β é a que apresenta menor módulo de elasticidade, seguida da fase α'' e α , porém, em outros trabalhos, Zhou *et al.* [8] mostraram que as fases α'' e β apresentaram valores de módulo de elasticidade similares para as ligas Ti-30Ta e Ti-70Ta, respectivamente. Contudo, Ho *et al.* [41] mostraram que a fase α'' apresentou o menor módulo de elasticidade dentre todas as outras fases nas ligas de titânio. Hanada *et al.* [33,76] em seus estudos com a liga de titânio β Ti-33,6Nb-4Sn obteve módulos de elasticidade de 40 e 45 GPa, através do desenvolvimento da textura da fase α'' induzida por deformação após um processo de forjamento com 90 % de redução em área.

A capacidade da conformação plástica a frio em aumentar a resistência à tração e diminuir a plasticidade em ligas de titânio é corroborado na literatura para diversas ligas β metaestáveis. O baixo módulo de elasticidade é favorecido pelo desenvolvimento da textura da fase α'' durante a laminação a frio, que é resultado da transformação martensítica induzida por deformação. O aumento da resistência à tração é obtido por tratamento térmico de envelhecimento. A diminuição do módulo de elasticidade após o processo de laminação a frio para ligas dos sistemas Ti-Nb-Sn e Ti-V-Sn foi observada e relacionada com a formação de textura da fase martensítica α'' [76,92,93]. A anisotropia elástica exerce efeito significativo na transformação da fase martensítica. Nestes próximos parágrafos serão apresentados alguns trabalhos que irão abordar sobre textura.

Matsumoto *et al.* [25] estudaram a liga Ti-35Nb-4Sn aplicando diferentes graus de deformação por laminação, e avaliaram os seus respectivos valores de módulos de elasticidade. Foi constatado que o módulo de elasticidade aumenta ligeiramente na redução por laminação a 30 % e decresce com o aumento da redução em 50–89 % de deformação. Corroborando que a laminação a frio desta liga, seguida de tratamento térmico de envelhecimento promoveu considerável aumento da resistência à tração (> 850 MPa) mantendo baixo módulo de elasticidade (< 55 GPa). Os autores confirmaram que a diminuição do módulo de elasticidade por laminação a frio está relacionada ao desenvolvimento de textura da fase α'' martensítica induzida por deformação, que é consequência da anisotropia cristalográfica do módulo de elasticidade da fase α'' , acompanhada do desenvolvimento da textura $(200)_{\alpha''}[010]_{\alpha''}$.

Wen Fang *et al.* [94] também estudaram a evolução da textura da liga de titânio β Ti-28Nb-13Zr-2Fe através da laminação a frio com 15 % a 85 % de redução e posterior recozimento entre 700-900 °C. Os efeitos da orientação cristalina foram relacionados ao módulo de elasticidade da liga. Esta liga apresentou baixo módulo de elasticidade (54 GPa) com apenas 15 % de redução, como já foi observado por outros autores [2,16]. Uma forte textura $\{111\}\langle 112\rangle$ foi desenvolvida após a laminação com redução de 85 % e recozimento a 700 °C, favorecendo à diminuição do módulo de elasticidade em comparação com a microestrutura orientada aleatoriamente.

De acordo com Niinomi *et al.* [2], uma sequência de intenso trabalho a frio chegando até a 80 % de redução em área ou espessura, como na laminação, estampagem, forjamento, são eficientes no aumento da resistência mecânica sem aumentar o módulo de elasticidade. Em outro estudo relacionado ao processamento da liga de titânio β Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr (TNTZ), Niinomi [16] obteve uma combinação de alta resistência à tração associada a baixo módulo de elasticidade, que foi alcançada após a deformação plástica a frio, conforme é mostrado na Figura 2.19. Porém observa-se nesta figura que não houve variações no módulo com o aumento da porcentagem de trabalho a frio, mas sim da resistência a tração, corroborando com o que foi observado por Niinomi *et al.* [2]. O módulo de elasticidade também é influenciado pela orientação cristalográfica. Portanto, o módulo de elasticidade em ligas de titânio do tipo β pode ser reduzido por processamento para controlar a textura. Um único cristal desta liga de Ti- β orientado na direção $\langle 100\rangle$ apresentou menor módulo de elasticidade (35 GPa) do que aqueles cristais orientados em outras direções, como, $\langle 111\rangle$ e $\langle 110\rangle$ [2].

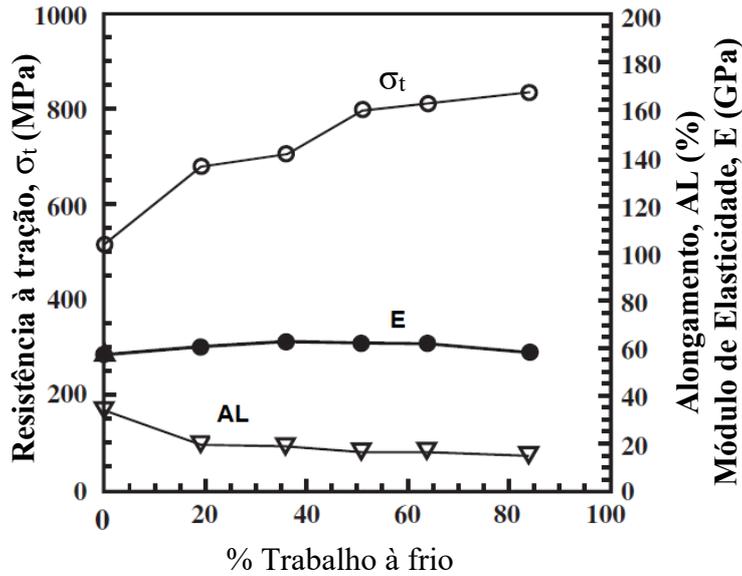


Figura 2.19 – Resistência à tração e módulo de elasticidade da liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr em função da porcentagem de trabalho a frio (Adaptado de [2]).

De acordo com os estudos de Hanada *et al.* [95], as ligas do sistema Ti-Nb-Sn exibiram baixo módulo de elasticidade após o trabalho a frio devido ao desenvolvimento da textura preferencial da fase martensita α'' (200)[010], com microestrutura consistindo em placas de martensita alongadas ao longo da direção da laminação. Baixos módulos de elasticidade de 40-50 GPa e resistência à tração acima de 1 GPa foram obtidos nas ligas do sistema pela combinação apropriada da composição da liga. Este comportamento foi observado em outros estudos [76,96] para as ligas Ti-33,6Nb-4Sn e Ti-36Nb-4Sn em que se obteve dois tipos de texturas após 91 % de deformação a frio em uma combinação de dois modos de conformação. Para a liga com 33,6 % de Nb o módulo de elasticidade foi de 40 GPa devido a formação de textura preferencial nas direções $\langle 010 \rangle \alpha''$ e $\langle 110 \rangle \beta$ ao longo da direção da deformação, porém, para a liga com 36 % de Nb só foi observada a formação de textura na direção $\langle 110 \rangle \beta$, consistindo apenas da fase β e um módulo de elasticidade de 48 GPa.

A textura cristalográfica também desempenha um papel importante nas propriedades da liga [97,98]. Na estrutura cristalina CCC, a sequência da anisotropia em relação ao módulo de elasticidade é: $E_{[001]\beta} < E_{[110]\beta} < E_{[112]\beta} < E_{[111]\beta}$, e isso quer dizer que as direções de textura para a fase β $\langle 001 \rangle$ ou $\langle 110 \rangle$ são as orientações preferenciais para obter menores módulos de elasticidade [99]. A Figura 2.20 mostra o efeito das orientações cristalográficas no módulo de elasticidade para ligas do sistema Ti-Nb.

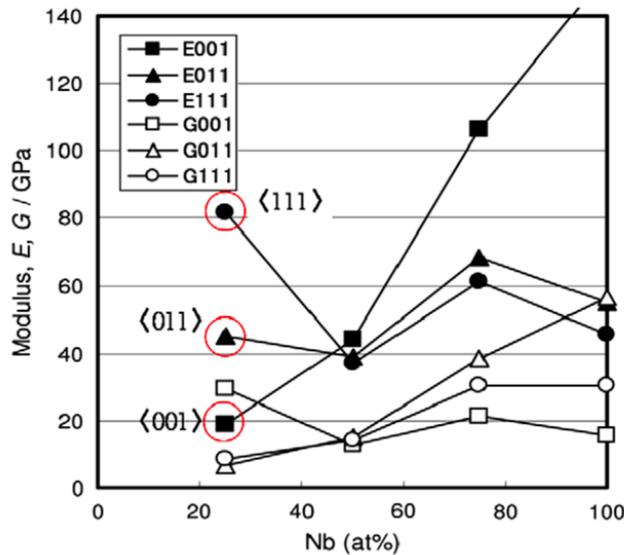


Figura 2.20 – Efeito das orientações cristalográficas no módulo de elasticidades para ligas do sistema Ti-Nb (Adaptado de [98]).

Em outro estudo feito por Hanada *et al.* [92] com a liga de composição Ti-35Nb-4Sn foi observado que o tipo de textura varia de acordo com o tipo de deformação a frio. Esta liga foi conformada até 99 % de redução por diferentes processos de forjamento a frio. A rota de processamento com deformações a frio mostrou-se eficiente na diminuição do módulo de elasticidade (43 GPa) e no aumento da resistência à tração (~1,3 GPa). O desenvolvimento preferencial da textura foi na direção transversal a deformação (020) α'' .

Em razão de existir inúmeros trabalhos na literatura que abordam os processamentos termomecânicos das ligas de titânio do tipo β pertencente aos sistemas Ti-Mo, Ti-Nb, Ti-Zr, Ti-Mo-Nb, Ti-Mo-Zr, Ti-Nb-Zr, não será tratado neste texto cada um destes sistemas, dando ênfase apenas em alguns trabalhos que apresentaram precipitação da fase α'' induzida por deformação, desenvolvimento de textura das fases β e α'' e suas relações com o módulo de elasticidade. Portanto está apresentado na tabela 2.10 um resumo de alguns dos trabalhos acerca da influência de processamentos termomecânicos na microestrutura e propriedades mecânicas de algumas ligas do tipo β , com ênfase nas ligas que apresentam os elementos Mo, Nb e Zr em suas composições.

Tabela 2.10 – Influência de processamentos termomecânicos na microestrutura e propriedades mecânicas de algumas ligas de titânio do tipo β .

Liga	Tratamento Termomecânicos	σ_t (MPa)	E (GPa)	Dureza Vickers	Dureza/Módulo	Fases Presentes	REF
Ti-6Mo	Estado bruto de fusão	-	~64	~270	4,22	α''	[41]
Ti-9Mo		-	~75	~320	4,27	$\beta + \alpha''$	
Ti-12,5Mo		-	~82	~340	4,15	β	
Ti-15Mo		-	~71	~310	4,37	β	
Ti-7,5Mo	Estado bruto de fusão	1749	65	300,8	4,63	α''	[100]
Ti-7,5Mo-0,1Fe		1990	72	360,1	5	$\beta + \alpha''$	
Ti-7,5Mo-0,5Fe		2134	97	428,6	4,42	$\beta + \alpha'' + \omega$	
Ti-7,5Mo-2Fe		2453	92	403,1	4,38	$\beta + \omega$	
Ti-7,5Mo-3Fe		2201	85	382,4	4,5	$\beta + \omega$	
Ti-7,5Mo-4Fe		2038	85	364,5	4,29	β	
Ti-8Mo-6Nb-4Zr	TH 1000 °C/24 h + FQ	899	72	-	12,3	β	[101]
Ti-8Mo-5Nb-3Zr	780-860 °C, 80% red.	947	69	-	13,9	β	
Ti-8Mo-4Nb-5Zr	+ TR 950 °C/2 h + TA	483	52	-	10,7	$\beta + \alpha''$	
Ti-10Mo-3Nb	Estado bruto de fusão	-	107	440	4,11	$\beta + \alpha$	[13]
Ti-10Mo-20Nb		-	112	250	2,23	β	
Ti-10Mo-30Nb		-	100	228	2,28	β	
Ti-10Mo-3Nb	Fusão a arco + TS 950 °C/1 h + TA	-	105	339	3,23	$\beta + \alpha' + \omega$	[28]
Ti-10Mo-6Nb		-	122	340	2,79	$\beta + \alpha' + \omega$	
Ti-10Mo-9Nb		-	120	342	2,85	$\beta + \alpha' + \omega$	
Ti-10Mo	TS 850 °C + TA	690	93	-	-	$\beta + \omega$	[102]
	Forjada a frio	412	79	-	-	$\alpha'' + \beta$	
Ti-20Mo	TS 850 °C + TA	428	75	-	-	β	
	Forjada a frio	494	80	-	-	β	
Ti-12Mo-3Nb	Estado bruto de fusão	-	98	406	4,14	β	[103]
	TH 1000 °C/24 h + TA	-	83	309	3,72	β	
	FQ 900 °C, 50 % red.	-	83	340	4,1	β	
Ti-12Mo-3Nb	TH 1000 °C/24 h + FQ 800 °C, 80% red. + TR 950 °C/1 h + TA	450	105	371	3,53	β	[12]
Ti-12Mo-13Nb	FF 80% red. + duplo env. a 300 °C/10 min + 500 °C/24 h	-	119	349	2,93	$\beta + \alpha$	[104]
	FF 80% red. + duplo env. 300 °C/3h + 500 °C/24 h	-	118	356	3,02	$\beta + \alpha$	
Ti-12Mo-13Nb	TH 1000 °C/24 h + FF 80% red. + env. 500 °C/24 h + TA	-	84	345	4,11	$\beta + \alpha$	[105]
Ti-10Mo-20Nb	TT anterior + env. 500 °C/4 h + TA	-	101	333	3,3	$\beta + \alpha$	
Ti-12Mo-13Nb	TH 1000 °C/24 h + FF 80% red. + TR 950 °C/1 h + TA + env. 600 °C/24 h + TA	-	74	240	3,24	$\beta + \alpha$	[27]
Ti-10Mo-20Nb	TR 950 °C/1 h + TA + env. 600 °C/24 h + TA	-	78	240	3,08	$\beta + \alpha$	

Ti-12Mo-13Nb	TH 1000 °C/24 h + FQ 900 °C, 80% red. + env. 500 °C/24 h + TA	981	110	-	-	$\beta + \alpha$	[66]	
Ti-10Mo-20Nb	TH 1000 °C/24 h + FF 78% red.	-	101	297	2,94	β	[65]	
	TT anterior + env. 500 °C/24 h + TA	-	100	315	3,15	$\beta + \alpha$		
Ti-15Zr-5Mo	TH 1000 °C/24 h	-	~96	~370	3,85	α', α''	[85]	
Ti-15Zr-10Mo		-	~80	~425	5,31	β		
Ti-15Zr-15Mo		-	~75	~360	4,8	β		
Ti-15Zr-20Mo		-	~90	~300	3,33	β		
Ti-19Nb-1,5Mo- 4Zr-8Sn	TH 955 °C/2 h + TA FQ + TS 850 °C/1 h	258	39	310	7,95	β	[83]	
	TT anterior + env. 550 °C/2 h	823	55	380	6,91	$\beta + \alpha$		
Ti-29Nb-9Ta-10Zr	TH 950 °C/6h + LF 60% + TR 780°C/30 min + TA + LF 60% +	-	45,3	280	-	$\beta + \alpha''$	[106]	
Ti-29Nb-13Ta- 4,6Zr	TH 1000 °C/6h + LF 75% red. + TR 845 °C/30 min + TA	300	50	-	-	β	[10]	
Ti-16Nb-13Ta-4Mo		590	47	-	-	β		
Ti-29Nb-13Ta		250	64	-	-	β		
Ti-29Nb-13Ta-4Mo		620	50	-	-	β		
Ti-29Nb-13Ta-2Sn		450	47	-	-	β		
Ti-29Nb-13Ta-6Sn		520	67	-	-	β		
Ti-29Nb-13Ta- 4,6Zr	TT anterior + env. 400 °C/3h	880	80	-	-	$\beta + \omega$	[10]	
Ti-16Nb-13Ta-4Mo		1200	97	-	-	$\beta + \omega$		
Ti-29Nb-13Ta		900	102	-	-	$\beta + \omega$		
Ti-29Nb-13Ta-4Mo		620	80	-	-	$\beta + \omega$		
Ti-29Nb-13Ta-2Sn		660	49	-	-	$\beta + \omega$		
Ti-29Nb-13Ta-6Sn		580	65	-	-	$\beta + \omega$		
Ti-30Nb-10Ta-5Zr	TS 850 °C/30 min	804	67	-	-	β	[30]	
Ti-32,5Nb-6,8Zr- 2,7Sn-0,3O	FQ + TS 1000 °C/1 h + TA + Forjamento a frio reduções:	0%	806	67	-	-	β	[107]
		25%	827	64,5	-	-	β	
		50%	875	60,7	-	-	β	
		75%	925	57,9	-	-	β	
		90%	980	54	-	-	β	
Ti-35Nb-2Zr-0,3O	FQ + TS 1000 °C/1 h + TA + Forjamento a frio reduções:	0%	811	46,4	-	-	$\beta + \alpha''$	[108]
		22%	1042	53,5	-	-	$\beta + \alpha''$	
		55%	1120	55,1	-	-	$\beta + \alpha''$	
		90%	1260	56,2	-	-	$\beta + \alpha''$	
Ti-35Nb-7,5Ta	1000 °C/8h+ TA	-	63	-	-	$\beta + \alpha''$	[109]	
	1000 °C/8h +TA + Forjamento a frio reduções:	14%	-	68	-	-		$\beta + \alpha''$
		31%	-	84	-	-		$\beta + \alpha''$
		52%	-	75	-	-		$\beta + \alpha''$
		63%	-	65	-	-		$\beta + \alpha''$
		74%	-	70	-	-		$\beta + \alpha''$
81%	-	76	-	-	$\beta + \alpha''$			
Ti-35Nb-5Ta-7Zr	TS 1000 °C/2 h + TA	510	59	152	2,57	β	[110]	

*Tratamento de homogeneização (TH), tratamento de solubilização (TS), têmpera em água (TA), laminação a frio (LF), forjamento a frio (FF), forjamento a quente (FQ), tratamento de recozimento (TR).

2.4 Titânio e suas ligas como biomaterial para implantes

Na ortopedia, uma das aplicações mais frequentes dos biomateriais está associada ao uso de implantes na recomposição de funções ósseas e articulações. Um implante ortopédico pode ser definido como um dispositivo que substitui de forma parcial ou total alguma função do organismo. A artroplastia total de quadril, também chamada de prótese total do quadril, é um procedimento cirúrgico que tem como função a substituição ou troca de partes danificadas da articulação do quadril por dispositivos articulados, na forma de uma junta, para reabilitar os movimentos destas articulações. Esta prótese é formada por uma haste metálica, chamada de haste femoral, que é inserida no fêmur a ser recuperado, e pelo componente acetabular, que é confeccionado em material polimérico e fica preso ao quadril através de um suporte metálico ou cerâmico, como está ilustrado na Figura 2.21.

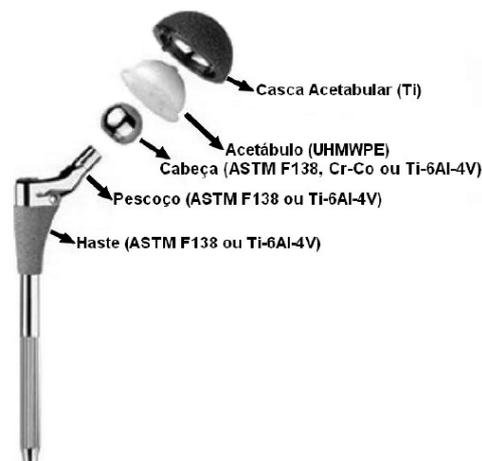


Figura 2.21 – Diagrama esquemático de uma prótese total de quadril (Adaptado de [30]).

A primeira prótese metálica foi implantada por Willes no ano de 1938 em Londres, com resultado pouco satisfatório. Em 1940, McKee utilizou parafusos para fixar o componente acetabular, e em 1951, Haboush utilizou, pela primeira vez, o cimento acrílico para fixação dos componentes. O uso sistemático de próteses totais do quadril ocorreu na segunda metade do século XX [111]. Atualmente existem diversos tipos de produtos disponíveis para implantes ortopédicos além das próteses, tais como placas, pinos e parafusos. Esses materiais são geralmente produzidos em metais e utilizados para fixação de fratura óssea ou para substituição de tecidos duros.

O desenvolvimento dos biomateriais é um esforço multidisciplinar e requer a participação conjunta de engenheiros de materiais, engenheiros mecânicos e biomédicos, biólogos e médicos. Assim, a seleção de materiais para serem utilizados como um dispositivo ortopédico deve basear-se numa análise confiável de suas propriedades relevantes. Em resumo, para que um implante ortopédico apresente resultados satisfatórios no corpo humano, estes devem apresentar excelente biocompatibilidade, ou seja, atender requisitos como os descritos abaixo [30,69]:

1. Boa osseointegração (crescimento ósseo);
2. Propriedades mecânicas adequadas tais como: resistência à fadiga, resistência ao impacto, ductilidade e módulo de elasticidade;
3. Resistência à corrosão em contato com o fluido corporal;
4. Características tribológicas, como atrito e alta resistência ao desgaste;
5. Estabilidade dimensional;
6. Processabilidade (fusão, deformação plástica, metalurgia do pó, usinabilidade e soldagem).

De acordo com Abdel-Hady *et al.* [22], para que um material metálico seja utilizado como implante ortopédico é necessário apresentar reduzido módulo de elasticidade e elevada resistência mecânica. A Figura 2.22 apresenta o módulo de elasticidade de algumas ligas biomédicas. Dentre estas ligas, a liga de Ti mais utilizada em aplicações ortopédicas ainda é a Ti-6Al-4V, contudo, estudos têm mostrado que a liberação de pequenas quantidades dos elementos V e Al no corpo humano podem induzir efeitos citotóxicos e desordens neurológicas, respectivamente, o que acarretou na última década o desenvolvimento de novas ligas de titânio [21]. O vanádio e o ferro são elementos que possuem níveis altos de citotoxicidade, enquanto que o Ti, Nb, Ta, Zr e Sn são elementos que apresentam baixa citotoxicidade e excelente biocompatibilidade.

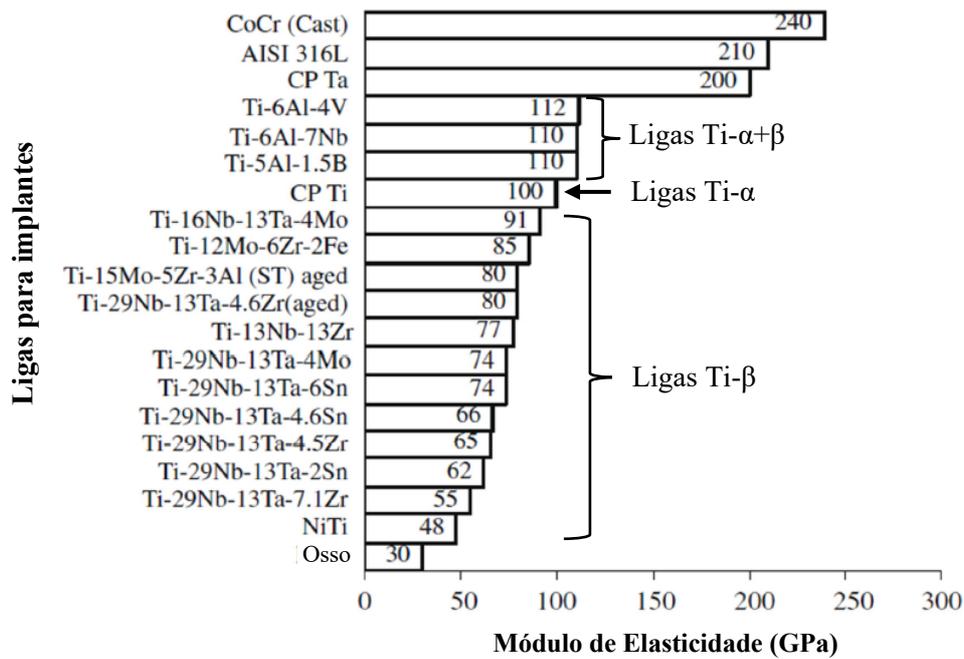


Figura 2.22 – Diagrama apresentado o módulo de elasticidade de diversas ligas com aplicações biomédicas (Adaptado de [24,30]).

Huiskes *et al.* [112] estudaram a relação de dependência do *stress shielding* com a rigidez, através de modelos em 3D, de hastes femorais mais rígidas (100 GPa) e mais flexíveis (20 GPa). Foi observado que as hastes mais rígidas produzem mais reabsorção óssea, como confirmado em estudos experimentais clínicos e radiológicos. A adequada compatibilidade mecânica das ligas de titânio se deve ao baixo módulo de elasticidade, que diminui essa reabsorção e favorece a remodelação óssea do fêmur.

2.4.1 Implantes ortopédicos com propriedades funcionais

Como visto na seção 2.3, as ligas de titânio do tipo β metaestável permitem o controle do comportamento mecânico de forma eficaz através da aplicação de tratamentos térmicos específicos, devido às transformações de fases que ocorrem neste tipo de ligas, isto permite obter materiais com comportamento mecânico variável [45]. Um dos objetivos deste trabalho é o estudo do processamento termomecânico para otimização das propriedades mecânicas em implantes ortopédicos pela manipulação microestrutural através da precipitação de fases durante cada processo, logo será mostrado alguns trabalhos que alcançaram valores de módulo de elasticidade baixos e elevada dureza.

Em 2010 Lopes *et al.* [113] abordaram o conceito de gradiente de funcionalidade de módulo de elasticidade e resistência mecânica utilizando a liga Ti-30Nb. Neste trabalho foi proposta uma haste femoral com dois módulos de elasticidade distintos: 62 GPa na região inferior da haste (distal) e 120 GPa próximo ao suporte acetabular (proximal), região onde é necessária elevada resistência mecânica [113]. Estas propriedades foram alcançadas através de tratamentos térmicos localizados de solubilização/têmpera (módulo na região distal do implante) e envelhecimento (elevar a dureza na região proximal), que foram aplicados após processamentos de forjamento a quente e a frio de um protótipo de haste femoral (Figura 2.23). Isto ocorreu devido à decomposição da fase ortorrômbica α'' e à nucleação e crescimento das fases hexagonal compacta e hexagonal simples, α e ω , respectivamente. A Figura 2.23 ilustra a haste de prótese total de quadril com gradiente de rigidez obtida.



Figura 2.23 – Haste da prótese de quadril com gradiente de rigidez. Região proximal com elevado limite de escoamento e região distal com baixo módulo de elasticidade (Adaptado de [113]).

Em 2015 Lopes *et al.* [32] estudaram o efeito de outro tratamento térmico de envelhecimento localizado, com prévia deformação a frio, para obter gradiente de rigidez em um implante ortopédico utilizando uma nova liga de titânio, Ti-30Nb-2Sn [32]. Para eliminar os efeitos do processo de conformação e conferir maior resistência mecânica, a haste sofreu um segundo ciclo de solubilização e têmpera, seguido de um envelhecimento de 260 °C por 4 h para promover a transformação reversa de α'' para β . Enquanto que, o tratamento térmico localizado foi feito através do envelhecimento na região proximal da haste a 400 °C por 2 h com utilização de espira de indução, para promover a precipitação da fase α , enquanto que a região distal da haste femoral foi mantida em água durante este segundo processo de envelhecimento para evitar uma precipitação de fase α . A Figura 2.24 ilustra a haste de prótese total de quadril com gradiente de rigidez com os resultados de dureza Vickers juntamente com os resultados de resistência à tração e módulo de elasticidade por nanoindentação da liga Ti-30Nb-2Sn.

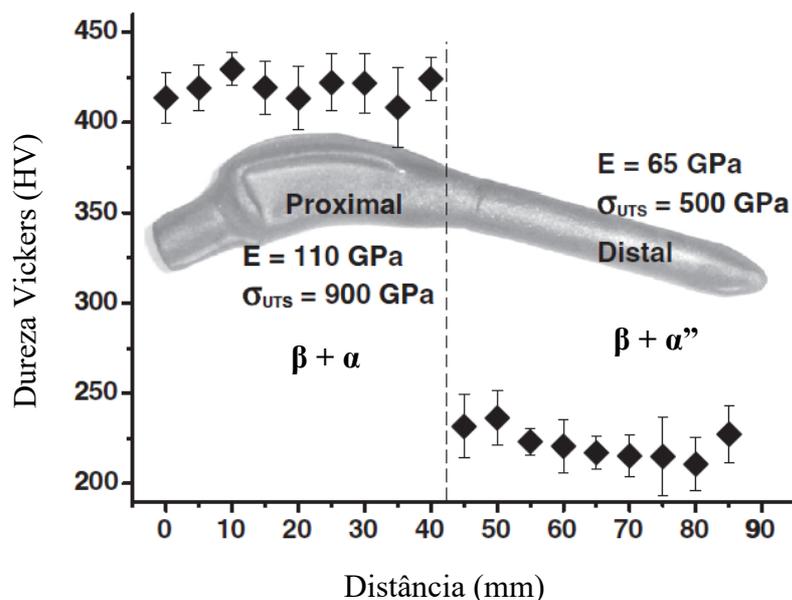


Figura 2.24 – Haste femoral com gradiente de rigidez proposta por Lopes. A graduação de temperatura foi gerada pelo envelhecimento na parte proximal da haste a 400 °C por 2 h, enquanto a parte distal permaneceu imersa em água (Adaptado de [32]).

Hanada *et al.* [33] também desenvolveram uma nova rota de fabricação de uma haste femoral de alto desempenho, com baixo módulo de elasticidade (~ 40 GPa) e alta resistência mecânica, no qual seguiram uma sequência de 4 processos de conformação plástica a frio (laminação a frio, estampagem a frio, forjamento a frio e usinagem) com redução final de 91 %, e apenas um tipo de tratamento térmico de envelhecimento localizado, no pescoço da haste, utilizando a liga Ti-33,6Nb-4Sn, com o conceito de gradiente funcional de propriedades mecânicas. Após avaliar a resistência à tração em amostras cilíndricas com diferentes temperaturas de tratamentos térmicos variando entre 150 °C a 800 °C por 5 h, obteve-se a maior resistência à tração (1270 MPa), resistência à fadiga (850 MPa) e maior dureza (340 HV) nas amostras tratadas a 400 °C por 5 h, apenas na região proximal da haste (pescoço da haste). Isto indica que a deformação a frio seguida de tratamento térmico de envelhecimento promoveu notável aumento da resistência à tração com módulo de elasticidade relativamente baixo, de 85 GPa, que está associado à formação de martensita $\beta - \alpha''$ por deformação e sua transformação reversa de $\alpha'' - \beta$ seguida da precipitação de finas partículas da fase α . A Figura 2.25 apresenta a haste femoral com gradiente de rigidez apresentando a distribuição de temperaturas com suas respectivas durezas.

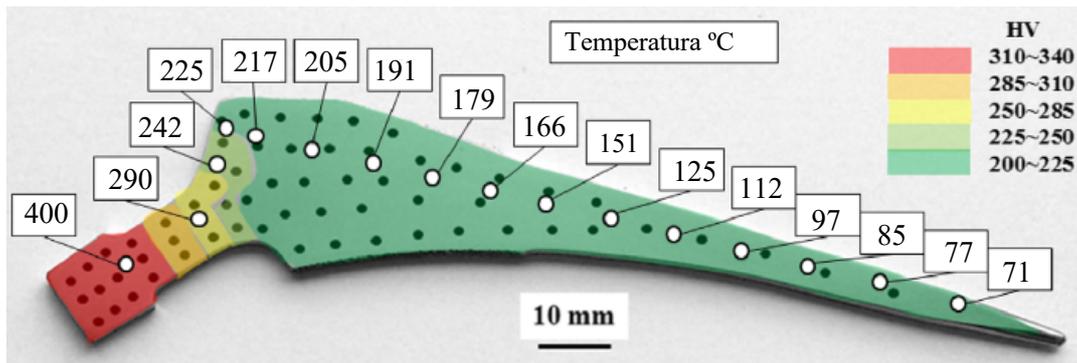


Figura 2.25 – Haste femoral com gradiente de rigidez proposta por Hanada. Gradação de temperatura gerada pelo aquecimento local na cabeça da haste a 400 °C e distribuição de dureza correspondente na haste (Adaptado de [33]).

Em alguns tipos de fratura ortopédica é recomendado o uso de placas metálicas bastante rígidas que permitam a restauração óssea, ao invés de hastes femorais. Por outro lado, alta rigidez pode provocar perda óssea junto às regiões adjacentes à fratura. Uma solução encontrada por Lopes [45] foi produzir uma placa metálica com rigidez variável ao longo do seu comprimento, bem como os parafusos de osteossíntese com maior rigidez na região do pescoço e menor rigidez na região do corpo. Estas placas e parafusos para osteossíntese foram produzidas em escala real a partir da liga β metaestável Ti-30Nb-3Fe. O gradiente de elasticidade foi obtido por tratamentos térmicos que resultaram em uma região central, próxima à fratura, com alto módulo de elasticidade (115 GPa) e microestrutura constituída pelas fases β , α e ω . Já as extremidades exibiram baixo módulo de elasticidade (80 GPa) e microestrutura formada pelas fases β e α' , região onde essa placa é unida ao osso a ser restaurado por meio de parafusos. A Figura 2.26 apresenta a proposta de projeto para a fabricação de placas e parafusos de osteossíntese ortopédica a partir da liga de titânio com gradiente de rigidez [45].

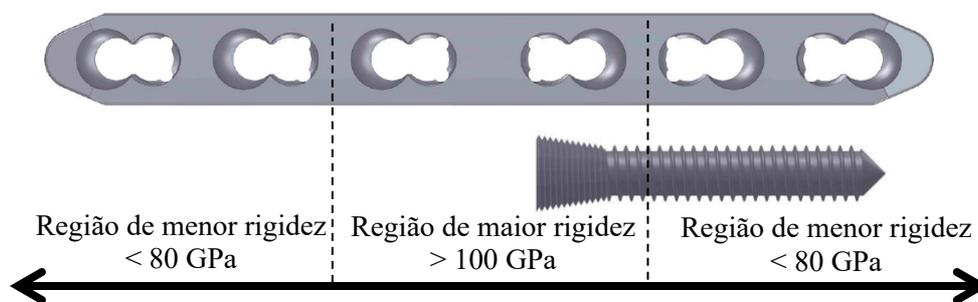


Figura 2.26 – Proposta de projeto para a fabricação de placa e parafuso de osteossíntese ortopédica a partir da liga de titânio com gradiente funcional (Adaptado de [45]).

Por outro lado, dependendo da aplicação, a precipitação de fase ω induzida por deformação é benéfica. Nakai *et al.* [114] investigaram a alteração do módulo de elasticidade em ligas de titânio biomédicas Ti-12Cr através de transformação de fase induzida por deformação na matriz da fase β . A Figura 2.27 apresenta este conceito para o ajuste do módulo de elasticidade em dispositivos de fixação de coluna vertebral, através da transformação da fase ω induzida por deformação para implantes utilizados em cirurgias de artrodese de coluna. Estas hastes precisam de baixa recuperação elástica para facilitar o manuseio durante a cirurgia. Para estes dispositivos, o módulo de elasticidade deve ser suficientemente elevado para minimizar os efeitos do *spring-back* (efeito mola) na haste de titânio, mas também deve ser suficientemente baixo para evitar a reabsorção óssea (*stress shielding*), entre a haste e o osso, e conseqüentemente aumentar o sucesso do tratamento. Do ponto de vista da microestrutura, a deformação imposta favorece a formação de bandas alinhadas no interior dos grãos da fase β , o que sugere a ocorrência de maclação combinada com a fase ω induzida por deformação, conforme é mostrado na Figura 2.27 [114].

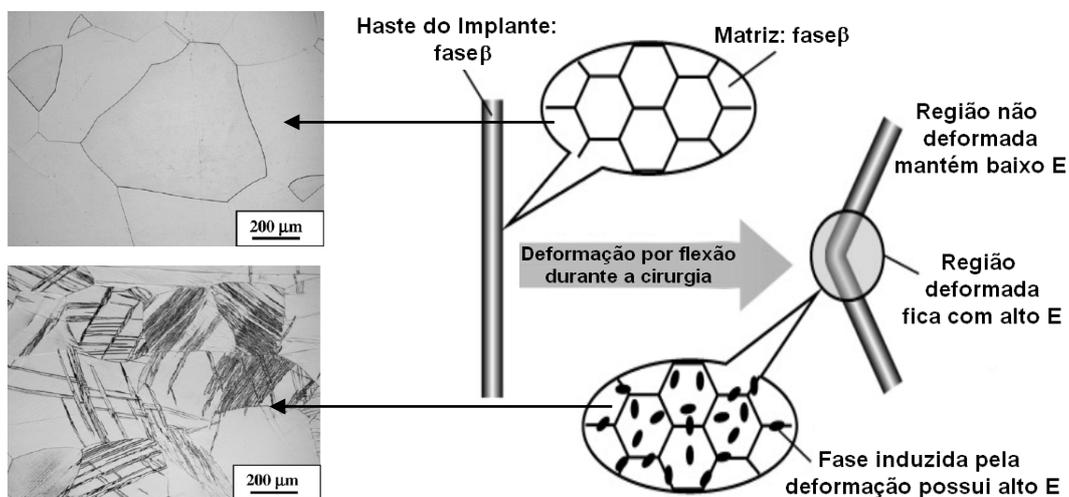


Figura 2.27 – Ilustração do conceito do módulo de elasticidade ajustável em dispositivos de fixação de coluna vertebral utilizados em cirurgias de artrodese de coluna. Este fenômeno ocorre através da fase ω induzida por deformação (Adaptado de [114]).

A tabela 2.11 apresenta um resumo dos processamentos termomecânicos utilizados nos trabalhos discutidos nesta sessão para o desenvolvimento de dispositivos para aplicações médicas com gradiente de rigidez [32,33,45,113,114].

Tabela 2.11 –Processamentos termomecânicos utilizados nos trabalhos discutidos nesta sessão para o desenvolvimento de dispositivos para aplicações médicas com gradiente de rigidez.

Liga	Região	Tratamento Termomecânico	σ_t (MPa)	E (GPa)	Dureza Vickers	Fases	REF
Ti-30Nb	Proximal	Tratada 1000 °C/12 h + Forjamento 850 °C + Sol. 1000 °C/1 h e têmpera Duplo envelhecimento 260 °C/4 h e 400 °C/24 h	900	120	413,4	$\beta + \alpha + \omega$	[113]
	Distal	Tratamento localizado - Solubilização e têmpera	310	62	192,6	$\beta + \alpha''$	
Ti-30Nb-2Sn	Proximal	Tratamento localizado - Envelhecimento 400 °C/2 h	900	110	360	$\beta + \alpha$	[32]
	Distal	Tratada 1000 °C/12 h + Forjamento 850 °C + Sol. 1000 °C/1 h e têmpera Envelhecimento 260 °C/4 h	500	65	202	$\beta + \alpha''$	
Ti-33,6Nb-4Sn	Proximal	Tratamento localizado - Envelhecimento 400 °C/5 h	1270	85	340	$\beta + \alpha$	[33]
	Distal	Forjamento a frio 91%.	-	40	200	$\beta + \alpha''$	
Ti-30Nb-3Fe	Centro	Tratada 1000 °C/24 h + Forjada 800-900 °C + tratada a 1000 °C/1 h + têmpera+ Duplo envelhecimento 260 °C/4 h e 400 °C/8h	760	115	-	$\beta + \alpha + \omega$	[45]
	Extrem.	Tratamento localizado - Solubilização 800 °C/5 min e têmpera	650	80	-	$\beta + \alpha''$	
Ti-12Cr	Extrem.	Homogeneizado 1100 °C/6h + laminação a quente com 70% de red. + TT 850 °C/1 h e têmpera	760	~67	-	β	[114]
	Centro	Após o tratamento acima, foi laminada a frio com 10 % de redução.	920	~85	-	$\beta + \omega$	

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Projeto teórico da composição química das ligas experimentais

O objetivo do presente trabalho foi o desenvolvimento de ligas de titânio com baixo módulo de elasticidade, elevada dureza e microestrutura composta por uma matriz β metaestável para favorecer a precipitação da fase martensítica ortorrômbica α'' durante a conformação plástica a frio. O Nb foi adicionado ao titânio por ser um elemento β -estabilizador eficiente e por reduzir o módulo de elasticidade. O Zr foi adicionado a liga Ti-Nb por ter a capacidade de reduzir o módulo de elasticidade e a precipitação da fase ω . Enquanto que o Mo foi adicionado a liga para aumentar a dureza. Foi considerado também no planejamento o mapa de estabilidade *Bo-Md* proposto por Morinaga em 1992 e atualizado por Abdel-Hady [22].

O Mo equivalente e o mapa de estabilidade de fases *Bo/Md* são dois critérios utilizados para avaliar a estabilidade da fase β . A composição química das ligas propostas, os valores de *Bo/Md* e o Mo equivalente, estão apresentados na tabela 3.1. A posição de cada uma dessas ligas está indicada no diagrama da Figura 3.1. Observa-se que a fase β se torna mais estável para valores maiores do parâmetro *Bo* e menores de *Md*. De acordo com Abdel-Hady [22] o módulo de elasticidade é sempre menor junto à fronteira $\beta / \beta + \omega$ e reduz à medida que os valores de *Bo* e *Md* aumentam. As composições propostas na tabela 3.1 estão localizadas numa região que favorece a precipitação da fase martensítica (região entre a transformação martensítica M_i e M_f). Segundo o mapa, as fases previstas para as ligas estudadas no estado solubilizado com resfriamento rápido são β e α'' .

A razão do número de elétrons de valência por átomos (*e/a*) é outro critério utilizado para avaliar a estabilidade da fase β e a precipitação de outras fases. Os valores de *e/a* para as ligas produzidas neste trabalho estão apresentados na tabela 3.1, que foi calculado entre 4,19 a 4,20, que está na região das fases $\beta + \alpha''$ após a têmpera.

Na Figura 3.2 é apresentado o fluxograma esquemático com as etapas realizadas para a fundição, o processamento e as caracterizações das ligas pertencentes ao sistema Ti-Nb-Mo-Zr. Foram produzidos 2 grupos de ligas, o primeiro denominado ligas experimentais (tabela 3.1) e o segundo foi denominando liga piloto, que foi produzida baseado nos resultados das ligas do primeiro grupo. Os detalhes dos procedimentos e caracterizações feitos para cada etapa estão apresentados nos próximos itens deste capítulo.

Tabela 3.1 – Composição mássica e atômica planejada, valores calculados de Bo e Md , Mo equivalente [Mo_{eq}] e média de elétrons por átomos para as ligas experimentais do sistema Ti-Nb-Mo-Zr propostas para este trabalho.

Ident. das ligas	Liga (% peso)	Ti	Mo	Nb	Zr	Bo	Md	[Mo_{eq}] %	e/a
		% atômica							
1	Ti-29Nb-2Mo-3Zr	79,03	1,19	17,89	1,88	2,854	2,446	10,12	4,203
2	Ti-29Nb-2Mo-6Zr	76,75	1,22	18,20	3,84	2,861	2,456	10,12	4,206
3	Ti-24Nb-4Mo-3Zr	81,24	2,35	14,56	1,85	2,847	2,441	10,72	4,193
4	Ti-24Nb-4Mo-6Zr	79,03	2,39	14,81	3,77	2,853	2,450	10,72	4,196

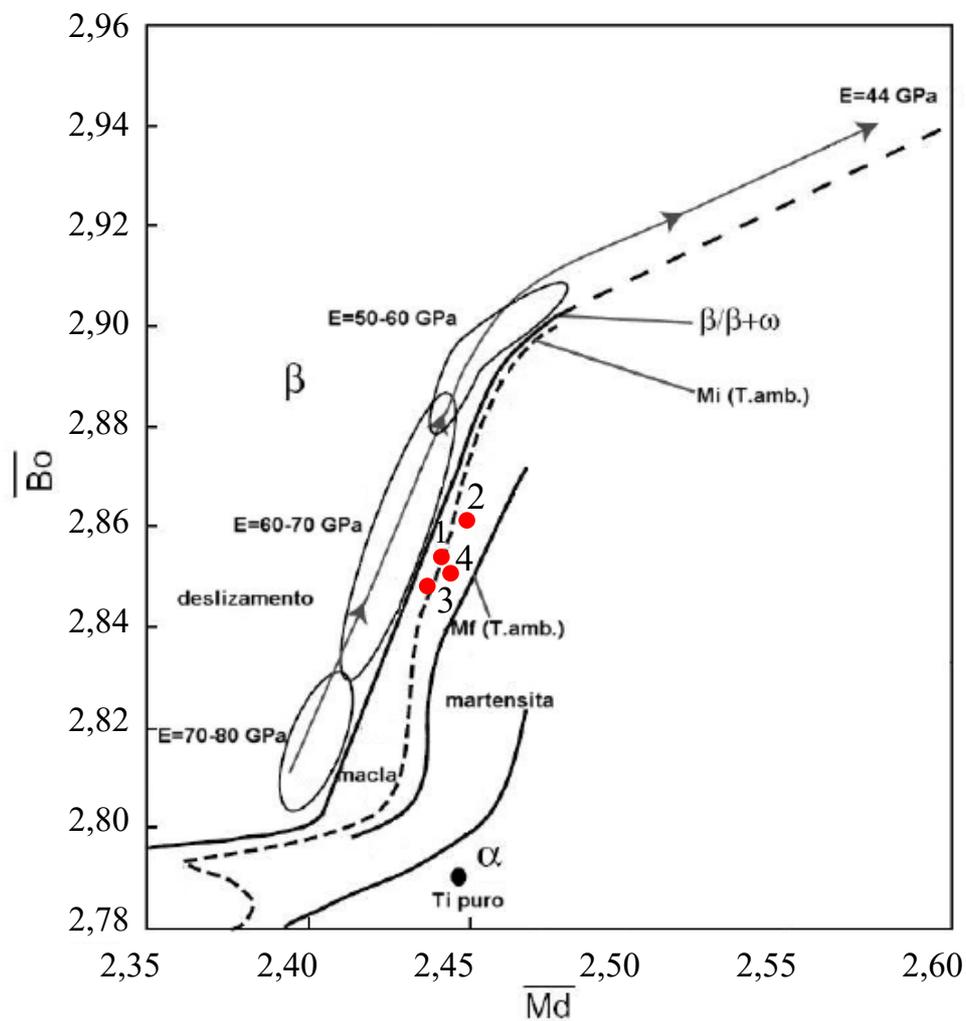


Figura 3.1 – Diagrama de estabilidade de fases baseado nos parâmetros Bo e Md desenvolvido por Abdel-Hady com as ligas do sistema Ti-Mo-Nb-Zr utilizadas neste trabalho (Adaptado de [22]).

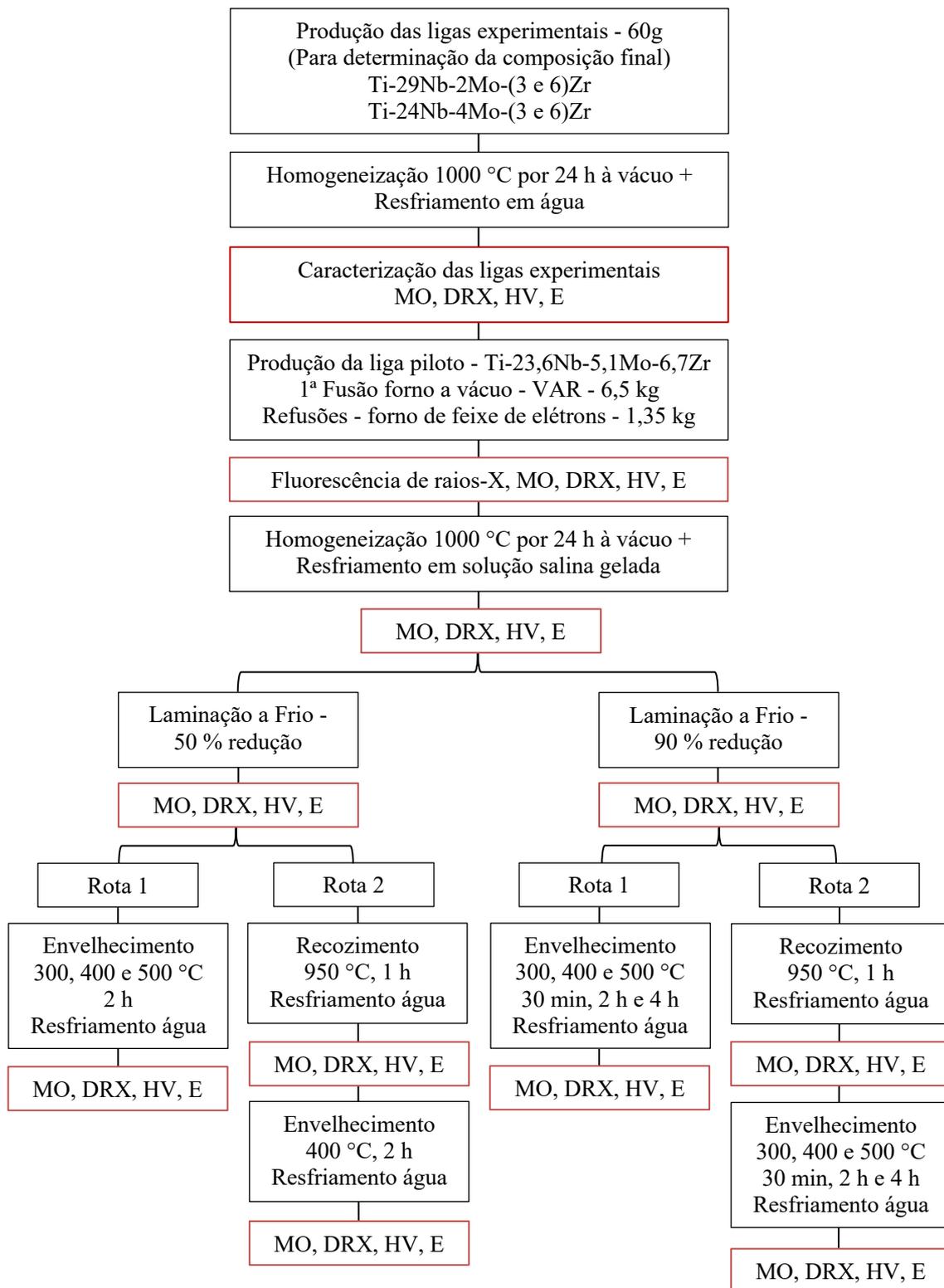


Figura 3.2 – Fluxograma esquemático com as etapas realizadas para o processamento das ligas de titânio pertencentes ao sistema Ti-Nb-Mo-Zr. *Microscopia ótica (MO), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX), dureza Vickers (HV) e módulo de elasticidade (E).

3.2 Produção das ligas experimentais (60g) Ti-Nb-Mo-Zr via fusão a arco

3.2.1 Materiais de partida

Como materiais de partida foram utilizados os elementos Ti (grau 2), Nb, Mo e Zr com elevado grau de pureza, conforme mostrado na tabela 3.2. Todos estes materiais foram seccionados e submetidos a uma decapagem química em solução ácida apropriada para cada metal: Ti e Zr: 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 para remover as impurezas superficiais. Após a decapagem, os materiais foram enxaguados em água corrente, e secos com o auxílio de um soprador de ar quente. A pesagem dos materiais foi realizada em uma balança analítica (Mettler HK60), com precisão de 10⁻⁴ g, de forma a atingir os valores das composições nominais das ligas, garantindo assim o máximo controle das composições.

Tabela 3.2 – Grau de pureza, condição e procedência dos elementos utilizados na preparação das ligas.

Elemento	Forma	Grau de pureza (%)	Procedência
Titânio	Chapa	99,60	Nippon Steel Corporation
Nióbio	Chapa	99,80	Lorena – EEL/USP
Molibdênio	Chapa	>99,97	Plansee – Austria
Zircônio	Chapa	Comercial	Lorena – EEL/USP

3.2.2 Preparação das ligas experimentais via fusão a arco

Foram preparadas amostras das 4 ligas planejadas (tabela 3.1) com aproximadamente 60 g cada. As ligas foram fundidas no forno a arco voltaico com eletrodo não consumível de tungstênio, atmosfera de argônio (99,995% de pureza), cadinho de cobre refrigerado a água e *getter* de titânio no laboratório de fusão da EEL/USP. Para o controle da atmosfera inerte foi utilizada bomba de vácuo mecânica (10⁻² mbar) e purgas com gás argônio de alta pureza. Foram realizadas oito fusões, com cinco passes cada, para garantir a completa fusão das matérias primas e homogeneização da liga. Ao término de cada fusão, a amostra foi girada dentro do cadinho, sendo este processo repetido para favorecer a completa fusão da região oposta ao arco voltaico.

A Figura 3.3 mostra uma imagem do forno utilizado para a fusão das amostras, e a Figura 3.4 apresenta a imagem das duas faces de um lingote. Após a fusão as amostras foram pesadas para verificar se houve perda ou ganho de massa.



Figura 3.3 – Forno de fusão a arco utilizado para a preparação dos lingotes (Laboratório de fusão e tratamentos térmicos da EEL/USP).



Figura 3.4 – Lingote e duas faces da liga Ti-29Nb-2Mo-6Zr após a fusão.

3.2.3 Tratamento térmico de homogeneização

Para a realização dos tratamentos térmicos de homogeneização, as amostras passaram por uma decapagem química para minimizar as impurezas superficiais que podem contaminar o material durante o tratamento térmico. Para isso foi utilizado uma solução ácida de HNO_3 e HF na proporção em volume 4:1, respectivamente.

A temperatura e o tempo foram escolhidos baseados nos tratamentos de homogeneização realizados por Gabriel [27]. As amostras foram encapsuladas sob vácuo em tubo de quartzo e submetidas à temperatura de 1000 °C por 24 h, com resfriamento em água à temperatura ambiente para eliminar heterogeneidades composicionais resultantes do processo de solidificação.

Os tratamentos térmicos de homogeneização foram realizados em um forno da marca Carbolite CWF 1300 (COPPE/UFRJ). As amostras foram colocadas no forno somente após a temperatura do mesmo atingir a temperatura desejada, e o tempo foi contabilizado apenas quando a temperatura estabilizou após a abertura do forno.

3.3 Produção da liga piloto (6,5 kg) via fusão a VAR

3.3.1 Materiais de partida

Dentre as quatro composições experimentais propostas neste trabalho, foi selecionada apenas a composição que apresentou o menor módulo de elasticidade e maior dureza para realizar a fusão, ou seja, a liga β metaestável Ti-24Nb-4Mo-6Zr.

Para a fusão desta liga foi utilizado o processo de refusão a arco em vácuo –VAR (“*vacuum arc remelting*”), no forno do fabricante ALD (Figura 3.5 a), modelo L200ZrTi, do Laboratório Multiusuário de Fusão a Arco (PEMM/COPPE/UFRJ). Este forno tem capacidade de fundir ligas desde 6 kg até 250 kg, e que resulta em um lingote com baixo teor de impurezas e uma microestrutura com distribuição homogênea dos elementos de liga. A Figura 3.5 (b) apresenta esquematicamente um forno VAR, com suas respectivas partes e funções ao ser realizada uma fusão. Observa-se que o arco elétrico é estabelecido entre a extremidade inferior do eletrodo e o fundo do cadinho, onde então ocorre a fusão do eletrodo devido à alta concentração de calor num pequeno volume.

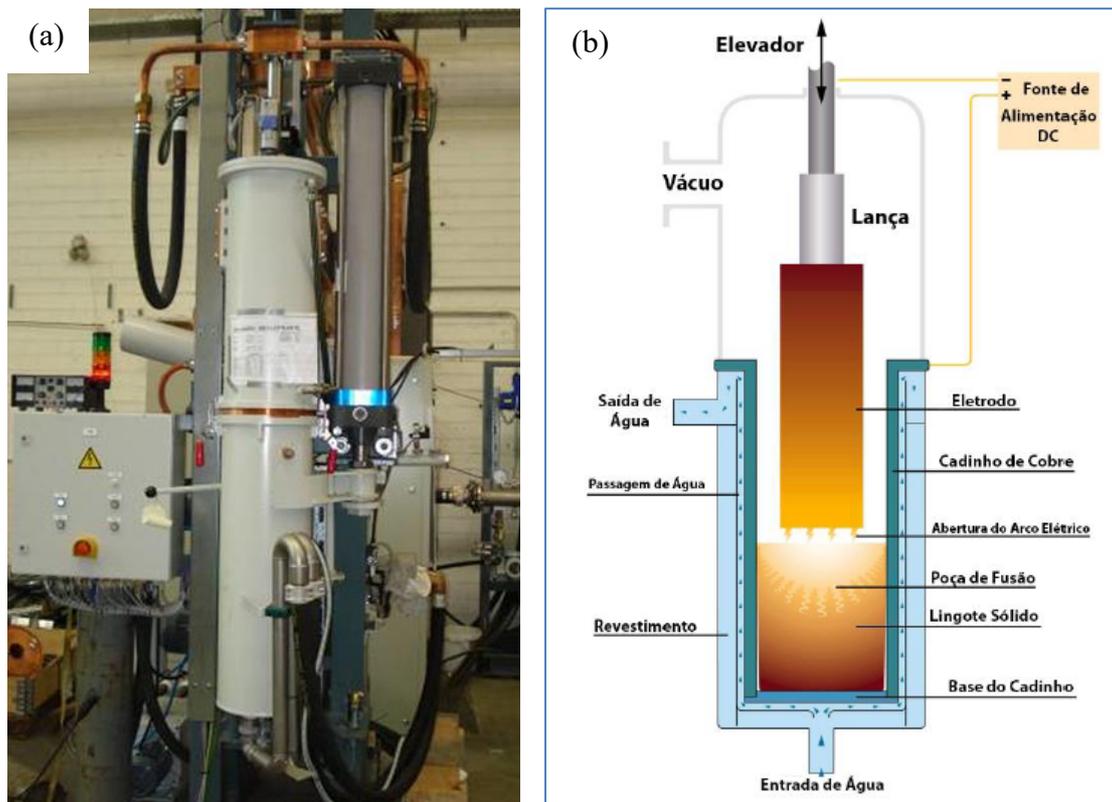


Figura 3.5 – (a) Vista geral do forno VAR L 200 (“vacuum arc remelting”) – Laboratório Multiusuário de Fusão a Arco. (b) Desenho esquemático de um forno VAR típico (Adaptado de [115]).

Como materiais de partida foram utilizados os elementos Ti (grau 2 de acordo com ASTM B348), Nb, Mo (ASTM B387) e Zr com elevado grau de pureza, conforme mostrado na tabela 3.3. As limalhas de nióbio foram seccionadas e submetidas a uma decapagem química em solução ácida apropriada: solução de HNO_3 : HF: H_2O (2:2:1). Estas decapagens foram realizadas para remover as impurezas superficiais. Após a decapagem, os materiais foram enxaguados em água corrente, e secos com o auxílio de um soprador de ar quente. A pesagem dos materiais foi realizada em uma balança analítica com precisão de 10^{-4} g, de forma a atingir os valores das composições nominais da liga.

Como eletrodo de fusão foi utilizada uma barra de titânio grau 2 – ASTM B348, com 50,8 mm de diâmetro x 850 mm de comprimento. A partir da barra de Ti foi usinado o *stub*, que é a peça de fixação da barra com o braço alimentador do forno, como ilustrado na Figura 3.6, restando assim 700 mm de altura da barra de titânio para a fusão. Para a agregação dos elementos de liga (Mo, Nb e Zr), foram feitos 57 furos na barra de Ti, divididos em 3 filas de 19 furos, com 12,7 mm de diâmetro e 45 mm de profundidade cada, de forma a obter uma melhor distribuição dos elementos ao longo do eletrodo.

Tabela 3.3 – Grau de pureza, condição e procedência dos elementos utilizados na preparação das ligas.

Elemento	Condição	Grau de pureza (%)	Procedência
Titânio	Barra	99,82	TITANEWS
Nióbio	Limalha	99,90	CBMM
Molibdênio	Pó	>99,99	STANFORD Advanced Materials
Zircônio	Esponja	Nuclear	INB – Industrias nucleares

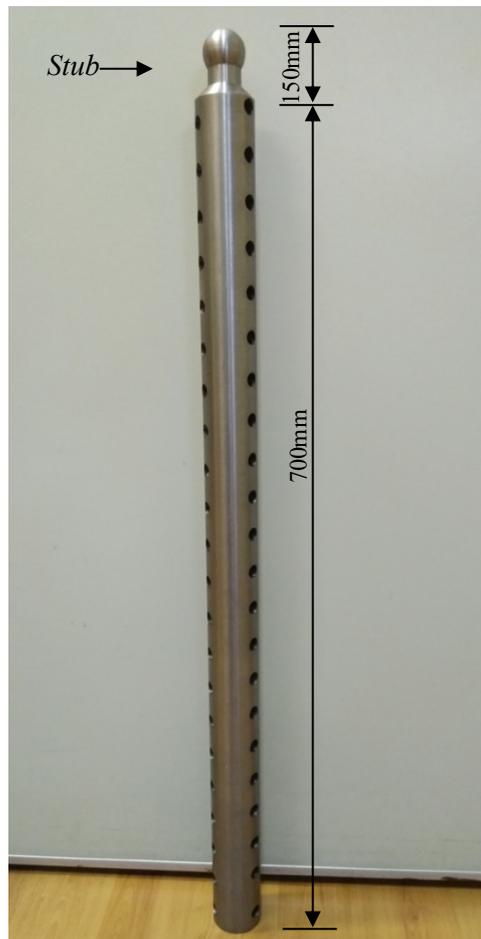


Figura 3.6 – Barra de titânio com 50,8 mm de diâmetro e 850 mm de altura, exibindo os furos ao longo da barra, e o *Stub*. Cada furo possui diâmetro de 12,7 mm x 45 mm de profundidade, num total de 57 furos.

3.3.2 Fabricação dos briquetes de Nb e Zr para a montagem do eletrodo

Os elementos Nb e Zr foram compactados por prensagem uniaxial a frio, em matriz cilíndrica de aço, com orifício de 12,2 mm de diâmetro, de modo a encaixar em cada furo do eletrodo (Figura 3.7). A compactação foi feita em uma prensa manual utilizando carregamento de 10 Ton. A massa dos briquetes foi calculada levando em consideração a massa de material retirado das barras de titânio por usinagem para adição dos elementos de liga. A Figura 3.8 apresenta o Nióbio e o Zircônio antes e após a compactação dos briquetes.

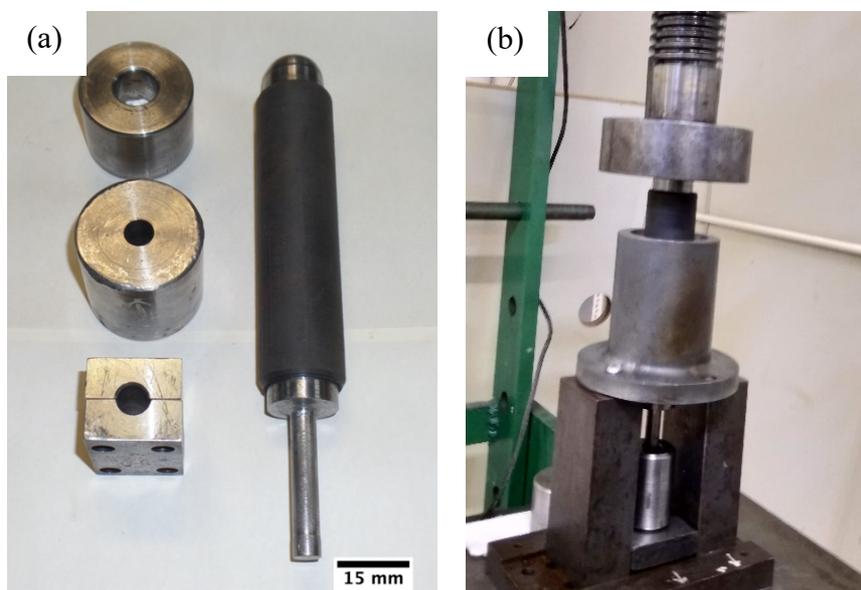


Figura 3.7 – (a) Matriz de compactação e (b) a montagem da matriz na prensa hidráulica.

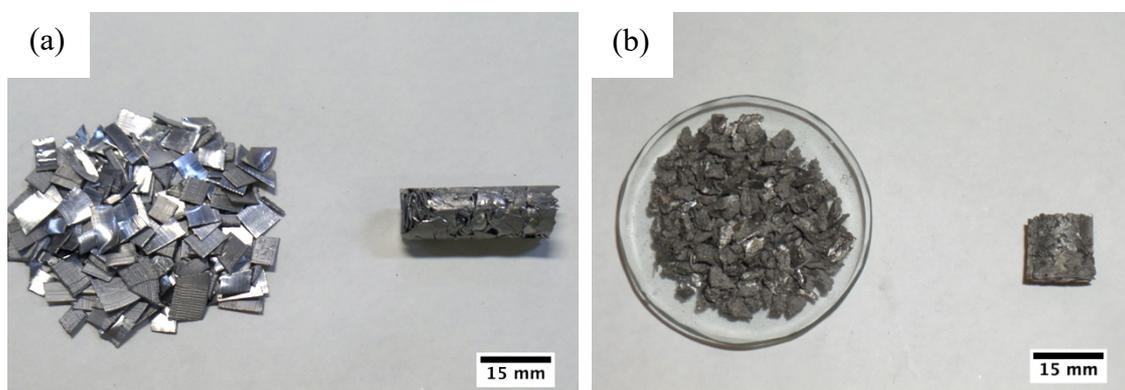


Figura 3.8 – (a) Limalhas de Nióbio seguidas de um briquete de Nb e o (b) zircônio esponja seguido de um briquete de Zr.

3.3.3 Montagem final do eletrodo

Para a montagem final do eletrodo, o Mo foi agregado na forma de pó diretamente nos furos da barra de Ti. A sequência de montagem começou com a colocação dos briquetes de Nb utilizando uma prensa manual (Figura 3.9 a) da forma ilustrada na Figura 3.9 (b). Em seguida foi agregado o pó de Mo e coberto com o briquete de zircônio (Figuras 3.9 c e 3.9 d). Foi utilizada a carga de 10 ton para a inserção dos briquetes na barra de titânio. Após a prensagem, o eletrodo pronto para fusão, apresentou 8,2 kg de peso.

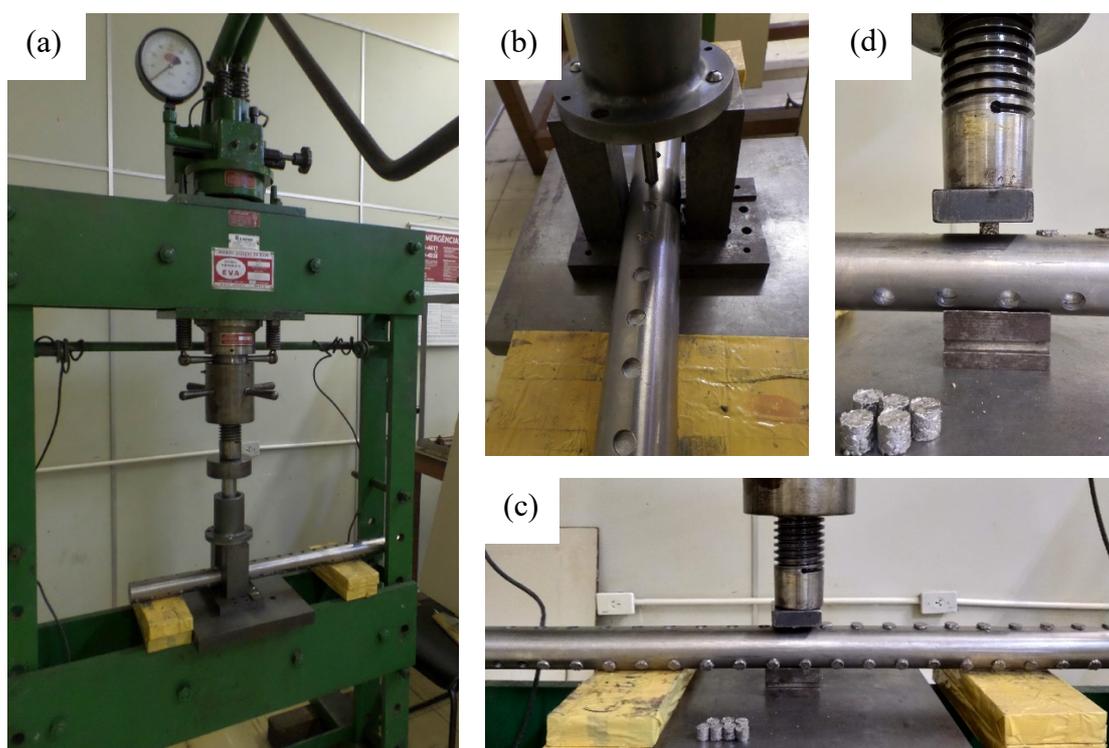


Figura 3.9 – (a) Prensa manual: carga utilizada para inserção dos briquetes na barra de titânio, 10 ton, (b) inserção dos briquetes de nióbio, (c) inserção dos briquetes de zircônio e (d) detalhe da inserção dos briquetes de Zr.

3.3.4 Fusão no forno VAR do eletrodo produzido

Para a fusão no VAR foi utilizado um cadinho de cobre com 120 mm de diâmetro por 400 mm de altura. Antes da fusão o cadinho foi limpo através de uma lixadeira elétrica com ponta de escova de aço para retirar todas as impurezas e incrustações na parede do cadinho procedentes de processos anteriores, a fim de evitar uma contaminação do lingote

(Figura 3.10 a). Os anéis de vedação das uniões do cadinho também foram limpos e lubrificados com graxa para alto vácuo para evitar vazamentos, não prejudicando assim o vácuo durante o processo. Em seguida o eletrodo foi fixado no braço de movimentação, através do *clamp* (elemento de fixação de cobre) e o *Stub*, Figura 3.10 (b). Antes da inserção do eletrodo e da selagem do sistema, uma pequena quantidade de limalha de zircônio foi adicionada no fundo do cadinho, com a função de facilitar a abertura do arco. Após o processo de fusão do eletrodo, durante o processo de resfriamento do lingote, a câmara permaneceu sob vácuo, assim como a água de resfriamento do cadinho permaneceu circulando. O cadinho só foi aberto após 12 h, de forma a garantir que estivesse em temperatura ambiente e pudesse ser manipulado de forma segura. Com isso, foi produzido um lingote com altura de aproximadamente 125 mm, diâmetro de 120 mm e 6,5 kg de peso (Figura 3.10 c).

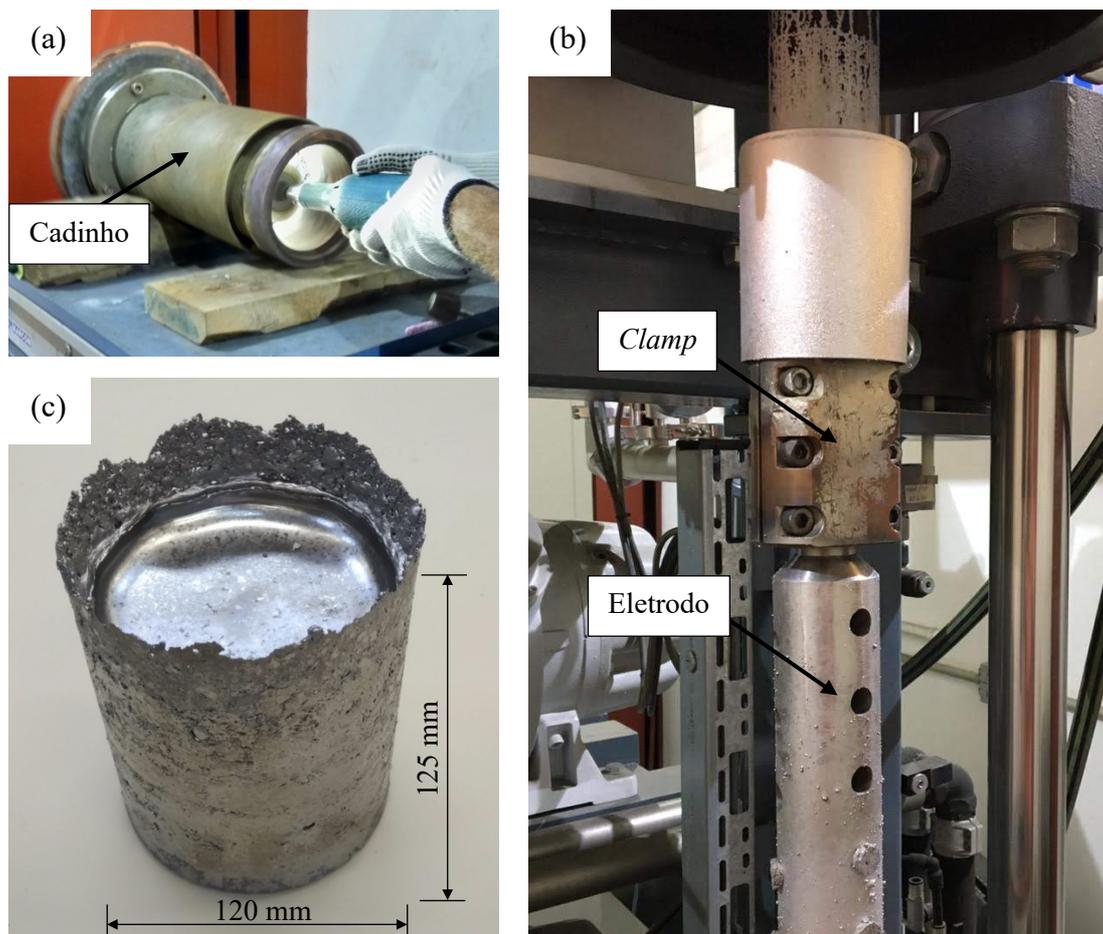


Figura 3.10 – (a) Limpeza do cadinho de cobre, (b) eletrodo fixado ao *clamp* através do *Stub* antes de fechar o forno de fusão - VAR e (c) o lingote fundido da nova liga de titânio, sem a formação de carepa. Altura de 125 mm, diâmetro de 120 mm e 6,5 kg de peso.

3.3.5 Refusão por feixe de elétrons do lingote produzido a VAR

De forma a evitar segregações e garantir a homogeneidade da liga produzida, foi necessário fazer refusões. Entretanto, em razão de problemas apresentados no vácuo do forno a VAR, não foi possível realizar as subsequentes refusões da liga neste forno. Então, três refusões foram feitas em um forno de feixe de elétrons com capacidade para fundir 1,5 kg de material, pertencente ao Laboratório de Processos Metalúrgico (LPM) do Centro de Tecnologia em Metalurgia e Materiais (CTMM) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT).

Primeiramente uma seção transversal da região central do lingote fundido no VAR foi cortada conforme indicado pelas linhas pontilhadas mostradas na Figura 3.11 (a), para as seguintes refusões. O corte foi feito com uma serra de fita com lubrificação a óleo e baixa velocidade de corte, onde obteve uma peça com dimensões de aproximadamente 25 mm de altura e 120 mm de diâmetro e 1,35 kg de peso. A fusão foi realizada no forno por feixe de elétrons modelo EBF EMO / LEW 80 (Figura 3.11 b), adotando um cadinho de forma côncava resfriada à água (Figura 3.11 c). Durante as refusões, os seguintes parâmetros foram ajustados: corrente de alimentação de 3,5 A, tensão de aceleração variando de 10 a 19 KV e diâmetro do feixe de elétrons variando de 30 a 100 mm. A Figura 3.11 (d) apresenta o lingote após as 3 refusões, com altura variando de 14 a 18 mm, 150 mm de largura, 120 mm de profundidade e 1,3 kg de peso. A liga após a fusão é referida como “bruto de fusão”.

O corte do lingote fundido por feixe de elétrons foi feito no módulo de jato d'água abrasivo, modelo 2652A da marca OMAX, pertencente ao Laboratório de Mecânica de Rochas do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da EPUSP (Figura 3.11 e). Esse processo é a frio, com cortes por erosão, em que utiliza uma bomba de 30 HP para gerar ultra-alta pressão no sistema (acima de 124 MPa), onde a estrutura do material não é afetada termicamente e não ocorrem perdas significativas de volume.

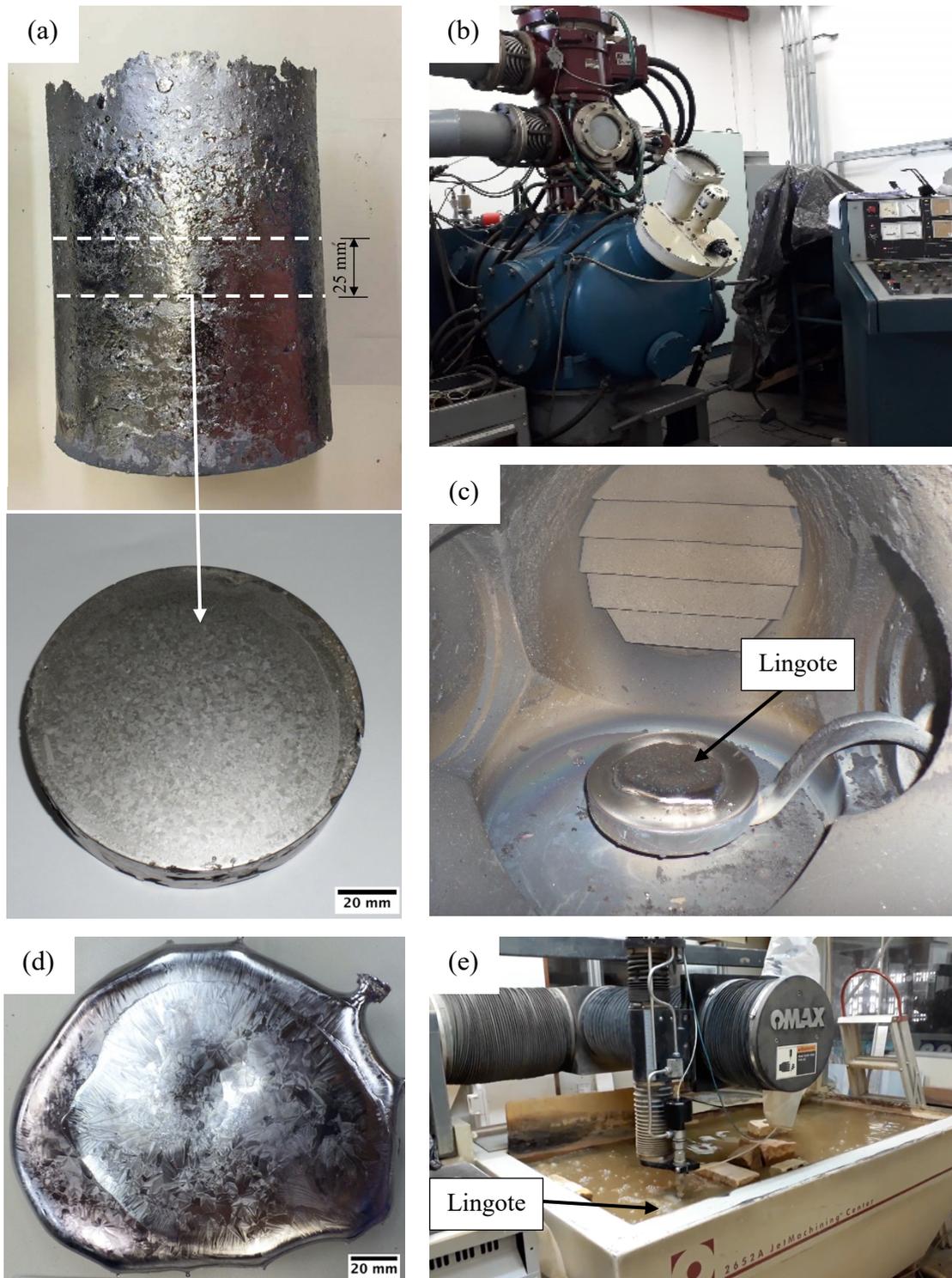


Figura 3.11 – (a) Vista superior da peça cortada na transversal da região central do lingote fundido no VAR (linhas pontilhadas), que foi utilizada para as refusões, (b) forno de fusão por feixe de elétrons, (c) detalhe do cadinho dentro do forno após uma fusão, (d) vista superior do lingote após as 3 refusões, e (e) corte do lingote no módulo de jato d’água abrasivo.

3.4 Processamento termomecânico da liga piloto

O processamento termomecânico foi escolhido baseado no trabalho realizado por Abdel-Hady *et al.* [116], para as ligas de titânio do sistema Ti-Mo-Nb-Ta-Zr e no trabalho de Gabriel [27], para ligas do sistema Ti-Mo-Nb. Os graus de redução da laminação a frio foram escolhidos tomando como base o conhecimento adquirido nos estudos das ligas de titânio Ti-29Nb-2Mo-6Zr e Ti-24Nb-4Mo-3Zr feitos por Nunes *et al* [72,73], no qual foi selecionado a redução de 90 % como a melhor condição de acordo com resultados de módulo de elasticidade e microdureza Vickers (2.2.1). Os tratamentos térmicos de envelhecimento foram escolhidos baseados nos trabalhos realizados por Hanada *et al.* [33], para ligas Ti-33,6Nb-4Sn e por Gabriel *et al.* [65], para liga Ti-10Mo-20Nb.

3.4.1 Tratamento térmico de homogeneização

Após o processo de fusão, foram cortadas três amostras pelo processo descrito em 3.3.5, a partir do lingote refundido por feixe de elétrons, com as seguintes dimensões: 80,5 mm X 38 mm X 18 mm, 80,5 mm X 14 mm X 13 mm e 80,5 mm X 13 mm X 13 mm. Devido as dimensões das amostras, não foi possível fazer o encapsulamento a vácuo em tubo de quartzo, porém, alternativamente foi utilizado um forno tubular de indução a vácuo da marca Carbolite (COPPE/UFRJ). Para o tratamento térmico de homogeneização, inicialmente o forno foi aquecido a uma taxa de 30 °C por minuto até 800 °C. Após estabilizar, o aquecimento continuou até a temperatura de 1000 °C, a uma taxa de 10 °C por minuto. Depois de estabilizado, as amostras permaneceram nesta temperatura por 24 h seguido de têmpera em água salina gelada. O processo de retirada das amostras do forno e têmpera durou 7 segundos.

3.4.2 Laminação a frio

Após o tratamento térmico de homogeneização, duas amostras com dimensões iniciais de 80,5 mm X 14 mm X 13 mm e 80,5 mm X 38 mm X 18 mm, foram laminadas a frio com 2 graus de redução 50 % e 90 %, respectivamente, em diversos passes sucessivos até a redução da espessura desejada (sem tratamentos intermediários), e tomando cuidado para não aquecer as amostras. Foi dados passes de 0,5 mm até atingir

90 % de redução. Ao final desses passes, foram obtidas amostras de aproximadamente 2 mm de espessura para 90 % de redução e 6,5 mm de espessura para 50 % de redução. Esse processo de laminação a frio teve como objetivo, avaliar a formação de textura preferencial da fase α' e verificar se esta favorece a diminuição do módulo de elasticidade. A laminação foi realizada no Laboratório de Processamento Termomecânico (COPPE/UFRJ) em um laminador de bancada modo duo reversível de marca FENN. A análise microestrutural das amostras deformadas foi realizada na direção normal da chapa laminada.

3.4.3 Tratamento térmico de recozimento

As amostras laminadas a frio com 50 % e 90 % de redução foram cortadas e encapsuladas sob vácuo em tubo de quartzo e submetidas a um tratamento de recozimento na temperatura de 950 °C por 1 h seguido de resfriamento rápido em água a temperatura ambiente. O processo de retirada da amostra do forno e têmpera durou 2 segundos. Esta condição foi selecionada a partir de estudos feitos por Gabriel [27] para ligas do sistema Ti-Mo-Nb e por Abdel-Hady *et al.* [116] para as ligas do sistema Ti-Mo-Nb-Ta-Zr. O tratamento térmico de recozimento foi realizado em um forno da marca Carbolite CWF 1300 (COPPE/UFRJ).

3.4.4 Tratamento térmico de envelhecimento

As amostras após laminação e após recozimento foram submetidas a duas rotas de tratamentos térmicos de envelhecimento. A primeira rota trata das amostras que foram envelhecidas após a laminação a frio sem tratamentos intermediários. A segunda rota trata das amostras que foram envelhecidas após o tratamento térmico de recozimento.

As amostras encapsuladas sob vácuo em tubo de quartzo com pressão parcial de argônio foram levadas ao forno nas temperaturas de 300 °C, 400 °C e 500 °C por 30 min, 2 h e 4 h, e resfriadas rapidamente em água na temperatura ambiente. Foram 9 condições estudadas após laminação, e 9 condições após recozimento. Os tratamentos térmicos de envelhecimento foram realizados em um forno da marca Carbolite CWF 1300 (COPPE/UFRJ).

3.5 Caracterização das ligas experimentais e da liga piloto

As 4 ligas experimentais (Ti-29Nb-2Mo-3Zr, Ti-29Nb-2Mo-6Zr, Ti-24Nb-4Mo-3Zr e Ti-24Nb-4Mo-6Zr) e a liga piloto foram caracterizadas nas diferentes condições de processamento termomecânico. Para as ligas experimentais na condição homogeneizada foi feita a identificação das fases presentes nas microestruturas por difração de raios-X e análise microestrutural através da microscopia ótica. As propriedades mecânicas foram avaliadas através da microdureza vickers e módulo de elasticidade por nanoindentação. Para a liga piloto a caracterização foi feita após a fusão, homogeneização, laminação a frio, recozimento e envelhecimento. Após a análise da composição química, foram feitas em cada etapa análises de microscopia ótica e eletrônica de varredura a fim de observar a morfologia e composição das fases, difração de raios-X, análise de gases e propriedades mecânicas através da microdureza Vickers e do módulo de elasticidade por ultrassom.

3.5.1 Análise da composição química

A análise química da liga piloto foi realizada por fluorescência de raios-X (FRX) em um equipamento Axios MAX, marca PANalytical (EEL/USP). Foram preparadas 3 amostras após a fusão na forma de disco de 10 mm de diâmetro e 0,6 mm de espessura para a realização deste ensaio.

As medidas da quantidade de oxigênio e nitrogênio na liga piloto foram realizadas em um equipamento LECO TC-436, disponível no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Colorado School of Mines, que utiliza o princípio de extração por fusão em gás inerte. A determinação desses elementos intersticiais foi feita nas seguintes condições: após a fusão, após o tratamento térmico de homogeneização, após o tratamento térmico de recozimento e após o tratamento térmico de envelhecimento.

Para cada condição foram cortadas três amostras cilíndricas com massa de aproximadamente 100 mg cada e passaram por uma limpeza com acetona utilizando ultrassom durante 20 minutos. Cada amostra foi inserida dentro de um fundente de níquel (Ultra High Purity Nickel Basket), com diâmetro de 7 mm e altura de 12 mm, que é livre de oxigênio, para garantir a completa fusão da amostra e liberação de todo o oxigênio presente. A amostra com o fundente foi posicionada dentro de um cadinho de grafite de

alta pureza, com diâmetro interno de 12,7 mm. Foram feitas análises da condição em branco, ou seja, somente o cadinho de grafite com amostras padrões de titânio para calibração, por 3 vezes com cadinhos diferentes.

3.5.2 Difratometria de raios-X

A análise por difração de raios-X foi realizada visando identificar as fases obtidas nas ligas experimentais e na liga piloto, principalmente em relação às fases α' , α'' e ω , nas diversas etapas do trabalho.

A preparação metalográfica das amostras foi feita da seguinte forma: lixamento utilizando-se lixas de carbetto de silício na sequência de 320 a 2400. Após o lixamento, as amostras passaram por uma limpeza com água e secas com acetona.

As amostras foram analisadas em um difratômetro marca BRUKER (Colorado School of Mines) 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) e intervalo angular de varredura entre $30^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ com passo de $0,05^\circ$ e tempo de contagem de 5 s por ponto.

As fases presentes foram verificadas através da comparação com difratogramas simulados. As simulações são realizadas com o programa de computador Powdercell [117] inserindo dados catalogados das fases β -Ti, α -Ti, ω -Ti [118], α' -Ti [119] como grupos espaciais, parâmetros de rede e posições atômicas (tabela 3.4). Já para a fase α'' -Ti a identificação foi feita utilizando as fichas de padrões ICSD (International Crystal Structure Database) número 105248.

Tabela 3.4 – Dados cristalográficos das fases α -Ti, β -Ti, ω -Ti [118], α' -Ti [119] e α'' -Ti.

Fases	Tipo de rede	Grupo espacial	Parâmetros de rede	Elemento	Posição Wyckoff
α -Ti α' -Ti	Hexagonal compacta	P63/mmc (194)	$a = b = 2,9503 \text{ \AA}$ $c = 4,6810 \text{ \AA}$	Ti	2c
α'' -Ti	Ortorrômbica	Cmcm (63)	$a = 3,01 \text{ \AA}$ $b = 4,82 \text{ \AA}$ $c = 4,62 \text{ \AA}$	-	-
β -Ti	Cúbica de corpo centrado	Im3m (229)	$a = 3,3112 \text{ \AA}$	Ti	2a
ω -Ti	Hexagonal	P6/mmm (191)	$a = b = 4,60 \text{ \AA}$ $c = 2,82 \text{ \AA}$	Ti1 Ti2	1a 2d

3.5.3 Microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura

Para a caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por microscopia ótica (MO) as amostras foram preparadas seguindo técnicas metalográficas (embutimento, lixamento e polimento). As amostras foram embutidas à quente em baquelite e lixadas utilizando-se lixas de carbetto de silício na sequência de 320 a 2400. Após o lixamento, as amostras foram polidas com a solução composta por sílica coloidal (0,05 mm) e ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) na proporção de 5:1 no pano de polimento Imperial Cloth (Leco). Em seguida as amostras passaram por um ataque químico por imersão para revelar a microestrutura, utilizando-se uma solução Kroll (6 ml de HNO_3 , 3 ml de HF e 91 ml de H_2O). Após ataque, as amostras foram limpas com etanol e secas com o auxílio de um soprador de ar quente.

A análise microestrutural das amostras laminadas a frio e envelhecidas foi realizada na direção normal da chapa laminada. As imagens obtidas por MEV foram feitas utilizando o MEV JEOL 7000F FE (Colorado School of Mines) nos modos de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados (contraste de fases). Também foi utilizado o MEV Hitachi SU-70 (Université Libre de Bruxelles – ULB) com sistema de análise semiquantitativa de espectrometria de energia dispersiva (EDS) acoplado e o MEV Quanta 600 (ESEM-Colorado School of Mines).

As análises por microscopia ótica (MO) das ligas em todas as condições foram realizadas de forma a observar as fases presentes e avaliar a evolução da microestrutura. As imagens foram obtidas utilizando um Microscópio Óptico marca Olympus modelo PMG3 (Colorado School of Mines) e marca Olympus GX71 (COPPE/UFRJ). Os tamanhos dos grãos foram medidos através do método do intercepto linear de Heyn, de acordo com a norma ASTM E-112.

3.6 Propriedades mecânicas

3.6.1 Módulo de elasticidade por nanoindentação

Foram realizadas medidas de módulo de elasticidade das ligas experimentais na condição homogeneizada utilizando a técnica de nanoindentação num equipamento tipo Agilent G200 nanoindenter (COPPE/UFRJ). Realizaram-se 36 indentações em cada amostra (matriz 6 x 6), com 10 indentações em cada região, tendo 3 diferentes regiões,

com carregamento máximo de 100 mN aproximadamente, e 50 μm de distância entre os pontos. As amostras passaram por uma preparação metalográfica com polimento igual ao descrito na seção 3.5.3 para microscopia ótica e eletrônica, porém, sem ataque químico.

3.6.2 Módulo de elasticidade por ultrassom

As medidas do módulo de elasticidade para a liga piloto foram realizadas utilizando a técnica de excitação por impulso de acordo com a norma ASTM E1876 nas amostras retiradas em todas as etapas do processamento termomecânico e em amostras padrões (TI-6Al-4V) com as mesmas dimensões das amostras produzidas neste trabalho. As amostras possuíam 10 mm de diâmetro e 0,6 mm de espessura. Esta técnica de excitação por impulso é um ensaio não-destrutivo para a determinação dos módulos elásticos e do amortecimento de materiais através das frequências naturais de vibração do corpo de prova. As amostras foram preparadas apenas por lixamento utilizando-se lixas de carbetto de silício na sequência de 320 a 4000. As medidas foram realizadas utilizando-se de um equipamento da Sonelastic (UERJ).

3.6.3 Ensaio de dureza

Para a realização das medidas de microdureza Vickers das ligas experimentais e da liga piloto, foi utilizado o equipamento LECO Semi-auto Indentation modelo AMH55 (Colorado School of Mines), com carga adotada de 0,2 kgf por um tempo de indentação de 15 segundos, tomando-se a média de 10 medidas para cada amostra. Para tanto, as amostras passaram por uma preparação metalográfica com polimento e ataque químico igual ao descrito na seção 3.5.3 para microscopia ótica e eletrônica.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das ligas experimentais do sistema Ti-Nb-Mo-Zr

As amostras das 4 ligas experimentais foram caracterizadas após tratamento térmico de homogeneização a 1000 °C por 24 h seguido de resfriamento rápido em água a temperatura ambiente. O tratamento de homogeneização promoveu a precipitação da fase α'' na matriz β , para as ligas Ti-29Nb-2Mo-3Zr e Ti-24Nb-4Mo-3Zr, como podem ser observados nos resultados dos difratogramas de raios-X (DRX) da Figura 4.1. Para as ligas com 6 % de Zr foram verificadas somente a presença monofásica da fase β na microestrutura. O aumento do teor de Zr acarretou na supressão da fase martensítica α'' , o que também foi observado em estudo prévio por Abdel-Hady [40], que o Zr tende a estabilizar a fase β , mesmo em pequenas quantidades, quando este atua juntamente com outro estabilizador β , como o Mo e o Nb.

De acordo com os parâmetros B_0 e M_d , as 4 ligas experimentais ficaram no campo de fase descrito como β , com possível precipitação das fases martensíticas α''/α' após a têmpera. Como mostrado anteriormente, o valor de Mo equivalente está relacionado com a estabilização da fase β , e que classifica os elementos segundo sua influência na temperatura β -*transus*. O elemento Zr, considerado como neutro, não entra na equação 2.1, por não modificar essa temperatura, porém, não está de acordo com os resultados obtidos por DRX (Figura 4.1). Mythili *et al.* [48] e Ho *et al.* [41] mostraram que a partir 10 % [Moeq] obtém-se ligas β monofásicas, entretanto, as 4 ligas apresentaram Moeq variando entre 10,12 % e 10,72 %, todavia, a estabilidade da fase β foi alcançada pelo aumento do teor de Zr (6 %) combinado com Nb.

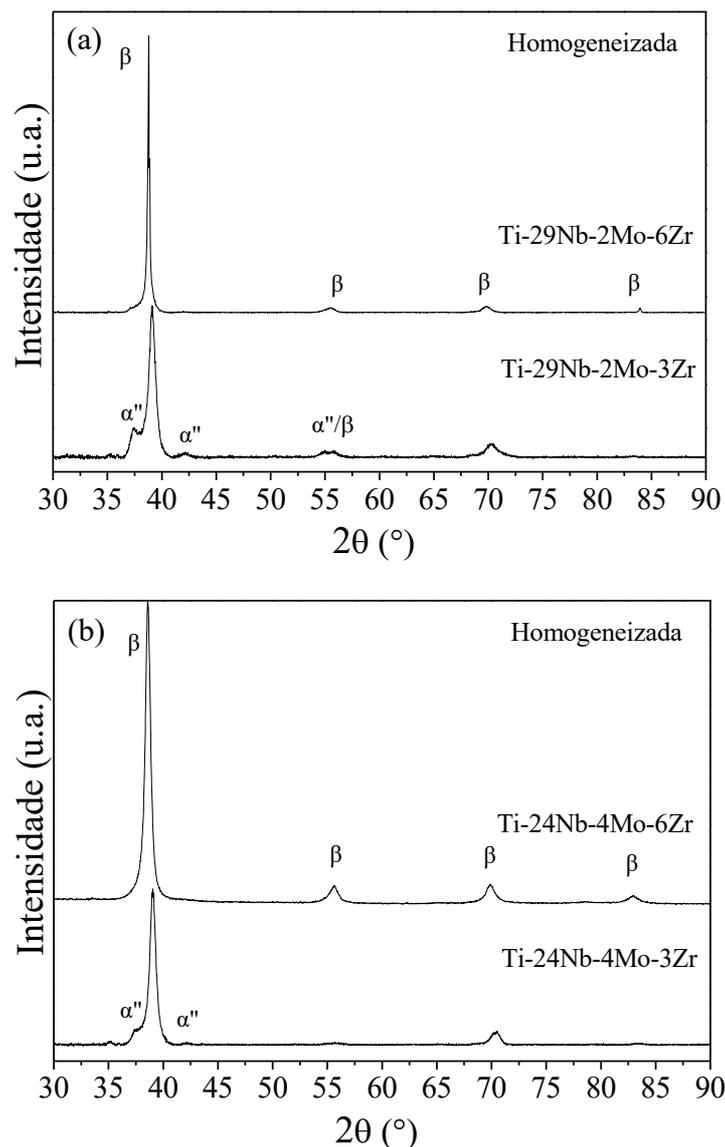


Figura 4.1 – Difratomogramas das ligas (a) Ti-29Nb-2Mo-3Zr, Ti-29Nb-2Mo-6Zr, (b) Ti-24Nb-4Mo-3Zr e Ti-24Nb-4Mo-6Zr homogeneizadas após a fusão a 1000 °C por 24 h com resfriamento rápido em água.

A Figura 4.2 apresenta as micrografias das 4 ligas produzidas e homogeneizadas, seguidas de resfriamento rápido em água. Em todas as micrografias das ligas, verificou-se a presença de uma microestrutura composta por grãos heterogêneos e equiaxiais. Na tabela 4.1 são apresentadas as médias do domínio dos grãos β para cada liga estudada. Foi possível observar grãos com diâmetros da ordem de 658 μm e 1056 μm para as amostras com 3 % de Zr, e da ordem de 300 μm e 726 μm para as amostras com 6 % de Zr. Para as ligas contendo 6 % de Zr foram observados grãos menores.

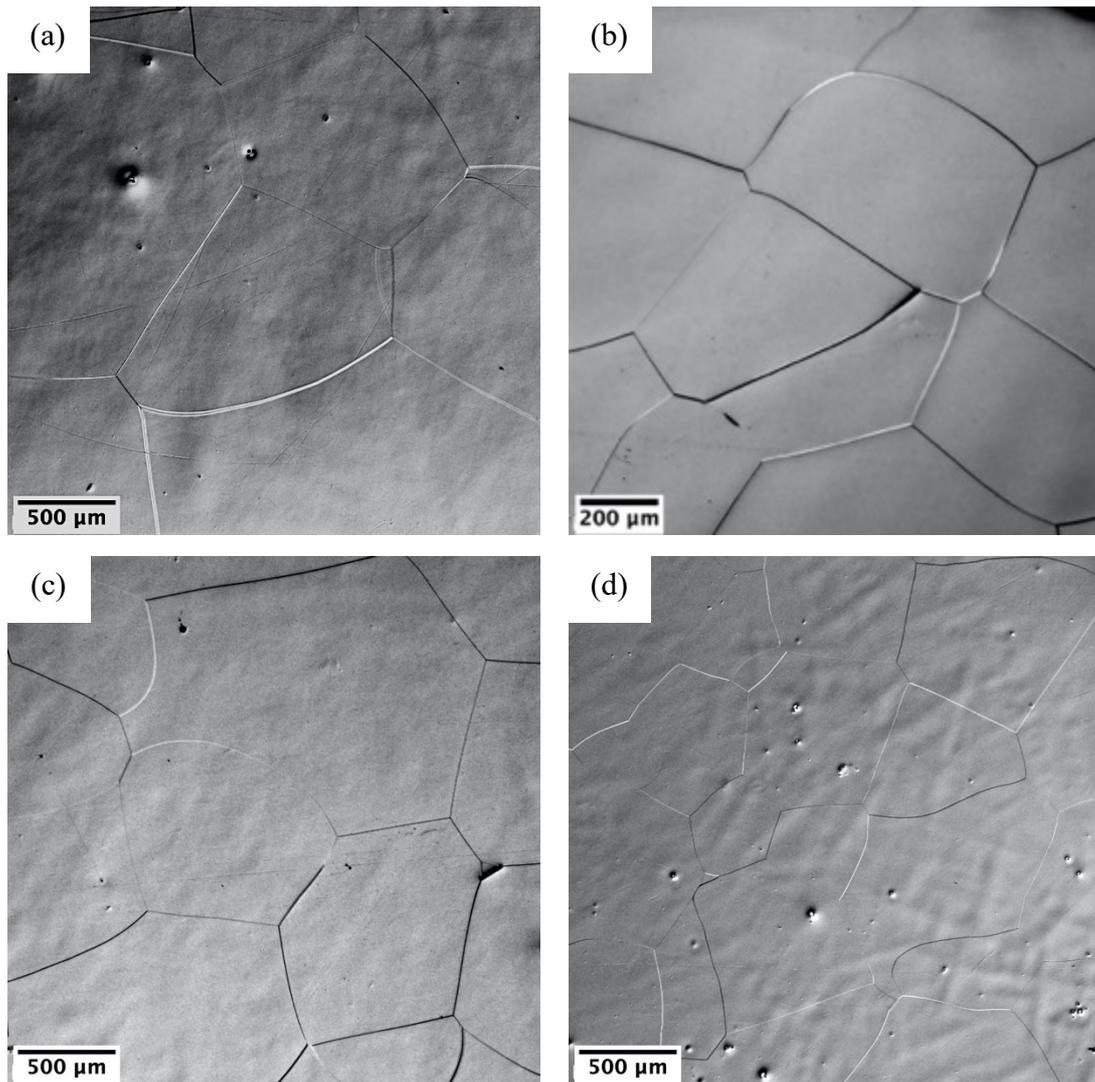


Figura 4.2 – Micrografias (MO) das ligas (a) Ti-29Nb-2Mo-3Zr, (b) Ti-29Nb-2Mo-6Zr, (c) Ti-24Nb-4Mo-3Zr e (d) Ti-24Nb-4Mo-6Zr homogeneizadas após a fusão a 1000 °C por 24 h com resfriamento rápido em água. Ataque de Kroll.

Tabela 4.1 – Tamanho de grãos β das ligas experimentais produzidas e pertencentes ao sistema Ti-Nb-Mo-Zr.

Liga	Tamanho de grão médio (μm)
Ti-29Nb-2Mo-3Zr	925 ± 65
Ti-29Nb-2Mo-6Zr	407 ± 63
Ti-24Nb-4Mo-3Zr	910 ± 75
Ti-24Nb-4Mo-6Zr	550 ± 56

Com relação às propriedades mecânicas, a tabela 4.2 apresenta os resultados de microdureza Vickers e de módulo de elasticidade obtido por nanoindentação, bem como a razão da microdureza pelo módulo de elasticidade das 4 ligas produzidas e homogeneizadas. Para melhor compreensão, nesta tabela são apresentados os resultados da liga comercial Ti-6Al-4V medidos nas mesmas condições das ligas experimentais. A liga Ti-24Nb-4Mo-6Zr apresentou o comportamento mais adequado para aplicações biomédicas em relação às outras composições, bem como da liga comercial, pois obteve o menor módulo de elasticidade e a maior razão dureza por módulo de elasticidade, atingindo valores de 88,72 GPa e a razão HV/E de 2,60, respectivamente. O molibdênio contribuiu para o aumento na dureza e diminuição no módulo de elasticidade, pois de acordo com a literatura, mesmo em pequenas quantidades, este elemento aumenta a dureza, resistência mecânica e resistência à corrosão. Recentemente, Li *et al.* [120] estudaram as ligas Ti-26Nb-xMo (x = 0, 2, 4, 6 e 8 % at.) e observaram que os valores de módulo de elasticidade diminuíram com o aumento da percentagem de Mo, enquanto que a resistência mecânica aumentou e a ductilidade foi mantida. Os valores do módulo de elasticidade para as ligas Ti-26Nb, Ti-26Nb-2Mo, Ti-26Nb-4Mo e Ti-26Nb-8Mo foram de 75,1 GPa, 67 GPa, 63,6 GPa e 54,5 GPa, respectivamente.

Tabela 4.2 – Microdureza Vickers (HV 0,2), módulo de elasticidade (E) e razão HV/E das ligas homogeneizadas após a fusão a 1000 °C por 24 h com resfriamento rápido em água.

Liga	Dureza (HV-0,2)	E (GPa)	HV/E	Fases (DRX)
Ti-29Nb-2Mo-3Zr	212,2 ± 7,0	96,9 ± 1,7	2,19	$\beta + \alpha''$
Ti-29Nb-2Mo-6Zr	228,4 ± 5,6	92,6 ± 3,1	2,47	β
Ti-24Nb-4Mo-3Zr	235,2 ± 4,8	97,1 ± 2,4	2,42	$\beta + \alpha''$
Ti-24Nb-4Mo-6Zr	231,1 ± 5,1	88,7 ± 2,4	2,60	β
Ti-6Al-4V	337,0 ± 16,0	140,0 ± 3,7	2,40	$\alpha + \beta$

A relação entre as propriedades mecânicas e as fases presentes para as ligas experimentais estão de acordo com o que foi visto anteriormente em estudos feitos por Lee *et al.* [62], ao verificar que no sistema Ti-Nb as relações entre as fases e o módulo de elasticidade é dado da seguinte forma: $\omega > \alpha > \alpha' > \alpha'' > \beta$. Devido a estes resultados, a liga Ti-24Nb-4Mo-6Zr foi selecionada para a realização da fusão pelo processo de refusão a arco em vácuo (VAR) da liga piloto.

4.2 Lingote fundido no VAR – 1ª fusão

Para a produção da liga piloto, foi feita a primeira fusão através do processo de refusão no forno a arco em vácuo – VAR do eletrodo, como descrito na seção 3.3, em que foi produzido um lingote com dimensões de aproximadamente 125 mm X 120 mm e 6,5 kg de peso. A Figura 4.3 mostra a macrografia da seção transversal, na posição central do topo do lingote (superfície superior do lingote da Figura 3.10 c). Observa-se que houve homogeneidade macroscópica da estrutura após a fusão, e uma estrutura dendrítica.



Figura 4.3 – Macrografia transversal da superfície superior do lingote fundido no VAR (posição central). Não foram observados defeitos de fundição, mas uma estrutura dendrítica. Sem ataque.

Na Figura 4.4 (a) é mostrado a macrografia da seção longitudinal de uma amostra retirada da região central do lingote. Na análise por microscopia ótica, como mostrado nas Figuras 4.4 (b) e 4.4 (c), a microestrutura apresentou grãos equiaxiais nas posições próximas ao centro e à borda da peça. Não foram observados defeitos de fusão, como poros e vazios, bem como bandas de segregação.

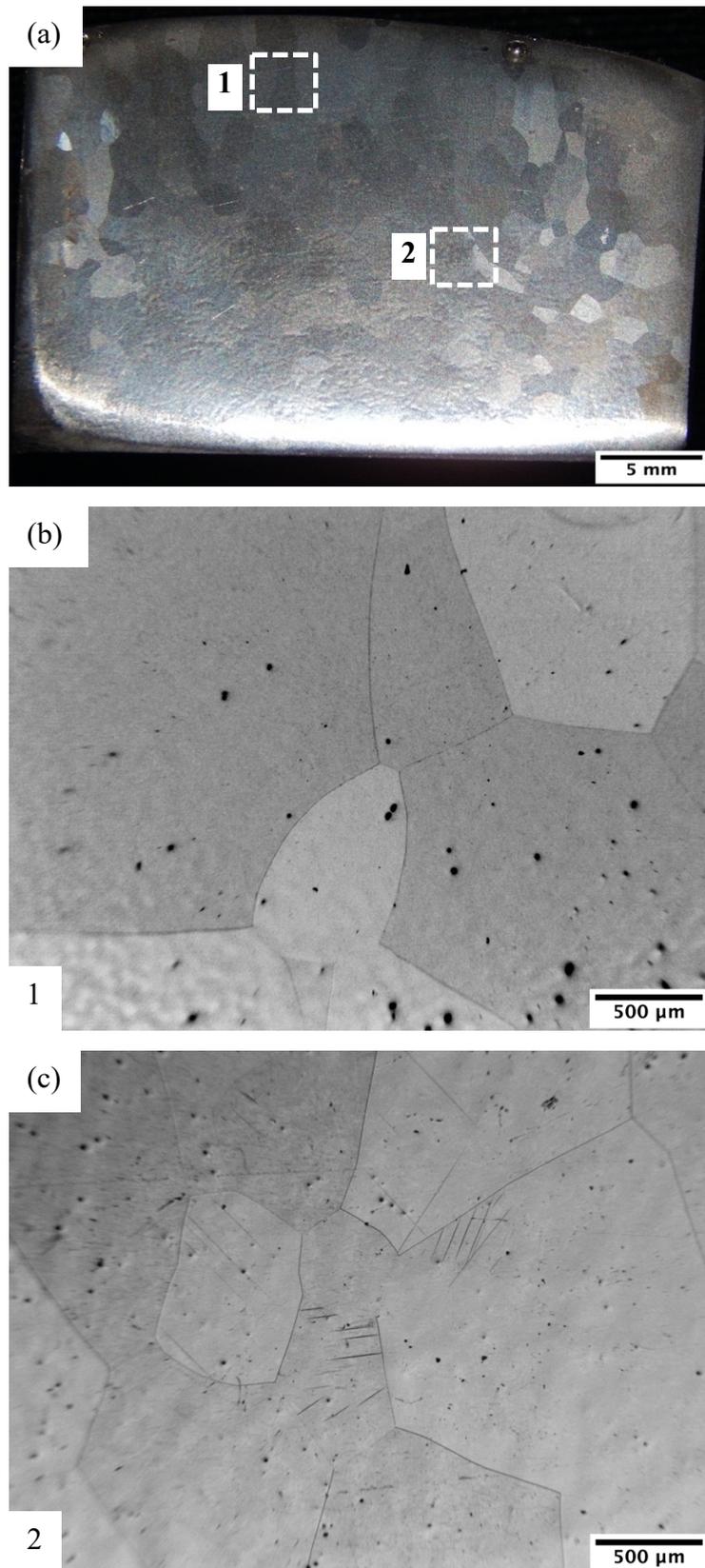


Figura 4.4 – (a) Macrografia da seção longitudinal retirada da região central do lingote fundido no VAR. (b) e (c) Micrografias das regiões pontilhadas 1 e 2, respectivamente. Presença de pontos pretos referentes a artefatos de preparação. Ataque de Kroll.

4.3 Lingote refundido por feixe de elétrons

Após a fusão no VAR, a peça que foi extraída do lingote fundido (Figura 3.11 b) passou por três refusões no forno por feixe de elétrons, como descrito na seção 3.3.5 (Figura 3.11 d). A Figura 4.5 mostra a macrografia da seção transversal da superfície superior do lingote (oposta à superfície em contato com cadinho), na posição central. Observa-se na macrografia uma microestrutura com grãos grosseiros. Não foram observados defeitos de fundição após as 3 refusões.



Figura 4.5 – Macrografia da seção transversal da superfície do lingote produzido por feixe de elétrons após 3 refusões (posição central). Não foram observados defeitos de fundição. Sem ataque.

Na Figura 4.6 (a) é mostrada a macrografia da seção longitudinal de uma amostra extraída da região central do lingote refundido por feixe de elétrons. Através de microscopia ótica é observada (Figura 4.6 b) uma microestrutura composta por grãos grosseiros e equiaxiais com presença de maclas de deformação na posição próxima a superfície superior da peça (oposta ao cadinho), área pontilhada 1, onde ocorreu resfriamento lento. A Figura 4.6 (c) é referente à área pontilhada 2 da Figura 4.6 (a), onde é visto uma microestrutura dendrítica e sem grãos definidos, na região próxima à borda inferior da peça em contato com o cadinho, pois foi a região que sofreu resfriamento rápido.

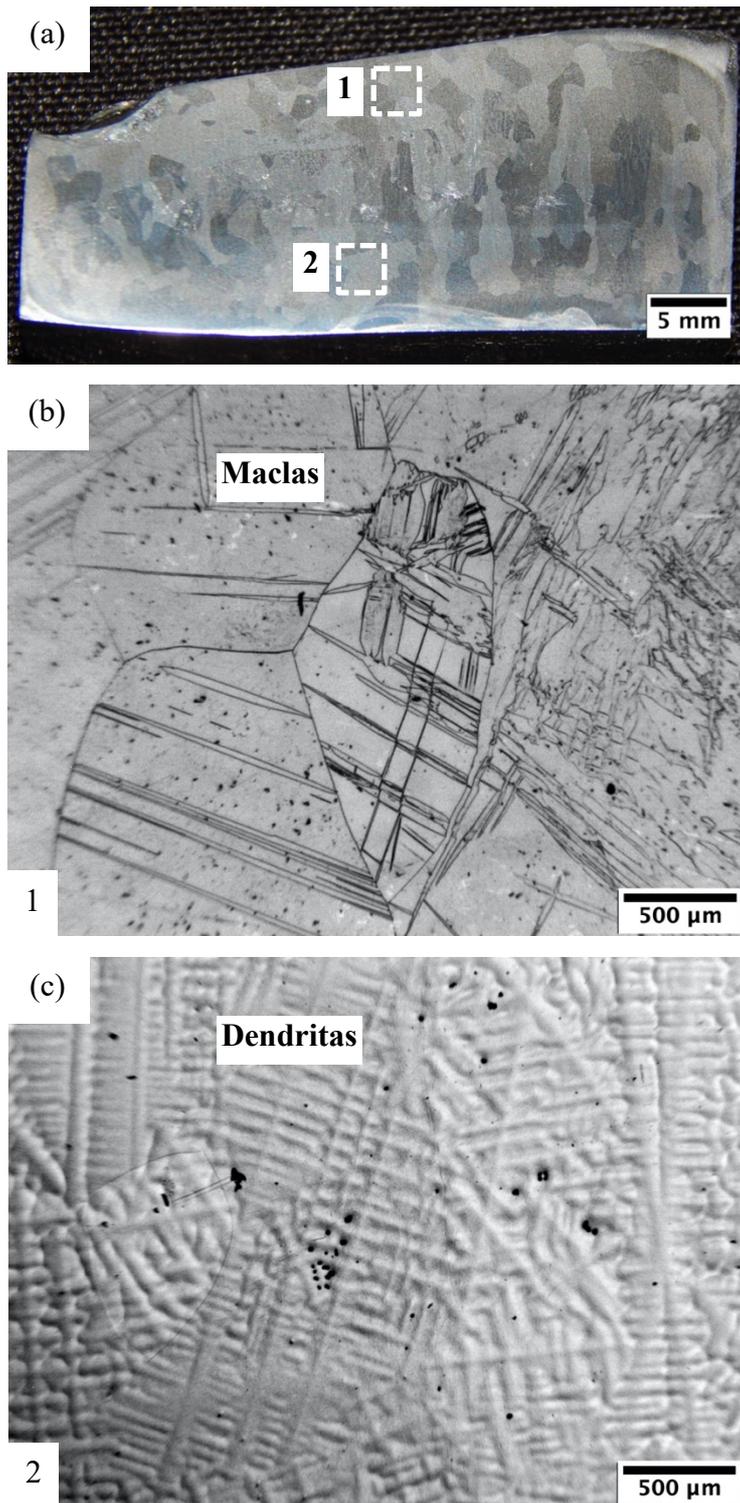


Figura 4.6 – (a) Macrografia da seção longitudinal do lingote refundido por feixe de elétrons, extraída da região central. (b) e (c) Microestruturas das regiões pontilhadas 1 e 2, respectivamente. Ataque de Kroll.

4.4 Caracterização da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr

A tabela 4.3 apresenta o resultado da composição química da liga piloto obtida pelos processos de refusão a arco em vácuo – VAR com subsequente refusão no forno por feixe de elétrons. A composição química nominal da liga piloto, analisada por espectrometria de fluorescência de raios-X, foi Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr [Moeq = 11,6]. Observa-se que a composição da liga final ficou próxima da composição da liga experimental Ti-24Nb-4Mo-6Zr selecionada. O teor de elementos intersticiais de oxigênio e nitrogênio foi obtido pelo princípio de extração por fusão em gás inerte, em um analisador de gases. Os teores de nitrogênio e oxigênio estão dentro da concentração máxima permitida para titânio grau 2 de acordo com o especificado pela norma ASTM F67-06, de 0,25 % e 0,03 % (% em peso), respectivamente.

Tabela 4.3 - Composição química da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr.

Liga Piloto	Composição (% peso)					
	Ti	Nb	Mo	Zr	O	N
Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr	Balanço	23,57 ± 0,13	5,07 ± 0,05	6,72 ± 0,09	0,105	0,0098

A composição da liga foi analisada através do modelo de orbitais moleculares descrito por Morinaga e Abdel-Hady [22,80]. De acordo com os parâmetros Bo e Md, conforme visto na seção 2.2.2, a liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr ficou no campo de fase descrito como β , com possível transformação martensítica α''/α' , onde o módulo de elasticidade varia de 60 a 70 GPa, como mostra o diagrama da Figura 4.7. Apesar do diagrama de estabilidade de fases apresentar uma solução mais geral para a seleção de ligas de titânio, estes mostram apenas informações para as ligas no estado solubilizado com resfriamento rápido, e pouco indica sobre o comportamento das ligas no envelhecimento.

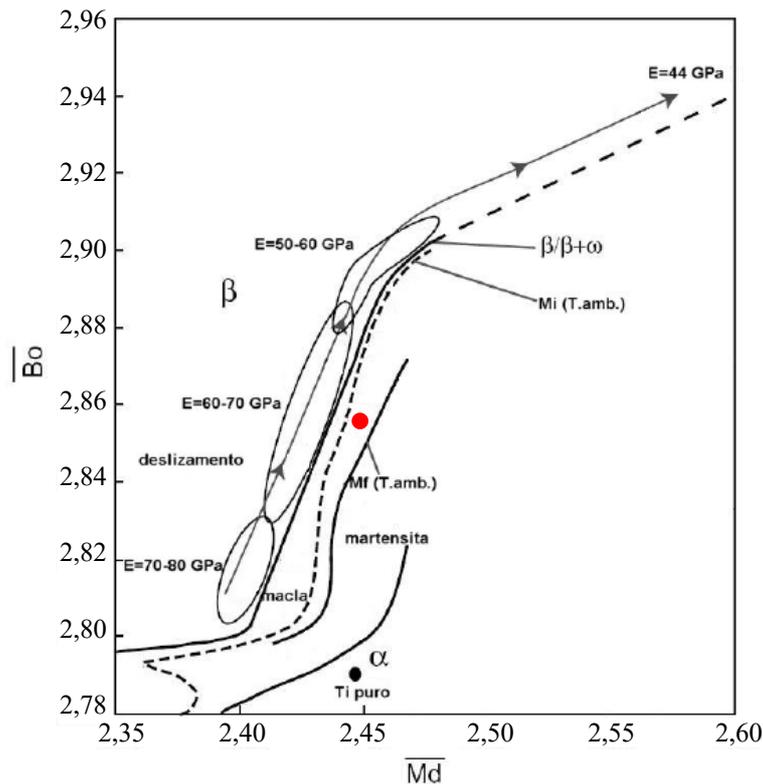


Figura 4.7 – Diagrama de estabilidade de fases baseado nos parâmetros Bo e Md desenvolvido por Abdel-Hady (Adaptado de [22]). A composição da liga Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr está apresentado em vermelho no diagrama.

As macrografias da seção transversal de uma amostra da liga piloto após a homogeneização a 1000 °C por 24 h com resfriamento rápido em solução salina gelada, estão apresentadas na Figura 4.8. Observa-se na Figura 4.8 (a), a região central da superfície superior do lingote (oposta ao cadinho), em que a liga apresentou estrutura com grãos grosseiros. Na Figura 4.8 (b) é mostrada a superfície inferior do lingote da mesma amostra, onde é observada uma estrutura com grãos equiaxiais refinados.

Na Figura 4.9 são apresentados os difratogramas de raios-X e as micrografias da liga piloto no estado bruto de fusão e após a homogeneização a 1000 °C por 24 h com resfriamento rápido em solução salina gelada. Nos DRX apresentados na Figura 4.9 (a) é mostrado a presença unicamente de reflexões da fase β , o que está de acordo com a região do campo de fases previsto no diagrama Bo - Md em que a liga se apresenta (Figura 4.7), porém, não ocorreu transformação martensítica. Este comportamento também está condizente com os resultados obtidos em estudos por Mythili *et al.* [48] e Ho *et al.* [41] que mostram que a partir de 10 % [Moeq] são obtidas ligas β monofásicas, já que a liga piloto apresentou valor de 11,6 % [Moeq]. Na micrografia da Figura 4.9 (b) é possível

observar estruturas dendríticas características de metais fundidos. Já para a condição homogeneizada (Figura 4.9 c) é observada uma microestrutura de grãos equiaxiais grosseiros da fase β , com tamanho variando entre 856 μm e 1678 μm . A realização da homogeneização permitiu eliminar as heterogeneidades microestruturais típicas do processo de fusão.

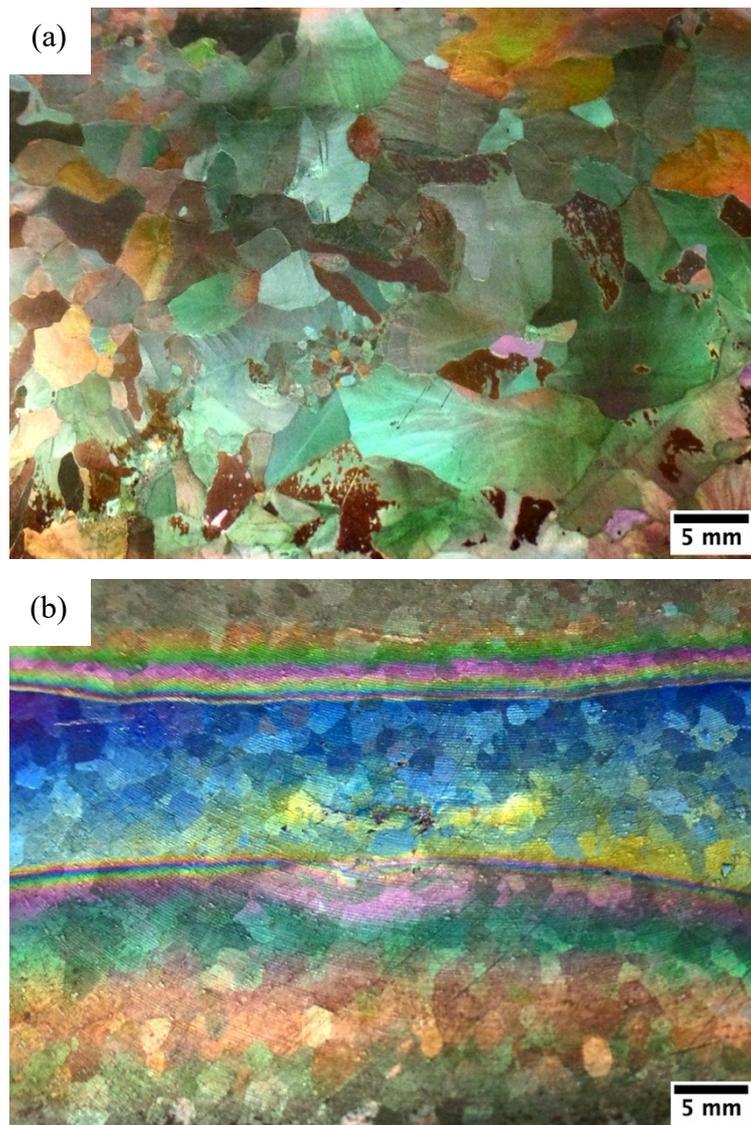


Figura 4.8 – Macrografias da seção transversal da região central da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr homogeneizada após a fusão a 1000 °C por 24 h, mostrando (a) a superfície superior e (b) inferior do lingote (contato com cadinho). Sem ataque.

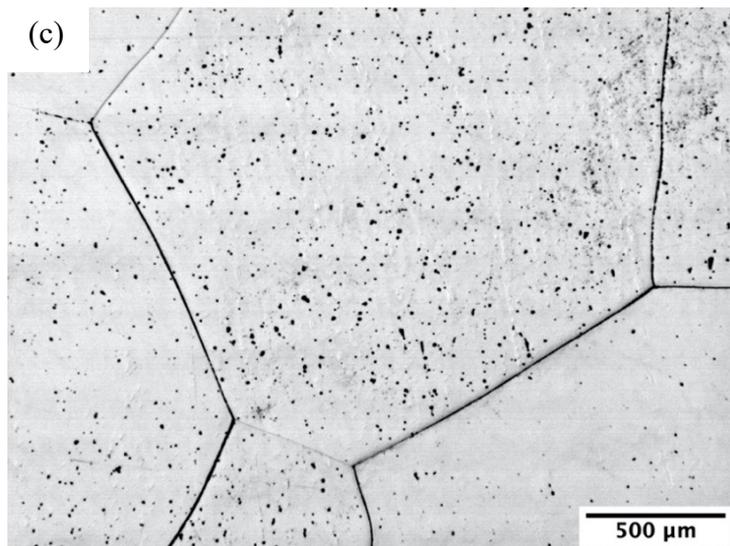
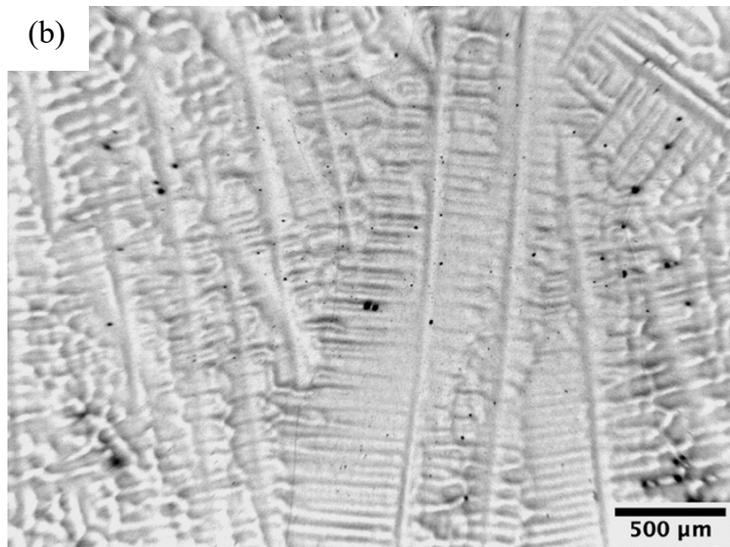
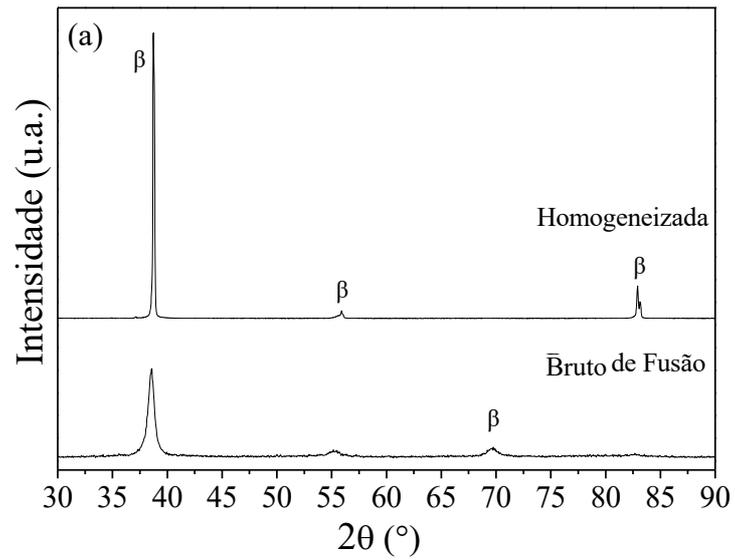


Figura 4.9 – (a) Difratoograma da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr nas condições bruto de fusão (superfície inferior do lingote) e homogeneizada após a fusão a 1000 °C por 24 h, e (b) e (c) as respectivas micrografias. Os pontos pretos são artefatos de preparação. Ataque de Kroll.

4.5 Processamento da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr

4.5.1 Laminação a frio

Estudos recentes sobre a estabilidade das fases presentes e a dependência entre o módulo de elasticidade e o grau de deformação em ligas da classe Ti-Nb-Mo-Zr foram publicados por Nunes *et al.* [72,73]. Neste trabalho foi demonstrado que a melhor combinação do menor módulo de elasticidade e a maior dureza foi obtido para as amostras laminadas a frio com 90 % de redução, apresentando microestrutura composta pela fase α' na matriz β . Dessa forma foi tomado como base o conhecimento adquirido nestes estudos para a escolha do grau de deformação de 90 % de redução na laminação a frio a ser aplicado na liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr. Para fins de comparação, a liga piloto também foi laminada a frio com 50 % de redução.

Após o tratamento de homogeneização, a liga piloto foi submetida a um processo de laminação para a produção de chapas com espessura de 6,5 mm (50 %) e 2 mm (90 %) de redução, obtidas com múltiplos passes. Os passes na laminação a frio foram realizados com pequenos graus de deformação, de aproximadamente 3 % por passe, de modo a não aquecer o material. A partir de uma chapa com 18 mm de espessura foram feitos 32 passes para obter a redução final de 90 %, e a partir de uma chapa com 13 mm foram feitos 13 passes para a redução de 50 %. A Figura 4.10 apresenta as chapas laminadas a frio, onde foi possível obter amostras sem a presença de trincas, mas com algumas heterogeneidades em seus contornos. As amostras para todas as análises foram extraídas da parte central das chapas a uma distância de aproximadamente 8 mm das bordas.



Figura 4.10 – Imagem de amostras da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr após processo de laminação a frio com (a) 50 % e (b) 90 % de redução.

As microestruturas das amostras laminadas a frio foram caracterizadas por microscopia ótica (Figura 4.11). Quanto à morfologia da liga deformada a 50 %, observa-se a presença de grãos grosseiros da fase β com maclas de deformação no interior dos grãos. A variação do volume das maclas observada dentro de um grão depende da orientação do grão, e este aumenta com o aumento da deformação [73,74,106,107,121–123]. Observa-se na Figura 4.11 (b) uma morfologia característica da transformação martensítica α'' induzida por deformação. Estudo similar feito por Fanton *et al.* [124] para a liga Ti-30Nb-4Sn mostrou a presença da martensita α'' induzida por deformação durante a laminação a frio.

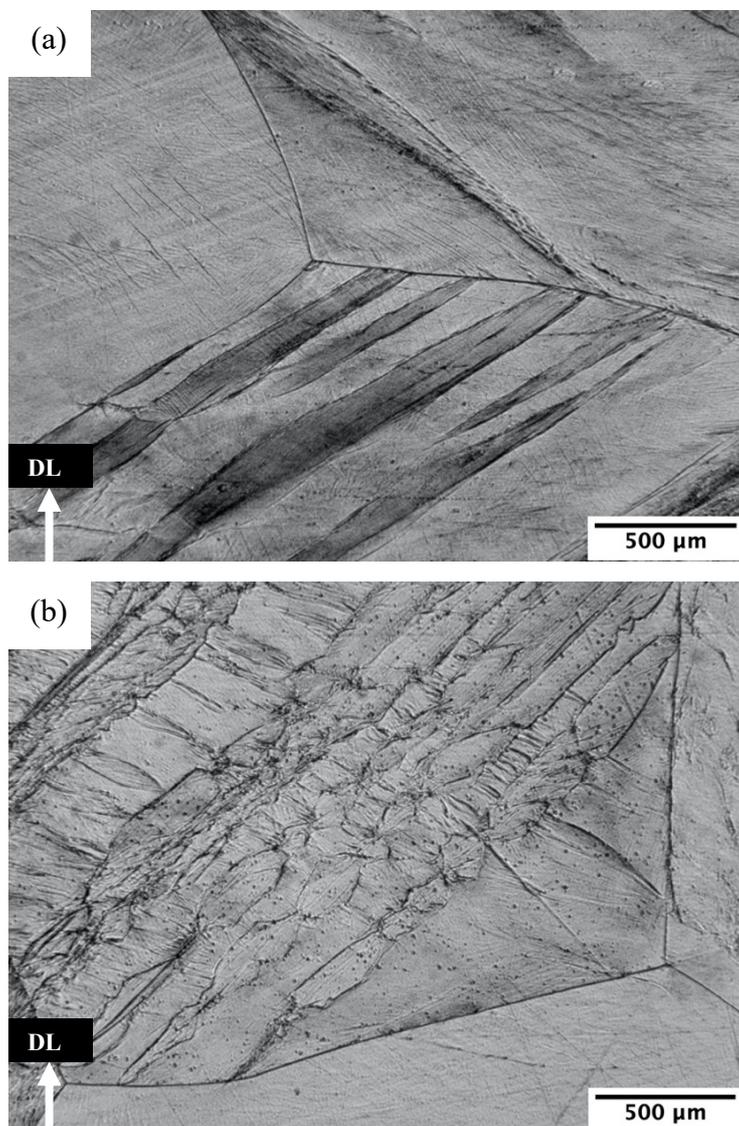


Figura 4.11 – Micrografias (MO) da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr laminada a frio com 50 % de redução. Direção de laminação (DL). Ataque de Kroll.

De acordo com a literatura, as ligas de titânio do tipo β (CCC) exibem mecanismos de deformação que são influenciados pela estabilidade da fase, onde estes podem ocorrer por meio de deslizamento, transformação martensítica α'' induzida por deformação, transformação da fase ω induzida por deformação, e maclação do tipo $\{332\} \langle 113 \rangle$ e $\{112\} \langle 111 \rangle$ [51,77,125–128]. Em muitas ligas de titânio do tipo β a alta ductilidade é devido à ocorrência da maclação mecânica [129]. Esses mecanismos de deformação foram estudados por Nunes *et al.* [71] para a liga Ti-29Nb-2Mo-6Zr com 30 % de deformação através de EBSD, onde foi verificado a ocorrência de maclas primárias do tipo $\{332\} \langle 113 \rangle$ e secundárias do tipo $\{112\} \langle 111 \rangle$, o que está de acordo com a literatura. Esta liga com 70 % de deformação, também foi estudada por microscopia eletrônica de transmissão, onde foram confirmados os dois tipos de maclação, e a presença da fase ortorrômbica martensítica α'' , com uma estrutura em forma de tiras. A Figura 4.12 mostra um esquema da evolução da microestrutura da liga Ti-7Mo-3Cr com o aumento do grau de deformação [121].

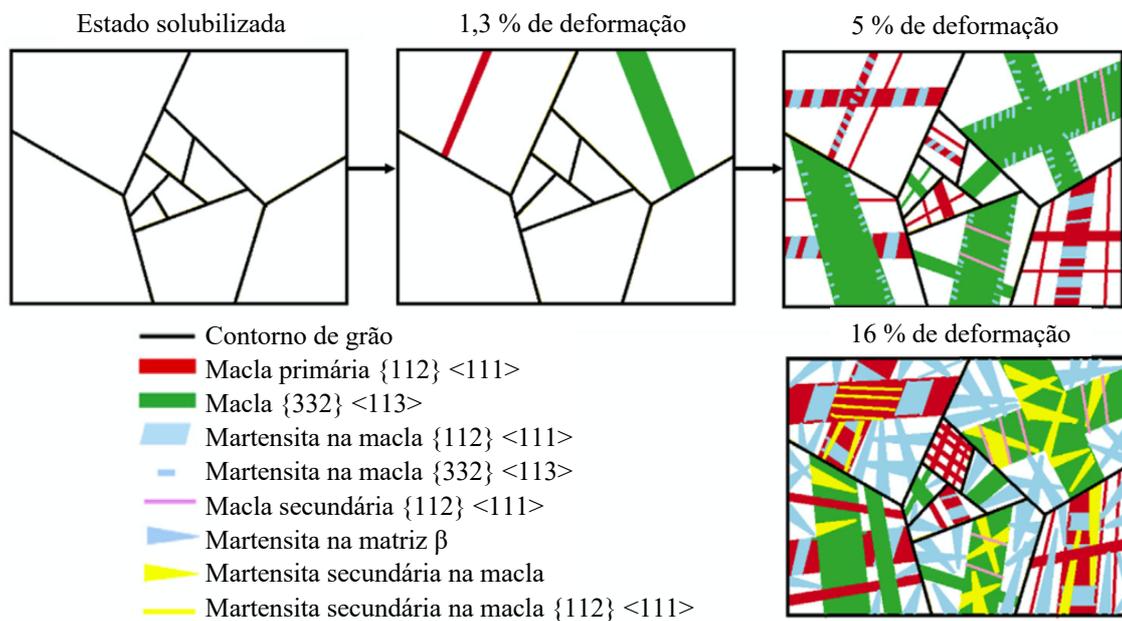


Figura 4.12 – Esquema da evolução da microestrutura da liga Ti-7Mo-3Cr com o aumento do grau de deformação (Adaptado de [121]).

A Figura 4.13 apresenta as microestruturas das amostras laminadas a frio onde é possível observar grãos alongados formando regiões com bandas de cisalhamento em uma microestrutura predominantemente lamelar, com contornos de grãos alinhados paralelamente a direção de laminação (DL). Essa coexistência de produtos de deformação

é de difícil distinção, e também foi observada por Zang *et al.* [130] na liga Ti-36Nb-2Ta-3Zr-0,35O com 85 % de deformação, por Lan *et al.* [107,108] para as ligas Ti-35Nb-2Zr-0,3O e Ti-32,5Nb-6,8Zr-2,7Sn-0,3O com 90 % de deformação e por Nunes *et al.* [72] para a liga Ti-29Nb-2Mo-6Zr com 90 % de deformação.

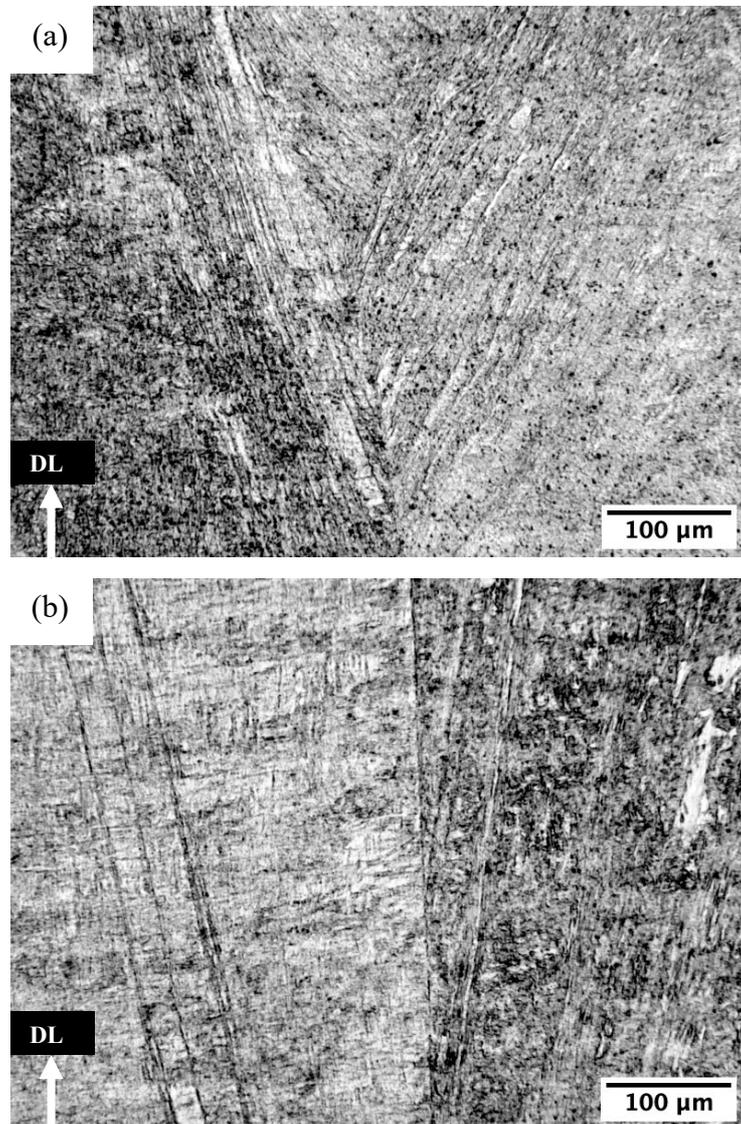


Figura 4.13 – (a) e (b) Micrografias (MO) da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr laminada a frio com 90 % de redução. Direção de laminação (DL). Ataque de Kroll.

A literatura apresenta resultados sobre os diferentes mecanismos envolvidos na deformação que são ativados com o aumento do grau da deformação. Lan *et al.* [108] relataram que para a liga Ti-35Nb-2Zr-0,3O com deformação da ordem de até 55 % ocorre uma mistura de bandas de deslizamento, transformação martensítica α'' induzida por deformação e maclação. Entretanto para 90 % de deformação, a morfologia das

maclas não foi observada através de microscopia eletrônica de transmissão. Já para a liga Ti-32,5Nb-6,8Zr-2,7Sn-0,3O não foi observada a transformação martensítica α'' induzida por deformação em nenhum grau de redução na laminação, porém, foram observados os mecanismos de maclação e deslizamento para deformação de 50 % e apenas deslizamento entre 70 % e 90 % de redução [107].

Na Figura 4.14 são apresentados os difratogramas de raios-X após os dois percentuais de deformação. Os resultados mostram a presença da fase β e da fase martensítica α'' induzida por deformação plástica. Observa-se que a intensidade do pico da fase β (110) diminuiu com o aumento do grau de redução durante a laminação a frio, o que é causado pela evolução da textura [107]. Observou-se um alargamento do pico de difração referente às fases α'' (200) e β (200), na condição com 90 % de redução. De acordo com a literatura [107], isso ocorreu devido ao elevado grau de deformação, ou seja, a grande desordem na microestrutura com o acúmulo de tensão residual, distorção na rede e a presença de bandas de deformação, no qual pode resultar no alargamento dos picos de difração. E o aumento da intensidade do pico (~ 57) corrobora a ocorrência de transformações martensíticas induzidas por deformação combinada com o elevado grau de textura. Este mesmo efeito foi observado por Wang *et al.* [75] para a liga Ti-35Nb-2Ta-3Zr com grau de deformação de 99 %, onde foi verificado que a partir de 20 % de trabalho a frio foi suficiente para induzir a formação da fase martensítica α'' . O processo de deformação a frio em ligas de Ti induz a precipitação da fase α'' com textura.

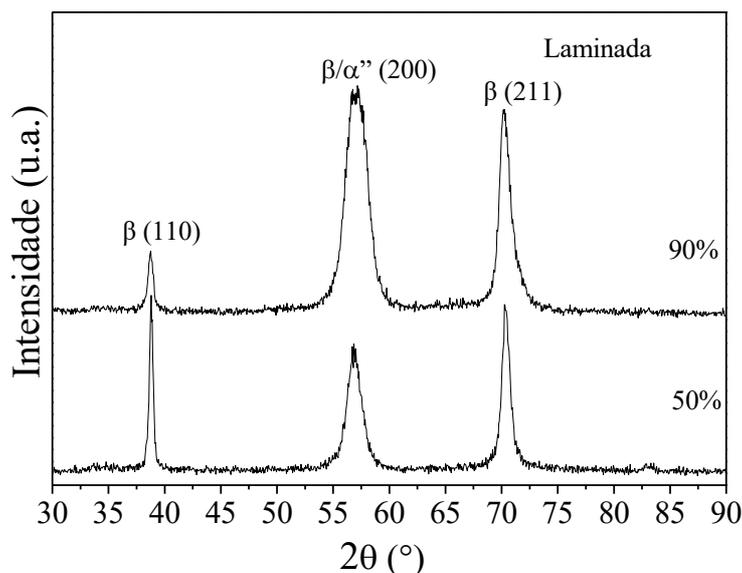


Figura 4.14 – Difratogramas da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr laminada a frio com 50 % e 90 % de redução.

4.5.2 Envelhecimento após laminação a frio (Rota 1)

4.5.2.1 Envelhecimento após 50 % de deformação

As amostras com 50 % de deformação foram envelhecidas por 2 h nas temperaturas de 300 °C, 400 °C e 500 °C, procedimento este denominado de rota 1. Na Figura 4.15 são apresentados os difratogramas de raios-X das amostras após as três condições de envelhecimento (rota 1). Na liga envelhecida a 300 °C por 2 h foi possível verificar que a fase α'' na matriz β previamente presente na condição apenas laminada foi mantida, sugerindo que essa combinação de temperatura e tempo não foram suficientes para reverter essa transformação e para precipitar outras fases, conforme mostrado no DRX (Figura 4.15).

Para as amostras laminadas a 50 % e envelhecidas a 400 °C por 2 h ocorreu a precipitação das fases α e ω na matriz β , com picos de baixa intensidade. Já para as amostras laminadas a 50 % e envelhecidas a 500 °C por 2 h houve um aumento na intensidade dos picos das fases β e α , e a dissolução da fase ω (Figura 4.15).

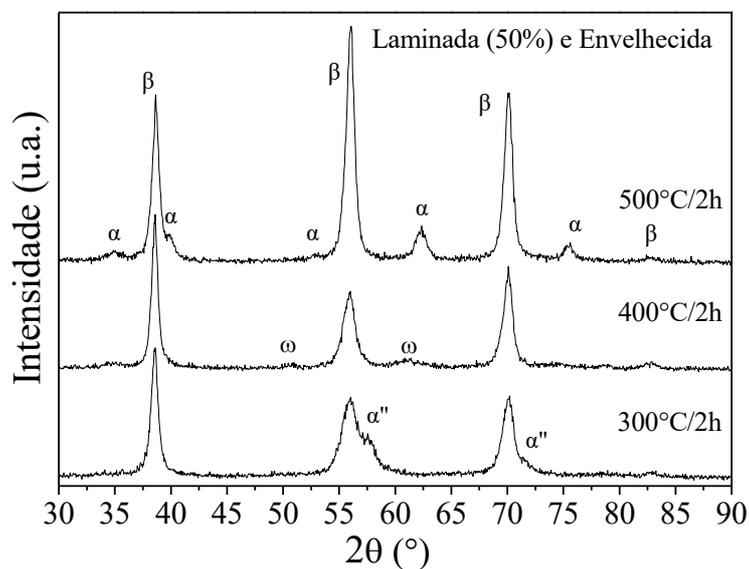


Figura 4.15 – Difratogramas da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr laminada a frio com 50 % de redução e envelhecida por 2 h a (a) 300 °C, (b) 400 °C, e (c) 500 °C.

A evolução da microestrutura com o envelhecimento a 300 °C por 2 h após laminação a frio com 50 % de redução (rota 1) está apresentada nas micrografias da Figura 4.16, onde é mostrado a presença de agulhas da fase martensítica α'' , entre as maclas de deformação, no interior dos grãos grosseiros da fase β . A morfologia é semelhante à da microestrutura da amostra na condição laminada a 50 %.

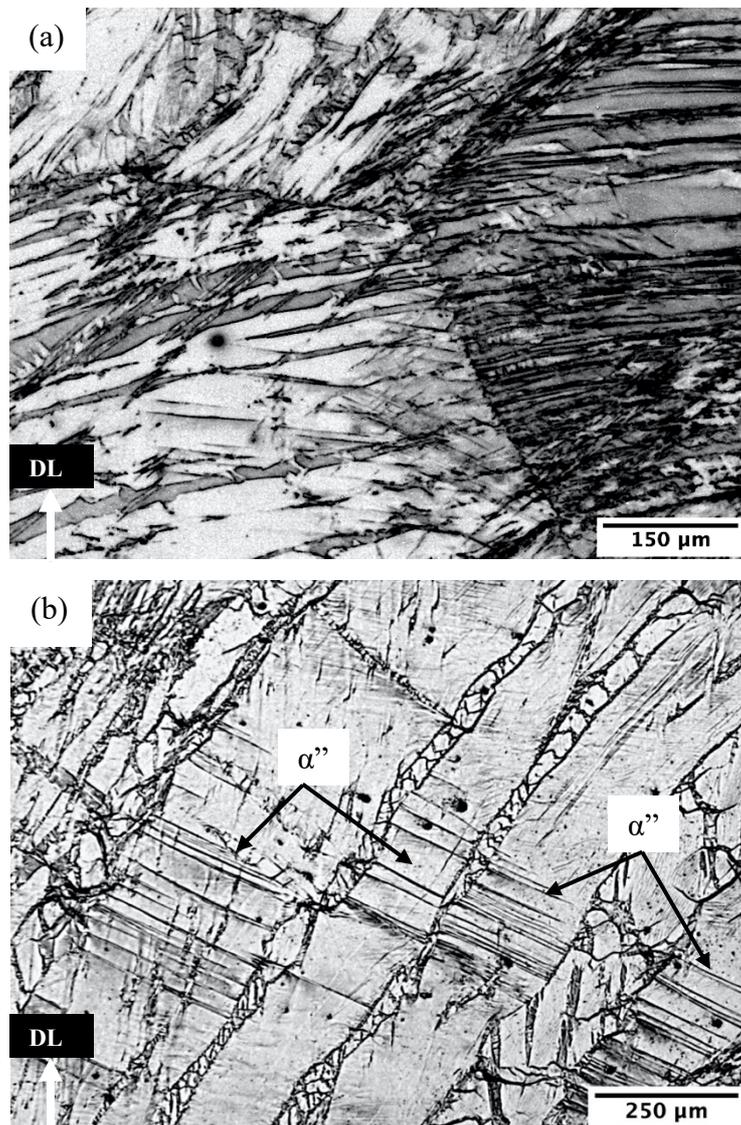


Figura 4.16 – Micrografias (MO) da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr laminada a frio com 50 % de redução e envelhecida a (a) 300 °C por 2 h. (b) Detalhe das agulhas da fase martensítica α'' . Direção de laminação (DL). Ataque de Kroll.

A análise microestrutural da amostra laminada a 50 % e envelhecida a 400 °C por 2 h está apresentada na Figura 4.17. Pode-se observar a presença de grãos grosseiros da fase β com maclas de deformação no interior dos grãos. A presença da fase α'' já não é mais evidente a partir desta temperatura, e a fase ω só poderia ser identificada por microscopia eletrônica de transmissão, devido ao seu tamanho nanométrico. Já para a amostra laminada a 50 % e envelhecida a 500 °C por 2 h (Figura 4.17 b) foram observadas alterações microestruturais com o tratamento de envelhecimento, e a presença da fase α na matriz β .

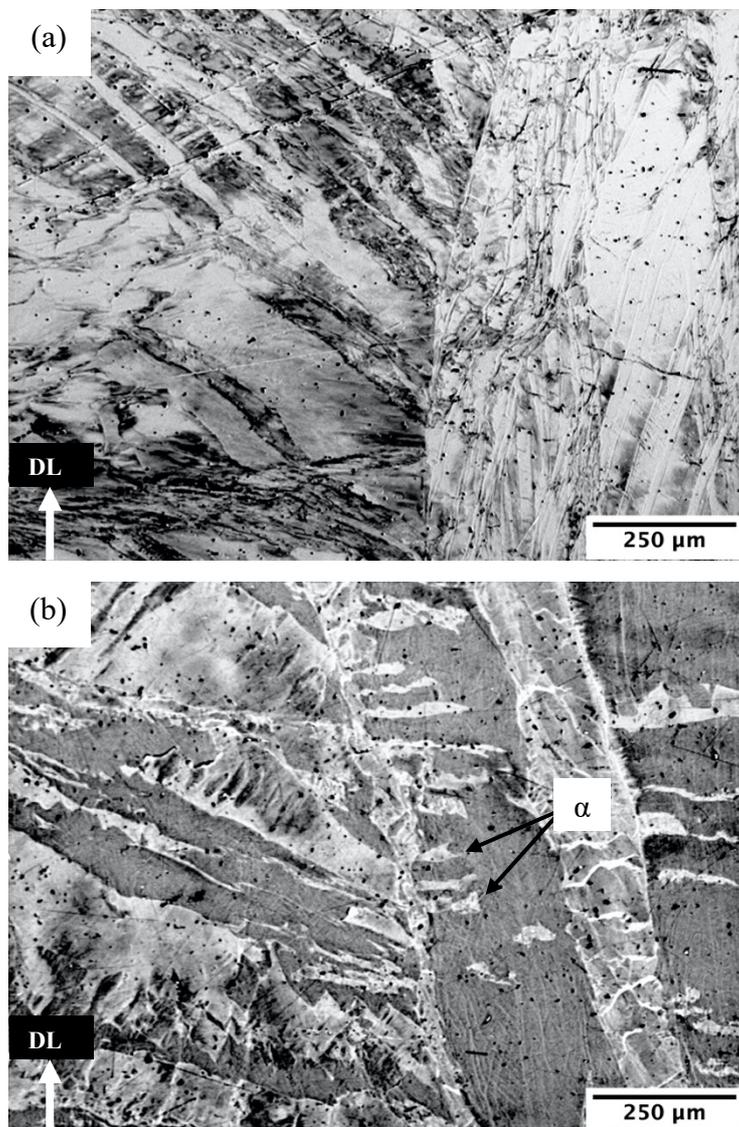


Figura 4.17 – Micrografias (MO) da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr laminada a frio com 50 % de redução e envelhecida por 2 h a (a) 400 °C, e (b) 500 °C. Direção de laminação (DL). Ataque de Kroll.

Microestruturas com morfologias similares a da Figura 4.17 (b) foram observadas por Xu *et al.* [123] após os processos de laminação a frio e envelhecimento da liga Ti-15Mo-3Al-2.7Nb-0.2Si. Foi mostrado que as discordâncias formadas durante a laminação a frio fornecem energia para a transformação de fase no envelhecimento, e que estas são favoráveis para a precipitação da fase α finamente dispersa. Esse fenômeno atua como um mecanismo de endurecimento do material encruado durante o tratamento de envelhecimento. A Figura 4.18 mostra um desenho esquemático da microestrutura de amostras laminadas a frio com 0 %, 5 %, 20 %, 36 % e 50 % de redução e envelhecidas a 500 °C por 8 h. A diferença na morfologia da precipitação em diferentes reduções na deformação sugere diferentes comportamentos de nucleação e crescimento de fases na liga devido a presença de discordâncias e novos contornos.

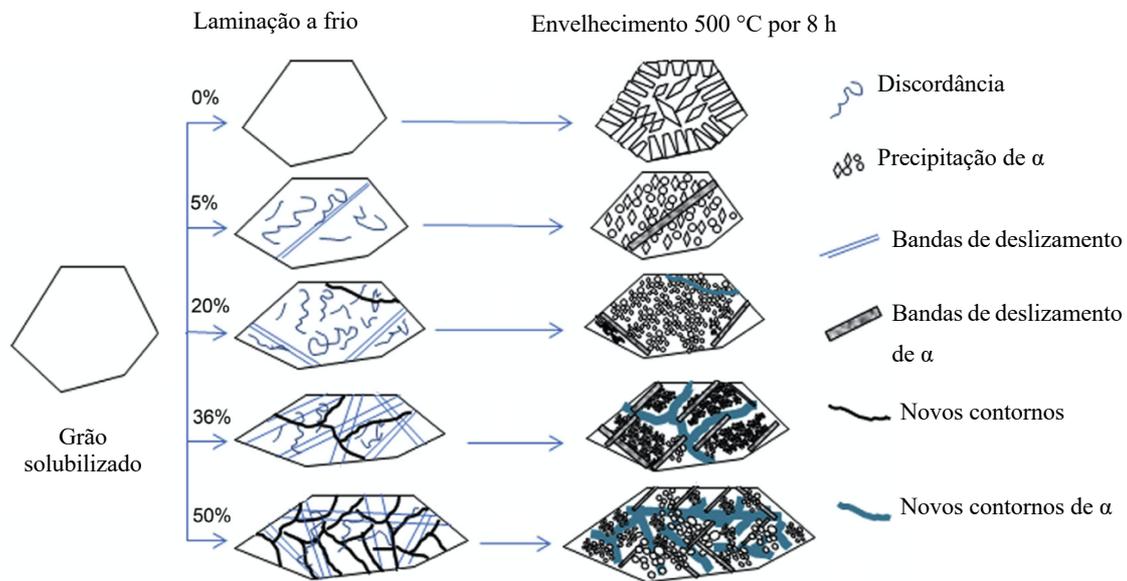


Figura 4.18 – Desenho esquemático da variação da microestrutura de amostras laminadas a frio com 0 %, 5 %, 20 %, 36 % e 50 % de redução e envelhecidas a 500 °C por 8 h (Adaptado de [123]).

4.5.2.2 Envelhecimento após 90% de deformação

As amostras laminadas a frio com 90 % de redução foram envelhecidas por 30 min, 2 h e 4 h nas temperaturas de 300 °C, 400 °C e 500 °C, procedimento este denominado de rota 1.

Envelhecimento a 300 °C

Na Figura 4.19 são apresentados os difratogramas de raios-X das amostras envelhecidas a 300 °C por 30 min, 2 h e 4 h (rota 1). Observa-se que a fase martensítica α'' na matriz β previamente existente na condição apenas laminada foi mantida, sugerindo que essa combinação de temperatura e tempo não foram suficientes para reverter essa transformação e para precipitar outras fases.

Apesar da presença da fase ω não ter sido detectada por DRX, sua presença não deve ser descartada. De acordo com Kent *et al.* [131], em seus estudos com a liga Ti-5Nb-3Mo-3Zr-2Sn, observou através de análise térmica usando DSC, que a faixa de temperatura onde ocorre a precipitação da fase ω está entre 300 °C e 400 °C, e que esta começa a dissolver acima de 400 °C, onde a precipitação da fase α é favorecida em temperaturas mais altas na faixa entre 400 °C a 600 °C [54,60]. No entanto uma explicação para a não detecção da fase ω foi dado por Guo *et al.* [132] em seus estudos de envelhecimento em ligas Ti-25Nb-2Mo-4Sn. A precipitação da fase ω pode ser suprimida por laminação a frio antes do envelhecimento, considerando que emaranhados de discordâncias, bem como os contornos de grãos desempenham um papel importante no impedimento dos movimentos necessários para a indução da fase ω .

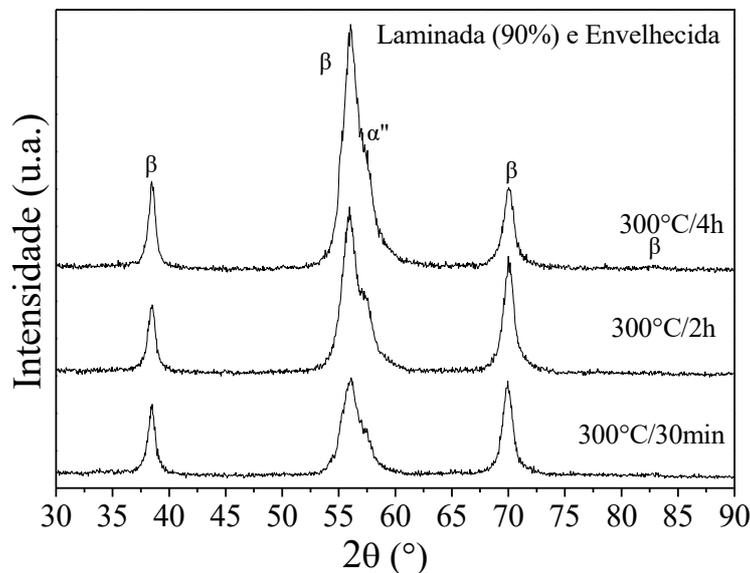


Figura 4.19 – Difratogramas da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr laminada a frio com 90 % de redução e envelhecida a 300 °C por (a) 30 min, (b) 2 h, e (c) 4 h.

A evolução da microestrutura das amostras envelhecidas nas três condições (rota 1), está apresentada na Figura 4.20. Antes do envelhecimento, na temperatura de 300 °C por 30 min, as amostras que continham inicialmente microestrutura composta pela fase α' na matriz β , após o envelhecimento não apresentaram alterações microestruturais perceptíveis por microscopia ótica, porém, é possível observar o alongamento dos grãos formando regiões com bandas de cisalhamento mais evidentes, uma microestrutura predominante lamelar com contornos de grãos alinhados paralelamente a direção de laminação (DL), e após 4 h de envelhecimento é observado aumento da espessura das placas lamelares mais escuras.

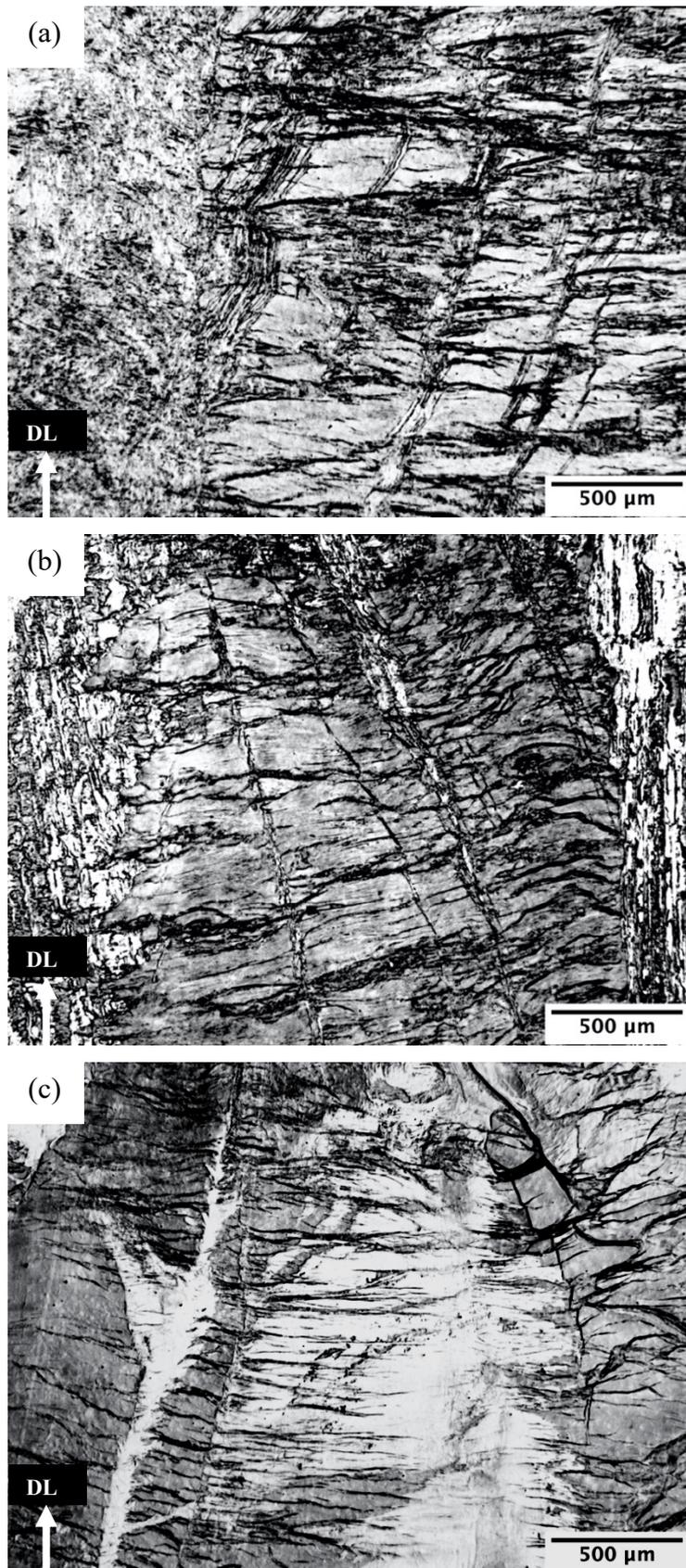


Figura 4.20 – Micrografias (MO) da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr laminada a frio com 90 % de redução e envelhecida a 300 °C por (a) 30 min, (b) 2 h, e (c) 4 h. Direção de laminação (DL). Ataque de Kroll.

Envelhecimento a 400 °C

Na Figura 4.21 são apresentados os difratogramas de raios-X das amostras envelhecidas a 400 °C por 30 min, 2 h e 4 h (rota 1). Observa-se que a fase martensítica α'' na matriz β previamente existentes na condição apenas laminada foram revertidas nas fases α e ω , e os picos destas fases se tornaram ligeiramente mais intensos com o aumento do tempo de envelhecimento de 30 min até 4 h. Apesar de terem ocorrido transformações de fases durante o envelhecimento, a análise microestrutural por microscopia ótica não revelou mudanças significativas.

A evolução da microestrutura das amostras envelhecidas nas três condições de envelhecimento (rota 1), estão apresentadas nas micrografias da Figura 4.22. Comparando a morfologia das microestruturas na condição laminada com 90 % de redução e após aplicação dos diferentes tempos de envelhecimento a 400 °C, observa-se similaridade entre elas. Os grãos encontram-se orientados na direção paralela à direção da laminação, formando regiões com bandas de cisalhamento (detalhe da Figura 4.22 a) e uma microestrutura predominante lamelar. Mesmo após 4 h de envelhecimento, marcas de deformação são evidentes.

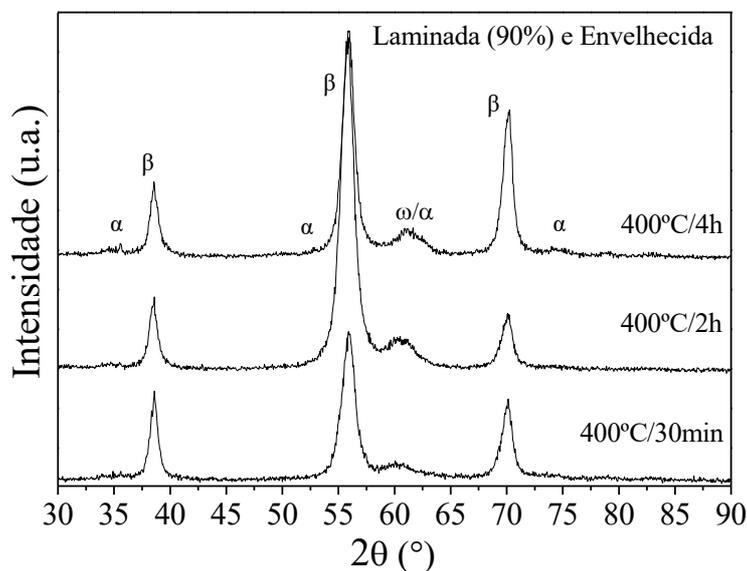


Figura 4.21 – Difratogramas da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr laminada a frio com 90 % de redução e envelhecida a 400 °C por (a) 30 min, (b) 2 h, e (c) 4 h.

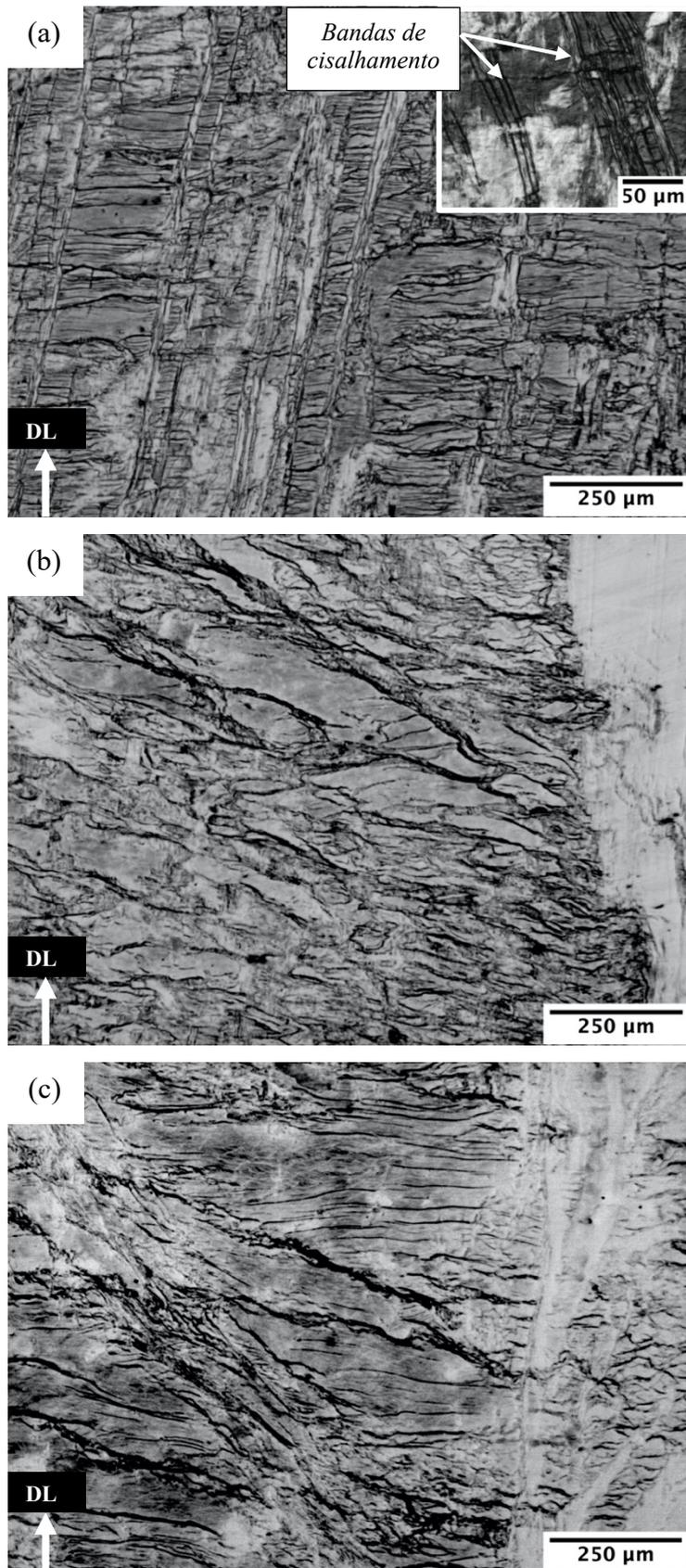


Figura 4.22 – Micrografias (MO) da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr laminada a frio com 90 % de redução e envelhecida a 400 °C por (a) 30 min - com detalhe das bandas de cisalhamento, (b) 2 h, e (c) 4 h. Direção de laminação (DL). Ataque de Kroll.

Envelhecimento a 500 °C

Na Figura 4.23 são apresentados os difratogramas de raios-X das amostras envelhecidas a 500 °C por 30 min, 2 h e 4 h (rota 1). A microestrutura antes do envelhecimento era composta pela fase martensítica α' e β , e após 500 °C ocorreu a precipitação da fase α na matriz β , no qual a intensidade dos picos de β e α foram maiores para as amostras envelhecidas em maiores tempos. Comportamento similar também foi observado para as amostras laminadas a 50 % e envelhecidas a 500 °C por 2 h (Figura 4.15), com a presença apenas da fase α na matriz β .

A evolução da microestrutura das amostras nas três condições de envelhecimento (rota 1), estão apresentadas na Figura 4.24. Comparando a morfologia das microestruturas na condição laminada a 90 % e após aplicação dos diferentes tempos de envelhecimento a 500 °C, observa-se que antes do envelhecimento e após 30 minutos de tratamento (Figura 4.24 a), as amostras apresentaram microestrutura similares, com grãos alongados, formando regiões com bandas de cisalhamento e uma microestrutura predominante lamelar, com contornos de grãos alinhados paralelamente a direção de laminação (DL). Porém a partir de 2 h de envelhecimento (Figura 4.24 b) percebe-se a presença de uma estrutura acicular branca repleta de emaranhados de fases que se entrelaçam. Conforme o tempo avança para 4 h de envelhecimento (Figura 4.24 c), observa-se que esses emaranhados aumentam em fração volumétrica.

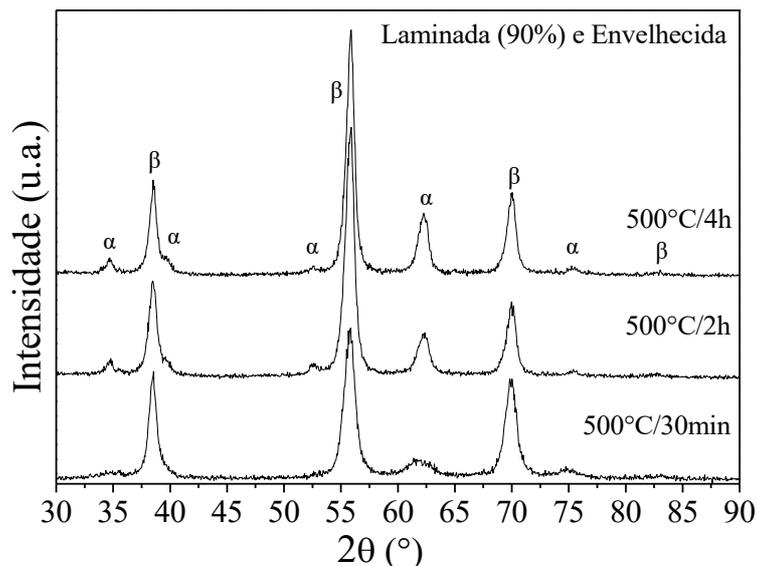


Figura 4.23 – Difratogramas da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr laminada a frio com 90 % de redução e envelhecida a 500 °C por (a) 30 min, (b) 2 h, e (c) 4 h.

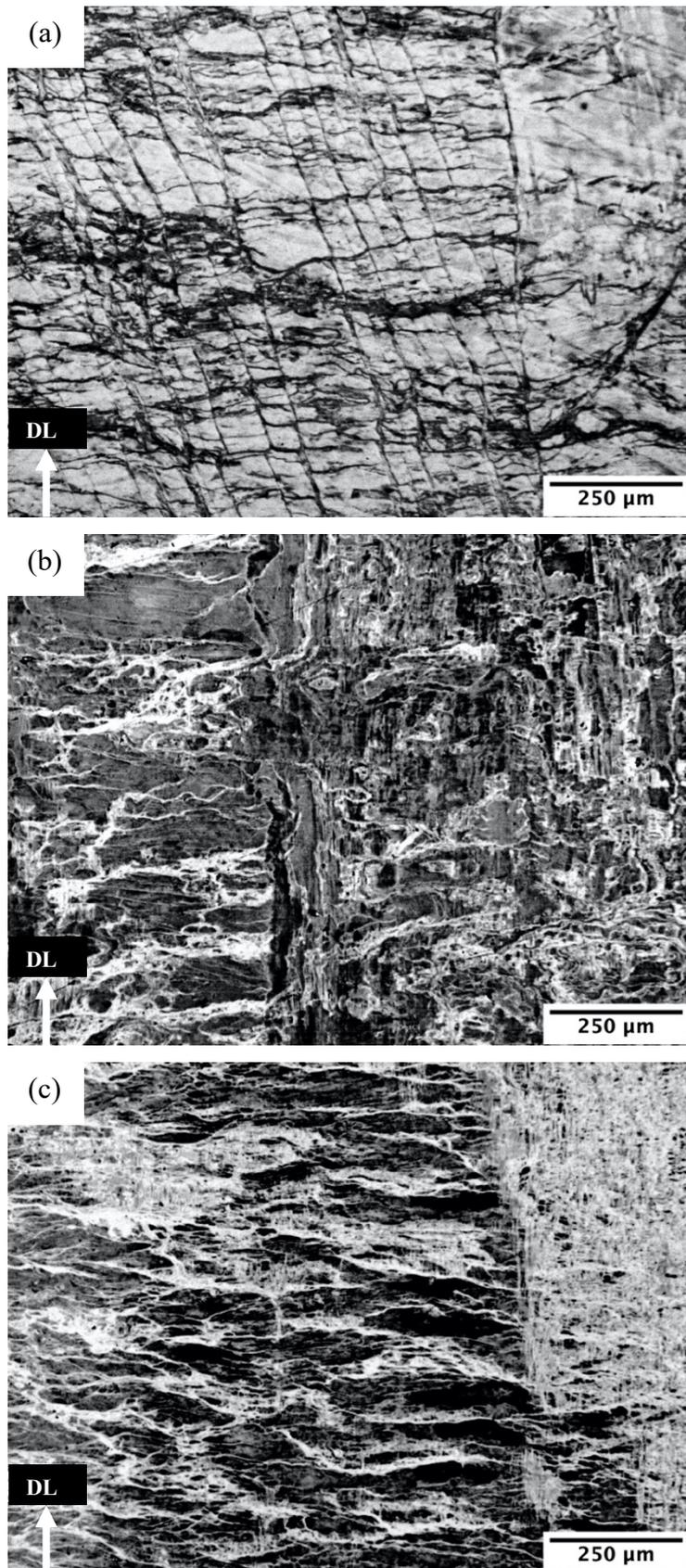


Figura 4.24 – Micrografias (MO) da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr laminada a frio com 90 % de redução e envelhecida a 500 °C por (a) 30 min, (b) 2 h, e (c) 4 h. Direção de laminação (DL). Ataque de Kroll.

Com o objetivo de identificar possível precipitação da fase α na matriz β , foram realizadas análises metalográficas empregando-se técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para tanto, foram selecionadas amostras (sem ataque químico) baseando-se nos resultados de DRX (Figura 4.23), ou seja, a condição envelhecida a 500 °C por 4 h por apresentar picos mais intensos da fase α . Como pode ser observado na Figura 4.25, ocorreu a precipitação intragranular e refinada da fase α nanométrica na forma de agulhas (finas lamelas), pois havia muitos sítios de nucleação disponíveis para a precipitação desta fase no interior dos grãos, conforme mostrado no desenho esquemático da Figura 4.18 [123]. Estudos realizados por Nag *et al.* [89,133] mostraram que a fase α nas ligas de titânio nucleia preferencialmente em defeitos na matriz β , como discordâncias, contornos de grãos e interfaces β/ω , e também a partir de outras fases metastáveis. De acordo com Guo *et al.* [132], a combinação entre a presença de discordâncias e contornos de grãos gerados na laminação a frio anterior ao envelhecimento desempenham um papel fundamental na precipitação da fase α finamente dispersa.

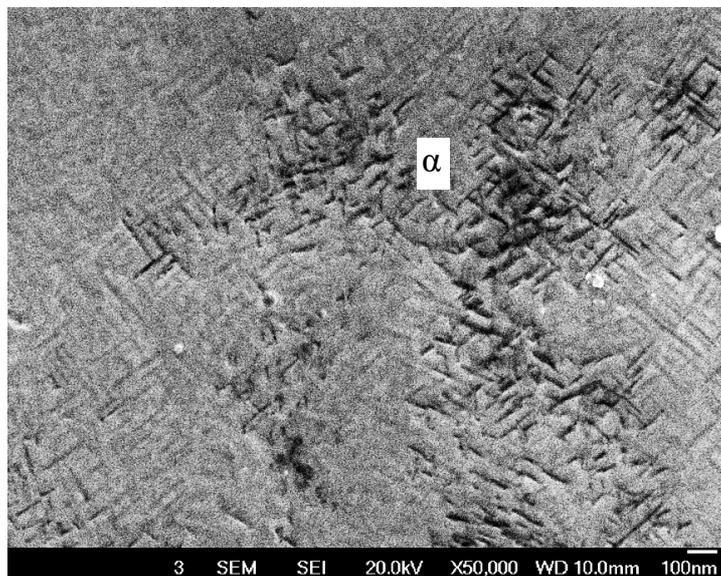


Figura 4.25 – Micrografia (MEV – Elétrons secundários) da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr laminada a frio com 90 % de redução e envelhecida a 500 °C por 4 h. Morfologia da fase α . Sem ataque.

4.5.3 Envelhecimento após laminação a frio e recozimento (Rota 2)

4.5.3.1 Recozimento após 50 % e 90 % de deformação

Como descrito no capítulo 3, na rota 2 de processamento foi realizado um tratamento térmico de recozimento a 950 °C por 1 h antes do envelhecimento propriamente dito. Nesta etapa foi observado, como mostrado na Figura 4.26 (a) do DRX, apenas a presença da fase β , e corroborado pela análise metalográfica apresentada na Figura 4.26 (b) e (c), comprova que ocorreu uma completa recristalização da microestrutura. As reflexões referentes à fase β , em aproximadamente 70°, apresentam textura em β (211) após 90 % de redução. A severa deformação plástica a frio realizada antes do tratamento de recozimento levou à formação dessa orientação preferencial, ou seja, a formação da textura de recristalização. Essa textura foi observada em vários estudos com ligas titânio, como é o caso da liga Ti-5Ta-1,8Nb recozida a 1000 °C por 2 h após 83 % de laminação a frio [134] e da liga Ti-24Nb recozida a 900 °C por 1 h após 95 % de laminação a frio [97], onde foi relatado que a textura de recristalização da liga previamente deformada, é semelhante à textura desenvolvida durante a laminação a frio pelas fases α' e β antes do recozimento.

Na textura de recristalização, os planos de alta densidade atômica, como $\{110\}$ e $\{211\}$, são alinhados preferencialmente em paralelo ao plano de laminação $[116]$. Em alguns estudos tem sido reportado que no tratamento de recozimento após a laminação a frio, a textura de recristalização $\{112\} \langle 110 \rangle$ foi desenvolvida em ligas como a Ti-22Nb-6Ta recozida a 900 °C por 30 min após 95 % e 99 % de redução [135] e Ti-35Nb-4Sn recozida a 950 °C por 2 h após 89 % de redução [25,136]. Enquanto que a textura de recristalização $\{110\} \langle 211 \rangle$ foi desenvolvida em ligas como a Ti-35Nb-7,9Sn recozida a 950 °C por 2 h após 89 % de redução [136], e a liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr desenvolvida neste trabalho.

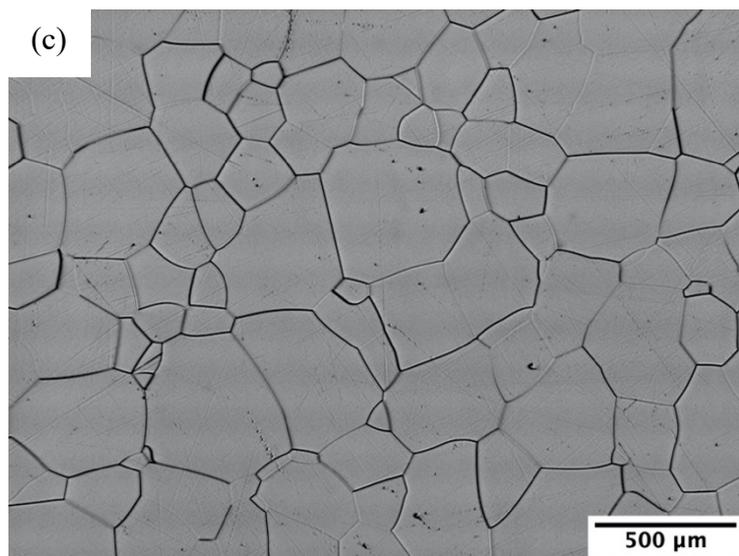
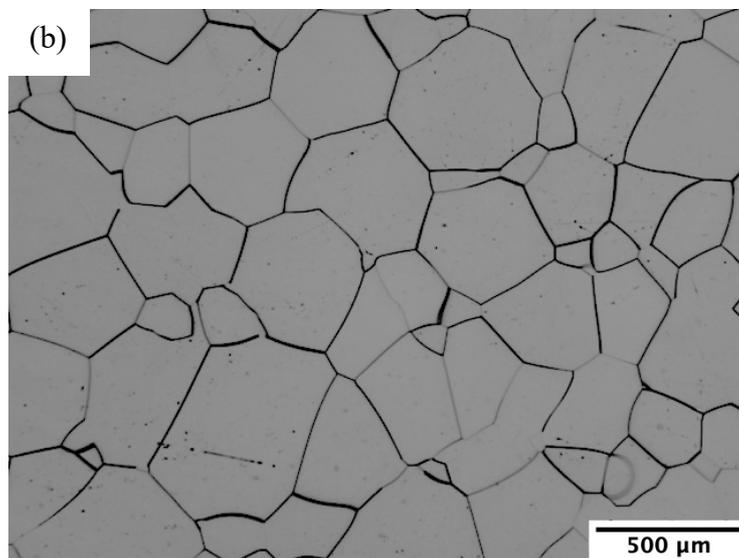
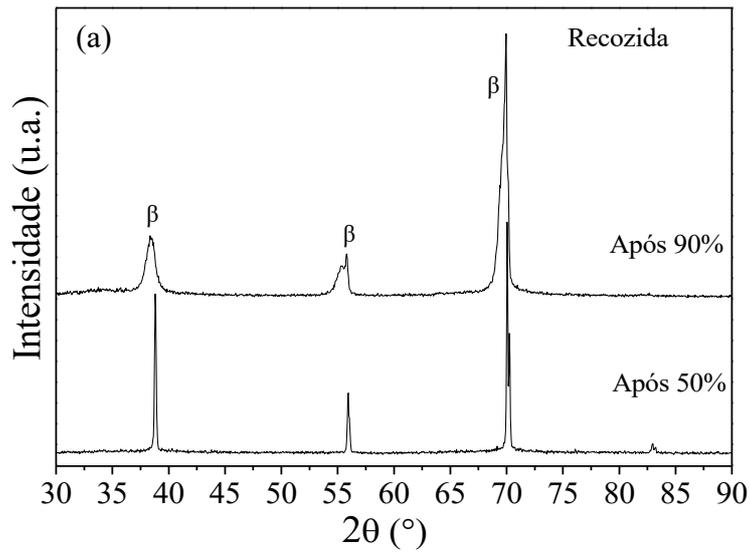


Figura 4.26 – (a) Difratomogramas da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr recozida a 950°C por 1 h após laminação a frio com 50 % e 90 % de redução, e (b) e (c) as respectivas micrografias (MO). Ataque de Kroll.

Os tratamentos térmicos de recozimento induziram a diminuição do tamanho de grão, e permitiram a substituição da microestrutura encruada, da laminação prévia, por grãos equiaxiais completamente recristalizados. A tabela 4.4 apresenta as médias do domínio dos grãos β para a liga piloto nas condições homogeneizada a 1000 °C por 24 h e recozida a 950 °C por 1 h após laminação a frio com 50 % e 90 % de redução. Foi possível observar grãos com diâmetros da ordem de 1283 μm para as amostras homogeneizadas, da ordem de 50,4 μm para as amostras recozidas após 50 % de deformação, e da ordem de 155 μm para as amostras recozidas após 90 % de deformação.

Tabela 4.4 – Tamanho de grão β da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr nas condições homogeneizada e recozida após laminação a frio com 50 % e 90 % de redução.

Condição	Tamanho de grão médio (μm)
Homogeneizada	1283 \pm 65
Recozida após 50 %	50,4 \pm 21
Recozida após 90 %	155 \pm 49

4.5.3.2 Envelhecimento após 50 % de deformação e recozimento

Para as amostras laminadas a frio com 50 % de redução na rota 2, foi feito apenas um envelhecimento a 400 °C por 2 h após o tratamento de recozimento a 950 °C por 1 h seguido de resfriamento rápido em água (Figura 4.27). O difratograma de raios-X da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr na condição recozida após laminação a frio e envelhecida, apresenta as fases α e ω na matriz β (Figura 4.27 a). Na Figura 4.27 (b) é observada a micrografia da liga na mesma condição descrita acima, em que somente a fase β pôde ser vista na liga recozida e envelhecida. Não foram observadas as fases α e ω por microscopia ótica devido ao pequeno tamanho dos precipitados.

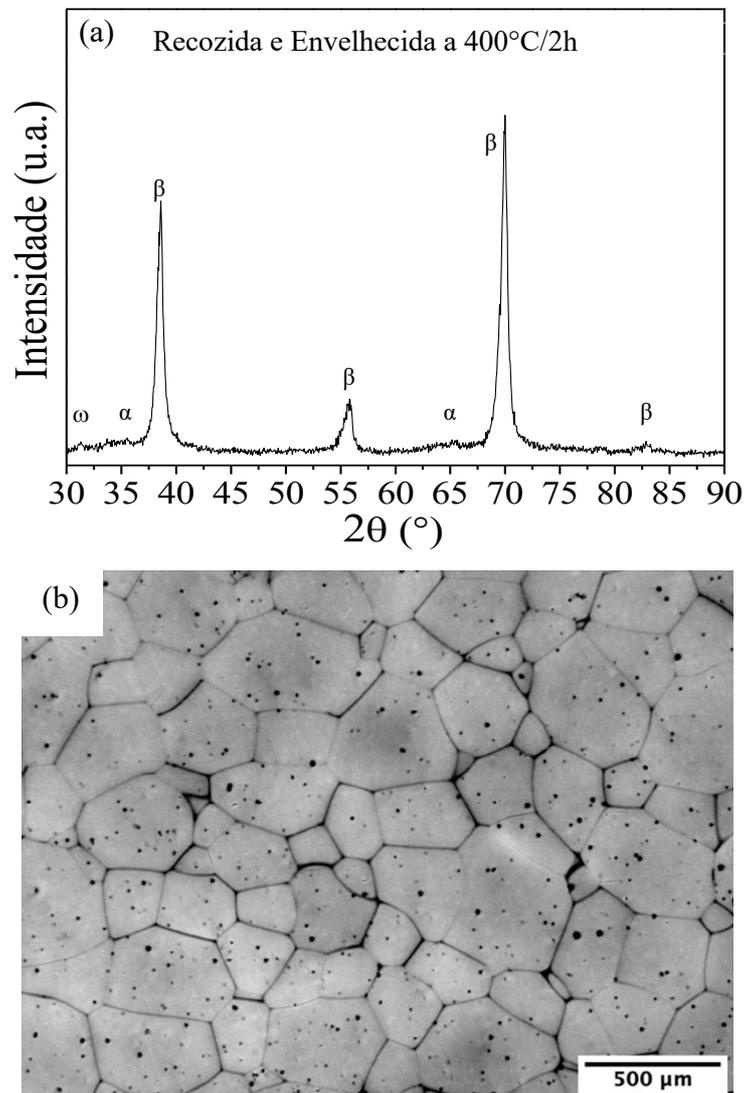


Figura 4.27 – (a) Difratograma e (b) micrografia (MO) da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr recozida a 950 °C por 1 h após laminação a frio com 50 % de redução e envelhecimento a 400 °C por 2 h. Os pontos pretos são artefatos de preparação. Ataque de Kroll.

4.5.3.3 Envelhecimento após 90 % de deformação e recozimento

As amostras da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr laminadas a frio com 90 % de redução seguidas de tratamento térmico de recozimento a 950 °C por 1 h, foram envelhecidas por 30 min, 2 h e 4 h nas temperaturas de 300 °C, 400 °C e 500 °C e resfriadas em água, procedimento este denominado de rota 2.

Envelhecimento a 300 °C

A Figura 4.28 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras recozidas após laminação a frio e envelhecidas a 300 °C por 30 min, 2 h e 4 h (rota 2), onde aparece apenas β . Não houve formação de novas fases por até 4 h de tratamento. Observou-se ainda que as reflexões referentes à fase β , em aproximadamente 70°, se tornaram mais intensas com o aumento do tempo do envelhecimento, apresentando textura na direção de β (211). Neste caso, a textura descrita para amostra apenas recozida a 950 °C por 1 h, após laminação a frio com 90 % de redução (Figura 4.26), não foi desfeita após o envelhecimento, e ficou mais evidenciada após 4 h. Nas micrografias apresentadas na Figura 4.29, referente à evolução da microestrutura da liga piloto, nas mesmas condições descritas acima, observaram-se grãos equiaxiais recristalizados pertencentes a fase β , semelhantes aos observados na microestrutura da liga apenas recozida.

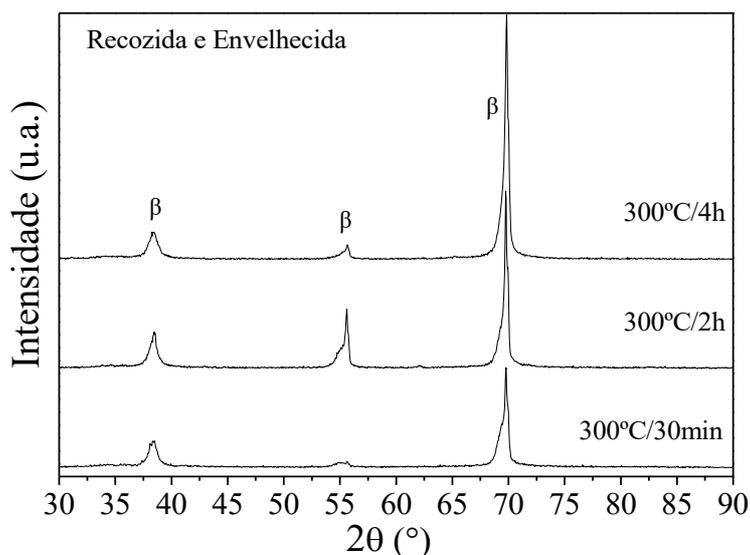


Figura 4.28 – Difratogramas da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr recozida a 950 °C por 1 h após laminação a frio com 90 % de redução e envelhecida a 300 °C por 30 min, 2 h e 4 h.

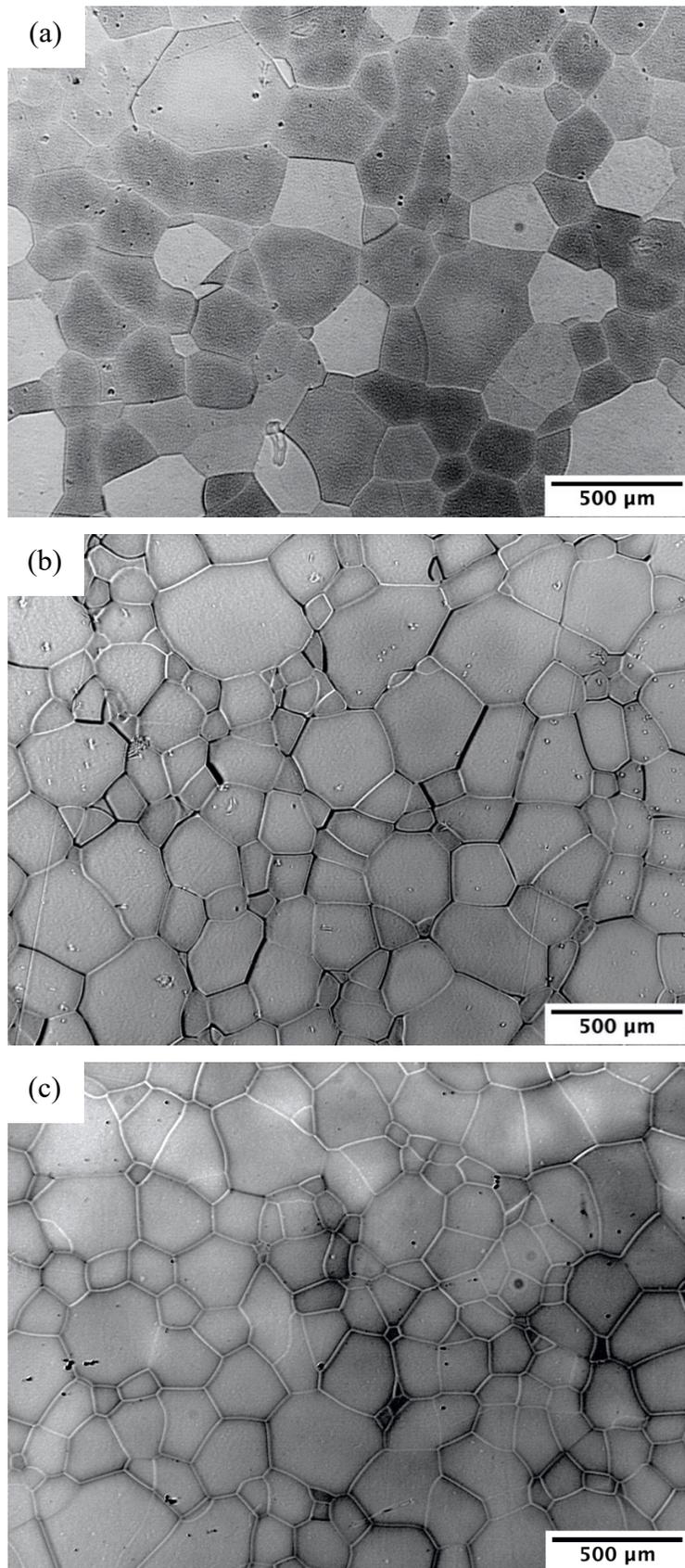


Figura 4.29 – Micrografias (MO) da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr recozida a 950 °C por 1 h após laminação a frio com 90 % de redução e envelhecida a 300 °C por (a) 30 min, (b) 2 h, e (c) 4 h. Ataque de Kroll.

Envelhecimento a 400 °C

Na Figura 4.30 são apresentados os difratogramas de raios-X das amostras recozidas após laminação a frio e envelhecidas a 400 °C por 30 min, 2 h e 4 h (rota 2), onde observou-se a presença das fases α e ω na matriz β no envelhecimento a partir de 2 h. Com o aumento do tempo do envelhecimento, as reflexões referentes à fase β se tornaram mais intensas, porém, as reflexões referentes às fases α e ω continuaram muito baixas. Não foi observada a presença das fases α e ω nos primeiros 30 minutos de tratamento, o que está associado à sua ausência, ou a pequena fração volumétrica.

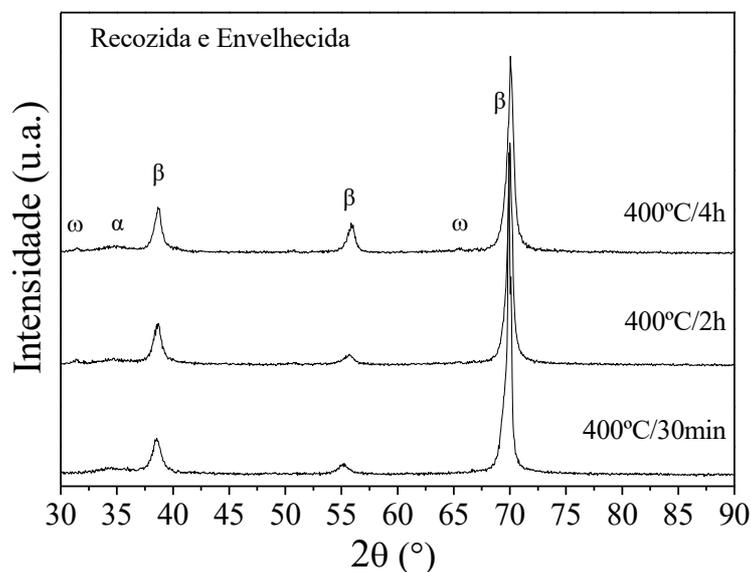


Figura 4.30 – Difratogramas da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr recozida a 950 °C por 1 h após laminação a frio com 90 % de redução e envelhecida a 400 °C por (a) 30 min, (b) 2 h, e (c) 4 h.

A evolução da microestrutura das amostras nas três condições de envelhecimento após tratamento de recozimento, descritas acima, estão apresentadas na Figura 4.31, onde observam-se grãos equiaxiais totalmente recristalizados da fase β . Os tamanhos dos grãos e a sua distribuição se apresentam de maneira similar, contudo, não foi observada a precipitação da fase α por microscopia ótica em nenhum tempo de envelhecimento devido ao seu tamanho nanométrico e a pequena fração volumétrica.

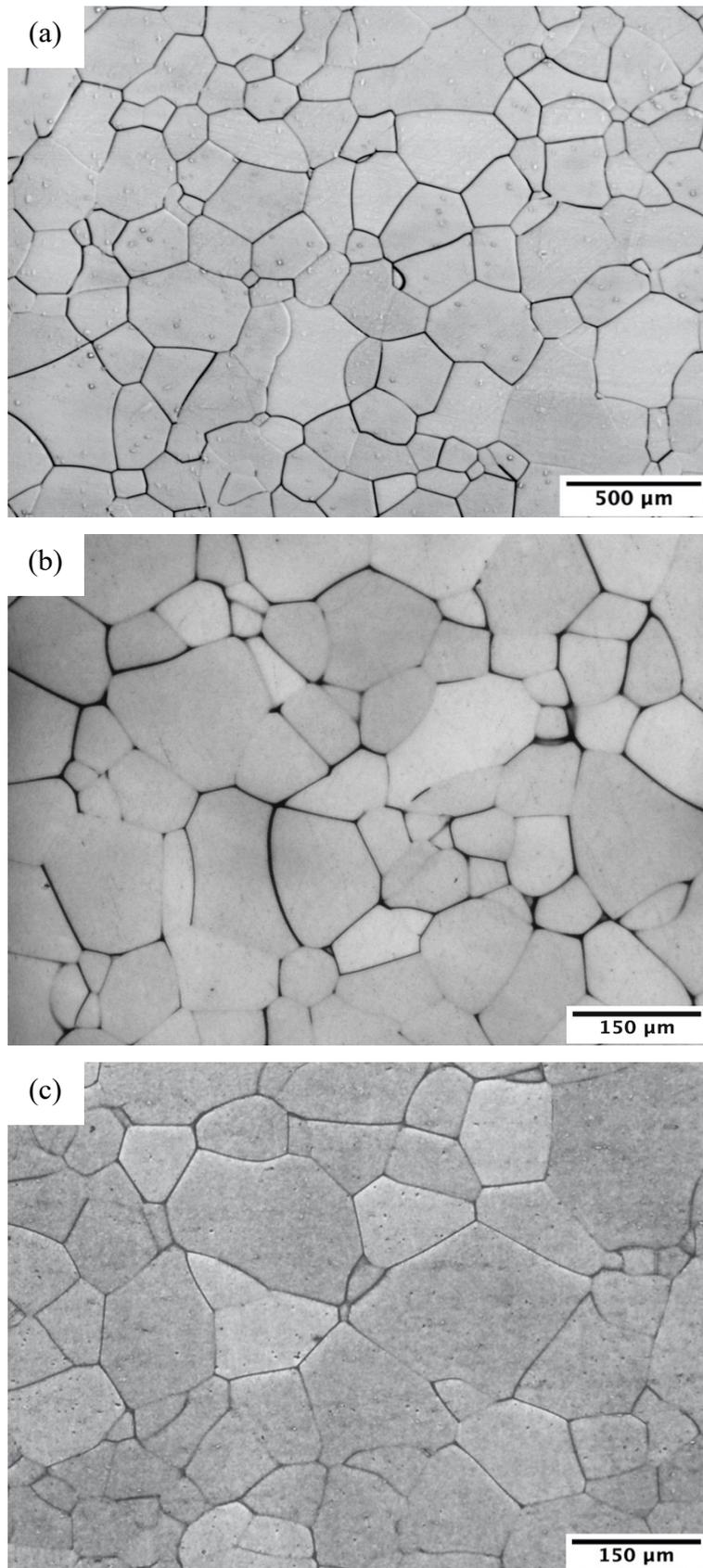


Figura 4.31 – Micrografias (MO) da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr recozida a 950 °C por 1 h após laminação a frio com 90 % de redução e envelhecida a 400 °C por (a) 30 min, (b) 2 h, e (c) 4 h. Ataque de Kroll.

Envelhecimento a 500 °C

Na Figura 4.32 são apresentados os difratogramas de raios-X das amostras recozidas após laminação a frio e envelhecidas a 500 °C por 30 min, 2 h e 4 h (rota 2). Observou-se a presença de fase α na matriz β no envelhecimento a partir de 2 h. Com o aumento do tempo do envelhecimento para 4 h, as reflexões referentes à fase α se tornaram um pouco mais intensas, porém, com pequenos picos.

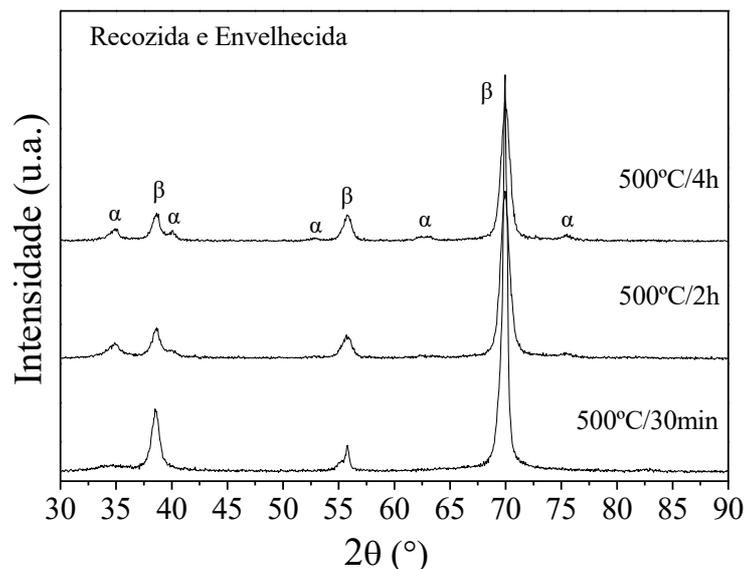


Figura 4.32 – Difratogramas da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr recozida a 950 °C por 1 h após laminação a frio com 90 % de redução e envelhecida a 500 °C por (a) 30 min, (b) 2 h, e (c) 4 h.

Embora os resultados de DRX mostrem que houve precipitação da fase α após 2 h de envelhecimento, porém, o pequeno tamanho dos precipitados impossibilita a sua observação por microscopia ótica em amostras envelhecidas por curtos períodos de tempo. Wang *et al.* [137] em seus estudos com a liga Ti-25Nb solubilizada observou que devido ausência de defeitos de deformação, como discordâncias, a cinética de evolução de fases é muito lenta. Analisando as microestruturas da Figura 4.33, percebe-se que o tratamento de recozimento com resfriamento em água resultou na formação de uma microestrutura com grãos refinados da fase β e que não se alterou após o envelhecimento.

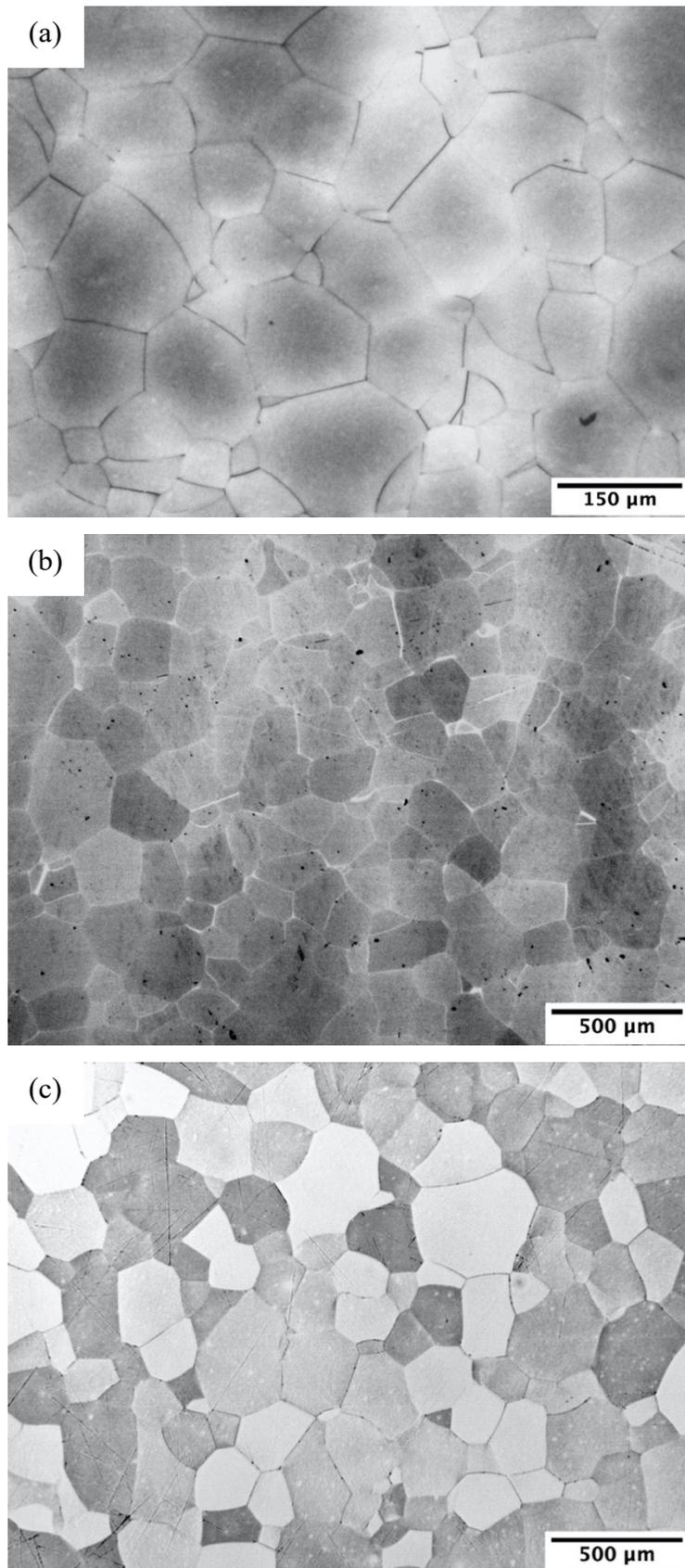


Figura 4.33 – Micrografias (MO) da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr recozida a 950 °C por 1 h após laminação a frio com 90 % de redução e envelhecida a 500 °C por (a) 30 min, (b) 2 h, e (c) 4 h. Ataque de Kroll.

Para o estudo da morfologia e precipitação da fase α na matriz β , foram selecionadas amostras (sem ataque químico), baseando-se nos resultados de DRX da Figura 4.32, para análise por MEV. A condição envelhecida a 500 °C por 4 h foi selecionada por apresentar picos mais intensos da fase α na matriz β . Como pode ser observado na Figura 4.34, os precipitados da fase α formaram arranjos triangulares nos contornos dos grãos e no interior. De acordo com Nag *et al.* [133], as três variantes de precipitados da fase α são organizados na forma de triângulos para acomodar as tensões internas e de transformações de fases. É importante observar que o tipo da precipitação da fase α nos contornos dos grãos apresenta coloração mais escura e de forma grosseira.

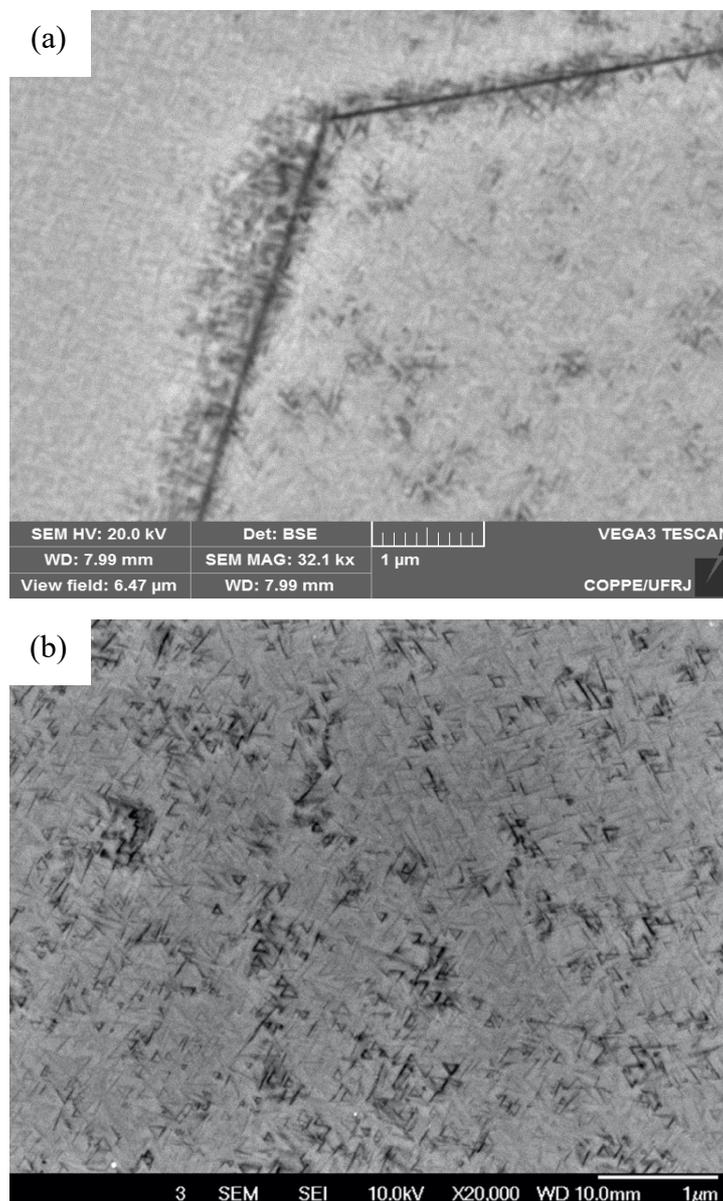


Figura 4.34 – Micrografias (MEV) da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr recozida a 950 °C por 1 h após laminação a frio com 90 % de redução e envelhecida a 500 °C por 4 h. Sem ataque.

A Figura 4.35 mostra um desenho esquemático da precipitação da fase α na matriz β após diferentes tratamentos térmicos de envelhecimento [138]. A Figura mostra a interface dos contornos de grão e da microestrutura intragranular em ligas de titânio do tipo β . A morfologia da fase α apresentada na Figura 4.35 é semelhante a morfologia observada por MEV para a liga piloto recozida a 950 °C por 1 h após laminação a frio com 90 % de redução e envelhecida na temperatura de 500 °C por 4 h (Figura 4.34).

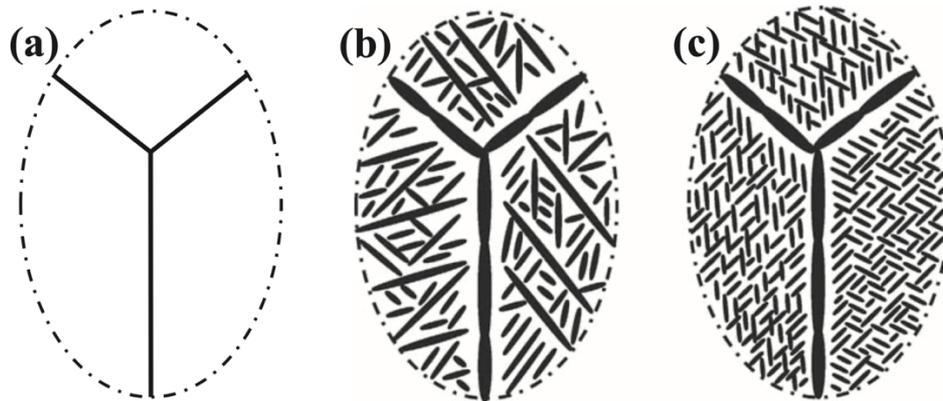


Figura 4.35 – Desenho esquemático da interface dos contornos de grãos e da microestrutura intragranular sob diferentes condições de tratamento térmico: (a) contornos de grãos da fase β após o tratamento térmico de solubilização, (b) após envelhecimento simples mostrando a fase α precipitada nos contornos dos grãos e no interior. (c) A interface da fase α nos contornos de grãos e precipitados intragranulares após envelhecimento duplo (Adaptado de [138]).

4.6 Propriedades mecânicas da liga piloto processada

4.6.1 Laminação a frio com 50 % de redução e envelhecimento (Rota 1)

Na tabela 4.5 são apresentadas as propriedades mecânicas das amostras laminadas a frio com 50 % de redução e das envelhecidas após essa etapa, de acordo com a rota 1. Nesta tabela, para melhor compreensão, também estão apresentadas as condições dos tratamentos térmicos e as fases presentes identificadas nos difratogramas de raios-X. Está apresentada, para fins de comparação, a medida de dureza da amostra homogeneizada antes da laminação a frio.

Tabela 4.5 – Microdureza Vickers (HV 0,2), módulo de elasticidade (E) e razão HV/E da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr homogeneizada a 1000 °C por 24 h, laminada a frio com 50 % de redução e envelhecida a 300 °C, 400 °C e 500 °C por 2 h.

Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr	Temp. (°C)	Tempo	Dureza (HV-0,2)	E (GPa)	HV/E	Fases (DRX)
Homogeneizada	1000	24 h	228,90 ± 2,08	NM	NM	β
Laminada a 50 %	-	-	271,80 ± 6,70	57,62 ± 0,32	4,72	β + α''
Laminada (50 %) e envelhecida	300	2 h	343,70 ± 4,22	63,40 ± 0,63	5,42	β + α''
Laminada (50 %) e envelhecida	400	2 h	395,00 ± 4,11	78,57 ± 2,00	5,03	β + α + ω
Laminada (50 %) e envelhecida	500	2 h	351,60 ± 3,60	69,47 ± 1,14	5,06	β + α

*NM – Não Medido

Comparando os valores de dureza da liga homogeneizada e da laminada a 50 % observou-se, como esperado, um aumento da dureza devido ao encruamento. No envelhecimento a 300 °C, a liga apresentou aumento na dureza e no módulo de elasticidade em relação à liga na condição apenas laminada. Comparando as propriedades mecânicas com as análises microestruturais (4.5.2.1), este aumento no envelhecimento se deve à precipitação homogênea de finas agulhas de α'' na matriz β após o envelhecimento [139]. Para a liga laminada e envelhecida a 400 °C, os valores de dureza e módulo de elasticidade aumentaram quando comparados com a amostra apenas laminada, obtendo o valor máximo de 395 HV. Comparando com os resultados de DRX, o aumento nas medidas de dureza pode ter ocorrido devido à presença do encruamento associado à existência de partículas nanométricas de fase ω produzidas durante o envelhecimento, pois a presença de pequenos picos relativo à fase ω só foram observados na temperatura de 400 °C.

Já a liga envelhecida a 500 °C após laminação a frio com 50 % de redução, apresentou um decréscimo nos valores de dureza e módulo de elasticidade em relação à liga envelhecida a 400 °C. Comparando as propriedades mecânicas com as análises microestruturais (4.5.2.1), esta diminuição na dureza foi ocasionada pelos mecanismos de recuperação e/ou supressão da fase ω .

O aumento do módulo de elasticidade no geral seguiu o mesmo comportamento observado para as durezas em todas as condições de envelhecimento, apresentando o menor valor após a laminação (~58 GPa), pois geralmente a deformação plástica acarreta na diminuição do módulo de elasticidade [140]. Enquanto que o maior valor do módulo de elasticidade foi para amostra envelhecida a 400 °C (~78 GPa), após o envelhecimento a 500 °C houve um decréscimo neste valor (~69 GPa). Comparando com os resultados de DRX, o elevado módulo de elasticidade após 400 °C está relacionado à presença das fases ω e α finamente dispersa, e a diminuição do módulo após 500 °C está relacionado à recuperação e/ou supressão da fase ω [131].

4.6.2 Laminação a frio com 90 % de redução e envelhecimento (Rota 1)

A tabela 4.6 apresenta as propriedades mecânicas das amostras laminadas a frio com 90 % de redução e aquelas envelhecidas após essa etapa, de acordo com a rota 1. Para melhor compreensão, nesta tabela também estão apresentadas as condições dos tratamentos térmicos e as fases presentes identificadas nos difratogramas de raios-X.

Tabela 4.6 – Microdureza Vickers (HV 0,2), módulo de elasticidade (E) e razão HV/E da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr laminada a frio com 90 % de redução e envelhecida.

Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr	Temp. (°C)	Tempo	Dureza (HV-0,2)	E (GPa)	HV/E	Fases (DRX)
Laminada a 90 %	-	-	286,20 ± 5,39	38,28 ± 1,94	7,48	$\beta + \alpha''$
Laminada (90 %) e envelhecida		30 min	340,90 ± 3,00	55,30 ± 0,10	6,16	$\beta + \alpha''$
Laminada (90 %) e envelhecida	300	2 h	372,60 ± 4,58	73,39 ± 0,02	5,08	$\beta + \alpha''$
Laminada (90 %) e envelhecida		4 h	385,90 ± 4,12	72,36 ± 0,01	5,33	$\beta + \alpha''$
Laminada (90 %) e envelhecida		30 min	386,70 ± 4,57	57,40 ± 3,83	6,74	$\beta + \alpha + \omega$
Laminada (90 %) e envelhecida	400	2 h	428,00 ± 3,53	82,27 ± 0,02	5,20	$\beta + \alpha + \omega$
Laminada (90 %) e envelhecida		4 h	404,90 ± 7,05	77,15 ± 0,01	5,25	$\beta + \alpha + \omega$
Laminada (90 %) e envelhecida		30 min	349,90 ± 5,13	53,85 ± 0,20	6,50	$\beta + \alpha$
Laminada (90 %) e envelhecida	500	2 h	354,40 ± 5,02	66,19 ± 0,11	5,35	$\beta + \alpha$
Laminada (90 %) e envelhecida		4 h	337,20 ± 4,78	60,29 ± 0,01	5,59	$\beta + \alpha$

Na condição homogeneizada, a dureza da liga era de $\sim 228,90$ HV, e após a laminação o valor de dureza aumentou devido ao encruamento do material. O módulo de elasticidade para a condição apenas laminada apresentou valor menor, de aproximadamente 38,28 GPa, chegando próximo ao módulo de elasticidade do osso. Comparando os valores de DRX apresentados na seção 4.5.1, com os valores do módulo de elasticidade, o baixo valor está associado à precipitação da fase α'' e ao desenvolvimento da textura das fases α'' martensítica induzida por deformação e da matriz β , após a laminação a frio.

Conforme foi visto anteriormente na seção 2.3, vários estudos mostraram que o trabalho a frio pode reduzir o módulo de elasticidade de ligas de titânio do tipo β pela formação de textura preferencial da fase martensítica α'' [68,74,91,97,108,122,141,142]. O processo de laminação a frio promove a formação de uma textura capaz de modificar o parâmetro de rede da célula unitária diminuindo o módulo de elasticidade. Hanada *et al.* [33,76,92,95] em vários estudos com a liga Ti-33,6Nb-4Sn, utilizando diferentes processos de deformação a frio, investigaram o efeito da fase α'' por deformação, onde obtiveram valores de módulo de elasticidade de 40 GPa devido ao desenvolvimento da textura de α'' e β . Segundo o autor, esse baixo valor foi correlacionado à notável anisotropia elástica cristalográfica de ambas as fases, pois os módulos de elasticidade foram de 48 GPa para a fase monofásica β de textura $\langle 101 \rangle_\beta$ e 38 GPa para fase α'' de textura $\langle 010 \rangle_{\alpha''}$. Wang *et al.* [75], por meio de trabalho a frio, conseguiram diminuir o módulo de elasticidade da liga Ti-35Nb-2Ta-3Zr de 63 GPa para aproximadamente 50 GPa.

Para as amostras laminadas e envelhecidas a 300 °C por 30 min, 2 h e 4 h, os valores de dureza aumentaram quando comparados com a amostra na condição apenas deformada a 90 %, chegando ao máximo do valor de 385 HV após 4 h. Comparando as propriedades mecânicas com as análises microestruturais da seção 4.5.2.2, este aumento da dureza no envelhecimento se deve à precipitação homogênea de finas agulhas de α'' na matriz β . Confrontando com os resultados de DRX, observaram-se picos referentes às fases α'' (200) e β (200), próximo a 57°, nas três condições de envelhecimento. Observa-se ainda que o módulo de elasticidade teve um leve aumento no valor após breves tempos de envelhecimento (30 min), porém, aumentou consideravelmente após 2 h e 4 h de envelhecimento. Ou seja, pode-se elevar a dureza em curtos tempos de envelhecimento através da precipitação de pequenas partículas de fases de elevada dureza sem causar efeito pronunciado no módulo de elasticidade [61].

No envelhecimento a 400 °C, os valores de dureza e de módulo de elasticidade aumentaram com 30 min e 2 h, e em seguida houve uma queda nestas propriedades a 4 h. Uma das causas para este fenômeno se refere ao aumento da fração volumétrica das fases α e ω associadas ao encruamento. O aumento da dureza (428 HV) e do módulo de elasticidade (82,27 GPa) após 2 h foi devido à presença da fase ω e à precipitação da fase α finamente dispersa e homogênea. Após 4 h, a diminuição do módulo e dureza está relacionada ao início da dissolução da fase ω [131]. Associando-se os resultados de DRX mostrados na seção (4.5.2.2) e dureza, pode-se ver a presença de pequenos picos relativo à fase ω , que só se apresentou na temperatura de 400 °C, confirmando assim o valor de maior dureza em relação às outras temperaturas. O aumento do módulo de elasticidade no geral seguiu o mesmo comportamento observado nas durezas em todas as condições de envelhecimento, porém, este teve um leve aumento no valor após breves tempos de envelhecimento (30 min), ou seja, em curtos tempos obteve elevada dureza (386,7 HV) sem causar efeito pronunciado no módulo de elasticidade (57,4 GPa). Os comportamentos de dureza, módulo de elasticidade e a razão entre a dureza e módulo podem ser observados na Figura 4.36.

No envelhecimento a 500 °C, a liga piloto apresentou menores aumentos nos valores de dureza e módulo de elasticidade em relação às outras temperaturas. O aumento do tempo de envelhecimento não acarretou numa variação expressiva nestas propriedades. Comparando os resultados de DRX apresentados na seção (4.5.2.2) com os de dureza após 4 h de envelhecimento, houve uma diminuição nos valores de dureza devido à dissolução da fase ω e a compensação dos mecanismos de recuperação. A baixa fração volumétrica dos precipitados da fase α (nanométrica) finamente dispersa na matriz β não foi suficiente para elevar a dureza.

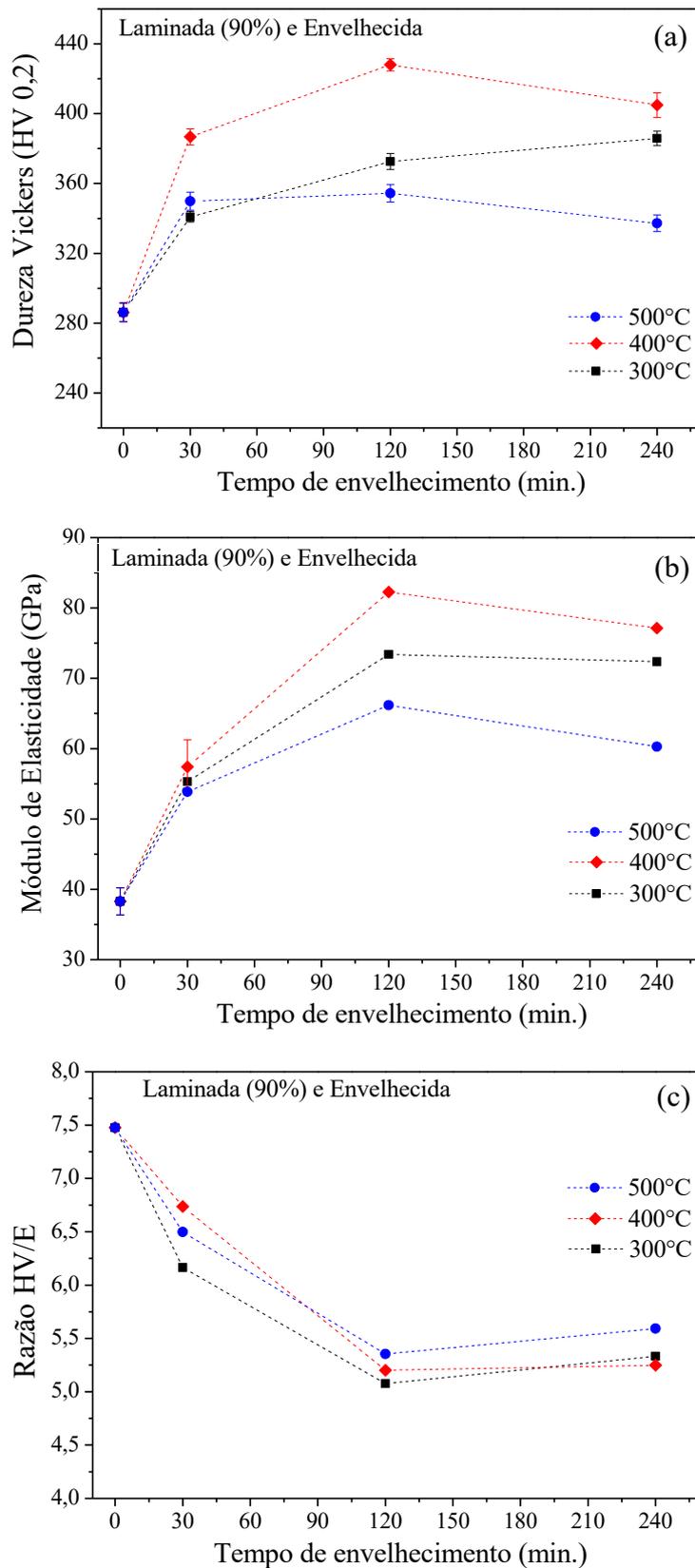


Figura 4.36 – (a) Microdureza Vickers, (b) módulo de elasticidade e (c) razão HV/E das amostras da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr laminadas a frio com 90 % de redução e envelhecidas a 300 °C, 400 °C e 500 °C por 30 min, 2 h e 4 h.

4.6.3 Recozimento após 50 % de deformação e envelhecimento (Rota 2)

A tabela 4.7 apresenta as propriedades mecânicas da amostra recozida após laminação a frio com 50 % de redução e a envelhecida após essa etapa, de acordo com a rota 2. Nesta tabela, para melhor compreensão, também estão apresentadas as condições dos tratamentos térmicos e as fases presentes identificadas nos difratogramas de raios-X. Está apresentada, para fins de comparação, as propriedades mecânicas da amostra laminada a frio com 50 % de redução.

Tabela 4.7 – Microdureza Vickers (HV 0,2), módulo de elasticidade (E) e razão HV/E da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr laminada a frio com 50 % de redução, recozida a 950 °C por 1 h após laminação a frio, e envelhecida após recozimento.

Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr	Temp. (°C)	Tempo	Dureza (HV-0,2)	E (GPa)	HV/E	Fases (DRX)
Laminada a 50 %	-	-	271,80 ± 6,70	57,62 ± 0,32	4,72	$\beta + \alpha''$
Recozida (50 %)	950	1 h	246,90 ± 2,92	58,59 ± 0,37	4,21	β
Recozida (50 %) e envelhecida	400	2 h	334,90 ± 3,73	64,27 ± 0,84	5,21	$\beta + \alpha + \omega$

É sabido que o processo de recristalização traz diminuição de dureza e resistência mecânica. Na condição prévia ao recozimento, a liga na condição laminada a frio com 50 % de redução, a dureza e o módulo de elasticidade da liga era de ~271,80 HV e 57,62 GPa, respectivamente, e após o recozimento a 950 °C por 1 h foi observada uma queda na dureza na liga (~246,90), que ocorreu devido aos processos termicamente ativados de recuperação e recristalização, porém, não houve alteração nos valores do módulo de elasticidade (58,59 GPa). Comparando os dados de DRX com os valores de dureza, a diminuição do valor de dureza da condição recozida também está associada ao fato de que a microestrutura nesta condição é composta apenas pela fase β , que possui menor dureza [62].

No tratamento de envelhecimento realizado a 400 °C por 2 h após o recozimento a 950 °C por 1 h, observou-se um aumento no valor da dureza. Comparando as propriedades mecânicas com as análises microestruturais (4.5.3.1), este aumento da dureza está associado ao surgimento das fases ω e α [88,143], mesmo apresentando picos de difração discretos e baixa fração volumétrica. O módulo de elasticidade seguiu o mesmo comportamento da dureza.

4.6.4 Recozimento após 90 % de deformação e envelhecimento (Rota 2)

A tabela 4.8 apresenta as propriedades mecânicas das amostras recozidas após laminação a frio com 90 % de redução e aquelas envelhecidas após essa etapa, de acordo com a rota 2. Nesta tabela, para melhor compreensão, também estão apresentadas as condições dos tratamentos térmicos e as fases presentes identificadas nos difratogramas de raios-X. Para fins de comparação, estão apresentadas as propriedades mecânicas da amostra laminada a frio com 90 % de redução.

Tabela 4.8 - Microdureza Vickers (HV 0,2), módulo de elasticidade (E) e razão HV/E da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr recozida a 950 °C por 1 h após laminação a frio com 90 % de redução, e envelhecida após recozimento.

Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr	Temp. (°C)	Tempo	Dureza (HV-0,2)	E (GPa)	HV/E	Fases (DRX)
Laminada a 90 %	-	-	286,20 ± 5,39	38,28 ± 1,94	7,48	β + α [*]
Recozida (90 %)	950	1 h	235,60 ± 3,03	31,36 ± 0,93	7,51	β
Recozida (90 %) e envelhecida		30 min	302,40 ± 4,97	40,82 ± 0,14	7,41	β
Recozida (90 %) e envelhecida	300	2 h	353,10 ± 5,59	57,96 ± 0,10	6,09	β
Recozida (90 %) e envelhecida		4 h	354,00 ± 3,65	52,67 ± 0,85	6,72	β
Recozida (90 %) e envelhecida		30 min	313,90 ± 3,25	52,65 ± 0,26	5,96	β + α
Recozida (90 %) e envelhecida	400	2 h	370,50 ± 6,90	58,67 ± 0,04	6,31	β + α + ω
Recozida (90 %) e envelhecida		4 h	386,90 ± 3,60	58,64 ± 0,18	6,60	β + α + ω
Recozida (90 %) e envelhecida		30 min	307,90 ± 4,68	58,95 ± 1,96	5,22	β + α
Recozida (90 %) e envelhecida	500	2 h	328,30 ± 2,95	67,33 ± 0,30	4,88	β + α
Recozida (90 %) e envelhecida		4 h	350,60 ± 4,09	65,02 ± 0,10	5,39	β + α

No geral as amostras envelhecidas após recozimento apresentaram as transformações de fases após tempos maiores comparadas às amostras envelhecidas após laminação a frio, resultando em menores valores de dureza e módulo de elasticidade, onde a condição de maior dureza (~386,9 HV) apresentou ainda assim baixo valor de módulo de elasticidade (58,6 GPa). Isso foi um excelente resultado, pois os valores do módulo variaram entre 40 GPa e 67 GPa após o envelhecimento, e isso ocorreu devido a permanência da textura de recristalização mesmo após 4 h de envelhecimento, conforme foi visto na seção 4.5.3.3.

O módulo elástico é um parâmetro físico anisotrópico que depende fortemente da orientação do cristal. A formação de textura durante a deformação a frio e tratamento de recozimento afeta o módulo de elasticidade das ligas de titânio do tipo β [99]. O processo

de recristalização traz significativa diminuição de dureza e resistência mecânica devido à diminuição da densidade de discordâncias, e o módulo de elasticidade devido à formação de textura de recristalização. Na condição prévia ao recozimento, a liga laminada a frio apresentou dureza e módulo de elasticidade de 286,20 HV e 38,28 GPa, respectivamente, e após o recozimento foi observada uma queda na dureza na liga (~235,60 HV), que ocorreu devido aos processos de recuperação e recristalização. O módulo de elasticidade que já era baixo, diminuiu ainda mais (31,36 GPa) chegando próximo ao módulo de elasticidade do osso (30 GPa). Comparando os dados de DRX com os valores de dureza, a diminuição do valor de dureza da condição recozida também está associada ao fato de que a microestrutura nesta condição é composta apenas pela fase β , que possui menor dureza [62]. Com relação ao módulo de elasticidade a diminuição deste valor está associada ao desenvolvimento da textura de recristalização $\{110\}\langle 211\rangle$, conforme mostrado na seção 4.5.3.3, porém, é necessário análises por EBSD e MET para confirmar e complementar os resultados obtidos por DRX.

Em concordância com a seção 2.3, a sequência da anisotropia em relação ao módulo de elasticidade para estruturas cristalinas CCC é: $E_{[001]\beta} < E_{[110]\beta} < E_{[112]\beta} < E_{[111]\beta}$, ou seja, as direções de textura para a fase β $\langle 001\rangle$ ou $\langle 110\rangle$ são as orientações preferenciais para obter menores módulos de elasticidade [99]. A liga Ti-22Nb-6Ta desenvolveu a textura de recristalização $\{112\} \langle 110\rangle$, onde o menor valor de módulo de elasticidade (24 GPa) desenvolvido foi ao longo de $\langle 100\rangle$ e o mais alto (64 GPa) foi ao longo de $\langle 111\rangle$ [135].

A Figura 4.37 mostra uma comparação dos valores de módulo de elasticidade, microdureza e a razão entre a microdureza e o módulo de elasticidade de todas as condições de envelhecimentos da liga processada pela rota 2. No envelhecimento a 300 °C não foi observada uma variação expressiva do módulo e da dureza com o aumento do tempo de envelhecimento, mas tiveram um leve aumento a partir de 2 h, mas que foi estabilizado até 4 h. De acordo com os resultados de DRX, não houve precipitação de nenhuma fase na matriz β .

Os maiores valores de dureza foram observados para a liga na condição envelhecida a 400 °C, e teve seu maior valor a 4 h. Observou-se ainda que o módulo de elasticidade permaneceu constante com o aumento do tempo de envelhecimento, cujos valores ficaram próximos a 58 GPa. O aumento de dureza com pouca variação no módulo de elasticidade está relacionado a partículas da fase ω e α extremamente finas.

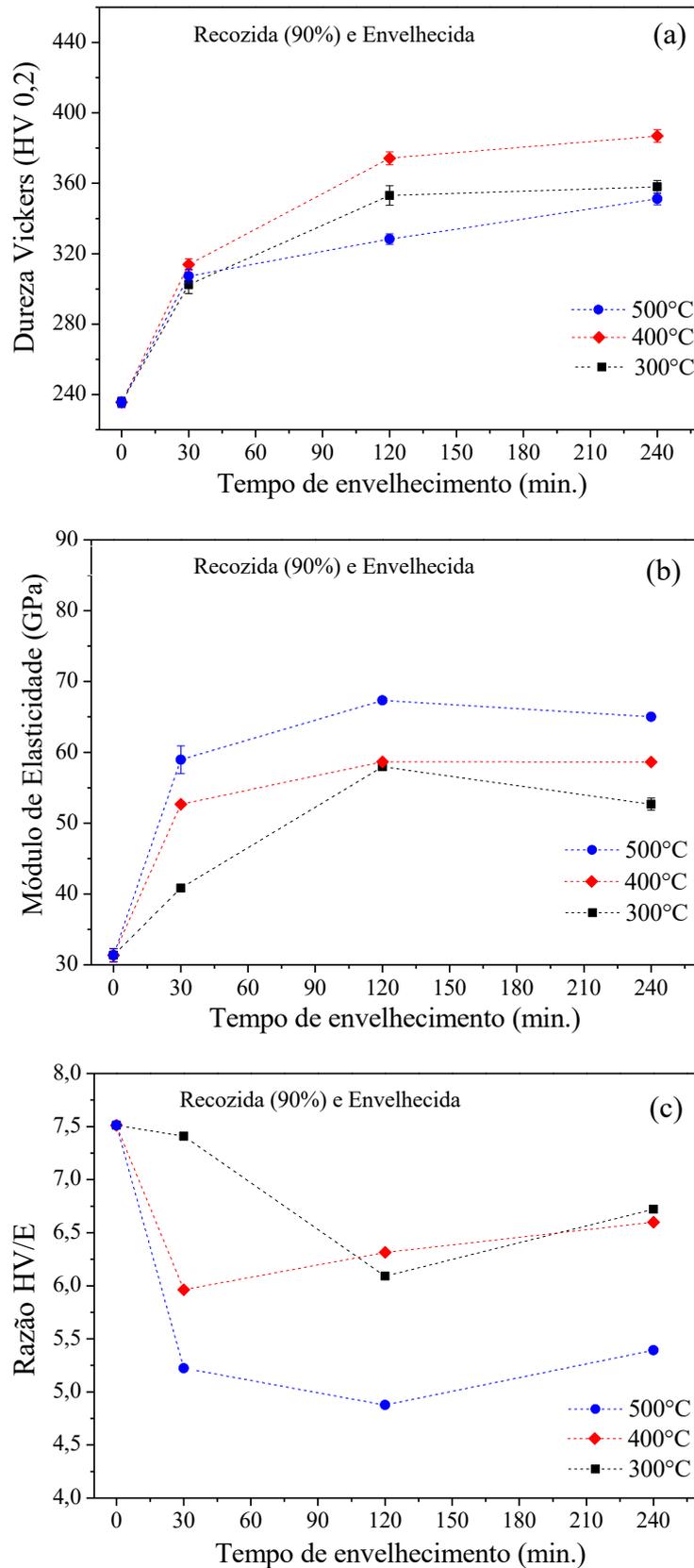


Figura 4.37 – (a) Microdureza Vickers, (b) módulo de elasticidade e (c) razão HV/E das amostras da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr recozidas a 950 °C por 1 h após laminação com 90 % de redução, e envelhecidas a 300 °C, 400 °C e 500 °C por 30 min, 2 h e 4 h.

Os maiores valores de módulo de elasticidade ocorreram para a liga na condição envelhecida a 500 °C, e estes aumentaram com o tempo de tratamento devido à maior fração volumétrica de fase α e a fina precipitação desta fase (nanométrica) na matriz β . Os valores de dureza foram menores do que os obtidos a 400 °C, devido à dissolução da fase ω após o tratamento a 500 °C.

Comparando todos os resultados referente às propriedades mecânicas da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr processada pelas rotas 1 e 2, as amostras caracterizadas após 90 % de laminação a frio apresentaram comportamentos melhores em todas as condições do que as laminadas após 50 % de redução. Conforme visto anteriormente, uma haste femoral deve possuir dureza elevada e módulo de elasticidade mais próximo possível ao do osso. Com isso, as condições mais apropriadas observadas neste trabalho referente ao módulo de elasticidade foram as condições das amostras apenas deformada a frio com 90 % de redução (~38 GPa) e após recozimento (~31 GPa). De acordo com a razão da dureza pelo módulo de elasticidade (Figuras 4.36 c e 4.37 c), os maiores valores também foram para as condições laminada a frio com 90 % de redução (HV/E = 7,48) e após recozimento (HV/E = 7,51), bem como para condição recozida e envelhecida a 300 °C por 30 min (HV/E = 7,41).

4.7 Análise de Oxigênio e Nitrogênio na liga piloto

Foi feito um controle de gases nas etapas de produção e processamento da liga, desde a liga no estado bruto de fusão (após as três refusões no forno por feixe elétrons) até o envelhecimento, pois a presença destes elementos pode comprometer as propriedades finais da liga (tabela 4.9). Os teores de elementos intersticiais de nitrogênio e oxigênio estão dentro da concentração máxima permitida para o titânio de acordo com o especificado pela norma ASTM F67 - 06, de 0,25 % e 0,03 % (% em massa), respectivamente (Figura 4.38). Conclui-se que a produção da liga foi realizada com sucesso, mostrando um bom controle de gases tanto nas fusões como no processamento da liga.

Tabela 4.9 – Análises de Oxigênio e Nitrogênio das amostras da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr em diferentes condições.

Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr	Temp. (°C)	Tempo	O (% massa)	N (% massa)
Bruto de fusão	-	-	0,1050 ± 0,0064	0,00983 ± 0,0051
Homogeneizada	1000	24 h	0,1416 ± 0,0006	0,03845 ± 0,0027
Laminada (90 %) e envelhecida	400	2 h	0,1141 ± 0,0046	0,02079 ± 0,0054
Recozida e envelhecida	400	2 h	0,1568 ± 0,0052	0,03000 ± 0,0030
ASTM F67	-	-	0,25	0,03

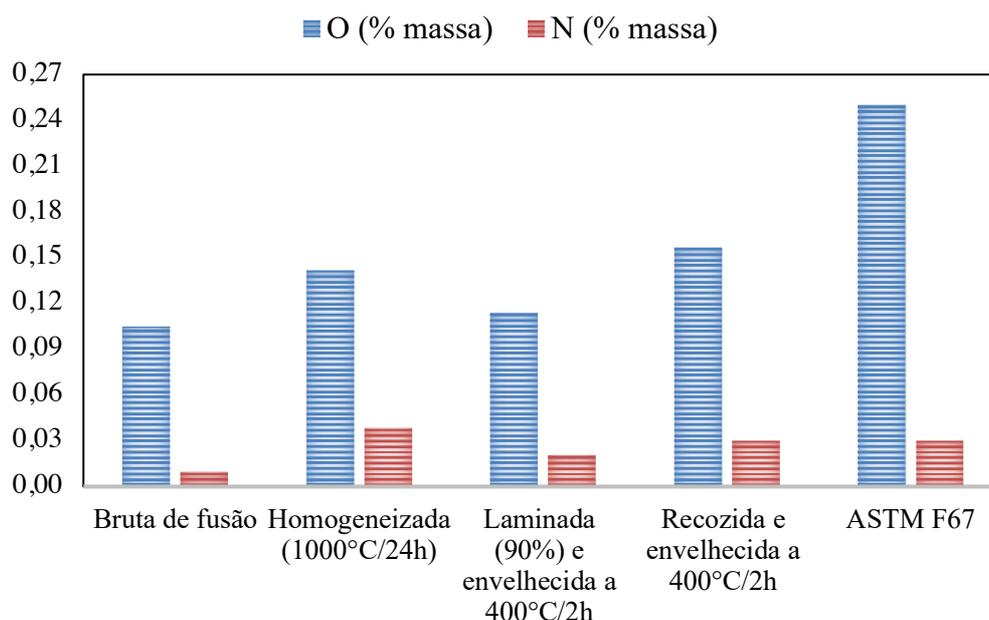


Figura 4.38 – Análises de Oxigênio e Nitrogênio das amostras da liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr em diferentes condições.

5. CONCLUSÕES

Com a caracterização das ligas de titânio do tipo β metaestável, experimentais e da liga piloto, produzidas no presente trabalho, pode-se concluir:

- Dentre as ligas experimentais, a liga de titânio Ti-24Nb-4Mo-6Zr apresentou a maior razão dureza específica / módulo de elasticidade ($HV/E = 2,60$) e menor módulo de elasticidade (~ 89 GPa), devido a maior concentração dos elementos Mo e Zr, sendo composta unicamente pela fase β . A adição do teor de Zr se mostrou efetiva na estabilização da fase β e na supressão da precipitação da fase martensítica α'' ;
- Após laminação a frio com 50 % de redução, a liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr apresentou uma microestrutura composta pela fase α'' na matriz β , baixo módulo de elasticidade (~ 58 GPa) e dureza relativamente elevada (~ 272 HV). O tratamento térmico de recozimento contribuiu efetivamente para formar microestrutura completamente recristalizada, composta pela fase β . Houve redução no valor da dureza (~ 247 HV) sem variação o módulo de elasticidade (~ 59 GPa). Dentre as condições de tratamento, a maior razão dureza específica / módulo de elasticidade foi obtida para na condição envelhecida a 300 °C por 2 h após laminação a frio ($HV/E = 5,42$), constituída de uma microestrutura composta pela fase α'' na matriz β , apresentando módulo de elasticidade relativamente baixo (~ 63 GPa);
- A liga piloto após laminação a frio com 90 % de redução apresentou uma microestrutura composta pela fase α'' na matriz β , baixo módulo de elasticidade (~ 38 GPa) devido ao desenvolvimento da textura preferencial de α'' e β durante a laminação a frio, uma boa dureza (~ 286 HV), e uma elevada razão dureza / módulo de elasticidade ($HV/E = 7,48$). O tratamento térmico de recozimento contribuiu efetivamente para formar microestrutura completamente recristalizada e composta unicamente pela fase β . Houve significativa redução nos valores do módulo de elasticidade (~ 31 GPa) devido a formação de uma textura de recristalização, e também da dureza (~ 235 HV);
- Dentre as condições de envelhecimento após laminação a 90 % de redução da liga piloto, a realizada na temperatura de 400 °C por 2 h apresentou os maiores valores de dureza (~ 428 HV) e módulo de elasticidade (~ 82 GPa). Essa elevação nas

propriedades ocorreu devido a combinação entre uma microestrutura encruada com a precipitação das fases α e ω . Os valores do módulo de elasticidade se elevaram com o aumento da dureza. A dissolução da fase ω após 500 °C de envelhecimento resultou em valores inferiores de dureza (~337 HV), e após 4 h este foi o menor dentre todas as condições de envelhecimento;

- Não houve variação expressiva na dureza e no módulo de elasticidade das amostras recozidas após laminação a frio com 90 % de redução, e envelhecidas com as diferentes condições de tratamento, devido a menor fração volumétrica de precipitação de fases α e ω , mantendo a fase β predominante em todas as condições. A condição de maior dureza (~ 387 HV) foi alcançada a 400 °C por 4h devido a precipitação da fase ω . O menor módulo de elasticidade (~41 GPa) foi obtido para o tratamento a 300 °C por 30 min;
- Em geral os valores de módulo de elasticidade nos tratamentos das duas rotas foram os menores nos tratamentos de envelhecimento realizados em tempos curtos (30 min), principalmente em baixas temperaturas (300 °C), e aumento significativo nos valores de dureza;
- Dentre as diferentes condições de processamento estudadas, a maior razão dureza específica / módulo de elasticidade foi obtida para a liga piloto recozida a 950 °C por 1 h, após 90 % de laminação a frio ($HV/E = 7,51$), constituída de uma microestrutura monofásica β composta por grãos refinados, apresentando o menor módulo de elasticidade (~31 GPa), que é próximo ao valor do osso. Contudo a liga piloto na condição envelhecida a 300 °C por 30 min após recozimento, também apresentou baixo módulo de elasticidade de (41 GPa) e uma elevada razão dureza / módulo de elasticidade ($HV/E = 7,41$), bem como microestrutura composta pela fase β , constituindo uma alternativa funcional;
- A liga piloto Ti-23,6Nb-5,1Mo-6,7Zr apresentou menor módulo de elasticidade e elevada dureza específica / módulo de elasticidade em todas as condições comparado ao da liga comercial Ti-6Al-4V.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados, sugerem-se as seguintes atividades para continuação deste trabalho:

- Analisar variação da microestrutura das ligas da classe Ti-24Nb-5Mo-7Zr após os processos de laminação a frio e de recozimento;
- Caracterizar as transformações de fases envolvidas no envelhecimento por análise térmica via calorimetria exploratória diferencial (DSC), do tamanho dos precipitados e da morfologia das fases α e ω (MET);
- Determinar a resistência à corrosão e a citotoxicidade *in vitro*;
- Estudo da resistência à fadiga;
- Desenvolver implantes ortopédicos com propriedades funcionais, produzidos a partir da liga piloto e processadas termicamente de acordo com resultados obtidos neste trabalho. A prótese apresentará baixo módulo de elasticidade (31 GPa), alcançado devido ao recozimento após a deformação plástica, e elevada dureza (~387 HV) após envelhecimento a 400 ° C por 4 h. A Figura 6.1 apresenta a proposta de projeto para a produção de uma haste femoral com rigidez gradual.

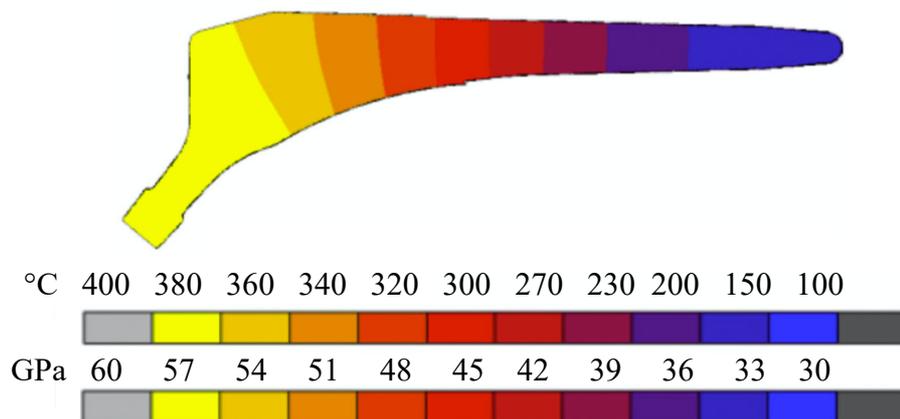


Figura 6.1 – Proposta de projeto para a fabricação de hastes femorais a partir da liga de titânio com propriedades funcionais. A graduação de temperatura será gerada pelo envelhecimento local na cabeça da haste a 400 °C por 4 h (Adaptado de [144]).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] TARRANT, S. M.; BALOGH, Z. J. The Global Burden of Surgical Management of Osteoporotic Fractures. **World Journal of Surgery**, v. 44, n. 4, p. 1009–1019, 2020.
- [2] NIINOMI, M.; NAKAI, M.; HIEDA, J. Development of new metallic alloys for biomedical applications. **Acta Biomaterialia**, v. 8, n. 11, p. 3888–3903, 2012.
- [3] HAO, Y. L. et al. Elastic deformation behaviour of Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn for biomedical applications. **Acta Biomaterialia**, v. 3, n. 2, p. 277–286, 2007.
- [4] ZHOU, Y. L.; NIINOMI, M. Microstructures and mechanical properties of Ti-50 mass% Ta alloy for biomedical applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 466, n. 1–2, p. 535–542, 2008.
- [5] TILEY, J. et al. Quantification of microstructural features in α/β titanium alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 372, n. 1–2, p. 191–198, 2004.
- [6] NAG, S.; BANERJEE, R.; FRASER, H. L. A novel combinatorial approach for understanding microstructural evolution and its relationship to mechanical properties in metallic biomaterials. **Acta Biomaterialia**, v. 3, n. 3 SPEC. ISS., p. 369–376, 2007.
- [7] GUNAWARMAN, B. et al. Mechanical properties of Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe and possibility for healthcare applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 25, n. 3, p. 296–303, 2005.
- [8] ZHOU, Y. L.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T. 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, n. 1–2, p. 283–290, 2004.
- [9] BIESIEKIERSKI, A. et al. A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys. **Acta Biomaterialia**, v. 8, n. 5, p. 1661–1669, 2012.
- [10] KURODA, D. et al. Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials. **Materials Science and Engineering A243**, v. 243, p. 244–249, 1998.
- [11] GORDIN, D. M. et al. Synthesis, structure and electrochemical behavior of a beta Ti-12Mo-5Ta alloy as new biomaterial. **Materials Letters**, v. 59, n. 23, p. 2959–2964, 2005.
- [12] GABRIEL, S. B. et al. Characterization of a new beta titanium alloy, Ti-12Mo-3Nb, for biomedical applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 536, n. SUPPL.1, p. 10–13, 2012.
- [13] GABRIEL, S. B.; NUNES, C. A.; SOARES, G. D. A. Production, microstructural characterization and mechanical properties of As-Cast Ti-10Mo-xNb alloys. **Artificial Organs**, v. 32, n. 4, p. 299–304, 2008.
- [14] CARDOSO, F. F. et al. Ti-Mo alloys employed as biomaterials: Effects of composition and aging heat treatment on microstructure and mechanical behavior. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 32, p. 31–38, 2014.
- [15] OLIVEIRA, N. T. C. et al. Development of Ti-Mo alloys for biomedical applications: Microstructure and electrochemical characterization. **Materials Science and Engineering A**, v. 452–453, p. 727–731, 2007.
- [16] NIINOMI, M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 4, n. 5, p. 445–454, 2003.
- [17] NIINOMI, M. Biologically and Mechanically Biocompatible Titanium Alloys. **Materials Transactions**, v. 49, n. 10, p. 2170–2178, 2008.

- [18] NIINOMI, M. et al. Mechanical properties and cyto-toxicity of new beta type titanium alloy with low melting points for dental applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 25, n. 3, p. 417–425, 2005.
- [19] LI, S. J. et al. Wear characteristics of Ti-Nb-Ta-Zr and Ti-6Al-4V alloys for biomedical applications. **Wear**, v. 257, n. 9–10, p. 869–876, 2004.
- [20] MAJUMDAR, P.; SINGH, S. B.; CHAKRABORTY, M. Elastic modulus of biomedical titanium alloys by nano-indentation and ultrasonic techniques-A comparative study. **Materials Science and Engineering A**, v. 489, n. 1–2, p. 419–425, 2008.
- [21] RAABE, D. et al. Theory-guided bottom-up design of β -titanium alloys as biomaterials based on first principles calculations: Theory and experiments. **Acta Materialia**, v. 55, n. 13, p. 4475–4487, 2007.
- [22] ABDEL-HADY, M.; HINOSHITA, K.; MORINAGA, M. General approach to phase stability and elastic properties of β -type Ti-alloys using electronic parameters. **Scripta Materialia**, v. 55, n. 5, p. 477–480, 2006.
- [23] ABDEL-HADY GEPREEL, M.; NIINOMI, M. Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 20, 2013.
- [24] LONG, M.; RACK, H. J. Titanium alloys in total joint replacement--a materials science perspective. **Biomaterials**, v. 19, n. 18, p. 1621–1639, 1998.
- [25] MATSUMOTO, H.; WATANABE, S.; HANADA, S. Microstructures and mechanical properties of metastable β TiNbSn alloys cold rolled and heat treated. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 439, n. 1–2, p. 146–155, 2007.
- [26] IVASISHIN, O. M. et al. A comparative study of the mechanical properties of high-strength β -titanium alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 457, n. 1–2, p. 296–309, 2008.
- [27] GABRIEL, S. B. **Processamento e caracterização de ligas Ti-Mo-Nb para aplicações biomédicas [Thesis]**. 2008. 117 f. Tese de Doutorado. UFRJ - Rio de Janeiro - RJ. 2008.
- [28] GABRIEL, S. B. et al. The effect of niobium content on the hardness and elastic modulus of heat-treated Ti-10Mo-xNb alloys. **Materials Research**, v. 13, n. 3, p. 333–337, 2010.
- [29] GABRIEL, S. B. et al. Maximisation of the ratio of microhardness to the Young's modulus of Ti-12Mo-13Nb alloy through microstructure changes. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, n. 6, p. 3319–3324, 2013.
- [30] GEETHA, M. et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review. **Progress in Materials Science**, v. 54, n. 3, p. 397–425, 2009.
- [31] SADOLLAH, A.; BAHREININEJAD, A. Optimum gradient material for a functionally graded dental implant using metaheuristic algorithms. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 4, n. 7, p. 1384–1395, 2011.
- [32] LOPES, E. S. N. et al. Femoral hip stem prosthesis made of graded elastic modulus metastable β Ti Alloy. **Materials and Design**, v. 69, n. March 2016, p. 30–36, 2015.
- [33] HANADA, S. et al. Fabrication of a high-performance hip prosthetic stem using β Ti-33.6Nb-4Sn. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 30, p. 140–149, 2014.
- [34] CHEN, Q.; THOUAS, G. A. Metallic implant biomaterials. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 87, p. 1–57, 2015.
- [35] BANERJEE, R. et al. Strengthening mechanisms in Ti-Nb-Zr-Ta and Ti-Mo-Zr-Fe orthopaedic alloys. **Biomaterials**, v. 25, n. 17, p. 3413–3419, 2004.

- [36] LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and Titanium Alloys - Fundamentals and Applications**. [s.l.] Köln, Germany: DLR – German Aerospace Center - Institute of Materials Research, Wiley- VCH, 2003.
- [37] DONACHIE, M. J. J. **Titanium: A Technical Guide**. [s.l.] Metals Park: ASM International., p. 467, 1988.
- [38] LIDE, D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. p. 1–2388, 2006.
- [39] LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. **Titanium**. [s.l.] Springer – Verlag, Germany, v. 2, p. 379, 2003.
- [40] ABDEL-HADY, M. et al. Phase stability change with Zr content in β -type Ti-Nb alloys. **Scripta Materialia**, v. 57, n. 11, p. 1000–1003, 2007.
- [41] HO, W. F.; JU, C. P.; LIN, J. H. C. Structure and properties of cast binary Ti - Mo alloys. **Biomaterials**, v. 20, n. May, p. 2115–2122, 1999.
- [42] AHMED, T.; RACK, H. J. Martensitic transformations in Ti-(16-26 at%)Nb alloys. **Journal of materials Science**, v. 31, p. 4267–4276, 1996.
- [43] ASM INTERNATIONAL'S. **Binary Alloy Phase Diagrams**. second Edi ed. [s.l.] Plus Updates on CD-ROM, 1996.
- [44] BANERJEE, S.; MUKHOPADHYAY, P. **Phase Transformations: Titanium and Zirconium Alloys**. Amsterdam: Boston: Elsevier, p. 813, 2007.
- [45] LOPES, E. S. N. **Transformações de fases e relação entre microestrutura e propriedades mecânicas de ligas Ti-Nb-Fe para aplicações biomédicas: Concepção de implantes ortopédicos com rigidez gradual**. 2013. Tese de doutorado, UNICAMP. 2013.
- [46] BANERJEE, D.; WILLIAMS, J. C. Perspectives on titanium science and technology. **Acta Materialia**, v. 61, n. 3, p. 844–879, 2013.
- [47] BHATTACHARJEE, A. et al. Room temperature plastic flow behaviour 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, p. 219–227, 2007.
- [48] MYTHILI, R. et al. Study of transformation behavior in a Ti-4.4 Ta-1.9 Nb alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 390, n. 1–2, p. 299–312, 2005.
- [49] NIINOMI, M. et al. Biomedical titanium alloys with Young's moduli close to that of cortical bone. **Regenerative Biomaterials**, n. March, p. 173–185, 2016.
- [50] NIINOMI, M. Low-Modulus Ti Alloys Suitable for Rods in Spinal Fixation Devices. In: **Interface Oral Health Science**. [s.l.] Springer Singapore, p. 3-21, 2017.
- [51] ZHANG, J. et al. Complexion-mediated martensitic phase transformation in Titanium. **Nature Communications**, v. 8, p. 1–8, 2017.
- [52] LEE, C. M. et al. Structure and Properties of Titanium-25Niobium-x Iron Alloys. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 13, n. 7, p. 695–700, 2002.
- [53] R. DAVIS; M., H. F.; WEST, D. R. F. Martensitic Transformations in Ti-Mo Alloys. **Journal of Materials Science**, v. 14, n. 3, p. 712–722, 1979.
- [54] LAHEURTE, P.; EBERHARDT, A.; PHILIPPE, M. J. Influence of the microstructure on the pseudoelasticity of a metastable beta titanium alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 396, n. 1–2, p. 223–230, 2005.
- [55] MOFFAT, D. L. ; LARBALESTIER, D. C. The Competition between Martensite and Omega in Quenched Ti-Nb Alloys. **Metallurgical Transactions A**, v. 19, n. 7, p. 1677–1686, 1988.

- [56] DOBROMYSLOV, A. V.; ELKIN, V. A. The orthorhombic α'' -phase in binary titanium-base alloys with d-metals of V-VIII groups. **Materials Science and Engineering A**, v. 438–440, n. SPEC. ISS., p. 324–326, 2006.
- [57] HUANG, Z. W. Ordered ω phases in a 4Zr-4Nb-containing TiAl-based alloy. **Acta Materialia**, v. 56, n. 8, p. 1689–1700, 2008.
- [58] TANG, X.; AHMED, T.; RACK, H. J. Phase transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys. **Journal of Materials Science**, v. 35, n. 7, p. 1805–1811, 2000.
- [59] ANKEN, S.; GREENE, C. A. Recent developments in microstructure/property relationships of beta titanium alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 263, n. 2, p. 127–131, 1999.
- [60] ZHANG, Y.; LIU, H.; JIN, Z. Thermodynamic assessment of the Nb-Ti system. **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 25, n. 2, p. 305–317, 2001.
- [61] NIINOMI, M.; NAKAI, M. Titanium-based biomaterials for preventing stress shielding between implant devices and bone. **International Journal of Biomaterials**, v. 2011, p. 1–10, 2011.
- [62] LEE, C. M.; JU, C. P.; CHERN LIN, J. H. Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys. **Journal of Oral Rehabilitation**, v. 29, n. 4, p. 314–322, 2002.
- [63] HAO, Y. L. et al. Aging response of the Young's modulus and mechanical properties of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr for biomedical applications. **Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 34A, n. 4, p. 1007–1012, 2003.
- [64] ZHOU, Z. et al. Non-isothermal phase transformation kinetics of ω phase in TB-13 titanium alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, n. 20, p. 5100–5104, 2010.
- [65] GABRIEL, S. B. et al. Control of the microhardness to Young modulus ratio by mechanical processing of a Ti-10Mo-20Nb alloy. **Materials Research**, v. 18, n. Suppl2, p. 39–42, 2015.
- [66] GABRIEL, S. B. et al. Mechanical characterization of Ti-12Mo-13Nb alloy for biomedical application hot swaged and aged. **Materials Research**, v. 18, n. Suppl 2, p. 8–12, 2015.
- [67] RAFAEL, D. et al. Effect of Some Heat Treatments on Anelastic Properties of Ti-15Zr-xMo Alloys. **Materials Science Forum**, v. 869, n. August, p. 907–912, 2016.
- [68] LI, Y. et al. New developments of ti-based alloys for biomedical applications. **Materials**, v. 7, n. 3, p. 1709–1800, 2014.
- [69] MOHAMMED, M. T.; KHAN, Z. A.; SIDDIQUEE, A. N. Beta-Titanium-Alloys-The-Lowest-Elastic-Modulus-for-Biomedical-Applications-A-Review. **International Journal of Chemical**, v. 8, n. 8, p. 822–827, 2014.
- [70] GOLOSOVA, O. A. et al. Structure and properties of titanium β -alloys Ti-Nb-Mo-Zr of medical purpose. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 291, p. 012053, 2011.
- [71] NUNES, A. R. V. et al. Microstructural Evolution of Cold-Rolled β Metastable Ti -29Nb-2Mo-6Zr Alloy. **Microscopy and Microanalysis**, v. 25, n. Suppl 2, p. 2634–2635, 2019.
- [72] NUNES, A. R. V. et al. Influence of thermo-mechanical processing on structure and mechanical properties of a new metastable β Ti-29Nb-2Mo-6Zr alloy with low Young's modulus. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 820, p. 153078, 2020.
- [73] NUNES, A. R. V. et al. Production, microstructure and mechanical properties of cold-rolled Ti-Nb-Mo-Zr alloys for orthopedic applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 743, p. 141–145, 2018.
- [74] XU, Y. F. et al. Effects of cold deformation on microstructure, texture evolution and mechanical properties of Ti-Nb-Ta-Zr-Fe alloy for biomedical applications. **Materials Science and Engineering A**, v. 547, p. 64–71, 2012.

- [75] WANG, L. et al. Microstructure and mechanical properties of cold-rolled TiNbTaZr biomedical β titanium alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 490, n. 1–2, p. 421–426, 2008.
- [76] HANADA, S.; MASAHASHI, N.; JUNG, T. K. Effect of stress-induced α'' martensite on Young's modulus of β Ti-33.6Nb-4Sn alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 588, p. 403–410, 2013.
- [77] SUN, F. et al. Investigation of early stage deformation mechanisms in a metastable β titanium alloy showing combined twinning-induced plasticity and transformation-induced plasticity effects. **Acta Materialia**, v. 61, n. 17, p. 6406–6417, 2013.
- [78] ZHOU, T. et al. Pseudo-elastic deformation behavior in a Ti/Mo-based alloy. **Scripta Materialia**, v. 50, n. 3, p. 343–348, 2004.
- [79] XU, W. et al. Phase stability its effect on the deformation behavior of Ti-Nb-Ta-In/Cr β alloys. **Scripta Materialia**, v. 54, n. 11, p. 1943–1948, 2006.
- [80] MORINAGA, M., KATO, M., KAMIMURA, T., FUKUMOTO, M. Theoretical design of β -type titanium alloys. **Titanium 92 – Science and Technology**, p. 217–224, 1993.
- [81] LAHEURTE, P. et al. Mechanical properties of low modulus β titanium alloys designed from the electronic approach. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 3, n. 8, p. 565–573, 2010.
- [82] COLLINGS, E. W. **Applied Superconductivity, Metallurgy, and Physics of Titanium Alloys**. [s.l.] Plenum Press - New York and London, v.1, p. 808, 1985.
- [83] WAN, W. et al. Microstructure characterization and property tailoring of a biomedical Ti-19Nb-1.5Mo-4Zr-8Sn alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 637, p. 130–138, 2015.
- [84] YAO, Q. et al. Influence of Nb and Mo contents on phase stability and elastic property of β -type Ti-X alloys. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 17, n. 6, p. 1417–1421, 2007.
- [85] CORREA, D. R. N. **Efeito de elementos substitucionais e intersticiais nas propriedades mecânicas e na biocompatibilidade de ligas do sistema Ti-15Zr-xMo**. 2015. 134 f. Tese de Doutorado. UNESP - Bauru - SP. 2015.
- [86] ANKEN, S.; SEAGLE, S. R. Heat Treatment of Metastable Beta Titanium Alloys. **Proceedings of a symposium sponsored by the Titanium Committee of AIME, held at the Annual Meeting of The Metallurgical Society**, p. 107–126, 1983.
- [87] GUO, Q. et al. Aging response of Ti-Nb system biomaterials with β stabilizers elements. **Materials and Design**, v. 31, n. 10, p. 4842–4846, 2010.
- [88] LOPES, E. S. N. et al. Effects of Aging Heat Treatment on the Microstructure of Ti-Nb and Ti-Nb-Sn Alloys Employed as Biomaterials. **Advanced Materials Research**, v. 324, n. January 2015, p. 61–64, 2011.
- [89] NAG, S. et al. ω -Assisted nucleation and growth of α precipitates in the Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.5Fe β titanium alloy. **Acta Materialia**, v. 57, n. 7, p. 2136–2147, 2009.
- [90] NIINOMI, M. Fatigue performance and cyto-toxicity of low rigidity titanium alloy, Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr. **Biomaterials**, v. 24, n. 16, p. 2673–2683, 2003.
- [91] HAO, Y. L. et al. Young's modulus and mechanical properties of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr in relation to α'' martensite. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 33, n. 10, p. 3137–3144, 2002.
- [92] JUNG, T. K. et al. A new concept of hip joint stem and its fabrication using metastable TiNbSn alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 536, n. SUPPL.1, p. S582–S585, 2012.

- [93] MATSUMOTO, H. et al. Anisotropy of Young's modulus and tensile properties in cold rolled α' martensite Ti-V-Sn alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 588, n. 1–2, p. 503–510, 2007.
- [94] CUI, W. et al. Crystal orientation dependence of Young's modulus in Ti-Nb-based β -titanium alloy. **Sci China Tech Sci**, v. 53, n. 6, p. 1513–1519, 2010.
- [95] HANADA, S.; MATSUMOTO, H.; WATANABE, S. Mechanical compatibility of titanium implants in hard tissues. **International Congress Series**, v. 1284, p. 239–247, 2005.
- [96] HANADA, S. et al. Effect of swaging on Young's modulus of β Ti-33.6Nb-4Sn alloy. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 32, p. 310–320, 2014.
- [97] ELMAY, W. et al. Texture evolution of orthorhombic α'' titanium alloy investigated by in situ X-ray diffraction. **Materials Science and Engineering A**, v. 679, n. September 2016, p. 504–510, 2017.
- [98] DANNO, A. et al. Effect of cold severe deformation by multi directional forging on elastic modulus of multi functional Ti+25mol% (Ta,Nb,V)+(Zr,Hr,O) alloy. **Materials and Design**, v. 31, n. Suppl 1, 2010.
- [99] CUI, W. et al. Crystal orientation dependence of Young's modulus in Ti-Nb-based β -titanium alloy. **Science China Technological Sciences**, v. 53, n. 6, p. 1513–1519, 2010.
- [100] LIN, D. J.; CHERN LIN, J. H.; JU, C. P. Structure and properties of Ti-7.5Mo-xFe alloys. **Biomaterials**, v. 23, n. 8, p. 1723–1730, 2002.
- [101] NNAMCHI, P. S. et al. Mechanical and electrochemical characterisation of new Ti-Mo-Nb-Zr alloys for biomedical applications. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 60, p. 68–77, 2016.
- [102] ZHOU, Y. L.; LUO, D. M. Microstructures and mechanical properties of Ti-Mo alloys cold-rolled and heat treated. **Materials Characterization**, v. 62, n. 10, p. 931–937, 2011.
- [103] PANAINO, J. V. P. et al. **Desenvolvimento da liga Ti-12Mo-3Nb para aplicação biomédica**. 19º CBECiMat. **Anais...Campos do Jordão, SP, Brasil: 2010**
- [104] VIEIRA, T. F. B. et al. Efeito do duplo envelhecimento nas propriedades da liga Ti-12Mo-13Nb. **Cadernos UniFOA**, v. 17, p. 89–94, 2011.
- [105] DE ALMEIDA, L. H. et al. Corrosion resistance of aged Ti-Mo-Nb alloys for biomedical applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 615, n. S1, p. S666–S669, 2014.
- [106] COJOCARU, V. D. et al. Effects of cold-rolling deformation on texture evolution and mechanical properties of Ti-29Nb-9Ta-10Zr alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 586, p. 1–10, 2013.
- [107] LAN, C. et al. Effects of cold rolling on microstructure, texture evolution and mechanical properties of Ti-32.5Nb-6.8Zr-2.7Sn-0.3O alloy for biomedical applications. **Materials Science and Engineering A**, v. 690, n. February, p. 170–176, 2017.
- [108] LAN, C. BO et al. Effects of cold deformation on microstructure and mechanical properties of Ti-35Nb-2Zr-0.3O alloy for biomedical applications. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 27, n. 7, p. 1537–1542, 2017.
- [109] GIUDICE, M. L. C. et al. **Caracterização microestrutural da liga Ti-35Nb-7,5Ta deformada por laminação a frio**. VI National Congress of Mechanical Engineering. **Anais...2010**
- [110] CHOE, H. C.; SAJI, V. S.; KO, Y. M. Mechanical properties and corrosion resistance of low rigidity quaternary titanium alloy for biomedical applications. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 19, n. 4, p. 862–865, 2009.

- [111] MACEDO, C. A. S. **Desenvolvimento de haste femoral não cimentada nacional, validada por normas internacionais**. 2007. Tese de Doutorado. Faculdade de Medicina - UFRGS - Porto Alegre - RS. 2007.
- [112] HUISKES, R.; WEINANS, H.; VAN RIETBERGEN, B. The relationship between stress shielding and bone resorption around total hip stems and the effects of flexible materials. **Clinical Orthopaedics and Related Research**, v. 27, p. 124–134, 1992.
- [113] LOPES, E. S. N. et al. **Forjamento a Frio de hastes de prótese total de quadril com propriedades mecânicas híbridas**. 19º CBECiMat. **Anais...**Campos do Jordão, SP, Brasil: 2010
- [114] NAKAI, M. et al. Self-adjustment of Young's modulus in biomedical titanium alloys during orthopaedic operation. **Materials Letters**, v. 65, n. 4, p. 688–690, 2011.
- [115] KELKAR, K. M. et al. Computational Modeling of the Vacuum Arc Remelting (VAR) Process Used for the Production of Ingots of Titanium Alloys. **Proc of the Ti-2007 Science and Technology. The Japan Institute of Metals.**, p. 1279–1282, 2007.
- [116] ABDEL-HADY, M. et al. Change in anisotropy of mechanical properties with B-phase stability in high Zr-containing Ti-based alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 480, n. 1–2, p. 167–174, 2008.
- [117] KRAUS, W.; NOLZEB, G. POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. **Journal of Applied Crystallography**, v. 29, n. 3, p. 301–303, 1996.
- [118] VILLARS, P.; CALVERT, L. D. **Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases**. 2. ed. Ohio: Metals Park, ASM International., 1991.
- [119] PING, D. H. et al. TEM investigations on martensite in a Ti-Nb-based shape memory alloy. **Scripta Materialia**, v. 54, n. 7, p. 1305–1310, 2006.
- [120] LI, P. et al. Microstructural and mechanical properties of β -type Ti–Mo–Nb biomedical alloys with low elastic modulus. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 815, 2020.
- [121] GAO, J. et al. Deformation mechanisms in a metastable beta titanium twinning induced plasticity alloy with high yield strength and high strain hardening rate. **Acta Materialia**, v. 152, p. 301–314, 2018.
- [122] WANG, Y. et al. Influence of cold rolling and ageing treatment on microstructure and mechanical properties of Ti-30Nb-5Ta-6Zr alloy. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 27, p. 33–42, 2013.
- [123] XU, T. W. et al. Cold deformation behavior of the Ti-15Mo-3Al-2.7Nb-0.2Si alloy and its effect on α precipitation and tensile properties in aging treatment. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 682, p. 404–411, 2016.
- [124] FANTON, L. et al. Texture Development in Cold Deformed and Recrystallized Ti–30Nb–4Sn Alloy and Its Effects on Hardness and Young's Modulus. **Advanced Engineering Materials**, v. 19, n. 6, p. 27–29, 2017.
- [125] CASTANY, P. et al. Design of strain-transformable titanium alloys. **Comptes Rendus Physique**, v. 19, p. 710–720, 2018.
- [126] MIN, X. et al. Deformation microstructural evolution and strain hardening of differently oriented grains in twinning-induced plasticity β titanium alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 659, p. 1–11, 2016.
- [127] BERTRAND, E. et al. Twinning system selection in a metastable β -titanium alloy by Schmid factor analysis. **Scripta Materialia**, v. 64, n. 12, p. 1110–1113, 2011.
- [128] SUN, F. et al. The role of stress induced martensite in ductile metastable Beta Ti-alloys showing combined TRIP/TWIP Effects. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, p. S505–S510, 2015.

- [129] ZHAO, G. H. et al. Microstructural evolution and strain-hardening in TWIP Ti alloys. **Acta Materialia**, v. 183, p. 155–164, 2020.
- [130] ZHANG, W. DONG et al. Microstructural evolution during hot and cold deformation of Ti–36Nb–2Ta–3Zr–0.35O alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 26, n. 5, p. 1310–1316, 2016.
- [131] KENT, D. et al. Thermal analysis of precipitation reactions in a Ti-25Nb-3Mo-3Zr-2Sn alloy. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 107, n. 4, p. 835–841, 2012.
- [132] GUO, S. et al. Suppression of isothermal ω phase by dislocation tangles and grain boundaries in metastable β -type titanium alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 550, p. 35–38, 2013.
- [133] NAG, S. **Influence of Beta Instabilities on the Early Stages of Nucleation and Growth of Alpha in Beta Titanium Alloys**. 2008. 282 f. The Ohio State University, Columbus. 2008.
- [134] KARTHIKEYAN, T. et al. Effect of cooling rate on transformation texture and variant selection during $\beta \rightarrow \alpha$ transformation in Ti-5Ta-1.8Nb alloy. **Materials Science and Engineering A**, 2010.
- [135] KIM, H. Y. et al. Texture and shape memory behavior of Ti-22Nb-6Ta alloy. **Acta Materialia**, v. 54, n. 2, p. 423–433, 2006.
- [136] MATSUMOTO, H.; WATANABE, S.; HANADA, S. Beta TiNbSn alloys with low young's modulus and high strength. **Materials Transactions**, v. 46, n. 5, p. 1070–1078, 2005.
- [137] WANG, L. et al. Effect of precipitation phase on microstructure and superelasticity of cold-rolled beta titanium alloy during heat treatment. **Materials and Design**, v. 30, n. 9, p. 3873–3878, 2009.
- [138] REN, L. et al. Influence of duplex ageing on secondary α precipitates and mechanical properties of the near β -Ti alloy Ti-55531. **Materials Characterization**, v. 144, p. 1–8, 2018.
- [139] NAG, S.; BANERJEE, R.; FRASER, H. L. 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, n. 3, p. 357–362, 2005.
- [140] YU, H. Y. Variation of elastic modulus during plastic deformation and its influence on springback. **Materials and Design**, v. 30, n. 3, p. 846–850, 2009.
- [141] MENG, Q. et al. A β -type TiNbZr alloy with low modulus and high strength for biomedical applications. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 24, n. 2, p. 157–162, 2014.
- [142] TANE, M. et al. Peculiar elastic behavior of Ti-Nb-Ta-Zr single crystals. **Acta Materialia**, v. 56, n. 12, p. 2856–2863, 2008.
- [143] CARDOSO, F. F. et al. Ti-Mo alloys employed as biomaterials: Effects of composition and aging heat treatment on microstructure and mechanical behavior. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 32, n. January 2015, p. 31–38, 2014.
- [144] YAMAKO, G. et al. Improving stress shielding following total hip arthroplasty by using a femoral stem made of β type Ti-33.6Nb-4Sn with a Young's modulus gradation. **Journal of Biomechanics**, v. 63, p. 135–143, 2017.