

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Renata Abdallah Nogueira

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DO SISTEMA Ti-Mo
CONTENDO OXIGÊNIO INTERSTICIAL PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

Bauru

2012

Renata Abdallah Nogueira

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DO SISTEMA Ti-Mo
CONTENDO OXIGÊNIO INTERSTICIAL PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

Tese apresentada à Universidade Estadual Paulista – Curso de Doutorado, para obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini.

Bauru

2012

Nogueira, Renata Abdallah.

Preparação e caracterização de ligas do sistema Ti-Mo contendo oxigênio intersticial para aplicações biomédicas /Renata Abdallah Nogueira, 2012

130 f.: il.

Orientador: Carlos Roberto Grandini

Tese (Doutorado)- Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2012

1. Biomateriais Metálicos. 2. Ligas de Titânio. 3. Oxigênio Intersticial. 4. Propriedades Mecânicas. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE RENATA ABDALLAH NOGUEIRA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 19 dias do mês de abril do ano de 2012, às 14:00 horas, no(a) Sala 03 da Pós-graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Profa. Dra. NEIDE APARECIDA MARIANO do(a) Instituto de Ciência e Tecnologia / Universidade Federal de Alfenas, Profa. Dra. ANA PAULA ROSIFINI ALVES CLARO do(a) Departamento de Materiais e Tecnologia / Faculdade de Engenharia de Guaratingueta, Prof. Dr. RAFAEL FRANCISCO LIA MONDELLI do(a) Faculdade de Odontologia de Bauru / Universidade de São Paulo, Prof. Dr. JOÃO MANUEL DOMINGOS DE ALMEIDA ROLLO do(a) Departamento de Engenharia de Materiais / Universidade de São Paulo, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de RENATA ABDALLAH NOGUEIRA, intitulada "PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DO SISTEMA Ti-Mo CONTENDO OXIGÊNIO INTERSTICIAL PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS". Após a exposição, a discente foi argüida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.




Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI



Profa. Dra. NEIDE APARECIDA MARIANO



Profa. Dra. ANA PAULA ROSIFINI ALVES CLARO



Prof. Dr. RAFAEL FRANCISCO LIA MONDELLI



Prof. Dr. JOÃO MANUEL DOMINGOS DE ALMEIDA ROLLO

DEDICO ESTE TRABALHO À MINHA MÃE SURAIÁ ABDALLAH,
À MINHA VÓ CIDA E AO TIAGO JOSÉ PEREIRA.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini.

Ao Prof. Dr. Waldek Wladimir Bose Filho.

Aos professores e funcionários do POSMAT.

Ao técnico Willians Govedise.

À FAPESP pelo apoio financeiro.

Aos amigos do Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais: Luciano, Samira, Fábio, Marcos, José Roberto, Diego, Raul, Daniela, Regiane e Pedro. E aos antigos integrantes do grupo, Luciano Almeida e Kelly Cristina.

Aos amigos do POSMAT.

Aos meus queridos amigos Maira Felix, Terlize Niemeyer, Samira Medina, André Pereira e Douglas Leite.

À minha família...

Ao meu pai Cláudio Durval Nogueira.

À minha querida Vó Cida.

Ao meu amor Tiago José Pereira.

À minha mãe Suraia Abdallah.

A Deus.

Obrigada a todos que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho. Obrigada pela amizade, carinho e apoio de todos.

**“MESMO DESACREDITADO E IGNORADO POR TODOS, NÃO POSSO DESISTIR,
POIS PARA MIM, VENCER É NUNCA DESISTIR.”**

ALBERT EINSTEIN

NOGUEIRA, R.A. **Preparação e caracterização de ligas do sistema Ti-Mo contendo oxigênio intersticial para aplicações biomédicas**. 2012. 130f. Tese (Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2012.

RESUMO

Titânio e suas ligas são empregados em aplicações biomédicas, pois possuem excelente biocompatibilidade com o organismo humano, uma excelente resistência à corrosão em meio biológico além de uma ótima relação resistência mecânica/densidade. Diversas propriedades do titânio comercialmente puro podem ser melhoradas com a adição de elementos substitucionais e intersticiais, e por técnicas de processamentos termomecânicos. O objetivo neste trabalho foi estudar o efeito de oxigênio intersticial presente em ligas do sistema binário Ti-Mo (5-20% em peso de Mo) em seu comportamento mecânico utilizando ensaios de dureza, módulo de elasticidade dinâmico e ensaio de tração, em cinco condições de estudo: após o forjamento rotativo a quente, tratamento térmico e após dopagens com oxigênio, com três diferentes teores deste elemento. As amostras foram preparadas em forno a arco e caracterizadas por medidas de composição química, análise de gases, difração de raios X, microscopia óptica e eletrônica de varredura, espectroscopia por energia dispersiva e medidas de densidade. Após as dopagens com oxigênio, observou-se um aumento na dureza da liga Ti-5Mo devido ao aumento na fração volumétrica da fase α'' . Para a liga Ti-10Mo, os valores após as dopagens permaneceram próximos à condição após tratamento térmico, não ocorrendo variações expressivas. Para as ligas Ti-15Mo e Ti-20Mo, verificou-se uma diminuição na dureza provavelmente devido ao resfriamento rápido realizado após as dopagens com oxigênio. Os valores do módulo de elasticidade da liga Ti-5Mo aumentaram com o aumento da concentração de oxigênio, pois ocorreu um aumento na fração volumétrica da fase α'' . Com relação aos valores de módulo de elasticidade da liga Ti-10Mo, não se observam variações significativas devido à adição de oxigênio. Para as ligas Ti-15Mo e Ti-20Mo, a introdução de oxigênio diminuiu o módulo de elasticidade, pois com o aumento na distância entre os átomos ocorreu a diminuição na intensidade das ligações. Analisando-se os valores das propriedades mecânicas das ligas, observa-se que o oxigênio possui um papel significativo na diminuição no alongamento, no aumento do limite de escoamento e da resistência mecânica destas ligas.

Palavras-Chave: Biomateriais Metálicos; Ligas de Titânio; Oxigênio Intersticial; Propriedades Mecânicas.

NOGUEIRA, R.A. **Preparation and characterization of Ti-Mo system alloys containing interstitial oxygen for biomedical applications**. 2012. 130p. Thesis (Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2012.

ABSTRACT

Titanium and its alloys are used in biomedical applications because they have excellent biocompatibility with human organisms, an excellent corrosion resistance in biological mediums, and great mechanical strength/density. Several properties of commercially pure titanium can be improved by the addition of interstitial and substitutional elements or by thermo-mechanical processing techniques. The purpose of this work is to study the effect of interstitial oxygen present in binary Ti-Mo system alloys (5-20% in weight of Mo) on its mechanical behavior, using hardness testing, dynamic elasticity modulus and tensile test on five conditions: after swaging, after heat treatment, and after oxygen doping, with three different levels of this element. The samples were prepared in an arc-melting furnace and were characterized by measures of chemical composition, gas analysis, x-ray diffraction, electron and optical microscopy, energy dispersive spectroscopy, and density measurements. After the doping with oxygen, an increase in hardness of the Ti-5Mo alloy due to the increased volumetric fraction of α' phase was observed. For the Ti-10Mo alloy, the values after the doping were similar to those after heat treatment, and no expressive variations occurred. For the Ti-15Mo and Ti-20Mo alloys, there was a decline in hardness, probably due to rapid cooling after the doping with oxygen. The values of the elasticity modulus Ti-5Mo alloy increased with increasing oxygen concentration, because there was an increase in the volumetric fraction of α' phase. With respect to the values of elasticity modulus of the Ti-10Mo alloy, no significant variations due to the addition of oxygen were observed. For the Ti-15Mo and Ti-20Mo alloys, the introduction of oxygen decreased the elasticity modulus, because, with the increase in distance between the atoms, there was a decrease in the intensity of the bonds. From analyzing the values of the mechanical properties of the alloys, it appears that the oxygen plays a significant role in reducing stretching and in increasing the yield strength on disposal and mechanical strength of these alloys.

Keywords: Metallic Biomaterials; Titanium Alloys; Oxygen Interstitial; Mechanical Properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de fases de equilíbrio para o sistema Ti-Mo. _____	29
Figura 2 - Diagrama TTT (tempo, temperatura e transformações de fase) para o sistema Ti-Mo. _____	30
Figura 3 - (a) Forno a arco-voltaico; (b) Detalhe do cadinho com os elementos Ti e Mo. _____	38
Figura 4 - Diagrama do sistema de tratamentos térmicos em Ultra-Alto-Vácuo. ____	41
Figura 5 - Diagrama dos tratamentos térmicos realizados. _____	43
Figura 6 - Fluxograma de preparação das amostras. _____	44
Figura 7 - Diagrama de corte do pêndulo de torção. _____	51
Figura 8 - Desenho esquemático dos corpos de prova para ensaio de tração. _____	52
Figura 9 - EDS das ligas Ti-5Mo, Ti-10Mo, Ti-15Mo e Ti-20Mo, na condição #2. (a) mapeamento do Mo e (b) mapeamento do Ti, com aumento de 50 vezes. 55	
Figura 10 - Comparação entre os difratogramas do Ti cp com as ligas Ti-5Mo, Ti-10Mo, Ti-15Mo e Ti-20Mo. _____	58
Figura 11 - Micrografias das ligas Ti-5Mo, Ti-10Mo, Ti-15Mo e Ti-20Mo, após tratamento térmico de recozimento. _____	59
Figura 12 - MEV das ligas Ti-5Mo, Ti-10Mo, Ti-15Mo e Ti-20Mo, após tratamento térmico de recozimento. _____	61
Figura 13 - Dureza em função da concentração de Mo para as ligas estudadas. ____	63
Figura 14 - Comparação do módulo de elasticidade para as amostras do sistema Ti-Mo estudadas, comparadas ao Ti cp. _____	65
Figura 15 - Módulo de elasticidade do sistema Ti-Mo em função da concentração de Mo (% em peso). _____	67
Figura 16 - Difratograma de raios X para diferentes condições da liga Ti-5Mo. ____	70
Figura 17 - Difratograma de raios X para diferentes condições da liga Ti-10Mo. ____	71
Figura 18 - Difratograma de raios X para diferentes condições da liga Ti-15Mo. ____	72
Figura 19 - Difratograma de raios X para diferentes condições da liga Ti-20Mo. ____	73

Figura 20 - Micrografias obtidas por microscopia óptica da liga Ti-5Mo, após os diferentes tratamentos térmicos realizados. _____	75
Figura 21 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-5Mo após os diferentes tratamentos térmicos realizados. _____	76
Figura 22 - Micrografias da liga Ti-10Mo, após fusão e diferentes tratamentos térmicos realizados. _____	78
Figura 23 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-10Mo após os diferentes tratamentos térmicos realizados. _____	79
Figura 24 - Micrografias da liga Ti-15Mo, após fusão e diferentes tratamentos térmicos realizados. _____	81
Figura 25 - Micrografias da liga Ti-20Mo, após fusão e diferentes tratamentos térmicos realizados. _____	82
Figura 26 - Módulo de elasticidade em função da temperatura para a liga Ti-5Mo após os diferentes tratamentos térmicos realizados. _____	85
Figura 27 - Módulo de elasticidade em função da temperatura para a liga Ti-10Mo após os diferentes tratamentos térmicos realizados. _____	86
Figura 28 - Módulo de elasticidade em função da temperatura para a liga Ti-15Mo após os diferentes tratamentos térmicos realizados. _____	87
Figura 29 - Módulo de elasticidade em função da temperatura para a liga Ti-20Mo após os diferentes tratamentos térmicos realizados. _____	88
Figura 30 - Taxa de absorção de oxigênio nos tratamentos térmicos de dopagem da liga Ti-5Mo. _____	89
Figura 31 - Taxa de absorção de oxigênio nos tratamentos térmicos de dopagem da liga Ti-10Mo. _____	90
Figura 32 - Taxa de absorção de oxigênio nos tratamentos térmicos de dopagem da liga Ti-15Mo. _____	91
Figura 33 - Taxa de absorção de oxigênio nos tratamentos térmicos de dopagem da liga Ti-20Mo. _____	92
Figura 34 - Difratoograma para a liga Ti-5Mo, após as três dopagens com oxigênio. _	95
Figura 35 - Difratoograma para a liga Ti-10Mo, após as três dopagens com oxigênio.	96
Figura 36 - Difratoograma para a liga Ti-15Mo, após as três dopagens com oxigênio.	97

Figura 37 - Difratograma para a liga Ti-20Mo, após as três dopagens com oxigênio.	98
Figura 38 - Micrografias da liga Ti-5Mo após as três dopagens com oxigênio.	99
Figura 39 - Micrografias da liga Ti-5Mo obtidas por microscopia eletrônica de varredura, após as três dopagens com oxigênio.	100
Figura 40 - Micrografias da liga Ti-10Mo após as três dopagens com oxigênio.	102
Figura 41 - Micrografias da liga Ti-10Mo obtidas por microscopia eletrônica de varredura, após as três dopagens com oxigênio.	103
Figura 42 - Micrografias da liga Ti-15Mo após as três dopagens com oxigênio.	105
Figura 43 - Micrografias da liga Ti-20Mo após as três dopagens com oxigênio.	106
Figura 44 - Módulo de elasticidade da liga Ti-5Mo após as três dopagens com oxigênio.	109
Figura 45 - Módulo de elasticidade da liga Ti-5Mo em função da concentração de oxigênio (% em peso).	110
Figura 46 - Módulo de elasticidade da liga Ti-10Mo após as três dopagens com oxigênio.	111
Figura 47 - Módulo de elasticidade da liga Ti-10Mo em função da concentração de oxigênio (% em peso).	112
Figura 48 - Módulo de elasticidade da liga Ti-15Mo após as três dopagens com oxigênio.	113
Figura 49 - Módulo de elasticidade da liga Ti-20Mo após as três dopagens com oxigênio.	113
Figura 50 - Módulo de elasticidade da liga Ti-15Mo em função da concentração de oxigênio (% em peso).	114
Figura 51 - Módulo de elasticidade da liga Ti-20Mo em função da concentração de oxigênio (% em peso).	115
Figura 52 - Curvas tensão <i>versus</i> deformação para a liga Ti-5Mo após tratamento térmico e após as três dopagens com oxigênio.	116
Figura 53 - Curvas tensão <i>versus</i> deformação para a liga Ti-10Mo após tratamento térmico e após as três dopagens com oxigênio.	118
Figura 54 - Curvas tensão <i>versus</i> deformação para a liga Ti-20Mo após tratamento térmico e após as três dopagens com oxigênio.	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades mecânicas do Ti cp e das principais ligas de Ti utilizadas como biomateriais [NIINOMI, 1998].	17
Tabela 2 - Propriedades físicas do Ti [RIUS, 1999].	20
Tabela 3 - Propriedades físicas do molibdênio [LIDE, 1999].	22
Tabela 4 - Condições para formação de solução sólida entre Ti e Mo [LIDE, 1999].	26
Tabela 5 - Pontos especiais do sistema Ti-Mo [ASM INTERNATIONAL, 1990].	28
Tabela 6 - Condição das amostras analisadas.	45
Tabela 7 - Análise química quantitativa das ligas do sistema Ti-Mo.	53
Tabela 8 - Densidade das ligas Ti-5Mo, Ti-10Mo, Ti-15Mo e Ti-20Mo, após tratamento térmico.	56
Tabela 9 - Medidas de dureza <i>Vickers</i> para as amostras das ligas Ti-5Mo, Ti-10Mo, Ti-15Mo e Ti-20Mo, após tratamento térmico.	62
Tabela 10 - Análise de gases das amostras do sistema Ti-Mo.	68
Tabela 11 - Densidade das ligas do sistema Ti-Mo, após fusão e diferentes tratamentos térmicos realizados.	69
Tabela 12 - Dureza <i>Vickers</i> (HV) para as ligas do sistema Ti-Mo, após os diferentes tratamentos térmicos realizados.	83
Tabela 13 - Análise de gases das amostras do sistema Ti-Mo, após as dopagens com oxigênio.	93
Tabela 14 - Densidade das ligas do sistema Ti-Mo após as três dopagens com oxigênio.	94
Tabela 15 - Dureza <i>Vickers</i> (HV) das ligas do sistema Ti-Mo após as três dopagens com oxigênio.	107
Tabela 16 - Propriedades mecânicas da liga Ti-5Mo nas condições após recozimento e após as três dopagens com oxigênio.	117
Tabela 17 - Propriedades mecânicas da liga Ti-10Mo nas condições após recozimento e após as três dopagens com oxigênio.	118
Tabela 18 - Propriedades mecânicas da liga Ti-20Mo nas condições após recozimento e após as três dopagens com oxigênio.	120

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 TITÂNIO	19
3.2 MOLIBDÊNIO	21
3.3 SISTEMA TI-Mo	22
3.4 EFEITO DA ADIÇÃO DE OXIGÊNIO	32
3.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS	35
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	38
4.1 MATERIAIS	38
4.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA	39
4.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS	40
4.4 ANÁLISE DE GASES	46
4.5 DENSIDADE	46
4.6 MICROSCOPIA ÓPTICA E ELETRÔNICA DE VARREDURA	47
4.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	48
4.8 DUREZA	49
4.9 MÓDULO DE ELASTICIDADE DINÂMICO	49
4.10 ENSAIO DE TRAÇÃO	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
5.1 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE MOLIBDÊNIO	53
5.2 EFEITO DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS	67
5.3 EFEITO DA ADIÇÃO DE OXIGÊNIO	89
5.4 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS - ENSAIO DE TRAÇÃO	116
6. CONCLUSÕES	121
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	124
8. REFERÊNCIAS	125

1. INTRODUÇÃO

Um estudo divulgado em abril de 2011, pelo Banco Mundial, mostra que a população brasileira está envelhecendo em ritmo acelerado. Até 2050, o número de pessoas com mais de 60 anos vai triplicar e o Brasil será bem parecido com o Japão, que tem maior população de idosos do mundo [BANCO MUNDIAL, 2011]. O envelhecimento leva a um desgaste natural de diversas funções do corpo, e com um número elevado de idosos, o número de intervenções para se obter uma melhora nas condições de vida também aumenta [GEETHA, 2009]. Além disso, com o aumento no número de veículos automotores (e um conseqüente aumento no número de acidentes) e acidentes em práticas esportivas, tem-se a necessidade da substituição e reparos de partes do corpo humano, danificadas pela ação do tempo e/ou acidentes, por materiais avançados no reparo ou substituição de partes do corpo, denominados biomateriais [SILVA, 2007; WANG, 1996].

Para ser considerado um biomaterial, o material deve possuir diversas características, como ser biocompatível, biodegradável (dependendo da aplicação), processável (para manufatura), não alérgico, não corrosivo, não tóxico, esterilizável e de baixo custo, possuir elevada resistência à corrosão em fluidos corpóreos, excelente combinação de alta resistência mecânica e baixo módulo de elasticidade, elevada resistência à fadiga e ao desgaste, e possuir boa ductilidade [WANG, 1996; LONG, 1998].

Propriedades mecânicas como limite de resistência à tração, resistência à fadiga, ao desgaste, módulo de elasticidade e ductilidade são importantes no processo de desenvolvimento e seleção do tipo do biomaterial para uma determinada aplicação. Um material com excelente combinação de alta resistência mecânica e baixo módulo de elasticidade, o mais próximo possível do osso, deve ser utilizado em implantes de longo prazo de utilização para evitar a revisão cirúrgica [GEETHA, 2009; NIINOMI, 2008a; NIINOMI, 2008b].

Infelizmente, os implantes metálicos têm demonstrado falha após o uso em longo prazo devido a diversas razões, tais como módulo de elasticidade elevado quando comparado ao do osso, baixa resistência ao desgaste e à corrosão [GEETHA, 2009].

Ti comercialmente puro é, atualmente, o material metálico mais atrativo para aplicações biomédicas. Porém, apesar de possuir excelente resistência à corrosão,

este elemento não possui propriedades mecânicas adequadas para utilização deste metal para fabricação de implantes estruturais, como prótese total de quadril. Desse modo, diversas propriedades do Ti cp podem ser melhoradas com a adição de elementos substitucionais e intersticiais, e por técnicas de processamentos termomecânicos, permitindo-lhe uma melhora em suas propriedades mecânicas [GEETHA, 2009; NIINOMI, 2008b].

O módulo de elasticidade é uma importante propriedade a ser considerada para o uso de materiais como biomateriais. É fortemente influenciado pela estrutura cristalina, pois o módulo de ligas com mais de uma estrutura é determinado principalmente pelo módulo de elasticidade e a fração de volume de cada fase constituinte. As estruturas cristalinas possuem diferentes valores de módulo de elasticidade em ligas de Ti. A fase ômega ω tem o maior módulo de elasticidade em ligas de Ti, a fase α tem maior módulo de elasticidade do que a fase α' , e a fase β , o menor [GEETHA, 2009; ZHOU, 2008].

A liga de Ti mais utilizada para a fabricação de implantes é a Ti-6Al-4V (% em peso). Esta liga possui excelentes propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Entretanto, recentemente, foi descoberto que o vanádio causa efeitos citotóxicos [STEINEMANN, 1980] e reações adversas em alguns tecidos [LAING, 1967], enquanto o alumínio tem sido associado a desordens neurológicas [McLACHLAN, 1983; PERL, 1980; BENTO, 2000]. Assim, pesquisas têm procurado alternativas à liga Ti-6Al-4V, na tentativa de se obter ligas com resistência mecânica similar (ou mais elevada), menor módulo de elasticidade e maior biocompatibilidade. As ligas mais promissoras são as que apresentam Nb, Zr, Mo e Ta como elementos de liga, adicionados ao Ti. Dentre elas destacam-se as que possuem Mo como elemento de liga, pois ele atribui ao Ti uma maior resistência à corrosão, fundamental para materiais utilizados como implantes ortopédicos e odontológicos.

A Tabela 1 mostra algumas propriedades mecânicas do Ti cp e das principais ligas de Ti utilizadas como biomateriais. Observa-se que a adição de elementos de liga ao Ti cp melhora diversas de suas propriedades mecânicas, como aumento na resistência à tração e diminuição do módulo de elasticidade, necessários para aplicação destas ligas como biomateriais.

Tabela 1 - Propriedades mecânicas do Ti cp e das principais ligas de Ti utilizadas como biomateriais [NIINOMI, 1998].

Liga	Resistência a Tração (MPa)	Limite de escoamento (σ_y)	Alongamento (%)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Tipo de liga
Ti cp grau 1	240	170	24	103	α
Ti-6Al-4V ELI	860–965	795–875	10–15	101–110	$\alpha+\beta$
Ti-15Mo (recozida)	874	544	21	78	β
Ti-13Nb-13Zr (envelhecida)	973–1037	836–908	10–16	79–84	β

A adição de elementos intersticiais em metais, como o Ti e suas ligas, causa mudança em suas propriedades mecânicas. Essa adição é acompanhada por mudanças no atrito interno, de modo que medidas de espectroscopia mecânica podem ser utilizadas para examinar características críticas dos materiais específicos [PUSKAR, 2001], verificar o comportamento desses átomos intersticiais em ligas, obtendo informações sobre imperfeições da rede cristalina, concentrações dos elementos intersticiais presentes no material e o módulo de elasticidade dinâmico [PUSKAR, 2001; NOWICK, 1972]. Esses materiais normalmente contêm oxigênio, nitrogênio, carbono, etc, como impurezas, e, embora a concentração destes elementos seja baixa, eles afetam de maneira significativa as propriedades destes materiais [NAKAI, 2009]. O oxigênio tem uma grande influência sobre a ductilidade e resistência mecânica dos metais [PARK, 2000].

O diferencial deste trabalho é o estudo da influência da adição de oxigênio intersticial nas propriedades mecânicas de ligas do sistema Ti-Mo (5, 10, 15 e 20 % em peso de Mo), visando sua aplicação como biomaterial. Este texto apresenta os detalhes da preparação e os resultados da caracterização destas ligas por medidas de composição química, análise de gases, difração de raios X (DRX), microscopia óptica e eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e medidas de densidade. Apresenta também uma análise do comportamento mecânico destas ligas utilizando medidas de dureza, espectroscopia mecânica para obtenção do módulo de elasticidade dinâmico e ensaio de tração, em cinco condições diferentes de estudo: após o forjamento rotativo a quente, tratamento térmico de solubilização e após três tratamentos térmicos de dopagem com oxigênio.

2. OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho foi estudar a influência da adição de oxigênio intersticial na microestrutura e propriedades mecânicas de ligas do sistema Ti-Mo (5, 10, 15 e 20 % em peso de Mo), visando sua aplicação como biomaterial. Para alcançar este objetivo, as amostras foram preparadas por fusão a arco e caracterizadas por composição química, análise de gases, difração de raios X (DRX), microscopia óptica e eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e medidas de densidade. A influência deste elemento intersticial no comportamento mecânico destas ligas foi avaliada utilizando medidas de dureza, espectroscopia mecânica para obtenção do módulo de elasticidade dinâmico e ensaio de tração, para as ligas após o forjamento rotativo a quente, após recozimento e após três dopagens com diferentes concentrações de oxigênio.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Titânio

O Ti foi descoberto em 1791. É o nono elemento mais abundante da crosta terrestre. Sua existência em concentrações que permitam uma extração economicamente viável não é muito frequente, pois é muito instável e se liga facilmente a outros elementos.

As ligas de Ti são caracterizadas por uma baixa densidade, uma excelente razão resistência mecânica/densidade e um bom comportamento a altas temperaturas. Essas ligas são úteis nas indústrias aeroespacial e militar. Também são utilizadas na indústria química devido a sua excelente resistência a corrosão.

O Ti apresenta transformação alotrópica a 882°C, passando da estrutura hexagonal compacta (α) para cúbica de corpo centrado (β). Essa característica oferece a possibilidade de se obter ligas com microestruturas do tipo α , β ou α/β , dependendo dos elementos ligantes que estabilizam uma ou outra fase. As ligas de Ti se definem em três tipos (segundo a capacidade dos ligantes de estabilizar a fase α ou β): ligas tipo α , tipo β e tipo α/β , em condições de equilíbrio.

Os elementos que estabilizam a fase α são aqueles que aumentam a temperatura na qual a fase α é estável. Os elementos que estabilizam a fase β permitem que a mesma se estabilize a temperaturas menores que a temperatura de transição- β . Entre os elementos β -ligantes destacam-se o vanádio (V) e o tântalo (Ta), pois são os que proporcionam ao Ti a menor temperatura de transição- β . As ligas denominadas β apresentam, à temperatura ambiente, a fase β . Denominam-se ligas α/β , ligas de Ti cuja estrutura cristalina é uma mescla da fase α e da fase β [RIUS, 1999].

Na Tabela 2 estão as propriedades físicas do Ti, como ponto de fusão, ebulição, parâmetros de rede, etc. Pode-se observar a transformação alotrópica do Ti em 882°C, passando de hexagonal compacta (HC) para cúbica de corpo centrado (CCC), e as diferenças da densidade em cada fase.

Tabela 2 - Propriedades físicas do Ti [RIUS, 1999].

Propriedades	Ti
Número atômico	22
Massa atômica (g/mol)	47,88
Ponto de fusão	1.670°C ± 5°C
Ponto de ebulição	3.260°C
Estrutura cristalina	(HC) para T < 882°C (CCC) para T > 882°C
Parâmetros de rede	α : a = 0,295 nm; c = 0,468 nm β : a = 0,332 nm (900°C)
Temperatura de transição (α/β)	882°C ± 2°C
Densidade	α (20°C): 4,51 g.cm ⁻³ β (885°C): 4,35 g.cm ⁻³

Sem qualquer impedimento, o Ti reage rapidamente com oxigênio, nitrogênio, hidrogênio e carbono. Essas reações dependem essencialmente da temperatura. Com o aumento da temperatura, essa reatividade aumenta exponencialmente.

A temperatura de transição de fase é função da composição química da liga, que é fortemente influenciada por elementos intersticiais. Metais simples dos grupos III A e IV A (por exemplo, alumínio, gálio e estanho) e os elementos intersticiais (boro, hidrogênio, carbono, oxigênio e nitrogênio) são denominados elementos α -estabilizadores e quando adicionados ao Ti puro, promovem o aumento da temperatura de transição da fase α para a fase β , denominada β -*transus*.

Já a adição de metais denominados β -estabilizadores tende a diminuir a temperatura desta transição. Existem dois tipos de β -estabilizadores: os β -isomorfos (molibdênio, vanádio, tântalo e nióbio) e os β -eutetóides (cromo, manganês, ferro, silício, cobalto, níquel e cobre), que se diferenciam pelo grau de solubilidade no Ti [ANKEM, 1999]. Os elementos β -isomorfos possuem uma alta solubilidade e os β -eutetóides formam sistemas eutetóides com o Ti.

Outra ocorrência devido à presença de β -estabilizadores é que a liga passa a apresentar uma faixa de temperaturas em que as duas fases, α e β , coexistem; assim, ao

invés de passar de α para β acima da temperatura de transição para a fase β , β -*transus*, a estrutura cristalina passa de $\alpha + \beta$ para β .

3.2 Molibdênio

A principal fonte de molibdênio (Mo) é o mineral molibdenita (MS_2). Também pode ser encontrado em outros minerais, como na wulfenita ($PbMoO_4$) e na powellita ($CaMoO_4$). O Mo é obtido da mineração desses minerais e como subproduto da mineração do cobre. Aproximadamente a metade da produção mundial de Mo se localiza nos Estados Unidos.

A adição de Mo aumenta a β -*transus*, que é uma temperatura de fundamental importância para o processamento das ligas de Ti. Os processamentos mecânicos e os tratamentos térmicos normalmente são realizados a temperaturas que fazem referência a esta temperatura de transição. A adição de Mo aumenta a resistência à corrosão da liga, aumenta a dureza, diminui a ductilidade [LIDE, 1999].

À temperatura ambiente, o Mo encontra-se no estado sólido. É um metal de transição encontrado no grupo 6 (6B) da Classificação Periódica dos Elementos. É um elemento químico essencial sob o ponto de vista biológico, a deficiência de Mo no organismo pode produzir graves problemas, porém é encontrado em todos os alimentos tornando esta deficiência muito rara. Na indústria, é muito usado na forma de ligas metálicas, principalmente no aço [INTERNATIONAL MOLYBDENIUM ASSOCIATION, 2010].

O metal puro é de coloração prateado e muito duro; além disso, tem um dos pontos de fusão mais altos entre todos os elementos puros. Em pequenas quantidades, é aplicado em diversos materiais para endurecê-los e torná-los mais resistentes à corrosão. As principais propriedades físicas e químicas do Mo estão mostradas na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades físicas do molibdênio [LIDE, 1999].

Propriedades	Mo
Número atômico	42
Massa atômica	95,94 unidade de massa atômica (uma)
Ponto de fusão	2623 °C
Ponto de ebulição	4639 °C
Estrutura cristalina	Cúbica de corpo centrado (CCC)
Parâmetros de rede	a=b=c= 0,315 nm;
Densidade	$\rho = 10,22 \text{ g.cm}^{-3}$

3.3 Sistema Ti-Mo

O aumento na concentração dos elementos β estabilizadores Mo, V, Ta e Nb tende a estabilizar a fase β e a diminuir o módulo de elasticidade, porém possuem alto ponto de fusão e elevada densidade, aumentando o ponto de fusão e a densidade das ligas de Ti, o que não é desejável para aplicação como biomateriais. Combinando vantagens e desvantagens de ligas de Ti do tipo β , tem-se que ligas com baixa concentração de elementos β estabilizadores são requeridas, pois possuem uma excelente combinação de baixo módulo de elasticidade, baixo ponto de fusão e baixa densidade, por isso a necessidade do elemento de liga ser um elemento β estabilizador eficiente. Dentre os elementos citados acima, o Mo é o β estabilizador mais eficiente, pois é o elemento que, em menor concentração, estabiliza a fase β a partir do resfriamento. De acordo com este ponto de vista, as ligas do sistema Ti-Mo são as mais adequadas para aplicações como biomateriais [ZHOU, 2008].

Nos últimos anos, ligas de Ti-Mo foram estudadas com ênfase em sua microestrutura e propriedades mecânicas.

A estrutura cristalina de ligas binárias de Ti-Mo (% em peso de Mo) foi estudada por Davis e colaboradores (1979) e Oliveira e colaboradores (2007). Eles observaram que a estrutura é sensível à concentração de Mo. Em ligas Ti-4Mo há uma mistura da fase α'' (hexagonal) e α' (ortorrômbica). A fase α' é observada quase que exclusivamente quando a concentração de Mo adicionada ao Ti alcança cerca de 6% em peso. Uma significativa retenção da fase β é observada para a liga contendo 10 % em

peso de Mo, enquanto que para concentrações acima de 10 % em peso de Mo, somente a retenção da fase β é verificada.

A retenção da fase β em ligas Ti-Mo também foi estudada por Bania e colaboradores (1994) e Ho e colaboradores (1999), que analisaram ligas do sistema binário Ti-Mo (6-20 % em peso de Mo). Eles observaram que quando a concentração de molibdênio chega a 6 %, uma fina estrutura ortorrômbica martensita α'' começa a se formar; quando a concentração é de 7,5 % a estrutura da liga é dominada pela martensita α'' ; com 9 % de Mo tem uma quantidade significativa de fase β , e, quando a concentração de Mo é de 10 % ou mais, a fase β é dominante. Os autores observaram esta sensibilidade da estrutura cristalina com a concentração de Mo utilizando medidas de difração de raios X (DRX) com baixa velocidade de varredura. Nas ligas com 6 % em peso de Mo, a separação dos picos observada nas medidas de DRX indicam uma distorção na célula unitária, diminuindo o seu nível de simetria, causada pela presença da fase ortorrômbica α'' . Esses resultados foram confirmados pelas micrografias apresentadas no artigo.

Para estabilizar a fase β na temperatura ambiente em uma liga do sistema Ti-Mo, é necessário um mínimo de 10% em peso do elemento β -isomorfo Mo [BANIA, 1994].

Em seus resultados de dureza, Ho e colaboradores (1999), que estudaram ligas do sistema Ti-Mo (6-20 % em peso de Mo), observaram que os níveis de dureza das ligas estudadas estão acima do Ti cp (160 HV) e as ligas Ti-7,5Mo e Ti-12,5Mo possuem o valor mais baixo e o nível mais alto, respectivamente, quando comparadas às ligas estudadas. Uma possível explicação para o valor encontrado para a liga Ti-7,5Mo ser menor com relação às outras, é que esta liga possui estrutura ortorrômbica α'' e essa fase é uma transição entre a estrutura cúbica de corpo centrado e hexagonal compacta e a transição envolve tensões menores do que as necessárias para formar a hexagonal α'' . Os autores estudaram também o módulo de elasticidade flexural destas ligas, e obtiveram o menor valor de módulo para a liga Ti-7,5Mo, e esse baixo valor foi atribuído à predominância da estrutura ortorrômbica α'' na liga.

O efeito da fase ω nas propriedades mecânicas e na microestrutura das ligas do sistema Ti-Mo do tipo β foi estudado por Ho e colaboradores (2008). Em seus resultados, observaram a presença de picos referentes à fase ω no difratograma apresentado para as ligas Ti-9Mo, Ti-10Mo e Ti-12,5Mo, já com menor intensidade. A partir da concentração de 15 % em peso de Mo, não foi possível observar esta fase,

somente nas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os resultados para as medidas de DRX estão de acordo com os obtidos pelo mesmo autor no artigo citado acima [HO, 1999]. Em ligas do sistema Ti-Mo do tipo β , a estrutura cúbica de corpo centrado é mantida após o aquecimento e resfriamento rápidos e a formação da fase α'' é, parcial ou completamente suprimida. Assim, em uma faixa de composição limitada de Mo, a fase metaestável ω é formada. Nas medidas de dureza, os níveis para as ligas estudadas ficaram bem acima do Ti cp, e, entre as ligas estudadas, a liga Ti-7,5Mo possui o menor valor de dureza, atribuído à presença da fase α'' , e entre as ligas do tipo β , as ligas Ti-10Mo e Ti-12,5Mo possuem os níveis mais altos de dureza, atribuídos a uma maior concentração da fase ω nestas ligas. Com relação às medidas de resistência à flexão, os valores das ligas estudadas estão bem acima do módulo do Ti cp. A liga Ti-15Mo tem um módulo de elasticidade maior que a liga Ti-7,5Mo, e a liga Ti-10Mo possui o maior módulo entre todas as ligas estudadas pelo autor. Esses valores podem ser explicados por um comportamento característico da fase ω , que possui um alto módulo de elasticidade, considerado „anormal“. Esta fase está presente na liga Ti-15Mo e em maior quantidade na Ti-10Mo.

Alves e colaboradores (2004) estudaram a microestrutura e a resistência à corrosão da liga Ti-10Mo, com três tipos de processamentos diferentes, após fusão, após tratamento térmico a 1000 °C em atmosfera de argônio por três horas e seguido de têmpera, e após refundir em centrífuga. As micrografias mostraram a presença de duas fases, α e β , principalmente depois de realizada a têmpera. Com relação ao estudo eletroquímico, as três condições estudadas apresentaram praticamente o mesmo comportamento, e a liga Ti-10Mo exibiu menor densidade de corrente quando comparada à liga Ti-6Al-4V, principalmente após realizado o tratamento térmico no campo de temperatura β , que permitiu a formação da fase α .

Oliveira e colaboradores (2007) confirmaram os resultados obtidos por Ho e colaboradores (1999), analisando ligas do sistema Ti-Mo de 4 a 20% em peso de Mo, utilizando medidas de energia dispersiva de raios X, fluorescência de raios X, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Os autores afirmam que a partir de 4% em peso de Mo, a fase α'' já pode ser observada e que com 6% em peso de Mo, esta fase é quase que exclusivamente observada. Porém, Ho e colaboradores (1999) afirmam que a fase ortorrômbica α'' começa a se formar a partir de 6 % em peso de Mo. De acordo com os resultados eletroquímicos, as ligas apresentaram resultados similares e uma alta resistência à corrosão.

Sukedai e colaboradores (2003) estudaram o papel das vacâncias e a formação de clusters em ligas Ti-20Mo, deformadas em um modo de compressão estático e modo de compressão de alta velocidade, e, então, foram envelhecidas, na transição de fase de β para ω . O comportamento aparente da fase ω envelhecida e sua morfologia foram investigados por microscopia eletrônica de transmissão. A fase ω pode surgir em ligas de Ti do tipo β por diversos fatores, como realização de têmpera, variação da velocidade de aquecimento, deformação ou resfriamento. Vacâncias e clusters introduzidos pela deformação de alta velocidade são considerados por contribuir para a ocorrência da transição da fase β para ω , pois aliviam a tensão de compressão, que surge no decorrer desta transição.

Zhang e colaboradores (2005a) estudaram a formação da fase martensita α'' em uma liga com base em Ti-Mo (Ti-Mo-Nb-V-Al) do tipo β , usando medidas de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Deformações em ligas de Ti do tipo β metaestáveis podem levar a formação da fase martensita induzida por tensão e geralmente adotam uma estrutura hexagonal distorcida denominada α'' , que possui uma cela unitária ortorrômbica. A liga estudada exibe esta estrutura ortorrômbica α'' e as medidas de MET nas amostras submetidas a pequenas tensões de tração revelaram que as finas agulhas se formam a partir dos contornos de grão na fase β .

Em um segundo artigo, Zhang e colaboradores (2005b) usaram um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução e análises de difração de raios X para mostrar o comportamento da deformação em duas ligas de Ti-Mo. A liga com 8% em peso de Mo exibe um comportamento convencional elástico/plástico na tensão que corresponde à formação irreversível da fase ortorrômbica martensita α''' . A liga com 10% de Mo exibe uma resposta pseudo-elástica com recuperação de 80% da tensão imposta. Estes resultados estão associados com a formação de outro tipo de estrutura ortorrômbica martensita, denominada α'''' , que se forma a partir dos domínios martensíticos da fase inicial, β , e é inerentemente mais reversível que a fase α'' , por causa da baixa energia necessária para propagar esta transformação.

3.3.1 Regra de Hume-Rothery

Para obter solução sólida substitucional em ligas, é necessário que os materiais envolvidos sigam as seguintes condições estabelecidas empiricamente por Hume-Rothery [ASKELAND, 2003; VAN VLACK, 1977]:

- 1) O raio atômico dos materiais não deve diferir em mais de 15%;
- 2) O tipo de estrutura cristalina deve ser o mesmo;
- 3) Para ocorrer extensa faixa de solubilidade, as valências dos dois elementos não devem diferir de mais de uma unidade;
- 4) As eletronegatividades devem ser próximas.

De acordo com a Tabela 4, tem-se que o tamanho do raio atômico do soluto (Mo) difere-se do solvente (Ti) em apenas 4%, sendo um dado satisfatório, pois quanto menor for a diferença entre os tamanhos dos átomos do soluto e do solvente, maior é a faixa de solução sólida. Os materiais possuem o mesmo tipo de estrutura cristalina somente acima da temperatura alotrópica do Ti, 882 °C; possuem as mesmas valências e a eletronegatividade dos elementos é próxima, não se difere em mais de uma unidade, indicando excelentes condições para a formação de solução sólida, pois se um deles fosse mais eletropositivo que o outro, maior seria a tendência à formação de compostos entre eles, diminuindo a faixa de solubilidade.

Tabela 4 - Condições para formação de solução sólida entre Ti e Mo [LIDE, 1999].

Condições	Ti	Mo
Raio Atômico (nm)	0,1448	0,139
Estrutura Cristalina	(HC) - T < 882°C (CCC) - T > 882°C	CCC
Valência	+2, +3 e +4	+2, +3, +4, +5 e +6
Eletronegatividade	1,54	2,16

3.3.2 Diagrama de Equilíbrio de Fases

As fases sólidas em equilíbrio para o sistema Ti-Mo, mostradas na Figura 1, são (1) CCC (β Ti, Mo) solução sólida, na qual Ti e Mo são completamente miscíveis acima da temperatura de transição do Ti puro (882°C); e (2) HCP (α Ti) solução sólida com solubilidade restrita de Mo.

Há duas descrições em conflito para a estabilidade da fase (β Ti,Mo), com relação a concentração de Mo, nos trabalhos de Duwez (1951) e Hansen e colaboradores (1951). A temperatura de transição (β -*transus*) da fase (β Ti) diminui com a concentração de Mo e não se descobriu nenhuma evidência para o gap de miscibilidade em (β Ti,Mo). Terauchi e colaboradores (1977) estabeleceram o gap de miscibilidade e uma reação monoeutetóide no diagrama de equilíbrio.

Os trabalhos de Duwez (1951) e Hansen e colaboradores (1951) mostraram que os resultados de metalografia, microscopia eletrônica de varredura (MEV), resistividade elétrica e medidas do parâmetro de rede estavam de acordo não somente sobre a existência das duas fases CCC e HC, mas também sobre as posições dos contornos das fases. Terauchi e colaboradores (1977) relataram a reação monoeutetóide em 675°C baseados nos resultados de resistividade elétrica. Estudos mostraram que medidas de análise térmica diferencial indicam que a reação ocorre a altas temperaturas, acima de 695 °C. Devido a grande pureza das amostras, este valor é aceito no diagrama de equilíbrio. A composição monoeutetóide é 21 % em peso de Mo [ASM INTERNATIONAL, 1990].

A linha *solidus*, que divide a região onde só fases sólidas são encontradas das regiões onde encontram-se fases líquidas, foi investigada por Hansen e colaboradores (1951) e Rudy (1969). Rudy usou a técnica Pirani para determinar o começo da temperatura de fusão e estimar a linha *liquidus*, que encontra-se ligeiramente acima da temperatura em que a amostra entra em colapso. Hansen determinou a temperatura de início da fusão por exame da metalografia de espécies que sofreram têmpera, com uma incerteza de $\pm 25^\circ\text{C}$. Os dados da *solidus* para Hansen e Rudy são exatamente ajustados por cálculos termoquímicos. O cálculo atual é usado para prever a linha *liquidus*, porque a temperatura de colapso da amostra não pode ser usada como uma medida quantitativa para a *liquidus*.

O máximo de solubilidade de Mo em (α Ti) é aproximadamente de 0,1 % em peso de Mo [HANSEN, 1951]. Em ligas contendo mais que 10 e 11 % em peso de Mo, a fase CCC é retida completamente durante o recozimento, isto é, a temperatura inicial martensítica começa abaixo da temperatura ambiente [DUWEZ, 1951]. A fase martensita (α'' Ti) se forma entre 0 e 4 % em peso de Mo.

Em ligas contendo de 4 a 8 % em peso de Mo, a fase (α'''' Ti) martensita tem uma estrutura ortorrômbica. A fase ω pode tomar forma durante a têmpera, da região β Ti, ou depois do envelhecimento a baixa temperatura de ligas que sofreram têmpera. A formação da fase ω como recozida (têmpera) começa em aproximadamente 8 % em peso de Mo, mas não há um bom entendimento sobre a concentração máxima de Mo a qual ω se forma. A forma envelhecida de ω ocorre em ligas de composição entre aproximadamente 8 e 26 % em peso de Mo [DUWEZ, 1951]. A temperatura de envelhecimento é de aproximadamente 350 °C.

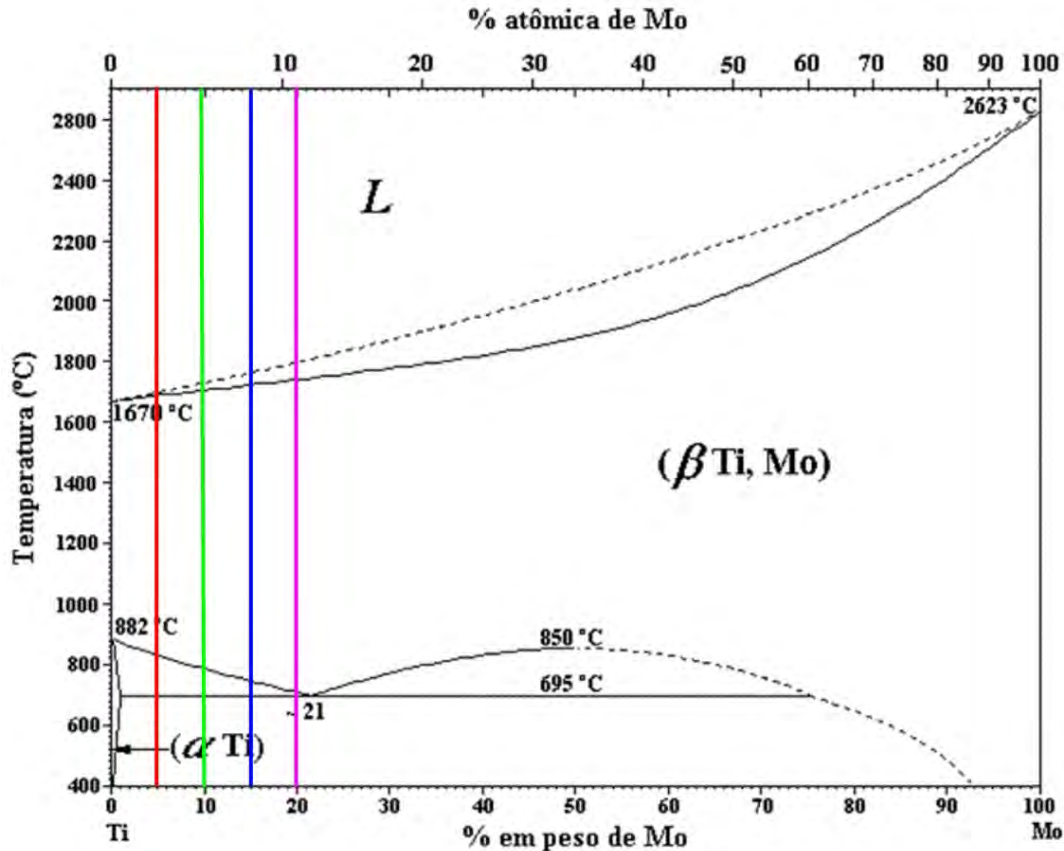
A Tabela 5 mostra as características do sistema Ti-Mo, como ponto de fusão, temperatura alotrópica, etc. A Figura 1 mostra o diagrama de equilíbrio de fases para o sistema Ti-Mo, onde em destaque, em linhas coloridas, estão as concentrações em porcentagem em peso das ligas estudadas.

Tabela 5 - Pontos especiais do sistema Ti-Mo [ASM INTERNATIONAL, 1990].

Reação	Composição (%p. Mo)	Temperatura (°C)	Tipo de Reação
$L \leftrightarrow \beta$ Ti	0	1670	Ponto de Fusão
β Ti \leftrightarrow α Ti	0	882	Transformação Alotrópica
$(\beta$ Ti) \leftrightarrow (α' Ti) + (Mo)	21	~ 695	Monoeutetóide
$(\beta$ Ti, Mo) \leftrightarrow (β Ti) + (Mo)	~ 50	~ 850	Crítico
$L \leftrightarrow$ Mo	100	2623	Ponto de Fusão

Observa-se uma grande diferença nos pontos de fusão do Ti e Mo, tornando este sistema difícil de ser obtido com uma grande homogeneidade do Mo em Ti, podendo ocorrer a formação de segregados.

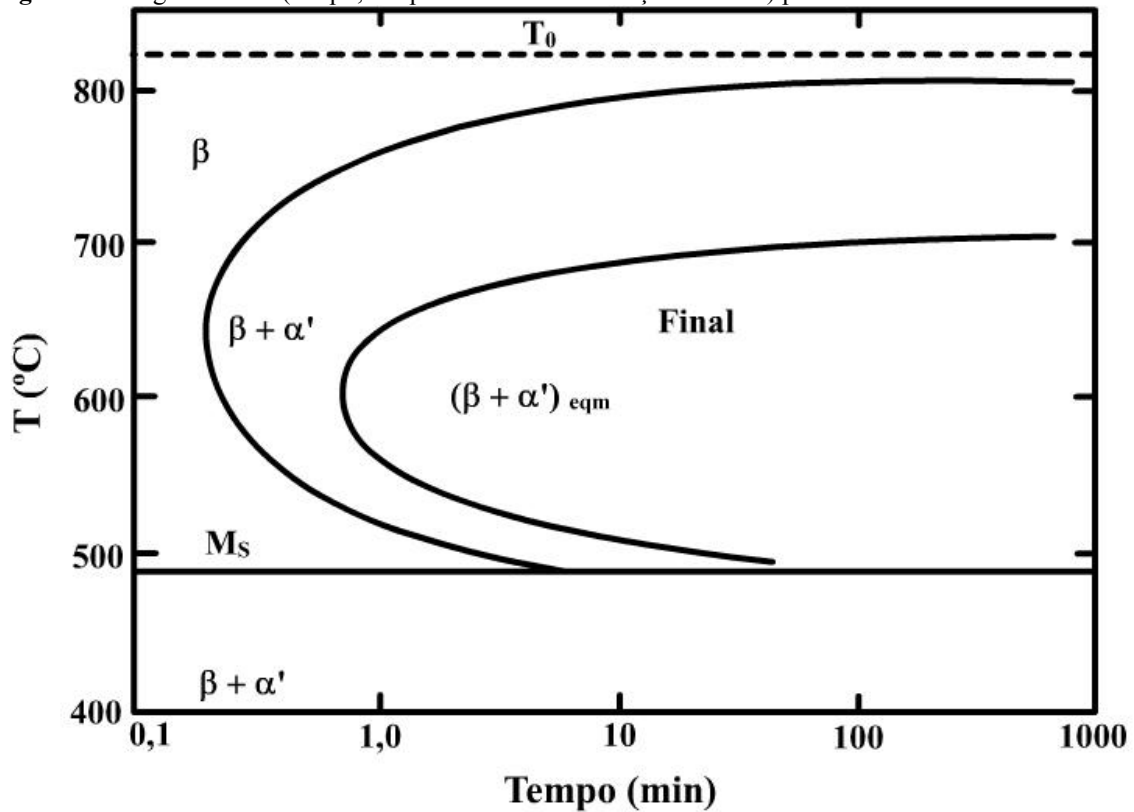
Figura 1 - Diagrama de fases de equilíbrio para o sistema Ti-Mo.



Fonte: ASM INTERNACIONAL (1990).

3.3.3 Diagrama Tempo, Temperatura e Transformação de Fase

A Figura 2 mostra o diagrama tempo, temperatura e transformações de fase (TTT) para o sistema Ti-Mo. O início da transformação martensítica é indicado por M_s e representado por uma linha horizontal (independente do tempo). Esta transformação ocorre quando a fase β é resfriada (não é termicamente ativada). O início e término da reação de precipitação isotérmica variam com a temperatura, como resultado da dependência da temperatura da nucleação e processos de crescimento. Precipitação é completada quando a fração de equilíbrio de α é estabelecida de acordo com a regra da alavanca [LIDE, 1999].

Figura 2 - Diagrama TTT (tempo, temperatura e transformações de fase) para o sistema Ti-Mo.

Fonte: LIDE (1999).

3.3.4 Fases Metaestáveis

Ligas de Ti que contêm β -estabilizadores como elementos de liga, tais como Mo e V, podem reter a fase β a temperatura ambiente a partir do resfriamento rápido. A incompleta retenção desta fase resulta na formação de duas possíveis microestruturas metaestáveis (de maneira isolada ou em conjunto): martensita (hexagonal ou ortorrômbica) e fase ômega ω [PATON, 1973].

3.3.4.1 Martensita α' e martensita ortorrômbica α''

Uma transformação martensítica, por definição, é uma transformação que não envolve difusão de elementos de liga, isto é, não ocorre mudança na composição. A

martensita é formada por resfriamentos suficientemente rápidos para impedir a difusão e a transformação em outras fases. Existem basicamente dois tipos de martensita em ligas de Ti: martensita hexagonal α'' e martensita ortorrômbica α' .

Martensita hexagonal é uma estrutura α supersaturada e fora de equilíbrio, e a martensita ortorrômbica é uma fase ortorrômbica formada a partir da fase β , que ocorre em certas ligas produzidas a partir da transformação da fase β para α , no resfriamento. Alguns tratamentos térmicos em ligas de Ti e/ou posterior envelhecimento envolvem a formação de martensita.

3.3.4.2 Ômega ω

A fase ω é produzida como uma estrutura metaestável, onde certas ligas a base de Ti, Zr, Mo e Nb, contendo uma concentração limitada do soluto, são resfriadas rapidamente (têmpera) e envelhecidas. A fase ω afeta de maneira significativa as propriedades mecânicas e a supercondutividade dessas ligas [SUKEDAI, 1987].

A estrutura cristalina determinada para ω pode ser descrita como uma sequência ordenada de deslocamentos de planos da rede cúbica e a transformação pode ser representada pelo desenvolvimento de uma onda senoidal de deslocamento longitudinal ao longo da direção [111]. A transformação ω é altamente reversível e ocorre em uma ampla faixa de temperatura abaixo de uma temperatura inicial bem definida [COOK, 1974].

A fase β tem estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), enquanto que a fase ω é metaestável e possui simetria hexagonal. Em ligas de Ti do tipo β , sabe-se que a transformação $\beta \rightarrow \omega$ ocorre frequentemente devido ao aquecimento e aplicação de tensão e o aparecimento desta fase torna a liga mais dura e frágil [SUKEDAI, 1997].

Em ligas de Ti do tipo β , a transformação $\beta \rightarrow \omega$ ocorre como resultado da realização de têmpera, aquecimento ou resfriamento e aplicação de tensão [SUKEDAI, 2003].

Os resultados encontrados na literatura para a concentração necessária de elementos β -estabilizadores para inibir o surgimento da fase ω e reter completamente a

fase β à temperatura ambiente a partir do resfriamento são muito divergentes. Estima-se somente uma faixa de concentração destes elementos [PATON, 1973].

3.4 Efeito da adição de oxigênio

A adição de elementos intersticiais em metais, como o Ti e suas ligas, causa mudança em suas propriedades mecânicas. As medidas de espectroscopia mecânica têm sido muito utilizadas para verificar o comportamento desses átomos intersticiais em ligas, pois por meio delas pode-se obter informações sobre imperfeições da rede cristalina e determinar as concentrações dos elementos intersticiais presentes no material [NOWICK, 1972].

Ao avaliar o estado limiar de materiais e estruturas, é também essencial quantificar a capacidade de amortecimento, o defeito do módulo de Young, características microplásticas, relaxação e fenômenos de elasticidade adicionais, etc. Esses processos são também acompanhados por mudanças do atrito interno, de modo que medidas de atrito interno podem ser utilizadas para examinar o processo e características críticas dos materiais específicos [PUSKAR, 2001].

São muitos estudos avaliando diversas propriedades do sistema Ti-Mo para aplicações como biomaterial. O diferencial deste trabalho é o estudo da influência da adição de oxigênio intersticial nas propriedades mecânicas deste sistema, visando sua aplicação como biomaterial, ou seja, sem prejudicar sua biocompatibilidade.

Segundo Jaffe (1958), o Ti possui potencialidade para formação de soluções sólidas intersticiais com hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e carbono, devido a sua natureza transitória e a razão entre seus diâmetros ser favorável. O autor observou que, enquanto o parâmetro a_0 permanece essencialmente constante para solução de nitrogênio e oxigênio, o parâmetro c_0 aumenta e associou isso ao fato de que a razão c/a do Ti de alta pureza experimental é menor do que a teórica. Ele relata que os dois fatos mais importantes do Ti rico em oxigênio são que a transição de α para β é alterada, aumenta a temperatura de transição, por ser um α estabilizador, e o ponto de fusão aumenta sensivelmente.

Nakai e colaboradores (2009) estudaram o efeito da concentração de oxigênio na microestrutura e propriedades mecânicas da liga biomédica Ti-29Nb-13Ta-

4,6Zr nas condições após solubilização e envelhecimento, com três diferentes concentrações de oxigênio, por medidas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), ensaios de tração e dureza *Vickers*. Eles observaram, nas ligas solubilizadas, que os valores de dureza aumentaram com a concentração de oxigênio e o mesmo comportamento foi observado nas ligas envelhecidas a 723 K, em intervalos de tempos diferentes. Analisando a microestrutura por DRX e MET, observaram que a fração de volume da fase α precipitada durante o tratamento térmico de envelhecimento aumenta com o aumento da concentração de oxigênio nesta liga. Com relação aos valores de módulo de elasticidade, eles observaram um aumento com a concentração de oxigênio e atribuem este fato ao aumento na fração volumétrica da fase α com a concentração de oxigênio.

Rack e Qazi (2006) estudaram ligas de Ti produzidas para aplicação biomédica. Os autores discutem propriedades do Ti cp, em seguida discutem o efeito da composição química, tamanho de grão e morfologia nas propriedades mecânicas em ligas do tipo $\alpha+\beta$, e por fim, discutem o efeito do tratamento térmico de envelhecimento nas propriedades mecânicas de ligas β metaestáveis. Nesta última parte, os autores estudaram a liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, que possui módulo de elasticidade igual a 55 GPa, após diferentes tratamentos de envelhecimento com três diferentes concentrações de oxigênio. A concentração de oxigênio na liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr influencia fortemente seu comportamento de envelhecimento e, portanto, suas propriedades mecânicas. Um tratamento térmico no campo de fase β , seguido de têmpera, resulta na retenção completa da fase β em ligas contendo acima 0,68 % em peso (%p.) de oxigênio. O oxigênio restringe o movimento dos defeitos lineares em ligas de Ti β metaestáveis, necessário para a formação da fase ω , dificultando assim sua formação. Sendo um forte α estabilizador, ele promove a formação da fase α . Eles observaram que após os tratamentos de envelhecimento, em baixo teor de oxigênio, forma-se uma fina precipitação da fase ω ; com o teor de oxigênio de 0,46 %p., resulta em uma mistura de precipitados das fases ω e α , e com uma maior concentração de oxigênio (0,68 %p.), observa-se a precipitação da fase α , não ocorrendo a formação da fase ômega ω .

A adição de oxigênio pode influenciar a quantidade de elementos β -estabilizadores necessários para reter completamente a fase β à temperatura ambiente, a partir do resfriamento rápido. De acordo com Paton e colaboradores (1973), a discrepância encontrada na literatura para esta concentração pode ser explicada pela diferença na quantidade de elementos intersticiais, como oxigênio e nitrogênio, presente

nas ligas estudadas. Para verificar esta hipótese eles estudaram ligas do sistema Ti-V com 17, 18, 19 e 20 % em peso de V, cada uma com duas concentrações diferentes de oxigênio (0,025 e 0,175 % em peso). Comparando as ligas com mais e menos oxigênio, observaram que nas ligas com maior concentração de O, a quantidade de V necessária para reter completamente a fase β diminuiu em 2 %. Observou-se também que a adição de O diminuiu consideravelmente a temperatura M_s (temperatura de início da transformação martensítica). Os mecanismos de transformação de $\beta \rightarrow \omega$ envolvem movimentação de discordâncias, e com a adição de O, esta movimentação pode ser limitada.

Segundo Lee e colaboradores (1990), o oxigênio, sendo um forte α -estabilizador, influencia a estabilidade relativa das fases e afeta sua fração volumétrica. Átomos de oxigênio também têm uma influência direta no módulo e na capacidade de amortecimento através dos efeitos sobre a força das ligações atômicas. Eles estudaram a influência da concentração de oxigênio e de diversos tratamentos térmicos no módulo de elasticidade e na capacidade de amortecimento da liga Ti-6Al-4V. Foram realizados tratamentos térmicos de solubilização, seguido de têmpera, e de envelhecimento, nas amostras sem a adição de oxigênio, e também em amostras com três diferentes concentrações em peso de O. Concluíram que com o aumento na concentração de oxigênio, o módulo de elasticidade aumenta linearmente, e que o efeito na capacidade de amortecimento é insignificante, e este efeito é aproximadamente independente dos tratamentos térmicos realizados.

Geng e colaboradores (2011) estudaram o escoamento e o encruamento na liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr contendo alta concentração de oxigênio (0,14, 0,33 e 0,70 % em peso de oxigênio). De acordo com o estudo, a temperatura β -*transus* desta liga aumenta 43 K com a adição de 0,1% em peso de oxigênio, por ser um α -estabilizador. A dureza destas ligas aumenta com o aumento da concentração de oxigênio devido ao endurecimento por solução sólida. Com relação às medidas de módulo de elasticidade, a adição de oxigênio provoca aumento no módulo, que pode ser atribuído à dissolução de oxigênio na fase β , já que esta é única. Com o aumento de O, a resistência a tração aumenta e o alongamento diminui e depois aumenta. As ligas com maior concentração de O (0,70% em peso) exibem boa ductilidade e alta resistência à tração. Na liga com baixa concentração de O, observa-se, duplo limite de escoamento atribuído à transformação martensítica induzida por deformação, melhorando o alongamento e aumentando o encruamento e, após o ensaio de tração, observou-se o surgimento da fase

α'' . O aumento da concentração de O diminui a temperatura de início da transformação martensítica, M_s , suprimindo o surgimento da fase α'' . Na liga com 0,70% em peso de O, observa-se alta resistência mecânica e alta plasticidade, pois o oxigênio em maior concentração interage com as discordâncias, dificultando a movimentação das mesmas, sendo a condição que apresenta melhora das propriedades mecânicas.

3.5 Propriedades Mecânicas

3.5.1 Microdureza Vickers

A propriedade mecânica denominada dureza é muito importante de ser considerada. É uma medida da resistência de um material a uma deformação plástica localizada, uma pequena impressão ou um risco [CALLISTER, 2002].

A medida de dureza realizada neste trabalho é a Dureza *Vickers* (HV), onde o penetrador é uma pirâmide de diamante de base quadrada, com um ângulo de 136° entre as faces opostas. Como este penetrador é praticamente indeformável e todas as impressões são semelhantes entre si, a dureza é independente da carga, ou seja, o número índice de dureza obtido é o mesmo qualquer que seja a carga usada para materiais homogêneos.

O penetrador de diamante é forçado contra a superfície do corpo de prova. As cargas aplicadas variam entre 1 e 1000g. A impressão resultante é observada sob microscópio e medida; essa medição é convertida em um número índice de dureza, conforme a seguinte expressão, mostrada na equação (1) [PADILHA, 2000].

$$HV = \frac{1,8544Q}{d^2} \quad (1)$$

onde: Q (Força) é dada em kgf ou N, d em mm e HV é dada em N/mm² ou kgf/mm².

Alguns mecanismos de endurecimento podem aumentar a resistência mecânica de um material, ou seja, evitam a deformação plástica. A deformação plástica ocorre principalmente por movimentação de discordâncias, e, dificultando essa

movimentação, aumenta a resistência mecânica dos metais e suas ligas. O endurecimento por deformação ou encruamento é o mais utilizado dentre os mecanismos de endurecimento e o que dificulta a movimentação das discordâncias são outras discordâncias, ou seja, durante o encruamento, as discordâncias movimentam-se, multiplicam-se, interagem entre si adquirindo degraus e formando emaranhados, dificultando a movimentação. Outro mecanismo utilizado é a redução do tamanho de grão e aumento da quantidade de grãos, pois esses contornos atuam como barreiras para a movimentação das discordâncias. Átomos de impurezas ou solutos em solução sólida atuam como obstáculos à movimentação das discordâncias, pois distorcem a rede cristalina e este mecanismo é conhecido por endurecimento por solução sólida. Precipitados também são obstáculos ao movimento das discordâncias, e a formação de fase secundária [PADILHA, 2000].

3.5.2 Módulo de Elasticidade

O módulo de elasticidade é uma propriedade importante dos materiais para aplicações em implantes, pois a insuficiente absorção de impactos, devida à diferença entre o módulo de elasticidade entre o implante e o osso, pode levar à perda óssea e da prótese. Módulo de elasticidade é uma medida para a rigidez do material. Seu valor é diretamente relacionado com a ligação atômica na rede cristalina e, portanto, aumenta com o seu grau de ordenação. A força desta ligação está relacionada com a estrutura cristalina e as distâncias entre os átomos, que pode ser afetada pela adição de elementos de liga, realização de tratamentos térmicos e deformação plástica.

Com relação ao osso humano, o módulo de elasticidade varia entre 10 e 30 GPa. Os materiais metálicos com módulo de elasticidade mais baixo possuem módulo da ordem de 55 a 85 GPa [NIINOMI, 1998]. Devido à diferença no módulo de elasticidade entre o implante e o osso, a absorção da carga imposta também se difere, o implante, com maior módulo de elasticidade tem maior capacidade de absorção de carga, diminuindo a carga que inicialmente era aplicada ao osso. Esse fator é denominado *stress-shielding*, que se refere à redução da densidade óssea (osteopenia), como resultado da eliminação de tensões normais do osso por um implante, que acontece, por exemplo em uma artroplastia total de quadril. Isto porque, pela Lei de

Wolff, o osso em uma pessoa saudável ou animal vai se remodelar em resposta às cargas as quais é submetido. Portanto, se o carregamento em um osso diminui, o osso vai se tornar menos denso e mais fraco, pois não há estímulo para remodelação contínua, que é necessária para manter a massa óssea [SUMNER, 1998].

Dentre as diversas técnicas e métodos utilizados para se obter o módulo de elasticidade de materiais, a técnica do Pulso-Eco Ultra-sônico é a mais usada. Nesta técnica, a atenuação de ondas ultra-sônicas é medida na amostra e o módulo de elasticidade é obtido por meio da velocidade do som no material, por meio da superposição de dois pulsos sonoros [NOWICK, 1972; TRUDEL, 1969]. Porém, uma desvantagem desta técnica é que com ela se obtém apenas o módulo de elasticidade.

A técnica do Pêndulo de Torção permite obter o módulo de elasticidade dinâmico [NOWICK, 1972; ISO 6721-2, 1994]. Assim, pode-se medir o amortecimento das vibrações livres do sistema, relacionado com a dissipação da energia elástica e medir a frequência de oscilação, f , relacionada com o módulo de elasticidade, E , por:

$$E = \frac{32}{3} \pi^2 \Lambda I f^2 \quad (2)$$

com, $\Lambda = \frac{32L}{\pi d^4}$, para uma amostra de seção circular; onde L é o comprimento útil e d é o diâmetro da amostra [ISO 6721-2, 1994].

O momento de inércia, I , do sistema foi obtido experimentalmente, por meio de um método proposto por Pintão e colaboradores (2006).

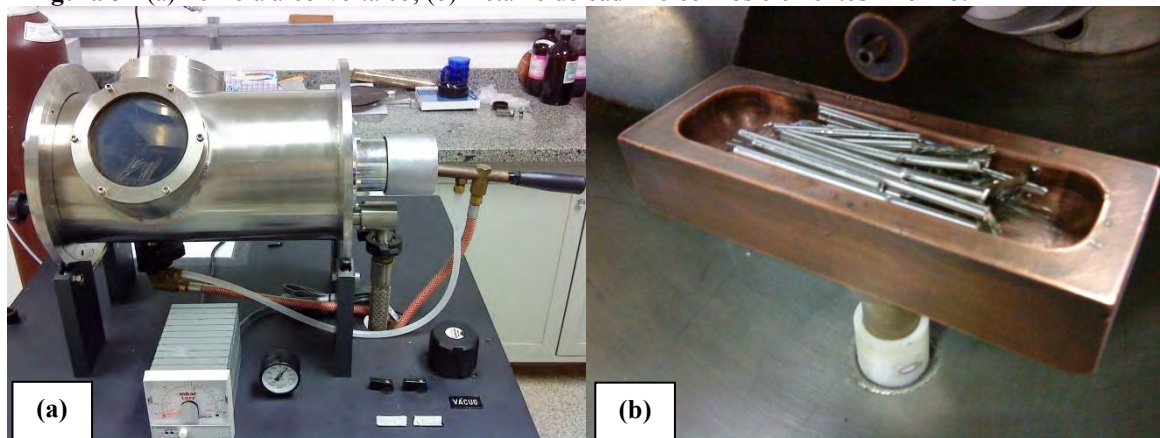
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 Materiais

As ligas foram produzidas no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, da Universidade Estadual Paulista, Bauru, São Paulo.

As ligas utilizadas neste estudo foram obtidas a partir do Ti cp (grau 1), de 99,7% de pureza e de Mo, com 99,9% de pureza, na forma de fios, fornecidos pela Sigma-Aldrich. O equipamento empregado para a fusão das amostras foi um forno a arco-voltaico com atmosfera inerte (gás argônio) e cadinho de cobre refrigerado com água, conforme mostra a Figura 3.

Figura 3 - (a) Forno a arco-voltaico; (b) Detalhe do cadinho com os elementos Ti e Mo.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os materiais foram pesados em uma balança de precisão (0,001 g de resolução) de acordo com a composição química escolhida. Após o corte dos materiais com disco diamantado, foi realizada uma decapagem química do Ti e Mo para a limpeza destes materiais, em uma solução constituída de ácido fluorídrico, ácido nítrico e água destilada, em uma proporção de 2:2:1 [BOYER, 1994].

Em seguida, o Ti e o Mo foram colocados em um cadinho de cobre existente no interior da câmara de fundição. Com o fechamento desta câmara, iniciou-se a

retirada de todo o ar contido em seu interior para posteriormente realizar-se a fundição em uma atmosfera inerte (argônio). Esse processo é conhecido como lavagem da atmosfera (purga) e foi repetido cinco vezes para garantir uma atmosfera inerte. Uma bomba de vácuo mecânica é acionada, obtendo-se valor equivalente a 8×10^{-3} Torr. Após isso, é inserida uma pressão de argônio. Ao final da quinta vez, a pressão de argônio foi mantida para a fusão das amostras. Para garantir a homogeneização das ligas, as amostras foram refundidas cinco vezes [ALVES, 2004].

As amostras passaram por um forjamento rotativo a quente para a obtenção de amostras cilíndricas. O forjamento foi realizado em uma máquina da marca FENN, no Laboratório de Fusão por Feixe de Elétrons e Tratamentos Termomecânicos da UNICAMP, e consistiu no aquecimento da amostra até a temperatura de trabalho em um forno resistivo, com temperatura entre 780 e 860°C, aproximadamente, e em seguida a redução de suas dimensões iniciais e resfriamento ao ar. As amostras foram aquecidas por aproximadamente 20 min e depois forjadas, entre cada etapa de deformação, as amostras foram aquecidas por aproximadamente 5 min. As amostras foram finalizadas com aproximadamente 4 mm de diâmetro e então cortadas em cilindros de aproximadamente 50 mm de comprimento.

4.2 Composição Química

A análise química quantitativa foi realizada no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), pertencente ao Departamento de Materiais, UFSCar.

O objetivo desta análise é a determinação de constituintes metálicos nas amostras das ligas estudadas, para determinação de sua composição química. Os elementos de interesse foram determinados em um espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido (Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS), modelo VISTA, da marca Varian, a partir da solubilização em meio ácido, identificação dos constituintes utilizando-se o método Rapid Quant, sendo realizada, a seguir, análise quantitativa.

Esta técnica fundamenta-se na excitação de átomos e moléculas da amostra a ser analisada, que ocorre devido a energia do laser ser focalizada na superfície desta amostra, induzindo a formação de um plasma. Permite análises rápidas, com amostras

de massa entre 0,1 e 100 μg , simplifica a etapa de preparação da amostra para a análise, pode ser aplicável para análise de gases, líquidos e sólidos, e, possibilita a análise direta de materiais de difícil dissolução [SANTOS, 2006].

4.3 Tratamentos Térmicos

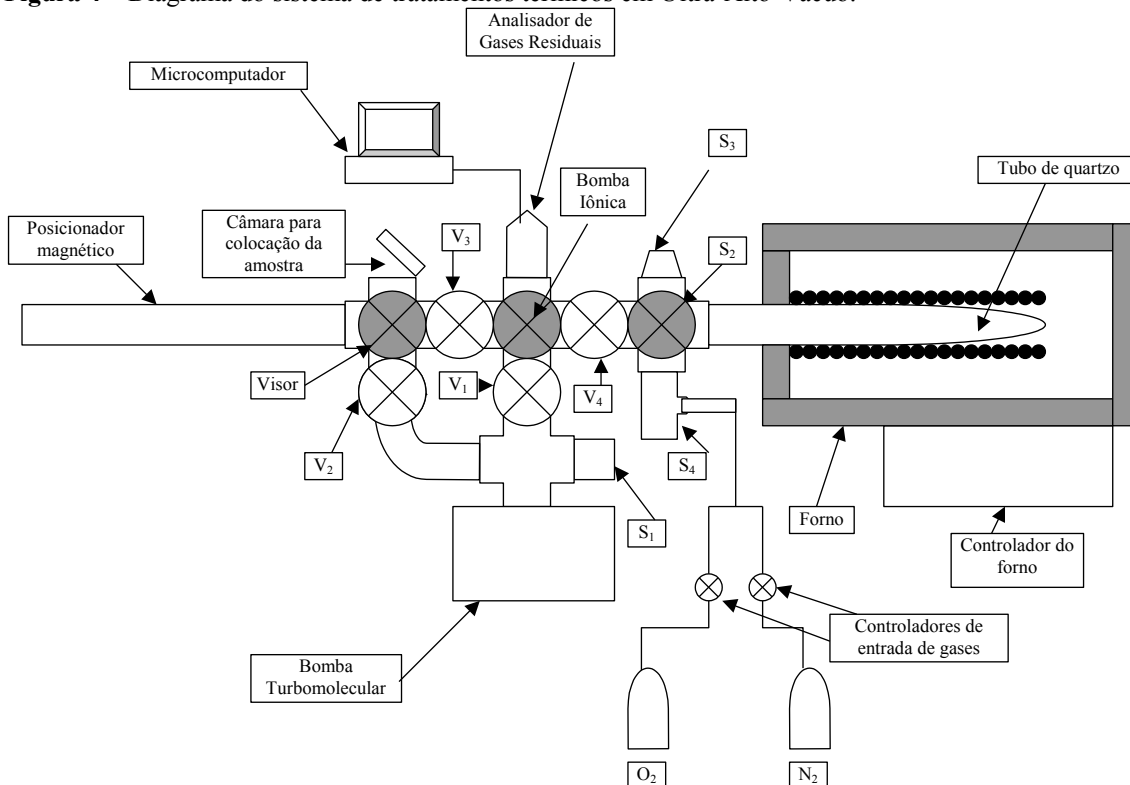
Para realizar os tratamentos térmicos na liga, a mesma foi submetida a um ataque químico (decapagem). Este ataque químico foi realizado utilizando ácido nítrico e fluorídrico dissolvidos em água, numa proporção de 2:2:1, respectivamente.

Neste trabalho foram realizados dois tipos de tratamento, recozimento e dopagem com elementos intersticiais, no caso, oxigênio.

A Figura 4 mostra um diagrama do sistema de tratamentos térmicos em Ultra-Alto-Vácuo (UHV). Para realizar os tratamentos, a amostra é colocada no posicionador linear magnético por meio da câmara para colocação da amostra e é feito alto vácuo no tubo de quartzo, por meio de um sistema turbomolecular. Quando o vácuo atingir 10^{-6} Torr, a câmara é fechada e é feito alto vácuo na câmara e no posicionador linear. Quando o vácuo atingir 10^{-6} Torr coloca-se a amostra no tubo de quartzo por meio do posicionador linear. Com a amostra no tubo, retorna-se o posicionador linear e então liga-se a bomba iônica [GRANDINI, 2003].

Quando o vácuo atingiu 10^{-7} Torr, foi feita uma análise da atmosfera dentro do tubo, por meio do analisador de gás residual (RGA). Depois disso, a amostra é inserida no forno e é definida uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ por meio do controlador. Liga-se então o RGA, que é controlado via microcomputador, onde é possível verificar quais os elementos que saem da amostra durante o aquecimento.

Figura 4 – Diagrama do sistema de tratamentos térmicos em Ultra-Alto-Vácuo.



Fonte: GRANDINI (2003).

4.3.1 Tratamento Térmico de Homogeneização

Materiais metálicos submetidos a processamentos termomecânicos agressivos de deformação plástica tais como laminação, forjamento rotativo; ou resfriamento não-uniforme de uma peça que foi processada ou fabricada a uma temperatura elevada, tal como em uma solda ou uma fundição; transformação de fases que seja induzida mediante um resfriamento onde as fases de origem e de produto possuem densidades diferentes, podem desenvolver tensões residuais internas e levar à perda da ductilidade, o que não é desejável para inúmeras aplicações. Resultam também em um aumento na densidade das discordâncias, causando encruamento do material.

O tempo real de recozimento deve ser longo o suficiente para permitir quaisquer reações de transformação necessárias. A temperatura de recozimento é um fator muito importante a ser considerado; o recozimento pode ser acelerado pelo aumento da temperatura, uma vez que normalmente estão envolvidos processos de difusão.

O recozimento pode ser dividido em três tipos: recuperação, recristalização e crescimento de grão, dependendo dos parâmetros do recozimento. Na etapa de recuperação, a baixa temperatura deste tratamento remove as tensões internas residuais sem causar uma mudança na densidade das discordâncias, elas somente se movimentam. O segundo é chamado recristalização, onde o material é aquecido acima de uma determinada temperatura ocorrendo a rápida eliminação das tensões internas residuais, e em seguida a formação de novos grãos de tamanho pequeno e elimina a maioria das discordâncias, assim o material recristalizado possui baixa resistência e alta ductilidade. A alta temperatura, a recuperação e a recristalização ocorrem rapidamente, e, se esta temperatura for alta o suficiente, os grãos começam a crescer, ocorrendo o fenômeno denominado crescimento dos grãos. Esta etapa não está relacionada somente com processamentos termomecânicos agressivos, pois os tratamentos de recuperação e recristalização não são necessários para que ocorra o crescimento dos grãos [ASKELAND, 2003].

Após o processo de fundição pode ocorrer a formação de micro segregações, que são regiões de composição não uniforme em curtas distâncias, causadas pelo processo de solidificação, onde o resfriamento não é uniforme. Tratamento térmico de homogeneização pode reduzir estas regiões de micro segregação, os átomos difundem para regiões de composição não uniforme devido ao tempo e temperatura serem altos o suficiente para que isso ocorra. Neste tipo de recozimento ocorrem todas as etapas descritas acima: eliminação de tensões internas residuais, eliminação da maior parte das discordâncias presentes no material, crescimento do grão e eliminação de micro segregações decorrente de um processo de solidificação não uniforme.

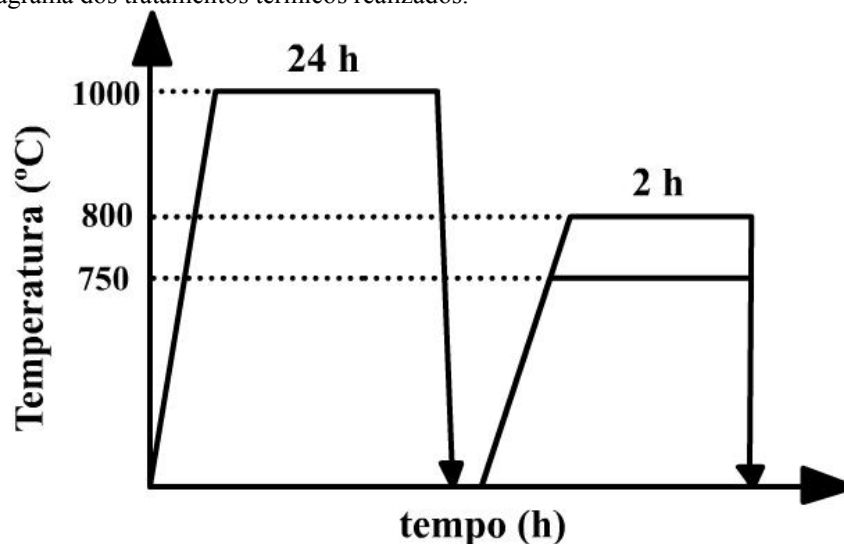
O tratamento térmico de homogeneização deste trabalho consistiu em elevar a temperatura até 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, permanecendo neste patamar por 24 horas, com resfriamento a uma taxa de 5 °C/min até a temperatura ambiente [CARDOSO, 2007].

4.3.2 Dopagem com Oxigênio

Para avaliar o efeito de elementos intersticiais nas propriedades mecânicas das ligas do sistema Ti-Mo, foi realizado um tratamento térmico de dopagem, que consistiu em elevar a temperatura até 750 °C para as ligas Ti-5Mo e Ti-10Mo, e 800 °C para as ligas Ti-15Mo e Ti-20Mo, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A escolha das temperaturas diferentes para cada composição foi efetuada observando o diagrama de fases, para as ligas Ti-5Mo e Ti-10Mo as dopagens foram realizadas no campo (α Ti,Mo) do diagrama, e para as ligas Ti-15Mo e Ti-20Mo, as dopagens foram realizadas no campo (β Ti,Mo). Nessa temperatura foi injetada uma pressão de $1,0 \times 10^{-2}$, $1,0 \times 10^{-1}$ e $1,0 \times 10^0$ Torr de oxigênio, permanecendo assim por 2 horas. Depois de decorrido este tempo foi realizado um resfriamento rápido com água.

A Figura 5 mostra um diagrama esquemático dos tratamentos térmicos realizados nas amostras estudadas. Na primeira etapa tem-se o tratamento térmico de recozimento, onde as amostras permaneceram por 24 horas a uma temperatura de 1000 °C e foram resfriadas lentamente, e a segunda etapa tem-se as dopagens com oxigênio, onde foi realizado resfriamento rápido com água.

Figura 5 – Diagrama dos tratamentos térmicos realizados.

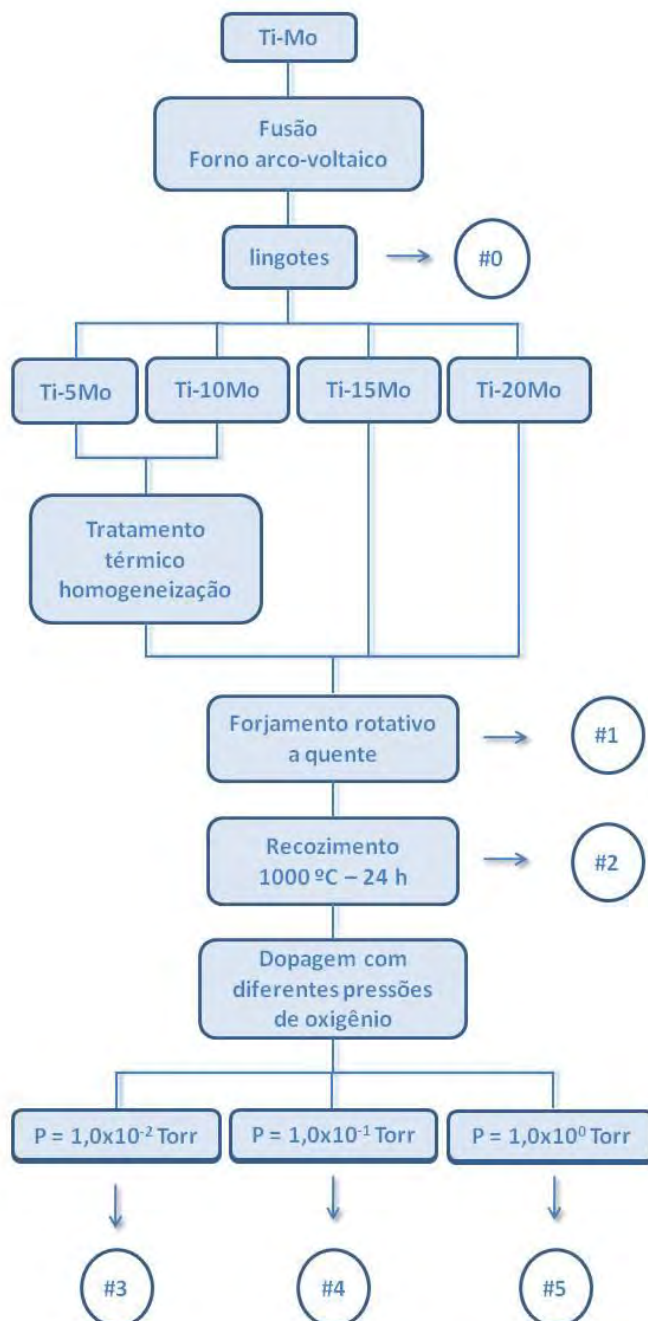


Fonte: Elaborada pelo autor.

Depois de realizados os tratamentos térmicos de recozimento e dopagem com oxigênio nas amostras, foi adotada a nomenclatura mostrada na Tabela 6, para facilitar as análises.

A Figura 6 mostra um fluxograma de preparação das amostras.

Figura 6 - Fluxograma de preparação das amostras.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 6 - Condição das amostras analisadas.

Amostra	Condição
# 1	<ul style="list-style-type: none"> - Fundida em cadinho de cobre refrigerado; - Tratamento térmico de homogeneização (Ti-5Mo e Ti-10Mo); - Forjamento rotativo.
# 2	<ul style="list-style-type: none"> - Fundida em cadinho de cobre refrigerado; - Tratamento térmico de homogeneização (Ti-5Mo e Ti-10Mo); - Forjamento rotativo; - Recozida em ultra-alto-vácuo, temperatura de 1000°C, 24 horas, taxa de resfriamento de 5 °C/min;
# 3	<ul style="list-style-type: none"> - Fundida em cadinho de cobre refrigerado; - Tratamento térmico de homogeneização (Ti-5Mo e Ti-10Mo); - Forjamento rotativo. - Recozida em ultra-alto-vácuo, a uma temperatura de 1000°C por 24 horas, com taxa de resfriamento de 5 °C/min; - Dopagem com pressão parcial de oxigênio igual a $1,0 \times 10^{-2}$ Torr, temperatura de 750°C para Ti-(5,10)Mo, e 800°C para Ti-(15,20)Mo, patamar de 2 h e resfriada rapidamente com água.
# 4	<ul style="list-style-type: none"> - Fundida em cadinho de cobre refrigerado; - Tratamento térmico de homogeneização (Ti-5Mo e Ti-10Mo); - Forjamento rotativo. - Recozida em ultra-alto-vácuo, a uma temperatura de 1000°C por 24 horas, com taxa de resfriamento de 5 °C/min; - Dopada com uma pressão parcial de oxigênio igual a $1,0 \times 10^{-1}$ Torr, a uma temperatura de 750°C para Ti-(5,10)Mo, e 800°C para Ti-(15,20)Mo, patamar de 2 h e resfriada rapidamente com água.
#5	<ul style="list-style-type: none"> - Fundida em cadinho de cobre refrigerado; - Tratamento térmico de homogeneização (Ti-5Mo e Ti-10Mo); - Forjamento rotativo. - Recozida em ultra-alto-vácuo, a uma temperatura de 1000°C por 24 horas, com taxa de resfriamento de 5 °C/min; - Dopada com uma pressão parcial de oxigênio igual a $1,0 \times 10^0$ Torr, a uma temperatura de 750°C para Ti-(5,10)Mo, e 800°C para Ti-(15,20)Mo, patamar de 2 h e resfriada rapidamente com água.

4.4 Análise de gases

As análises dos elementos oxigênio e nitrogênio foram realizadas em equipamento Leco modelo TC400 pela fusão direta das amostras em cadinhos de grafite que combina o carbono com o oxigênio liberado pela amostra. A determinação do teor de oxigênio é executada por meio da absorção de radiação infravermelha e a detecção de nitrogênio liberado na fusão por condutibilidade térmica, foi realizada utilizando-se como gás de arraste Hélio 5.0 analítico. A análise foi realizada no Laboratório de Metalurgia Física e Solidificação, do Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Mecânica, na Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP.

4.5 Densidade

O método utilizado para a determinação da densidade de um corpo é baseado no Princípio de Arquimedes, que decorre das Leis de Newton, para corpos em repouso imersos em fluidos. Este princípio diz que todo corpo imerso em um fluido recebe deste um empuxo E vertical, para cima, de módulo igual ao peso do fluido deslocado pelo corpo [HALLIDAY, 1992].

A massa do fluido deslocado é igual à densidade do fluido ($\rho_{\text{Água}}$) multiplicada pelo volume do fluido deslocado (V); e o peso do fluido deslocado será a massa do fluido deslocado multiplicada pela aceleração da gravidade, g , ($\rho_{\text{Água}}Vg$), que é igual ao empuxo E que atua em qualquer corpo de peso mg imerso em um fluido. Quando o corpo está imerso em um fluido, em equilíbrio, seu peso real é igual ao peso do material imerso no fluido, $P_{\text{Água}}$, adicionado ao empuxo, E :

$$P = P_{\text{Água}} + E \quad (3)$$

onde:

$$P = mg, \quad (4)$$

$$P_{\text{água}} = m_{\text{água}}g \quad (5)$$

$$E = \rho_{\text{água}} Vg \quad (6)$$

Substituindo as equações (4), (5) e (6) na equação (3), e rearranjando as equações tem-se:

$$m = m_{\text{Água}} + \rho_{\text{Água}} \cdot V \quad (7)$$

Sabendo-se que V é o volume de fluido deslocado quando um corpo de massa m_{ar} e densidade ρ_{mat} está imerso, então o volume é dado por:

$$V = \frac{m_{\text{ar}}}{\rho_{\text{mat}}} \quad (8)$$

Substituindo (8) em (7) obtém-se:

$$\rho_{\text{mat}} = \frac{m_{\text{Ar}}}{(m_{\text{Ar}} - m_{\text{Água}})} \rho_{\text{Água}} \quad (9)$$

A equação (9) fornece o valor da densidade de qualquer objeto, usando apenas a massa deste objeto, medida no ar e a massa do objeto quando imerso num líquido, sabendo-se a densidade do líquido utilizado.

Os valores da densidade teórica do Ti e do Mo são, respectivamente, 4,54 g/cm³ e 10,22 g/cm³ [LIDE, 1999].

4.6 Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura

Para realizar a análise por microscopia nas amostras estudadas, é necessária uma preparação prévia, com o objetivo de se obter uma superfície mais plana, lisa e

espelhada. O primeiro passo desta preparação é o processo de lixamento, que tem como objetivo aplainar a superfície da amostra com imperfeições após o corte com a serra diamantada. Para facilitar esse processo de lixamento e polimento, as amostras foram embutidas em uma resina da marca Resinfiber, Polylyte 10316. As amostras foram lixadas com lixas de diversas granulometrias: 400, 500, 600, 800, 1200 e 1500; e o líquido utilizado como lubrificante foi água corrente, em uma politriz Arotec Aropol 2 V, por aproximadamente 5 min. Troca-se de lixa, aumentando o número e repetindo o mesmo procedimento, até a última lixa, e, até se obter um acabamento liso e espelhado. Em seguida a amostra deve ser polida para obter um acabamento espelhado da superfície a ser analisada. O polimento foi realizado em uma politriz Arotec Aropol 2 V, variando os fluidos utilizados, primeiramente a amostra foi polida em uma solução de diamante 6 μm , e, novamente polida com alumina 1 μm , por 10 min em cada solução.

Após estes processos de preparação da superfície, a microestrutura é revelada mediante aplicação de um tratamento de superfície, que usa reagente químico apropriado, em um procedimento chamado ataque químico, e a solução utilizada foi a base de água destilada, ácido nítrico e ácido fluorídrico, em uma proporção de 80:15:5 [HO, 2008], permanecendo imersa nesta solução por aproximadamente 20 s.

As micrografias obtidas por microscopia óptica foram realizadas em um microscópio Olympus BX51M, pertencente ao Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, da UNESP de Bauru-SP. As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE), no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), o equipamento utilizado foi um FEG.

4.7 Difração de Raios X

As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas pelo método do pó num equipamento da marca Rigaku, modelo D/MAX – 2100/PC, pertencente à Faculdade de Ciências da UNESP de Bauru. Devido a problemas no funcionamento deste difratômetro, e para não atrapalhar o andamento do trabalho, parte das medidas foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) pertencente ao Departamento de Materiais da UFSCar, equipamento Siemens AXS Analytical X-Ray

Systems / D5005. Em ambos foi utilizada a radiação K_{α} do cobre, com comprimento de onda de 1,54 Å, sendo a fonte de radiação gerada com uma corrente de 20 mA e acelerada a um potencial de 40 kV.

As medidas foram realizadas com um passo de 0,02 graus e tempo de permanência de 1,6 s, intervalo de 20° a 100°, no modo tempo fixo.

4.8 Dureza

As medidas de microdureza *Vickers* foram realizadas no Laboratório de Bioquímica da Faculdade de Odontologia da USP, campus de Bauru, em colaboração com a Profa. Dra. Marília Afonso Rabelo Buzalaf. O microdurômetro utilizado foi um Shimadzu HMV-2, acoplado a um microcomputador que fornece o valor aferido pelo microdurômetro através de uma interface.

A preparação das amostras para as medidas de microdureza é similar à preparação para microscopia óptica. Foram realizadas cinco medidas em cada amostra, com uma força de 1,9 N, com duração de 1 min cada. Foram realizadas cinco endentações em cada amostra.

Foram utilizadas medidas de microdureza devido às limitações geométricas dos corpos de prova, e também para que pudesse ser realizada uma comparação dos dados obtidos experimentalmente com a literatura que apresenta, em sua grande maioria, resultados de ensaio de microdureza.

4.9 Módulo de Elasticidade Dinâmico

As medidas de atrito interno e frequência foram realizadas no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, da UNESP de Bauru-SP, utilizando-se um pêndulo de torção invertido do tipo Kê. É do tipo invertido, pois a massa de inércia que determina essencialmente a frequência está situada acima da amostra, suspensa por um fio com momento de inércia desprezível [GRANDINI, 2002].

Após um torque inicial a amostra é colocada a vibrar em seu modo fundamental (vibrações livres ou forçadas), que causa dissipação de energia sob a forma de calor, devido à existência de atrito interno. No caso do pêndulo de torção, esta dissipação de energia por ciclo é medida por meio do decremento logarítmico da amplitude das oscilações livres do pêndulo de torção, que é, a menos de uma constante, o próprio atrito interno da amostra.

Um diagrama do pêndulo de torção é mostrado na Figura 7. Para efetuar as medidas, a amostra é colocada na parte inferior do pêndulo, dentro do sistema criogênico, presa por dois mandris. Na parte superior do pêndulo, dois eletroímãs localizados na barra de inércia presa à haste central do pêndulo, são acionados por uma fonte externa, tirando o sistema de seu estado de equilíbrio, pondo-o a oscilar.

Os dados relativos ao amortecimento da amplitude de oscilação foram coletados automaticamente, utilizando-se um feixe de Laser refletido por um espelho colocado sobre o eixo do pêndulo e atingindo dois fotodiodos conectados, por intermédio de uma interface, a um microcomputador. Deste modo é possível a obtenção de dados a cada dois graus de variação da temperatura.

Para evitar a contaminação da amostra, estas medidas são efetuadas em vácuo melhor que 10^{-6} Torr, sendo este vácuo obtido por meio de um sistema composto por uma bomba mecânica e uma bomba difusora.

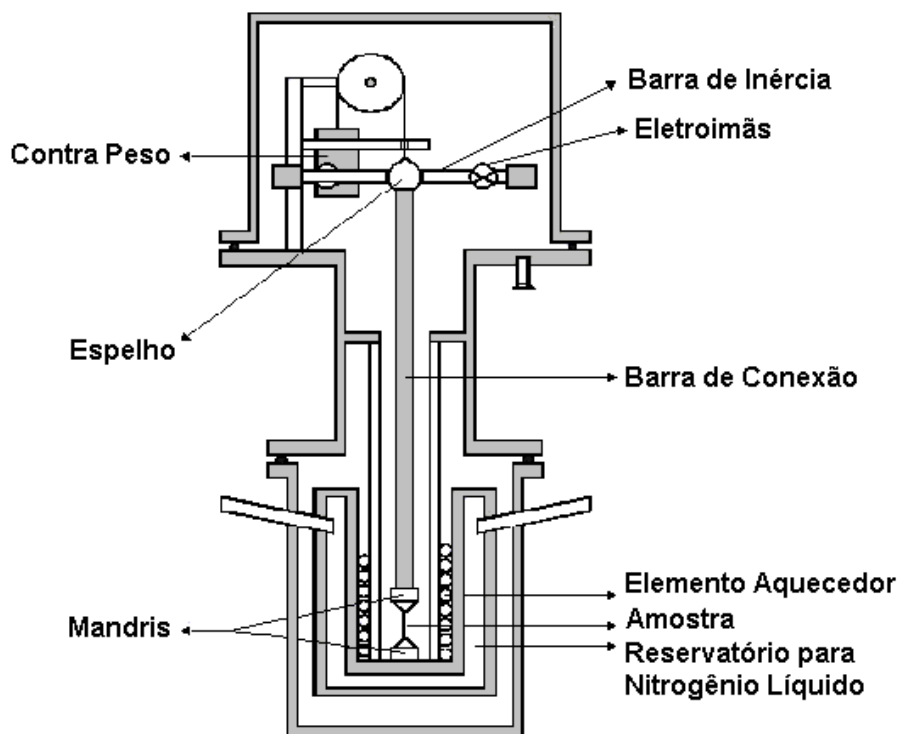
Como o movimento do pêndulo é o movimento de um oscilador harmônico amortecido, em torno da posição de equilíbrio a velocidade instantânea do feixe é muito próxima da sua velocidade média. Portanto, conhecendo-se a distância entre os dois fotodiodos e medindo o tempo que o feixe leva para ir de um fotodiodo a outro, pode-se calcular a velocidade média do feixe e como consequência, sua velocidade instantânea máxima. A velocidade instantânea máxima do feixe está relacionada com a amplitude de oscilação do pêndulo. Assim, a razão entre as amplitudes está na mesma razão direta das velocidades instantâneas máximas [GRANDINI, 2002].

A temperatura é medida por um termopar de cobre-constantan com referência no gelo. Para variar a temperatura da amostra utilizamos um forno de resistência cuja potência é ajustada por meio de um autotransformador regulável, utilizando uma taxa de aquecimento de aproximadamente 1,0 K/min.

As medidas de atrito interno foram realizadas numa faixa de temperatura entre 250 e 350 K, com uma frequência de oscilação variando entre 3 e 30 Hz. As

medidas foram efetuadas com uma taxa de aquecimento de aproximadamente 1 K/min e um vácuo melhor que 10^{-6} Torr.

Figura 7 - Diagrama de corte do pêndulo de torção.



Fonte: Elaborada pelo autor.

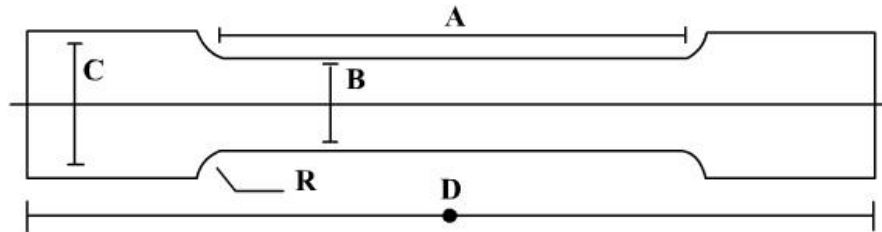
4.10 Ensaios de Tração

Os ensaios de tração foram realizados no Laboratório de Núcleo de Ensaios Mecânicos e Análise de Falhas (NEMAF) da Universidade de São Paulo, campus de São Carlos, com a colaboração do Prof. Waldek Wladimir Bose Filho, segundo a norma ASTM E8-09. Foi utilizada a máquina de ensaios EMIC DL 5000/10000, com capacidade de 10000 kgf. Para controlar a deformação durante os ensaios foi utilizado um extensômetro de $L_0 = 25$ mm. A velocidade do ensaio foi de 2 mm/min.

Os corpos de prova foram produzidos seguindo a norma ASTM E8-09 e a Figura 8 mostra um desenho dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração. Nesta

figura $A = 34,0 \pm 0,2$ mm; $B = 4,0 \pm 0,2$ mm; $C = 8,0 \pm 0,2$ mm; $D = 65,0 \pm 0,2$ mm e $R = 2$ mm.

Figura 8 - Desenho esquemático dos corpos de prova para ensaio de tração.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Efeito da concentração de molibdênio

5.1.1 Composição Química

A Tabela 7 mostra a análise química quantitativa com os elementos que constituem as ligas estudadas do sistema Ti-Mo. A análise mostra a presença em pequena quantidade (% em peso) de zircônio (Zr), alumínio (Al), cromo (Cr), ferro (Fe), manganês (Mn) e níquel (Ni), e a quantidade de Ti é estimada pelo balanço destes elementos juntamente com a concentração de Mo.

Tabela 7 - Análise química quantitativa das ligas do sistema Ti-Mo.

Elementos (% em peso)	Mo	Zr	Al	Cr	Fe	Mn	Ni	Ti
Ti-5Mo	5,10	<0,001	0,002	0,005	0,031	<0,001	0,004	balanço
Ti-10Mo	9,95	0,002	0,005	0,007	0,032	<0,001	0,005	balanço
Ti-15Mo	14,90	<0,001	0,004	0,009	0,026	<0,001	0,007	balanço
Ti-20Mo	20,63	<0,001	0,305	0,008	0,022	<0,001	0,007	balanço

Pode-se observar que o valor da concentração de Mo está próximo da composição nominal da liga. Esse resultado é um indicativo da boa qualidade das ligas utilizadas neste trabalho, pois as amostras utilizadas para a realização da análise química são retiradas de diversas regiões do material a ser analisado, indicando também uma boa homogeneidade das ligas produzidas.

A liga Ti-15Mo foi normatizada em 2008 e esta especificação abrange os requisitos mecânicos, químicos e metalúrgicos de uma liga forjada, utilizada na fabricação de implantes cirúrgicos. A norma estabelece que para a liga Ti-15Mo, a composição de Mo deve estar entre 14,00 e 16,00 % em peso de Mo [ASTM, 2008]. Os

resultados obtidos para a liga em questão estão em acordo com a norma, evidenciando a qualidade da liga produzida.

5.1.2 Espectroscopia por Energia Dispersiva

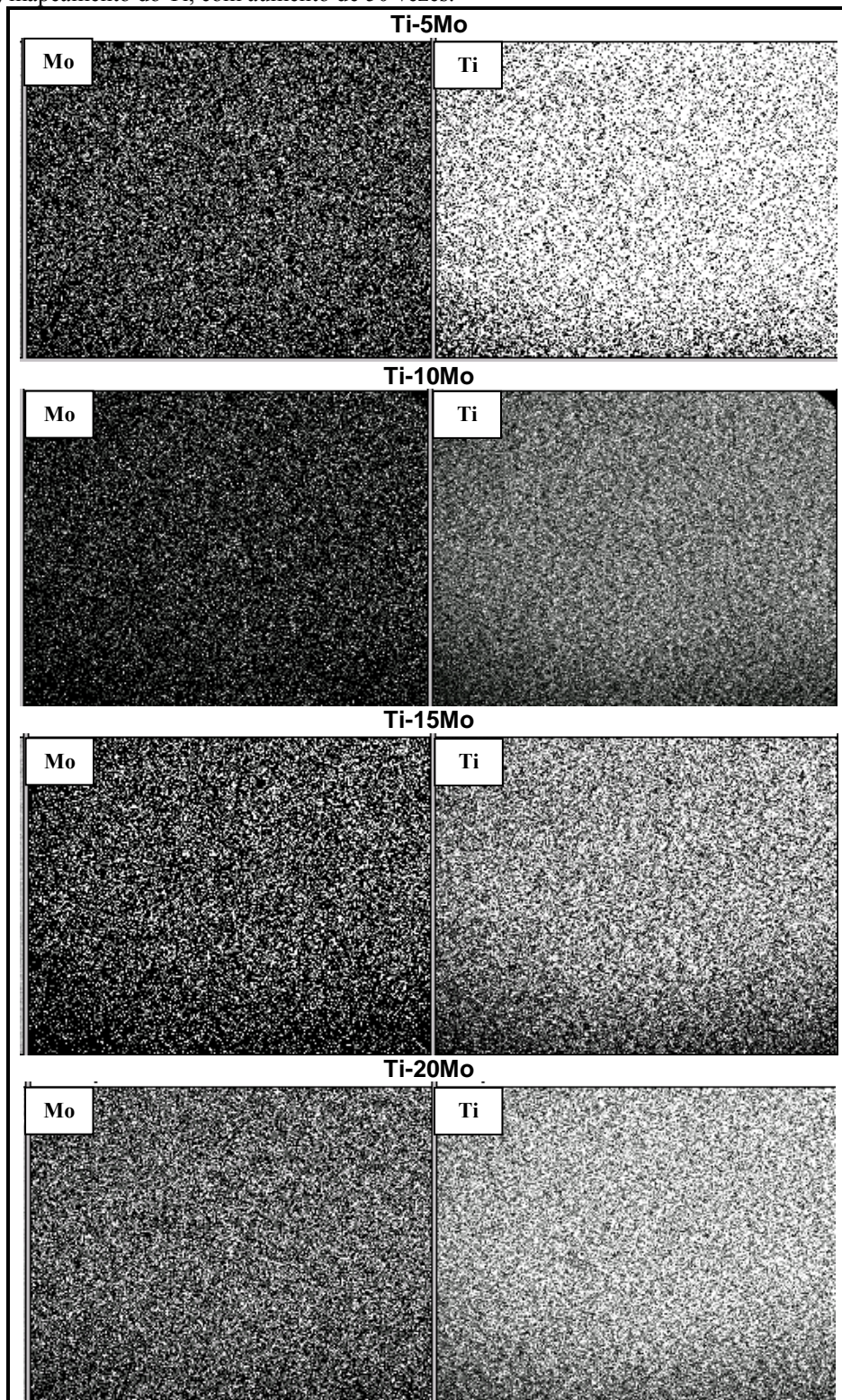
Durante o processo de fusão, as ligas foram refundidas ao menos cinco vezes para garantir a homogeneidade, pois os pontos de fusão do Ti e do Mo são muito diferentes, como visto na Tabela 2 e Tabela 3.

Para verificar se a homogeneidade foi atingida, foi realizado um mapeamento da distribuição dos elementos constituintes das ligas, utilizando espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS).

EDS é uma técnica para identificação química de elementos, e consiste na excitação de átomos e moléculas da superfície da amostra (profundidade de análise de 1 μm) devido à energia do laser focalizada na superfície, induzindo a formação de um plasma. Átomos e íons emitem fótons de raios X característicos resultantes do bombardeio da amostra com elétrons [SHACKELFORD, 2008].

O mapeamento da distribuição dos elementos Ti e Mo nas ligas Ti-5Mo, Ti-10Mo, Ti-15Mo e Ti-20Mo foi realizado somente na condição #2, após tratamento térmico de recozimento, e está mostrado na Figura 9. Os pontos brancos são os elementos mapeados, Mo e Ti, com um aumento de 50 vezes. Observa-se uma boa distribuição dos elementos, mostrando que as ligas possuem uma excelente homogeneidade, considerando o baixo aumento de 50 vezes, garantindo a qualidade das ligas produzidas.

Figura 9 - EDS das ligas Ti-5Mo, Ti-10Mo, Ti-15Mo e Ti-20Mo, na condição #2. (a) mapeamento do Mo e (b) mapeamento do Ti, com aumento de 50 vezes.



5.1.3 Densidade

A equação (10) mostra o cálculo para obtenção da densidade teórica (ρ_T) de ligas binárias do sistema Ti-Mo [LIDE, 1999].

$$\rho_T = \frac{\rho_{Ti} \left(\frac{m_{Ti}}{M_{Ti}} \right) + \rho_{Mo} \left(\frac{m_{Mo}}{M_{Mo}} \right)}{\left(\frac{m_{Ti}}{M_{Ti}} \right) + \left(\frac{m_{Mo}}{M_{Mo}} \right)} \quad (10)$$

onde ρ_{Ti} é a densidade do Ti, ρ_{Mo} é a densidade do Mo, m_{Ti} é a massa do Ti, m_{Mo} é a massa do Mo, M_{Ti} é a massa atômica do Ti e M_{Mo} é a massa atômica do Mo.

A Tabela 8 apresenta as medidas de densidade para as ligas Ti-5Mo, Ti-10Mo, Ti-15Mo e Ti-20Mo, na condição após tratamento térmico de recozimento.

Tabela 8 - Densidade das ligas Ti-5Mo, Ti-10Mo, Ti-15Mo e Ti-20Mo, após tratamento térmico.

Amostras	$\rho_{Teórica}$	$\rho_{Experimental}$	Erro (%)
Ti-5Mo	4,65	4,68 ± 0,01	0,58
Ti-10Mo	4,81	4,85 ± 0,01	0,90
Ti-15Mo	4,97	5,03 ± 0,01	1,23
Ti-20Mo	5,14	5,22 ± 0,02	1,55

Os valores das densidades obtidas experimentalmente estão muito próximos das densidades teóricas calculadas, evidenciando a qualidade das ligas produzidas. Pode-se observar um aumento na densidade das ligas com o aumento da concentração de Mo. Isso era esperado, pois a densidade do Mo (10,2 g/cm³) é superior à do Ti (4,57 g/cm³) [LIDE, 1999].

5.1.4 Difração de Raios X

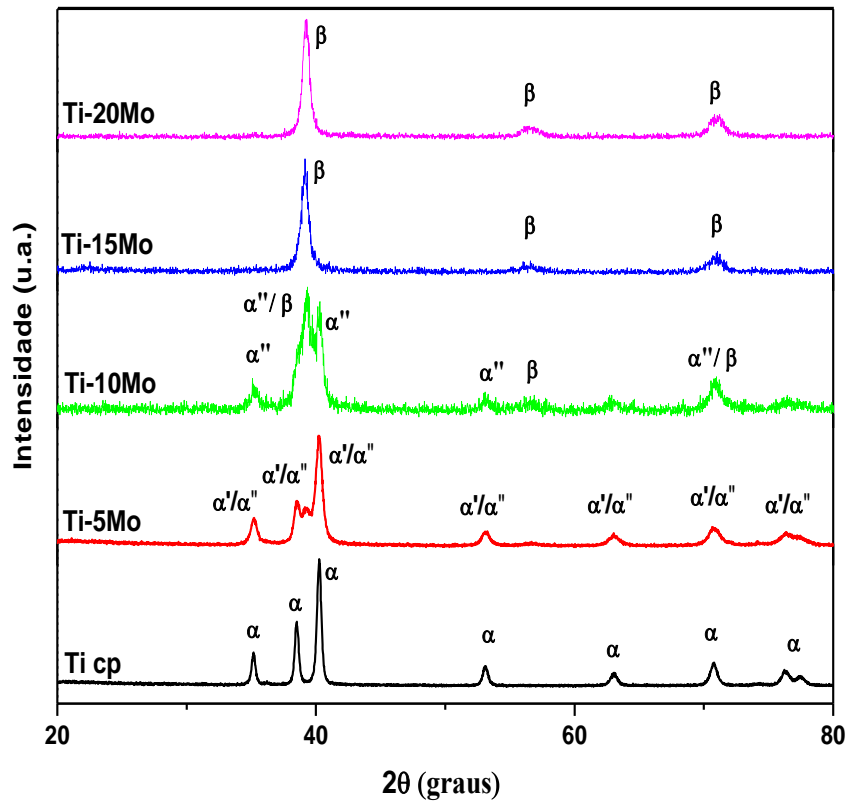
Conforme descrito na literatura, a estrutura cristalina do sistema Ti-Mo é sensível à concentração de Mo, inicialmente o Ti cp possui estrutura hexagonal α ; com a adição de 6% em peso de Mo, começam a aparecer picos da estrutura ortorrômbica α'' ; com 7,5% a estrutura é predominantemente α'' , com 9% uma grande quantidade da fase β é retida, e acima de 10% em peso de Mo, a fase β é predominante [HO, 1999]. Porém há uma divergência na literatura com relação à quantidade em peso de Mo onde a fase ortorrômbica α'' começa a se formar. De acordo com Oliveira, e colaboradores (2007), a fase α'' começa a se formar com a adição de 4 % em peso de Mo. Segundo Davis e colaboradores (1979), a estrutura ortorrômbica α'' é intermediária entre as estruturas α e β .

A Figura 10 mostra uma comparação dos difratogramas obtidos para o Ti cp, e para as ligas Ti-5Mo, Ti-10Mo, Ti-15Mo e Ti-20Mo, na condição #2, após tratamento térmico de recozimento.

Os resultados obtidos estão em acordo com a literatura. O difratograma do Ti cp apresenta a fase α ; a liga Ti-5Mo apresenta mistura entre duas fases, α'' e α'' ; a liga Ti-10Mo apresenta picos relativos à fase ortorrômbica α'' e à fase β ; e as ligas Ti-15Mo e Ti-20Mo apresentam predominância da fase β .

Observa-se uma divisão dos picos na região de 40° quando se compara o difratograma da liga Ti-5Mo com o difratograma do Ti cp. Esta divisão é um indicativo da formação da fase ortorrômbica α'' , em acordo com Oliveira e colaboradores (2007), que observaram em seu trabalho que a partir de 4% em peso de Mo, a fase α'' começa a se formar.

Figura 10 - Comparação entre os difratogramas do Ti cp com as ligas Ti-5Mo, Ti-10Mo, Ti-15Mo e Ti-20Mo.

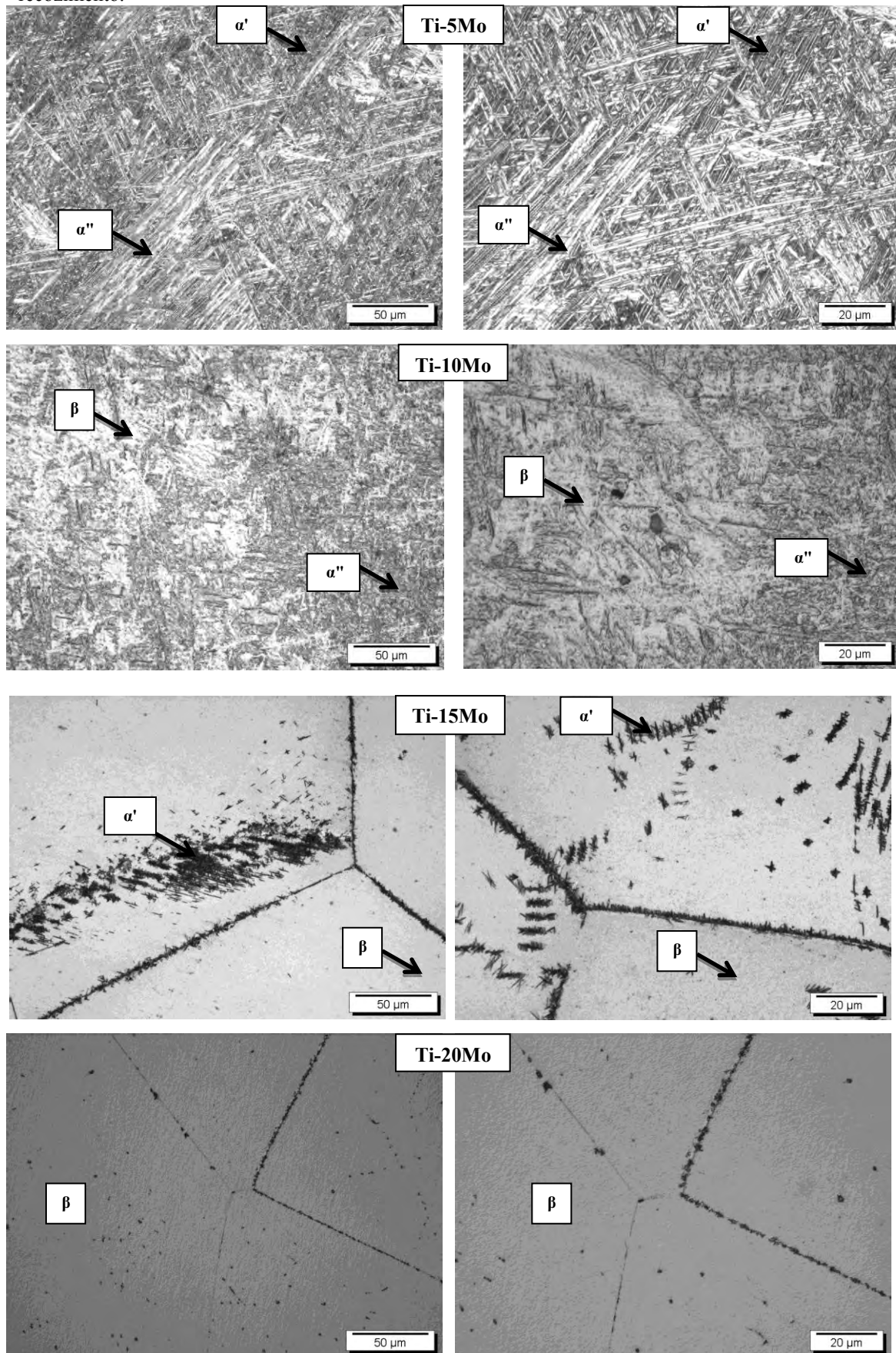


5.1.5 Microscopia Óptica

A Figura 11 mostra uma comparação entre as micrografias das ligas Ti-5Mo, Ti-10Mo, Ti-15Mo e Ti-20Mo, após o tratamento térmico de recozimento. A condição #1 não foi escolhida para comparação, pois possui uma grande quantidade de tensões internas originárias do forjamento rotativo a quente.

Em conformidade com os resultados obtidos por difração de raios X mostrados na Figura 10, observa-se uma dependência da microestrutura das ligas do sistema Ti-Mo com a concentração de Mo. Para a liga Ti-5Mo, pode-se observar a predominância da fase α'' , conforme descrito na literatura, com regiões de fase α' . A liga Ti-10Mo apresenta uma mistura entre as fases α'' e β . Na microestrutura da liga Ti-15Mo observa-se a predominância da fase β , com o aparecimento da fase α'' a partir do contorno de grão. A liga Ti-20Mo apresenta estrutura predominantemente β [OLIVEIRA, 2007; HO, 1999; HO, 2008].

Figura 11 - Micrografias das ligas Ti-5Mo, Ti-10Mo, Ti-15Mo e Ti-20Mo, após tratamento térmico de recozimento.

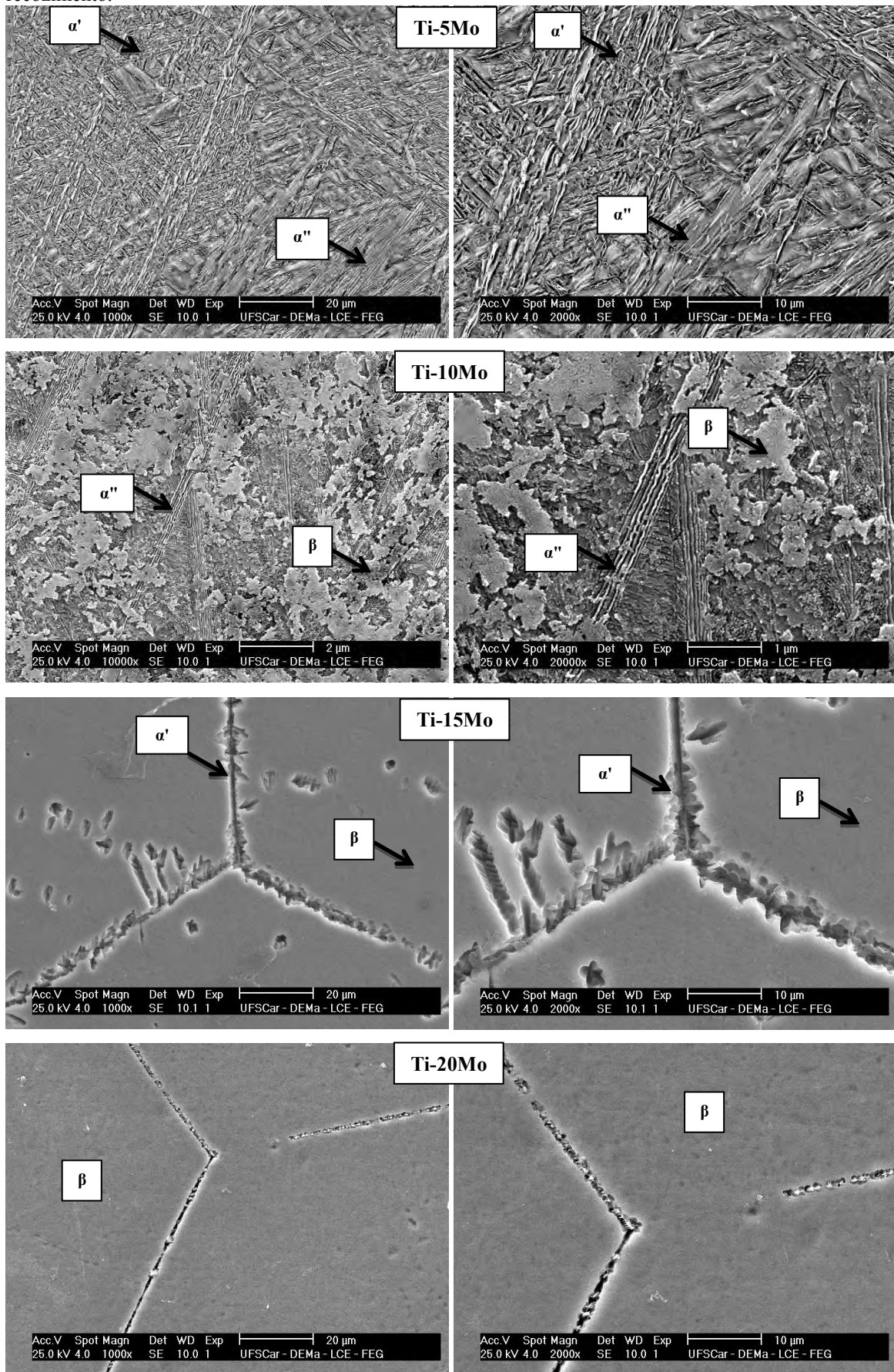


5.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 12 mostra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas Ti-5Mo, Ti-10Mo, Ti-15Mo e Ti-20Mo após tratamento térmico de recozimento.

Em conformidade com os resultados obtidos por difração de raios X mostrados na Figura 10, observa-se uma dependência da microestrutura das ligas do sistema Ti-Mo com a concentração de Mo. Para a liga Ti-5Mo, pode-se observar a predominância da fase α'' , conforme descrito na literatura. A liga Ti-10Mo apresenta uma mistura entre as fases α'' e β . A liga Ti-15Mo possui predominância da fase β , com a presença da fase α'' , que surge a partir dos contornos de grão, e a liga Ti-20Mo apresenta estrutura predominantemente β [OLIVEIRA, 2007; HO, 1999; HO, 2008].

Figura 12 - MEV das ligas Ti-5Mo, Ti-10Mo, Ti-15Mo e Ti-20Mo, após tratamento térmico de recozimento.



5.1.7 Dureza

A Tabela 9 mostra os valores para as medidas de dureza *Vickers* para as ligas Ti-5Mo, Ti-10Mo, Ti-15Mo e Ti-20Mo, na condição após o tratamento térmico. Foram realizadas cinco medidas em cada amostra.

Tabela 9 - Medidas de dureza *Vickers* para as amostras das ligas Ti-5Mo, Ti-10Mo, Ti-15Mo e Ti-20Mo, após tratamento térmico.

Amostras	Dureza (HV)
Ti-5Mo	263,2 ± 3,6
Ti-10Mo	348,2 ± 1,6
Ti-15Mo	382,8 ± 2,0
Ti-20Mo	358,6 ± 3,9

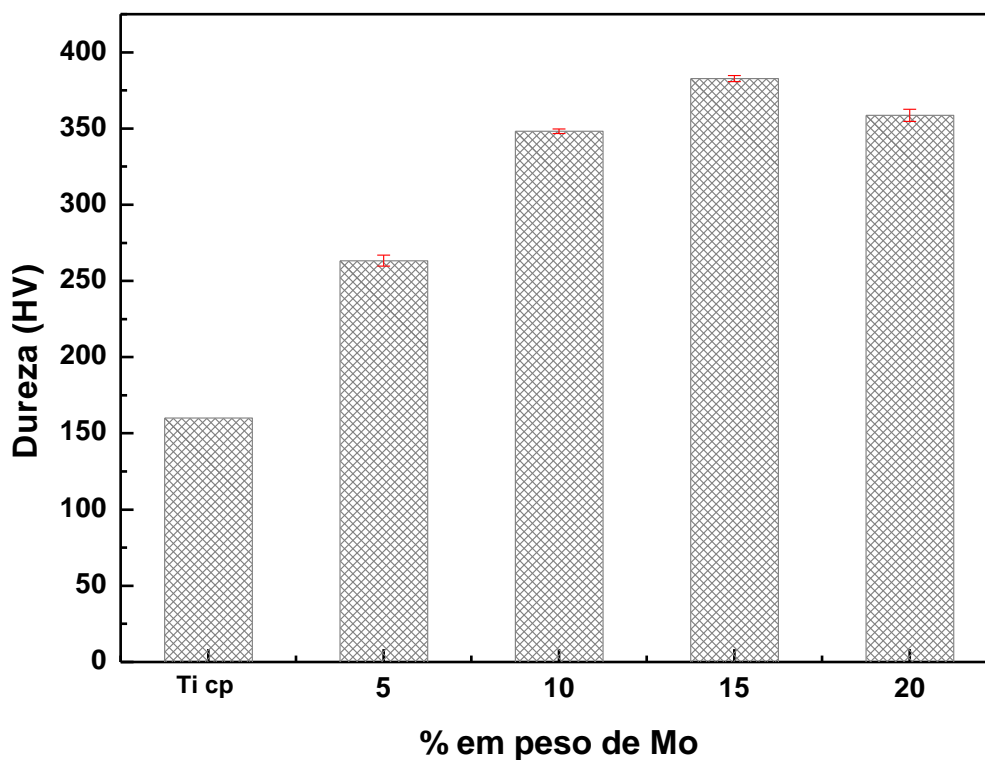
Embora as medidas de dureza sejam relativamente simples de serem realizadas, a interpretação dos valores obtidos pode ser bastante complexa. Efeitos de uma solução sólida mais resistente, de endurecimento por precipitação, envelhecimento por deformação, tamanho de grão e estrutura cristalina (fase α , α'' , α''' ; $\alpha+\beta$, β) podem afetar a dureza das ligas.

Segundo Davis e colaboradores (1979) a estrutura ortorrômbica α''' é intermediária entre as estruturas α e β e, portanto, a transição de fase de β para ortorrômbica α''' envolve menores tensões do que na transição para a hexagonal α'' . Essas tensões menores deixam a estrutura α''' menos dura, como pode ser observado para a liga Ti-5Mo. A liga Ti-10Mo apresenta níveis intermediários de dureza, pois possui uma grande quantidade da fase α'' , que possui menores valores de dureza. Geralmente, as ligas que possuem a fase β apresentam um maior nível de dureza do que as das fases α'' e α''' , que pode ser explicado por possuírem uma solução sólida mais forte, devido a estabilidade da fase β , como observado para a liga Ti-20Mo. Porém, com a inclusão de outras fases em ligas com predominância da fase β , como no caso da liga Ti-15Mo, que apresenta a fase α'' , é observado um aumento na dureza desta liga, pois

esta fase secundária se torna um obstáculo para a movimentação de discordâncias, aumentando a resistência à deformação plástica dos materiais [PADILHA, 2000]. Esse comportamento foi observado nas medidas mostradas na Tabela 9.

A Figura 13 mostra um gráfico do efeito da adição de Mo nos valores de dureza em ligas do sistema Ti-Mo. Os valores de dureza podem ser visualizados na Tabela 9.

Figura 13 - Dureza em função da concentração de Mo para as ligas estudadas.



Analisando as ligas estudadas na condição (#2), verifica-se que os valores de dureza (263 HV), (348 HV), (383 HV) e (359 HV), para as ligas Ti-5Mo, Ti-10Mo, Ti-15Mo e Ti-20Mo, respectivamente, estão acima do encontrado para o Ti cp (160 HV) por Ho e colaboradores (1999). Os resultados estão de acordo com os descritos na introdução. A liga Ti-5Mo possui uma mistura das fases α' e α'' , com predominância da fase α'' , conforme resultados obtidos por DRX (Figura 10), microscopia óptica (Figura 11) e microscopia eletrônica de varredura (Figura 12), e a fase α'' é a que possui

um menor nível de dureza, pois as tensões envolvidas para formar esta fase são muito menores do que para formar α'' , diminuindo assim seu nível de dureza [HO, 1999]. A liga Ti-10Mo possui uma mistura entre as fases α'' e β , e possui níveis intermediários de dureza quando comparados à estrutura predominantemente α'' e β quando isoladas [ALVES, 2004]. As fases têm diferentes valores de dureza, e o nível de dureza de ligas com mais de uma fase é determinado principalmente pelo valor e a fração de volume de cada fase constituinte [ZHOU, 2008].

A liga Ti-15Mo possui o maior valor de dureza, pois possui predominância da fase β , com a presença da fase α'' . A presença desta fase secundária se torna um obstáculo para a movimentação de discordâncias, aumentando a resistência à deformação plástica dos materiais, aumentando a dureza [PADILHA, 2000].

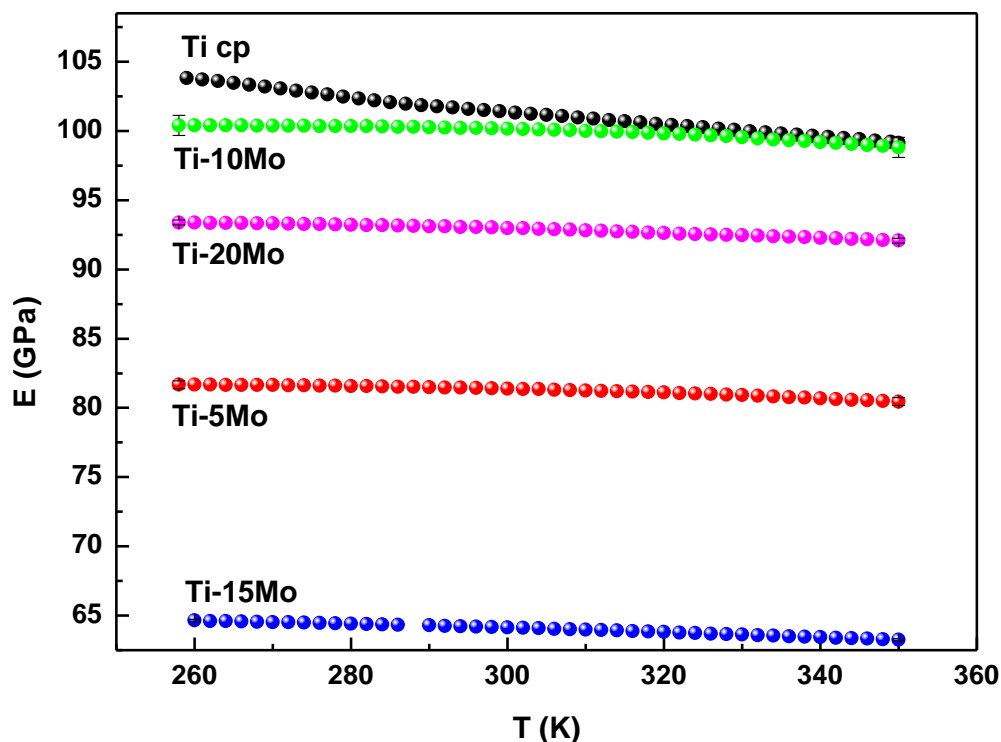
A liga Ti-20Mo#2 possui nível de dureza maior que as ligas Ti-5Mo e Ti-10Mo, por possuir uma solução sólida fortalecida pelo tratamento térmico realizado [DAVIS, 1979], aumentando a estabilidade da fase β . Este comportamento também pode ser observado na Figura 13.

Os valores de dureza encontrados na literatura para ligas do sistema Ti-Mo contendo de 6 a 20 % em peso de Mo, variam entre 263 e 340 HV [HO, 1999], próximos aos valores obtidos experimentalmente neste estudo.

5.1.8 Módulo de Elasticidade Dinâmico

A Figura 14 apresenta uma comparação para os módulos de elasticidade dinâmico das ligas Ti-5Mo, Ti-10Mo, Ti-15Mo e Ti-20Mo, comparados com o módulo de elasticidade do Ti cp. As medidas foram realizadas primeiramente na condição #2, isto é, após tratamento térmico.

Figura 14 - Comparação do módulo de elasticidade para as amostras do sistema Ti-Mo estudadas, comparadas ao Ti cp.



De acordo com os resultados de difração de raios X (Figura 10) e pelas micrografias apresentadas na Figura 11 e Figura 12, tem-se que a liga Ti-5Mo, possui predominância da fase α'' , a liga Ti-10Mo apresenta uma mistura entre as fases α'' e β , e a liga Ti-20Mo apresenta estrutura predominantemente β , conforme descrito na literatura [OLIVEIRA, 2007; HO, 1999; HO, 2008]. Já é bem conhecido na literatura [GEETHA, 2004] que o módulo para ligas do tipo β é inferior quando comparado à ligas do tipo α e $\alpha+\beta$, e que a fase α'' apresenta valores de módulo menores quando comparada às fases α , $\alpha+\beta$ e β do sistema Ti-Mo [HO, 1999; HO, 2008], porém as ligas que apresentam a fase ômega ω apresentam um alto módulo de elasticidade.

A literatura apresenta alguns dados sobre as propriedades mecânicas deste sistema de ligas. Ho e colaboradores (1999) estudaram a concentração de 6 a 20 % em peso de Mo, e obtiveram valores de módulo de elasticidade flexural de 55 GPa para a liga Ti-7,5Mo, 95 GPa para Ti-10Mo, 71 GPa para a Ti-15Mo e 85 GPa para a liga Ti-20Mo. Em outro artigo, Ho e colaboradores (2008) estudaram as propriedades mecânicas deste sistema variando a concentração de Mo entre 7,5 e 20% em peso, e a

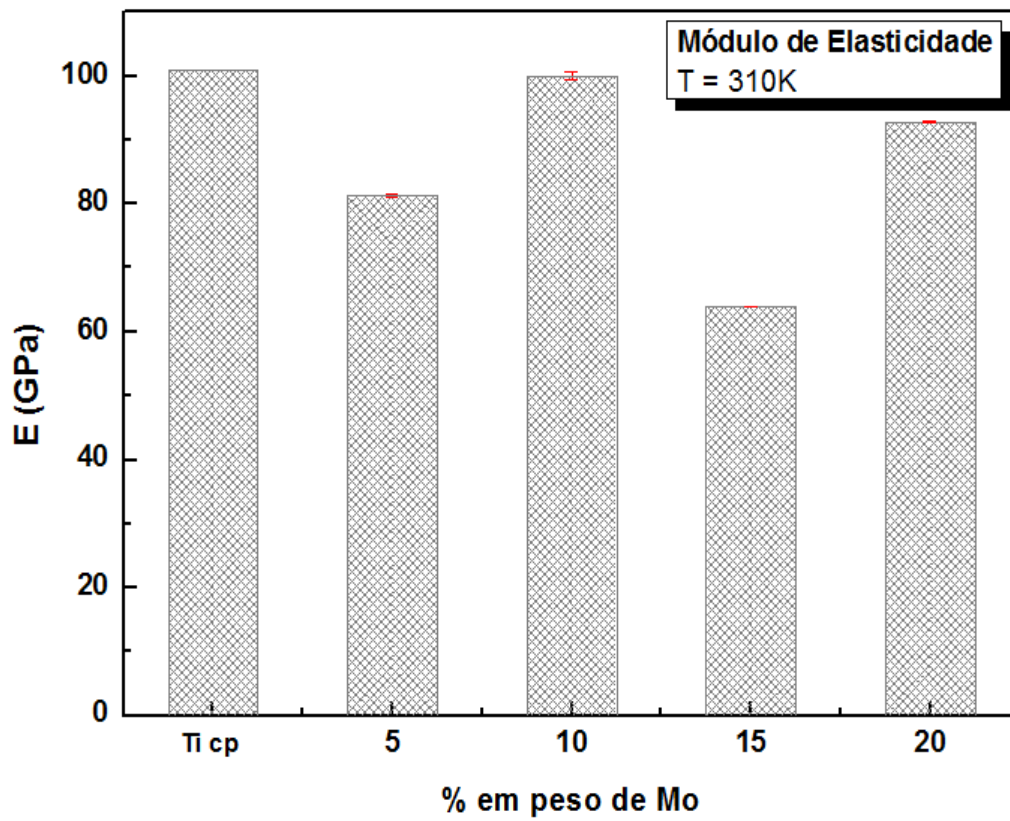
transformação da fase α para β . Os valores encontrados para o módulo de elasticidade flexural foram 55 GPa para a liga Ti-7,5Mo, 95 GPa para a Ti-10Mo, 71 GPa para Ti-15Mo e 87 GPa para a liga Ti-20Mo.

O comportamento das medidas de módulo de elasticidade realizadas neste trabalho, à temperatura de 310 K, mostrado na Figura 15, é o mesmo do encontrado na literatura, a liga com fase α é a que possui menor módulo de elasticidade, Ti-5Mo (81 GPa), em comparação à Ti-10Mo (100 GPa), Ti-20Mo (93 (GPa), e em comparação com Ti cp (103 GPa) encontrado na literatura [NIINOMI, 1998]. A liga Ti-10Mo apresenta o maior módulo dentre as ligas do sistema Ti-Mo por possuir uma mistura entre as fases α e β , com predominância da fase β .

A liga Ti-20Mo apresenta valor de módulo 45% a mais que a liga Ti-5Mo por possuir predominância da fase β . A liga Ti-10Mo possui um alto módulo por possuir uma mistura entre as fases α e β . O módulo do Ti cp é o maior, pois possui fase α .

A liga Ti-15Mo apresentou o menor módulo dentre as ligas estudadas (64 GPa). Esse resultado inesperado contraria alguns resultados encontrados na literatura para ligas do tipo β com a presença da fase α . Uma possível explicação para esse fato é que a liga Ti-15Mo é a que possui a menor concentração em peso de oxigênio, como mostra a Tabela 10.

Figura 15 - Módulo de elasticidade do sistema Ti-Mo em função da concentração de Mo (% em peso).



5.2 Efeito dos tratamentos térmicos

5.2.1 Análise de gases

A Tabela 10 apresenta os dados da análise de gases para as amostras do sistema Ti-Mo, com as concentrações em peso de oxigênio e nitrogênio.

Tabela 10 - Análise de gases das amostras do sistema Ti-Mo.

Amostras	Condição	O (%p.)	N (%p.)
Ti-5Mo	#0	-	-
	#1	0,269 ± 0,006	0,0048 ± 0,0001
	#2	0,237 ± 0,001	0,0040 ± 0,0002
Ti-10Mo	#0	-	-
	#1	0,217 ± 0,004	0,0049 ± 0,0003
	#2	0,206 ± 0,005	0,0025 ± 0,0002
Ti-15Mo	#0	0,168 ± 0,003	0,0037 ± 0,0009
	#1	0,134 ± 0,004	0,005 ± 0,002
	#2	0,141 ± 0,005	0,011 ± 0,004
Ti-20Mo	#0	0,189 ± 0,005	0,0055 ± 0,0007
	#1	0,20 ± 0,02	0,005 ± 0,001
	#2	0,191 ± 0,002	0,008 ± 0,001

As amostras na condição #1 possuem uma alta concentração de oxigênio, pois o forjamento rotativo a quente foi realizado em ar, em temperaturas que variam entre 780 e 900 °C, o que facilita a entrada de impurezas, contaminando o material.

De acordo com a norma ASTM F2066 (2008), os teores máximos de oxigênio e nitrogênio tolerados são (0,20 ± 0,02) e (0,05 ± 0,02), respectivamente, em porcentagem em peso, para a liga Ti-15Mo. A liga Ti-15Mo produzida está dentro das especificações exigidas pela norma, mostrando a qualidade da liga produzida.

5.2.2 Densidade

A Tabela 11 apresenta os valores das densidades das amostras com diferentes concentrações de Mo, e após os tratamentos realizados, o forjamento rotativo a quente, tratamento térmico e primeira dopagem com oxigênio.

Tabela 11 - Densidade das ligas do sistema Ti-Mo, após fusão e diferentes tratamentos térmicos realizados.

Densidade (g/cm ³)	Ti-5Mo	Ti-10Mo	Ti-15Mo	Ti-20Mo
#0	-	-	4,96 ± 0,01	5,13 ± 0,01
#1	4,67 ± 0,01	4,85 ± 0,01	5,00 ± 0,01	5,19 ± 0,02
#2	4,68 ± 0,01	4,85 ± 0,01	5,03 ± 0,01	5,22 ± 0,02
#3	4,71 ± 0,02	4,85 ± 0,02	5,02 ± 0,03	5,19 ± 0,03

Observa-se um aumento na densidade das ligas Ti-15Mo e Ti-20Mo, quando se compara a densidade do lingote (#0) e a densidade após o forjamento rotativo a quente (#1), que pode ser explicado pelo fato de que no forjamento, as amostras foram aquecidas a aproximadamente 800 °C, em um forno resistivo em atmosfera ambiente, ocasionando a entrada de impurezas nestas ligas, conseqüentemente, aumentando sua densidade.

Não houve variação significativa da densidade para as ligas estudadas após a primeira dopagem, mesmo aumentando a concentração de oxigênio e nitrogênio, pois a densidade destes elementos, $1,42 \times 10^{-3}$ g/cm³ e $1,25 \times 10^{-3}$ g/cm³ [LIDE, 1999], respectivamente, são muito inferiores quando comparadas às dos elementos constituintes da liga, não sendo um fator que influencie de maneira significativa a densidade destas ligas.

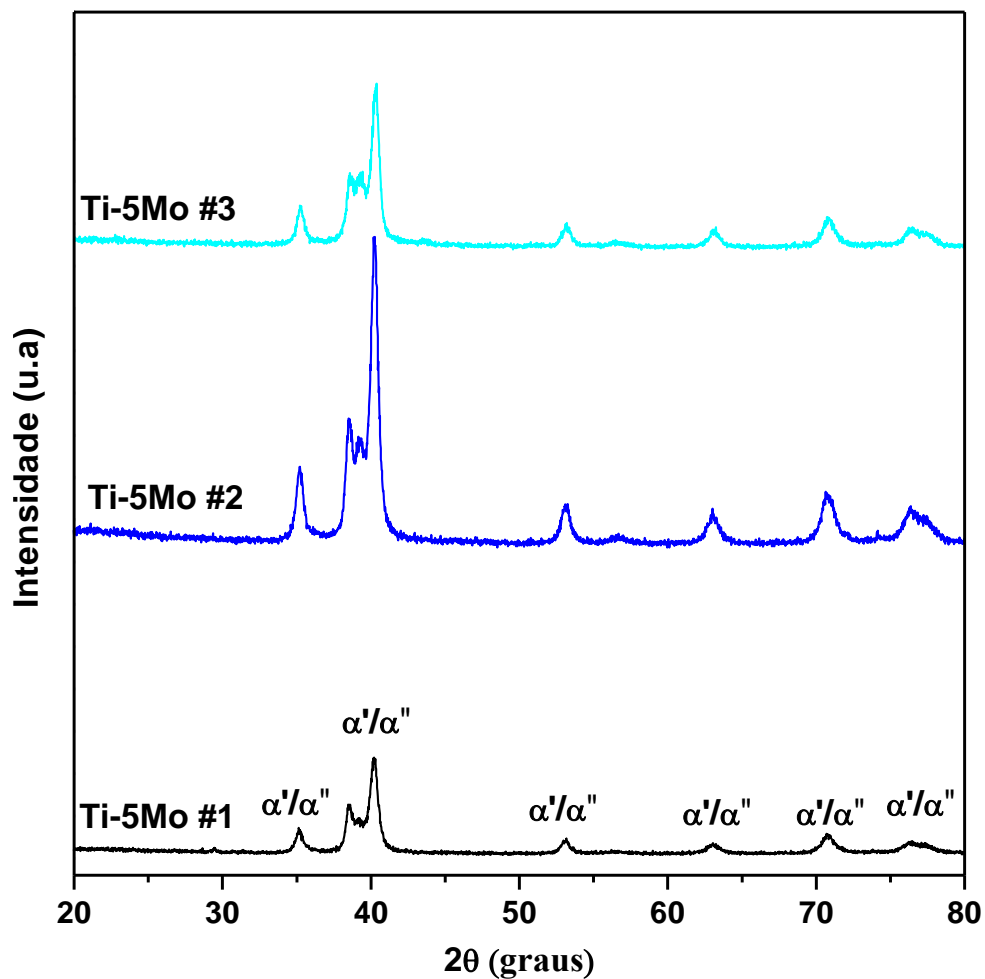
5.2.3 Difração de Raios X

A Figura 16, Figura 17, Figura 18 e Figura 19 mostram os difratogramas para as ligas Ti-5Mo, Ti-10Mo, Ti-15Mo e Ti-20Mo, respectivamente, após forjamento rotativo a quente, tratamento térmico e após a primeira dopagem com oxigênio.

A intensidade dos picos de difração está relacionada com a quantidade em peso das fases presentes na liga. Pode-se observar uma maior intensidade dos picos para a amostra na condição #2 da liga Ti-5Mo, que pode estar relacionada com a estabilidade das fases devido ao tratamento térmico de recozimento. Após a primeira dopagem, a

intensidade diminui, ficando próxima à condição (#1). Observa-se uma divisão dos picos na região de 40° da condição #1 para a condição #2. Esta divisão em três picos não é tão evidente na condição #1 e não é observada no Ti cp (Figura 10). Esta divisão é um indicativo da presença da fase ortorrômbica α'' , em acordo com Oliveira e colaboradores (2007), que observaram em seu trabalho que a partir de 4% em peso de Mo, a fase α'' começa a se formar.

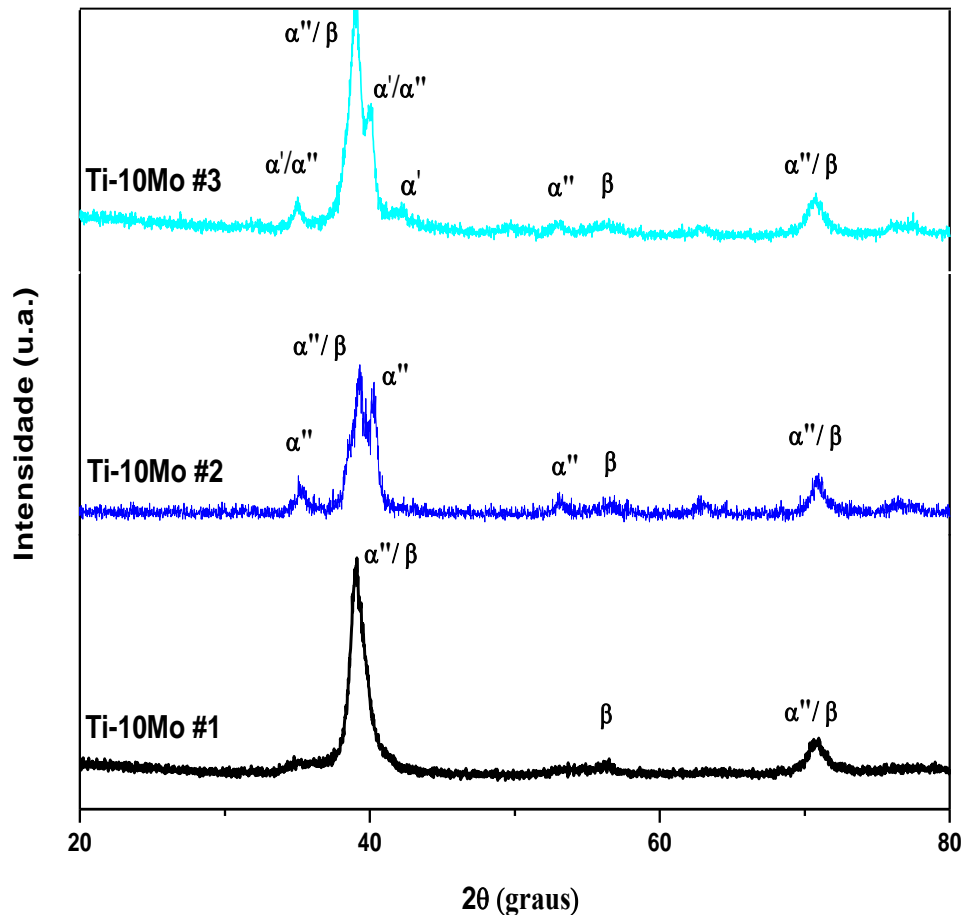
Figura 16 - Difratograma de raios X para diferentes condições da liga Ti-5Mo.



Na condição #1, a liga Ti-10Mo apresenta uma maior quantidade da fase retida β , e picos característicos da fase α'' , porém a fase β apresenta-se em maior quantidade, pois alguns picos da fase α'' não são tão intensos e outros não aparecem no

difratograma desta condição. O difratograma para a condição #2 apresenta picos característicos da fase α'' e da fase β , mas os picos da fase β são mais intensos, devido ao resfriamento lento realizado após o tratamento térmico. Após a primeira dopagem, condição #3, observa-se o surgimento da fase α' , decorrente do resfriamento rápido.

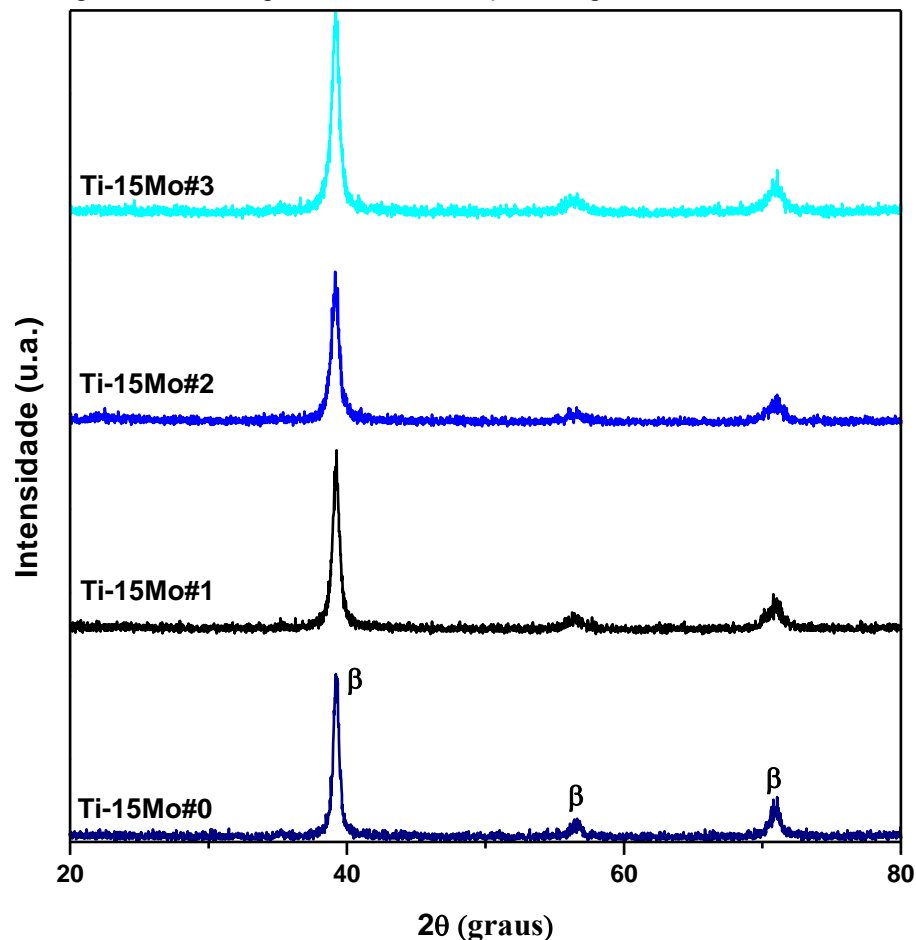
Figura 17 - Difratograma de raios X para diferentes condições da liga Ti-10Mo.



A Figura 18 mostra que a liga Ti-15Mo possui estrutura predominantemente β , em acordo com a literatura [OLIVEIRA, 2007; HO, 1999; KUMAR, 2008]. Porém a presença de outras fases é investigada por diversos outros autores, que assinalam a presença da fase martensita α'' e ortorrômbica martensita α'''' [DAVIS, 1979; MARTINS Jr., 2011]. Todos os tratamentos térmicos realizados nas amostras da liga Ti-15Mo foram realizados no campo β do diagrama de fases deste sistema, para esta concentração

de Mo. A partir das medidas de difração de raios X não foi possível a detecção de outras fases, somente a fase β pode ser observada. Na micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura apresentada na Figura 12, observa-se o surgimento da fase α'' , a partir do contorno de grão, mas esta fase não pode ser visualmente detectada por medidas de difração de raios X.

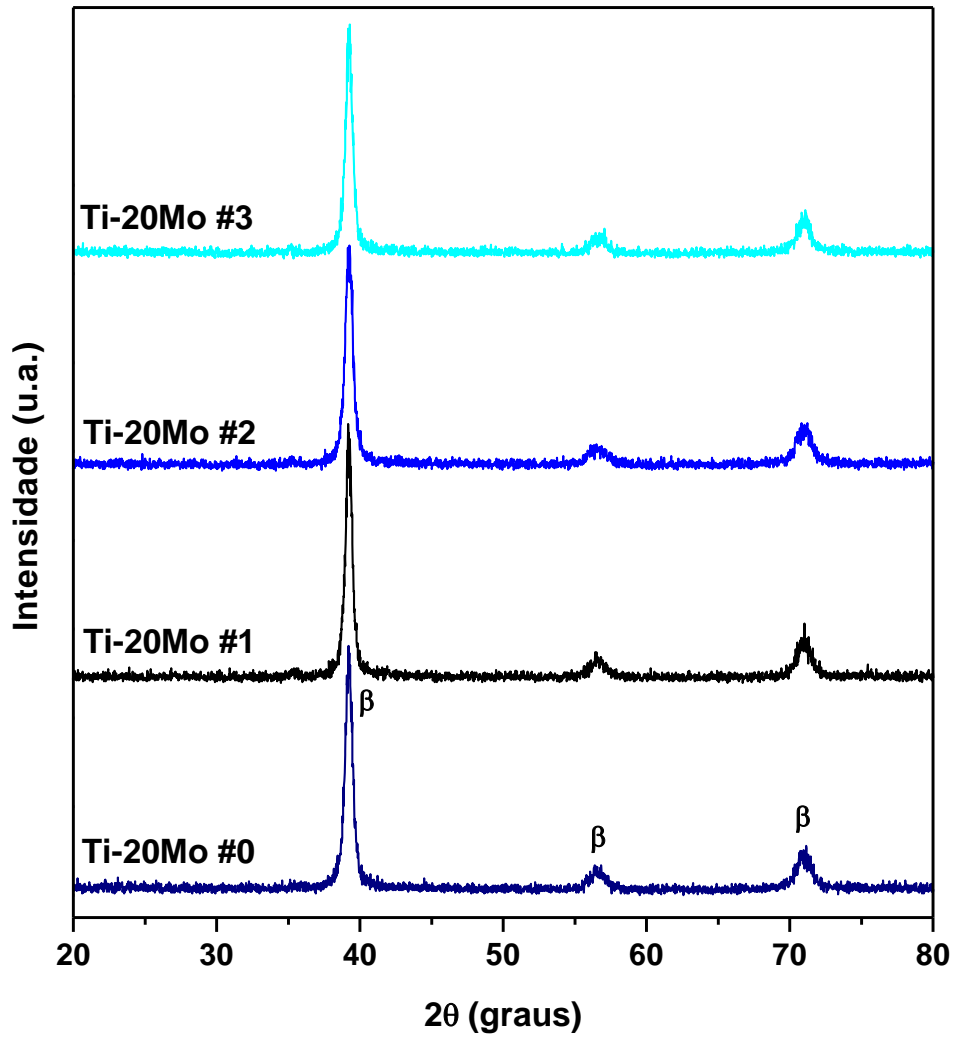
Figura 18 - Difratograma de raios X para diferentes condições da liga Ti-15Mo.



A liga Ti-20Mo possui estrutura predominante β , mas a presença de outras fases é investigada por diversos outros autores, que assinalam a presença da fase ortorrômbica martensita α''' [DAVIS, 1979]. Todos os tratamentos térmicos realizados nas amostras da liga Ti-20Mo foram realizados no campo β do diagrama de fases deste

sistema, para esta concentração de Mo, assim ocorreu a retenção completa desta fase após os tratamentos.

Figura 19 - Difratoograma de raios X para diferentes condições da liga Ti-20Mo.

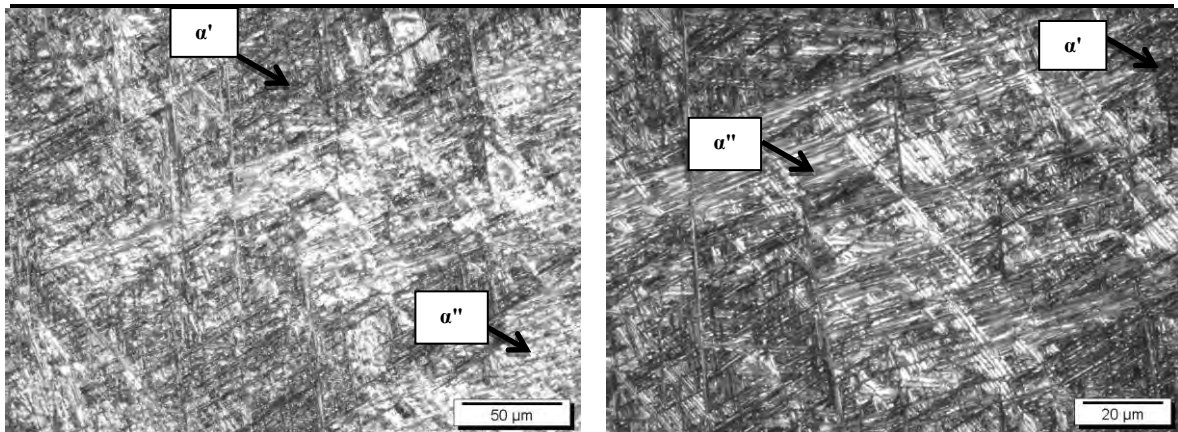


5.2.4 Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura

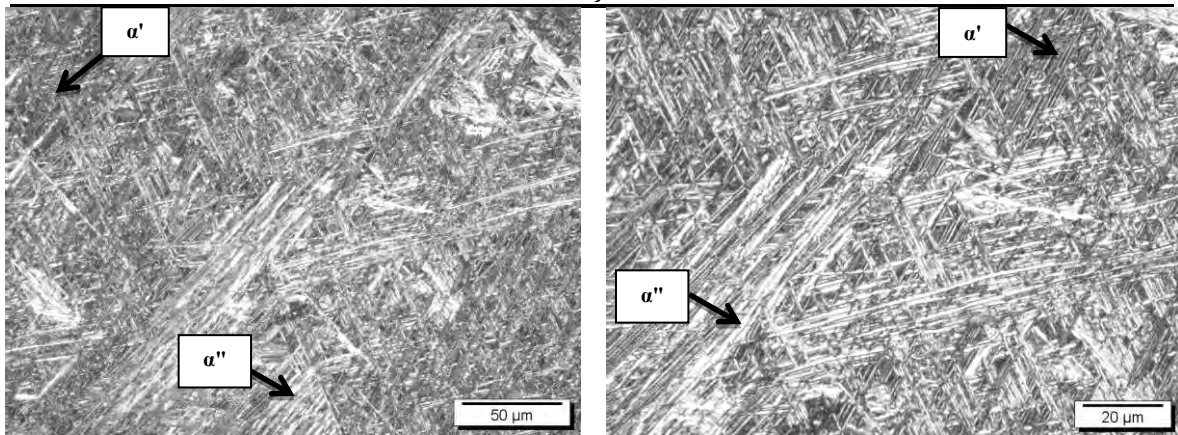
A Figura 20 e Figura 21 mostram as micrografias obtidas por microscopia óptica e eletrônica de varredura, respectivamente, para a liga Ti-5Mo, após forjamento rotativo (#1), tratamento térmico (#2) e primeira dopagem com oxigênio (#3). As micrografias estão em acordo com os resultados de difração de raios X, mostrados na Figura 16, e com os resultados encontrados na literatura [WANG, 1996; HO, 1999]. Observa-se uma mistura entre as fases α' e α'' , com predominância da fase α'' . O tratamento térmico realizado promove uma homogeneização das fases, alivia as tensões internas decorrentes do forjamento rotativo a quente seguido de resfriamento ao ar, e esta homogeneização pode ser observada na micrografia #2, que apresenta maior fração volumétrica da fase α'' . Após a primeira dopagem com oxigênio, observa-se um aumento na concentração de α' quando comparada à liga na condição #2, com agulhas mais finas e com menor comprimento.

Figura 20 - Micrografias obtidas por microscopia óptica da liga Ti-5Mo, após os diferentes tratamentos térmicos realizados.

Condição #1



Condição #2



Condição #3

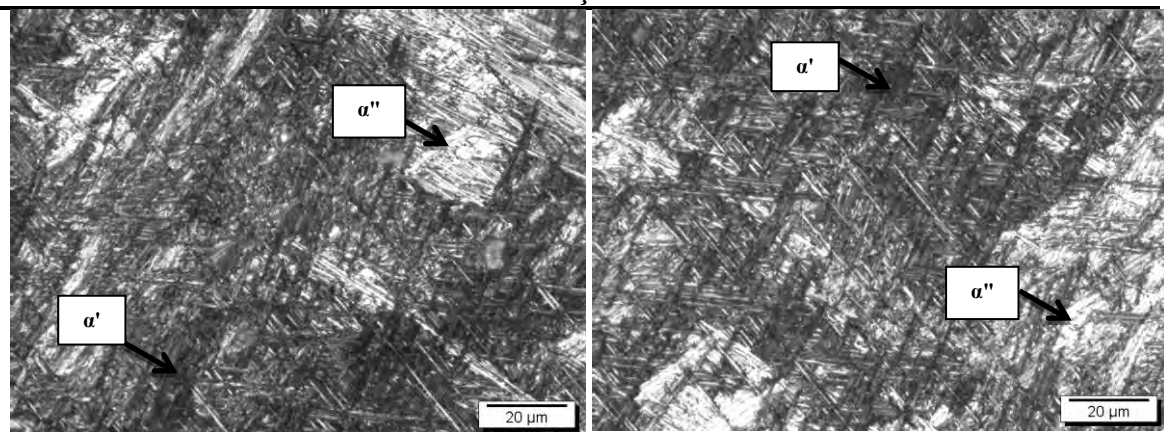
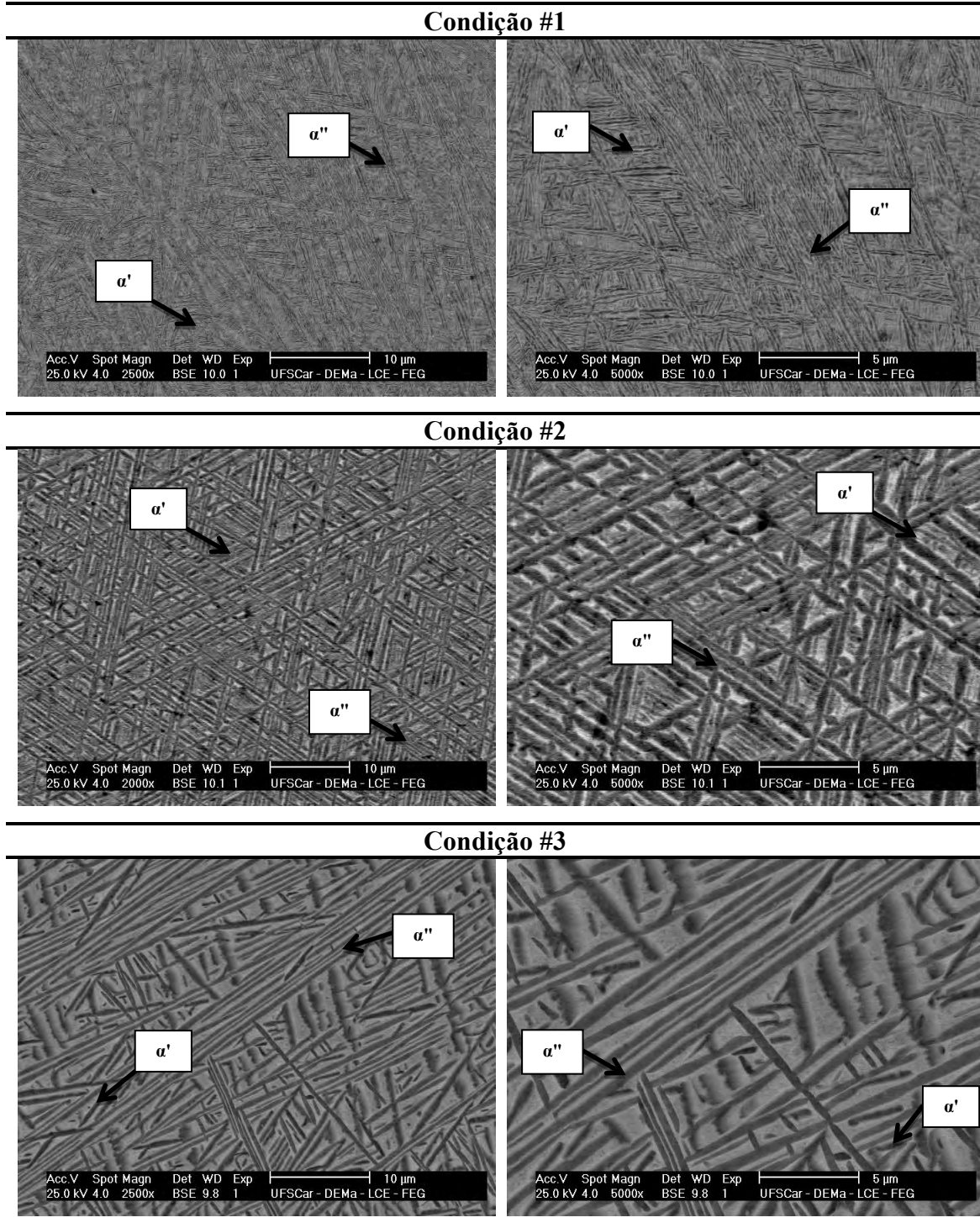


Figura 21 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-5Mo após os diferentes tratamentos térmicos realizados.

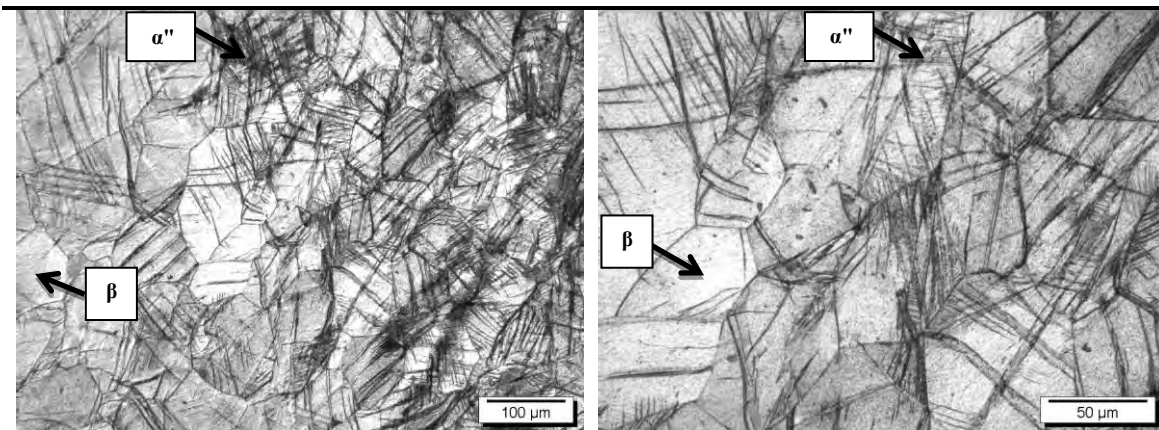


A Figura 22 e Figura 23 mostram as micrografias obtidas por microscopia óptica e eletrônica de varredura, respectivamente, da liga Ti-10Mo, após forjamento rotativo (#1), tratamento térmico (#2) e primeira dopagem com oxigênio (#3). Nas micrografias apresentadas da condição #1, observa-se a morfologia de uma

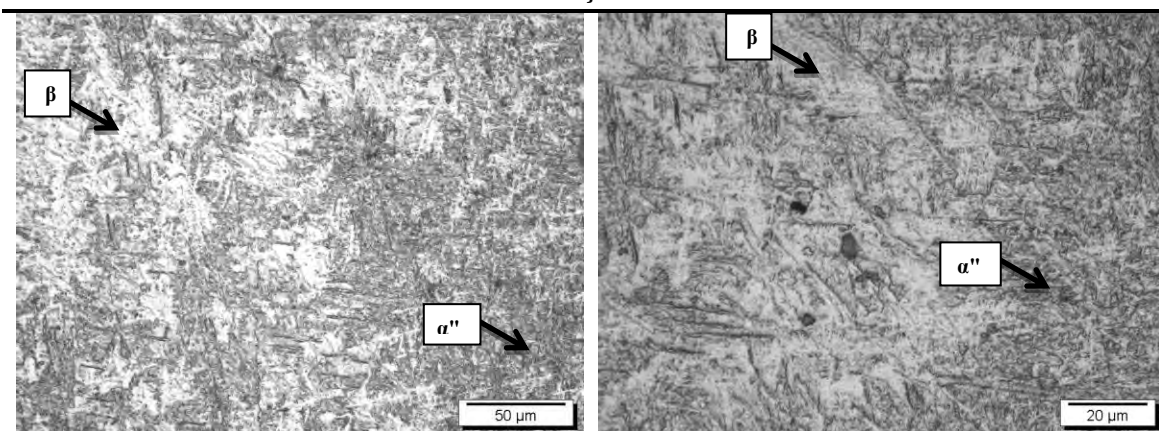
microestrutura não-uniforme, com predominância da fase β e inclusões da fase α'' , pois passou por processamentos termomecânicos muito agressivos, com resfriamento relativamente rápido e com diferentes velocidades ao longo da amostra, e está de acordo com o difratograma apresentado para esta condição, mostrado na Figura 17. Observa-se também que esta deformação é maior nas bordas da amostra, como mostra a micrografia da condição #1. Após o tratamento térmico observa-se uma uniformização desta microestrutura, onde pode-se observar a presença da fase α'' em maior quantidade e a retenção da fase β [ALVES, 2004]. Após a primeira dopagem (#3) observa-se o surgimento da fase α' a partir dos contornos de grão e migrando em direção ao interior do grão [SUKEDAI, 1997; GUO, 2006].

Figura 22 - Micrografias da liga Ti-10Mo, após fusão e diferentes tratamentos térmicos realizados.

Condição #1



Condição #2



Condição #3

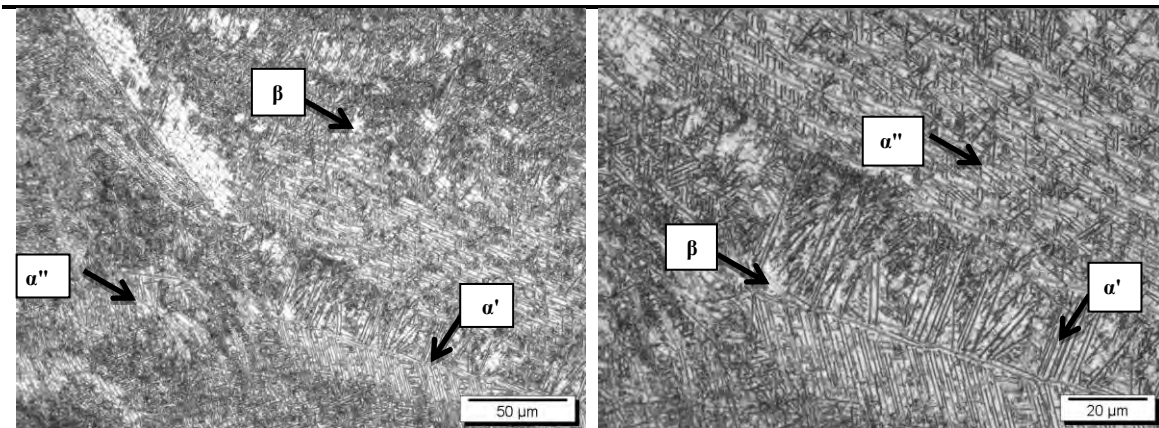
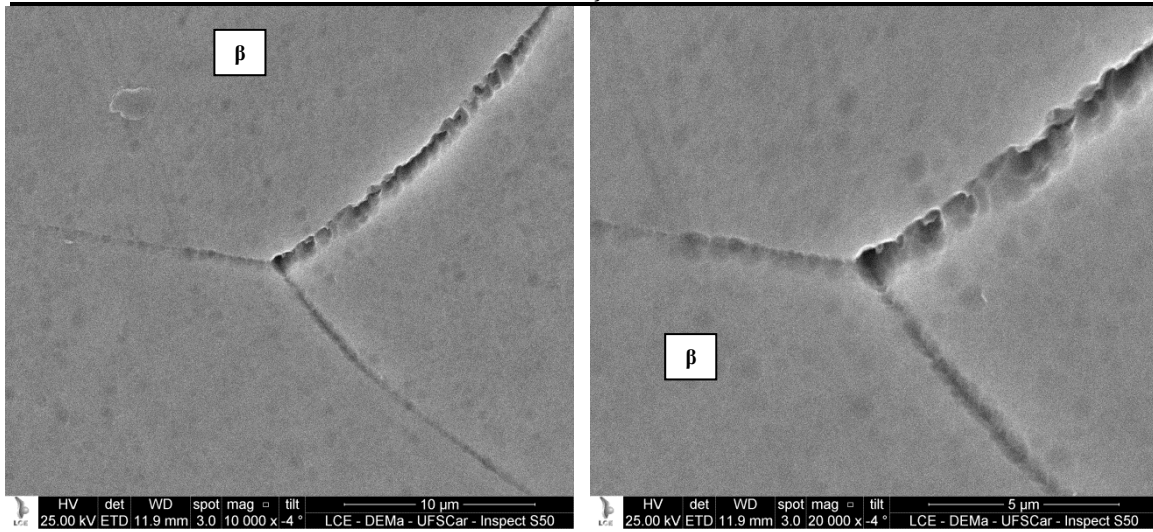
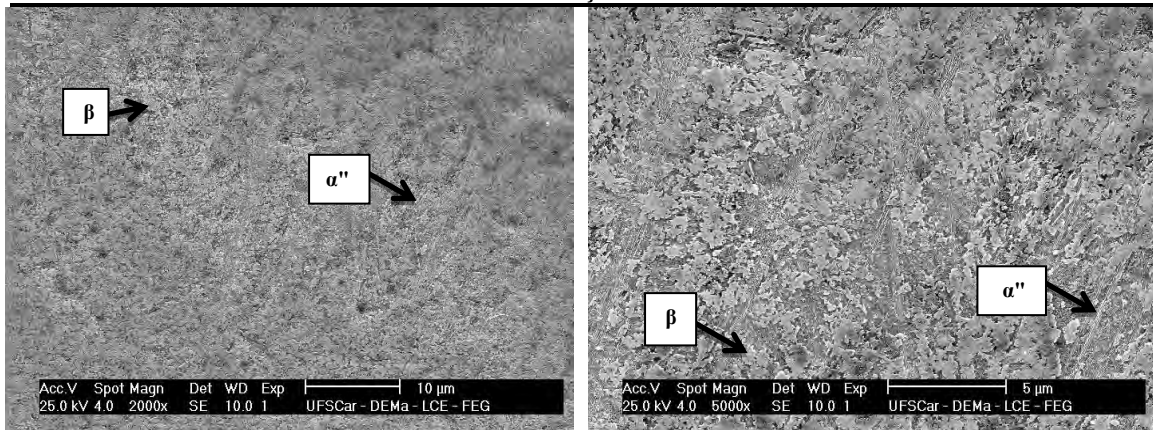


Figura 23 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-10Mo após os diferentes tratamentos térmicos realizados.

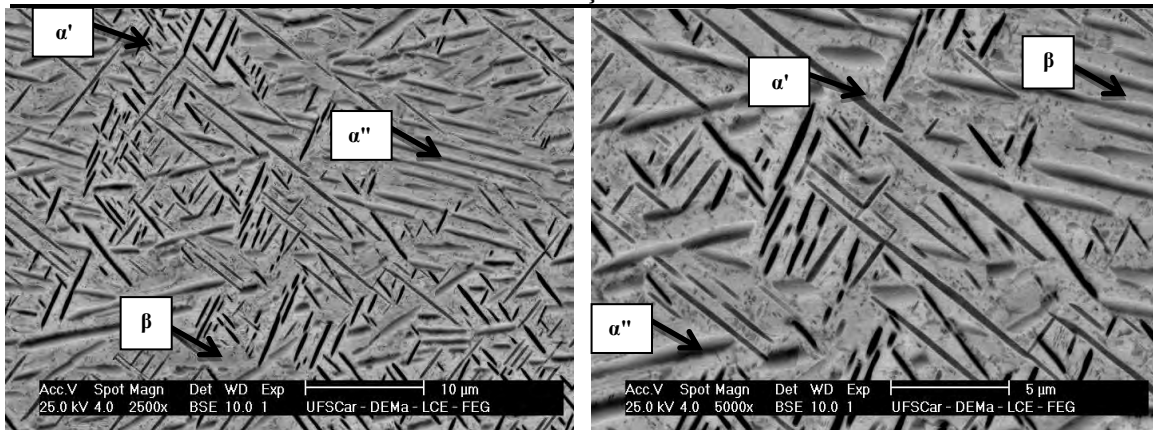
Condição #1



Condição #2



Condição #3



A Figura 24 apresenta as micrografias das amostras da liga Ti-15Mo, nas quatro condições iniciais de estudo (após fusão, após forjamento rotativo, após tratamento térmico e primeira dopagem com oxigênio). As micrografias mostram a predominância da fase β , de acordo com dados encontrados na literatura [OLIVEIRA, 2007; HO, 1999], e também em concordância com os dados obtidos por difração de raios X (Figura 18). Na condição #0 observam-se grãos maiores e a predominância da fase β , com o forjamento rotativo a quente realizado na condição #1, observa-se uma estrutura lamelar, característica de resfriamento não uniforme. A condição #2 mostra o surgimento da fase α'' , da mesma maneira que foram observadas por microscopia eletrônica de varredura, apresentadas na Figura 12, para a liga na mesma condição. Após a primeira dopagem com oxigênio não se observa a presença da fase α'' .

A Figura 25 mostra as micrografias obtidas por microscopia óptica para as amostras da liga Ti-20Mo, nas quatro condições iniciais de estudo (após fusão, após forjamento rotativo, após recozimento e primeira dopagem com oxigênio). Observa-se a predominância da fase β , em concordância com os dados obtidos da literatura [OLIVEIRA, 2007; HO, 1999], e experimentalmente por difração de raios X (Figura 19). No estado bruto de fusão, observa-se uma estrutura predominantemente β , mas não uniforme, devido ao fato de que o cadinho de cobre em que ocorre a fundição é refrigerado, assim, durante a fusão, o resfriamento da liga não é uniforme, pois há um gradiente de temperatura. Na micrografia da condição #1 observa-se a borda da amostra deformada pelo processo de forjamento rotativo, seguido de torneamento, aos quais as amostras foram submetidas para atingir as dimensões necessárias para o estudo. Após o tratamento térmico de homogeneização (condição #2), essa deformação já não é mais observada, e houve um crescimento dos grãos, efeito típico deste tipo de tratamento térmico, que melhora diversas das propriedades mecânicas. A dopagem com oxigênio (condição #3) não modificou de maneira significativa a microestrutura da liga, porém observa-se uma pequena diminuição no tamanho dos grãos após a primeira dopagem, da condição #2 para a #3, devido ao resfriamento rápido realizado após a dopagem com oxigênio.

Figura 24 - Micrografias da liga Ti-15Mo, após fusão e diferentes tratamentos térmicos realizados.

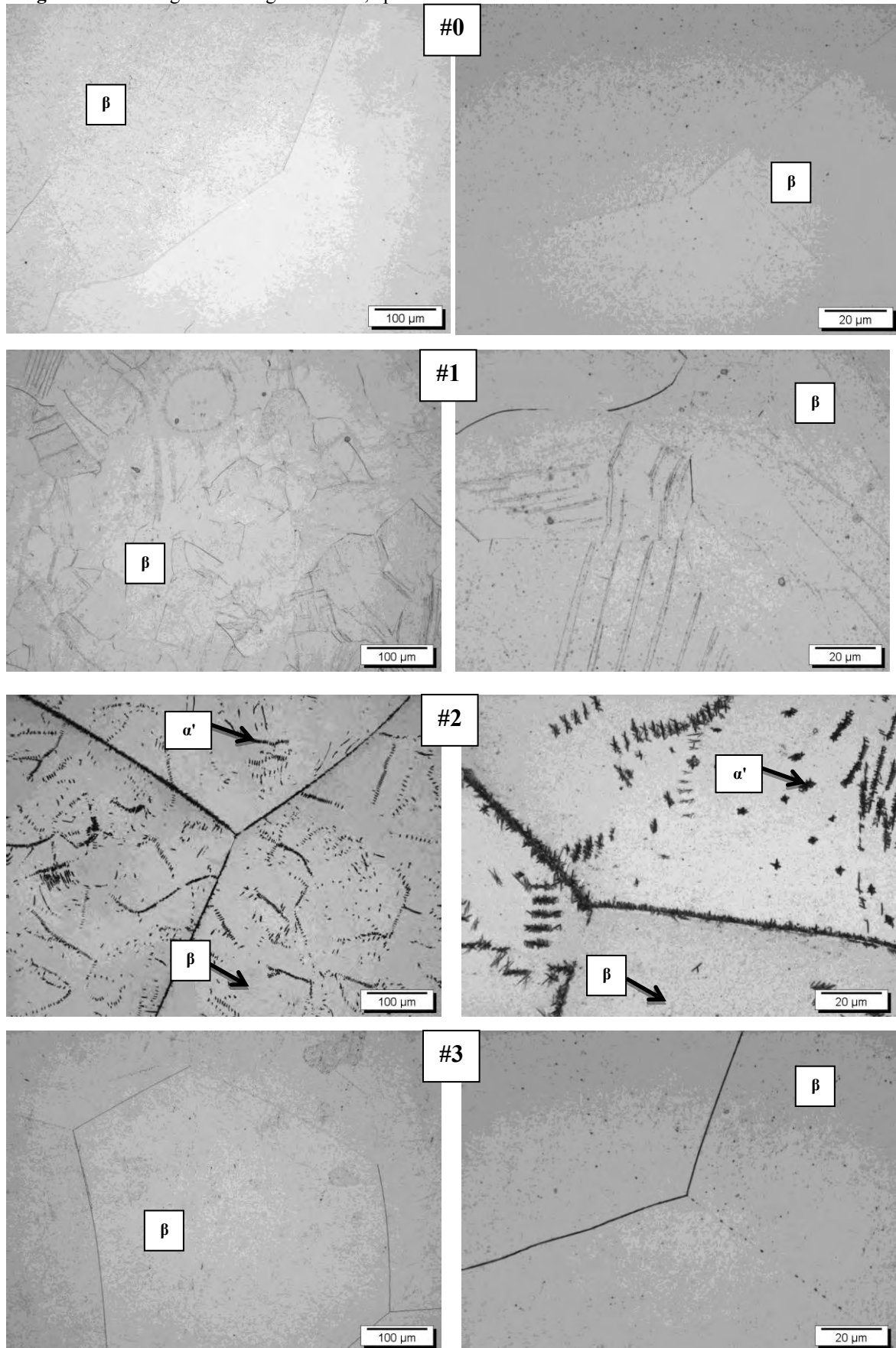
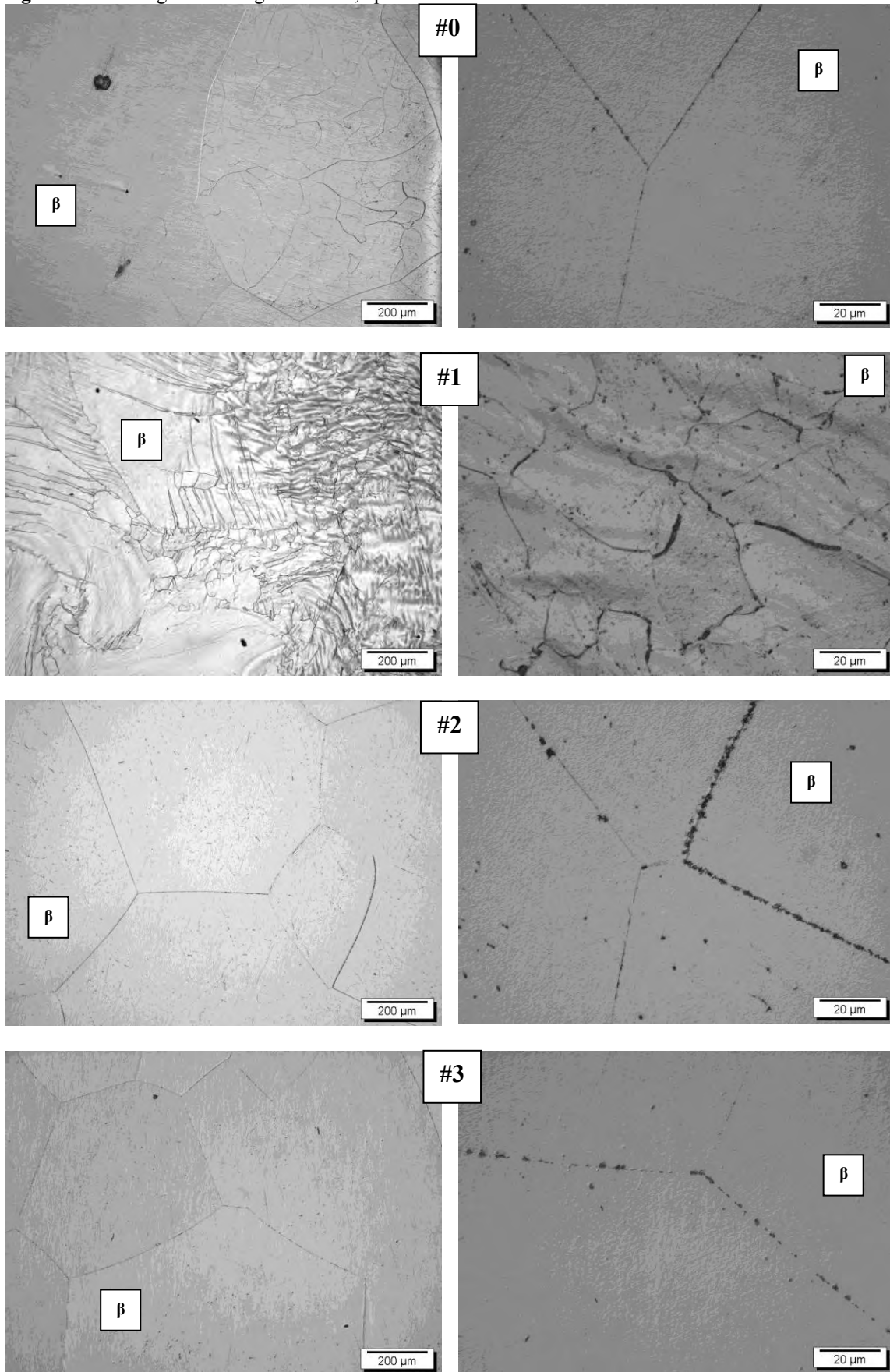


Figura 25 - Micrografias da liga Ti-20Mo, após fusão e diferentes tratamentos térmicos realizados.



5.2.5 Dureza

A Tabela 12 apresenta os valores de dureza para as ligas do sistema Ti-Mo após forjamento, tratamento térmico e primeira dopagem com oxigênio.

Tabela 12 - Dureza *Vickers* (HV) para as ligas do sistema Ti-Mo, após os diferentes tratamentos térmicos realizados.

Dureza (HV)	Ti-5Mo	Ti-10Mo	Ti-15Mo	Ti-20Mo
#1	323,1 ± 2,7	394,8 ± 2,8	326,0 ± 3,1	298,6 ± 3,3
#2	263,2 ± 3,6	348,2 ± 1,6	382,8 ± 2,0	358,6 ± 3,9
#3	293,7 ± 1,2	354,1 ± 3,1	353,4 ± 2,3	266,8 ± 2,2

Observa-se que o tratamento térmico de recozimento diminuiu consideravelmente o nível de dureza da liga Ti-5Mo de (323 HV) na condição #1, para (236 HV) na condição #2. Este tratamento alivia as tensões internas decorrentes do forjamento rotativo a quente seguido de resfriamento ao ar, diminuindo assim o nível de dureza desta liga. Este tipo de tratamento também promove uma homogeneização das fases, neste caso, a fase predominante α''' , que possui um nível de dureza mais baixo quando comparada às fases α'' e β . Com a dopagem com oxigênio, condição (#3), observa-se um aumento na dureza (293 HV), que pode ser atribuído à realização de resfriamento rápido após a dopagem, que induz a formação da fase α'' , que possui um nível de dureza maior do que o da fase α''' .

A liga Ti-10Mo#1 possui um elevado nível de dureza (395 HV). Isso pode ser explicado pelo fato de que a liga nesta condição possui predominância da fase β , conforme observado nos resultados de difração de raios X (Figura 17) e nas micrografias apresentadas (Figura 22 e Figura 23). Esta fase possui níveis de dureza mais elevados quando comparados aos das fases α'' e α''' , devido ao efeito de endurecimento por solução sólida. Após a realização do tratamento térmico (condição #2), observa-se uma diminuição no nível de dureza (348 HV), pois, conforme observado nos resultados de difração de raios X e nas micrografias apresentadas, ocorreu um

aumento na fração volumétrica da fase α'' , que possui níveis inferiores de dureza quando comparados aos da fase β . Após a primeira dopagem com oxigênio (condição #3) observa-se que o nível de dureza permaneceu próximo ao da condição #2, (354 HV), mesmo com o surgimento da fase α'' . As fases têm diferentes valores de dureza, e o nível de dureza de ligas com mais de uma fase é determinado principalmente pelo valor e a fração de volume de cada fase constituinte [ZHOU, 2008].

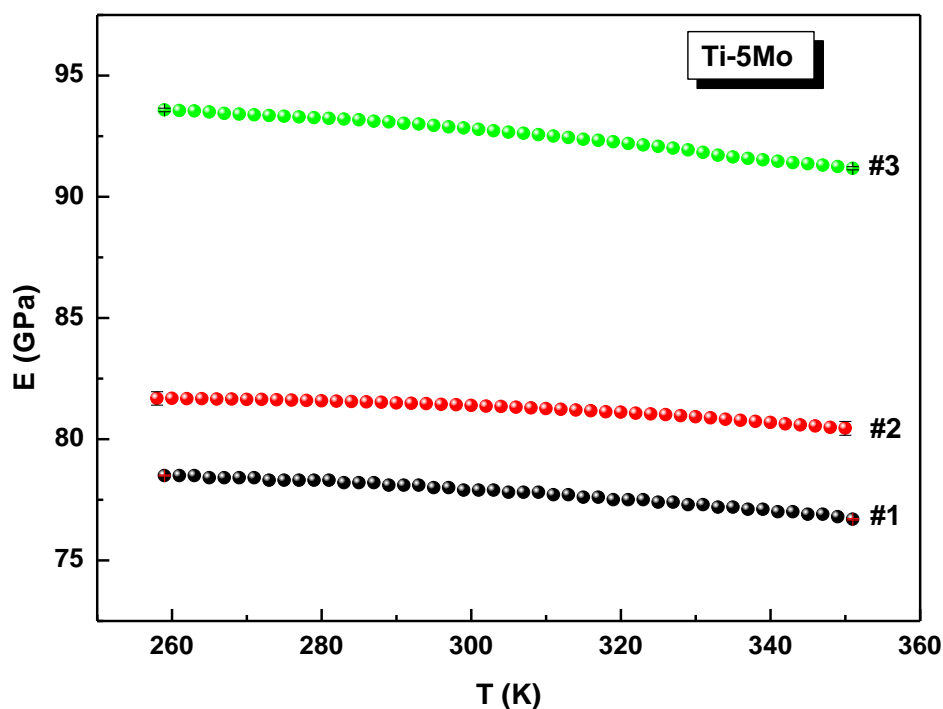
Com relação à liga Ti-15Mo, observa-se nas micrografias apresentadas, obtidas por microscopia óptica (Figura 24) e microscopia eletrônica de varredura (Figura 12) o surgimento da fase α'' na condição após tratamento térmico de recozimento (condição #2), que possui um elevado nível de dureza (383 HV). A presença dessa fase secundária explica o aumento nos valores de dureza da condição #1 para a condição #2, pois atua como uma barreira para a movimentação das discordâncias. Após a primeira dopagem com oxigênio, condição #3, houve uma considerável diminuição no valor de dureza (353 HV), pois não se observa nas micrografias apresentadas a presença de inclusões dessa fase secundária α'' .

Observa-se um aumento na dureza da liga Ti-20Mo na condição #0 (285 HV) para a condição #1 (299 HV), pois pelas micrografias apresentadas na Figura 25, observa-se que a condição #1 possui uma morfologia não uniforme, característica de processamentos termomecânicos agressivos, como o forjamento rotativo, que leva a um aumento no nível de dureza. Aliviando as tensões internas decorrentes do forjamento rotativo a quente com o tratamento térmico, para a liga Ti-20Mo, na condição #2, observa-se um considerável aumento no tamanho dos grãos e uma estabilidade da fase β , contribuindo para a formação de uma solução sólida fortalecida, aumentando a dureza da liga, da condição #1 (299 HV) para a condição #2 (359 HV), conforme descrito na literatura [DAVIS, 1979; HO, 1999]. Após a primeira dopagem com oxigênio, condições #3, houve uma diminuição considerável no valor de dureza (267 HV), pois com o resfriamento rápido realizado após a dopagem, aumenta a instabilidade da fase β , diminuindo a dureza da liga.

5.2.6 Módulo de Elasticidade

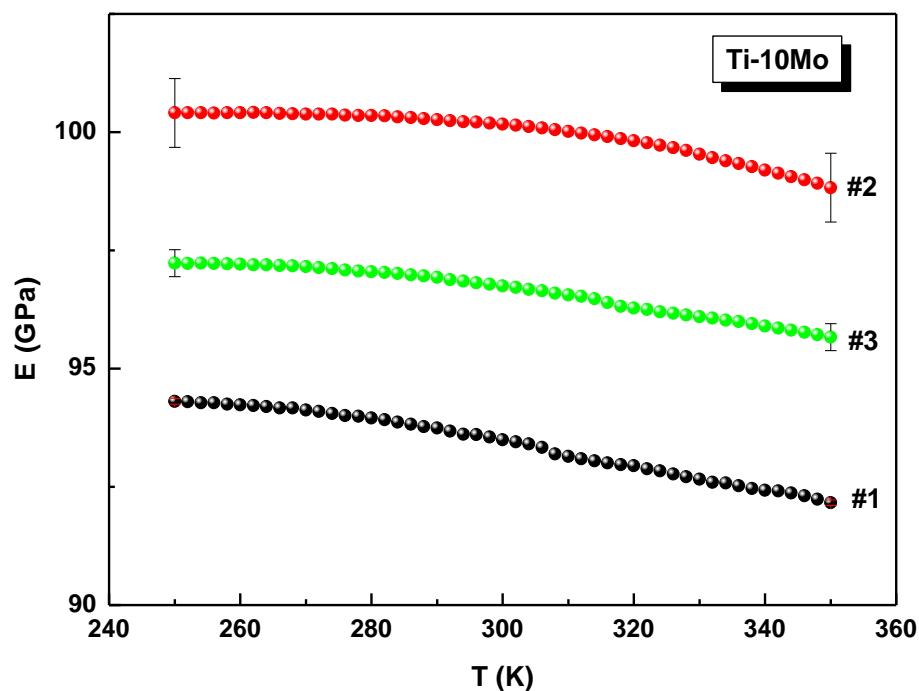
A Figura 26 mostra uma comparação do módulo de elasticidade para as amostras da liga Ti-5Mo após os diferentes tratamentos térmicos realizados. Observa-se um aumento no módulo de elasticidade com a realização de diferentes tratamentos térmicos. À temperatura de 310 K, a condição #1 apresenta módulo de elasticidade de 78 GPa, na condição #2, 81 GPa e a condição #3 apresenta módulo de elasticidade de 93 GPa. Na condição #2, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico de homogeneização, que diminui tensões internas decorrentes dos tratamentos termomecânicos sofridos pela amostra, estabilizando a fase α'' [GEETHA, 2004]. O resfriamento rápido realizado após a primeira dopagem (condição #3) aumenta a fração volumétrica da fase α'' , com relação à condição #2, e esta fase possui valores de módulo maiores do que a fase α' , aumentando assim o valor do módulo da condição #2 para a condição #3.

Figura 26 - Módulo de elasticidade em função da temperatura para a liga Ti-5Mo após os diferentes tratamentos térmicos realizados.



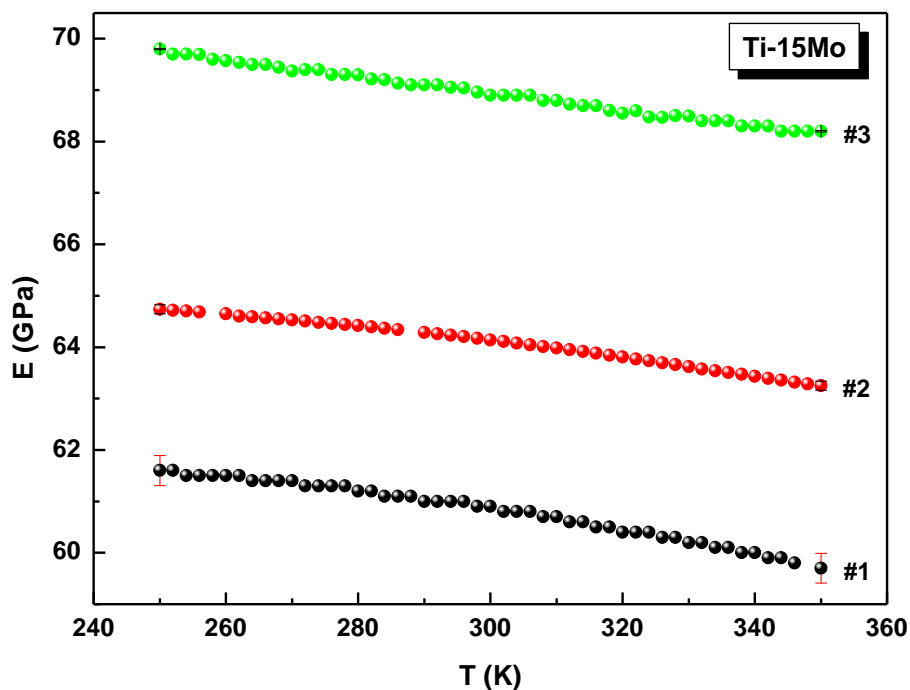
A Figura 27 mostra uma comparação do módulo de elasticidade para as amostras da liga Ti-10Mo após os diferentes tratamentos térmicos realizados. Observa-se um aumento no módulo de elasticidade da condição #1 para a condição #2, pois após o tratamento térmico realizado observa-se uma maior fração volumétrica da fase β , que pode ser observado nas micrografias apresentadas na Figura 22. Na condição #3, após a primeira dopagem, observa-se uma diminuição do módulo de elasticidade, que não pode ser atribuído à concentração de oxigênio, pois não houve um aumento significativo na concentração deste elemento com a primeira dopagem. Observa-se na Figura 22 um aumento na fração da fase α'' , da condição #2 para a condição #3, pois a amostra foi resfriada rapidamente, e esta fase possui valores mais altos de módulo quando comparada à fase α''' , porém observa-se também um grande aumento na fração volumétrica de α''' , que possui módulo mais baixo que as fases α'' e β , explicando assim o fato da diminuição do módulo da condição #2 para a condição #3. Pois, de acordo com Zhou e colaboradores (2008), as fases possuem diferentes valores de módulo de elasticidade, e o módulo de ligas com mais de uma fase é determinado principalmente pelo valor do módulo e pela fração volumétrica de cada fase constituinte.

Figura 27 - Módulo de elasticidade em função da temperatura para a liga Ti-10Mo após os diferentes tratamentos térmicos realizados.



A Figura 28 mostra uma comparação do módulo de elasticidade para as amostras da liga Ti-15Mo após os diferentes tratamentos térmicos realizados. Esperava-se que com o tratamento térmico de recozimento o valor do módulo de elasticidade diminuísse, pois este tipo de tratamento diminui as tensões internas decorrentes do processamento, e também estabiliza a fase β , que possui um módulo menor quando comparados às ligas do tipo α e $\alpha+\beta$ [GEETHA, 2009]. Porém este comportamento não foi observado, pois esta liga na condição #2 (64 GPa) possui surgimento da fase α'' , como pode ser visto nas microscopias apresentadas na Figura 24, aumentando assim o valor do módulo em comparação com a liga na condição #1 (61 GPa). Após a primeira dopagem (condição #3) observa-se um aumento no valor do módulo de elasticidade (69 GPa), que pode ser atribuído a realização do resfriamento rápido após a dopagem com oxigênio.

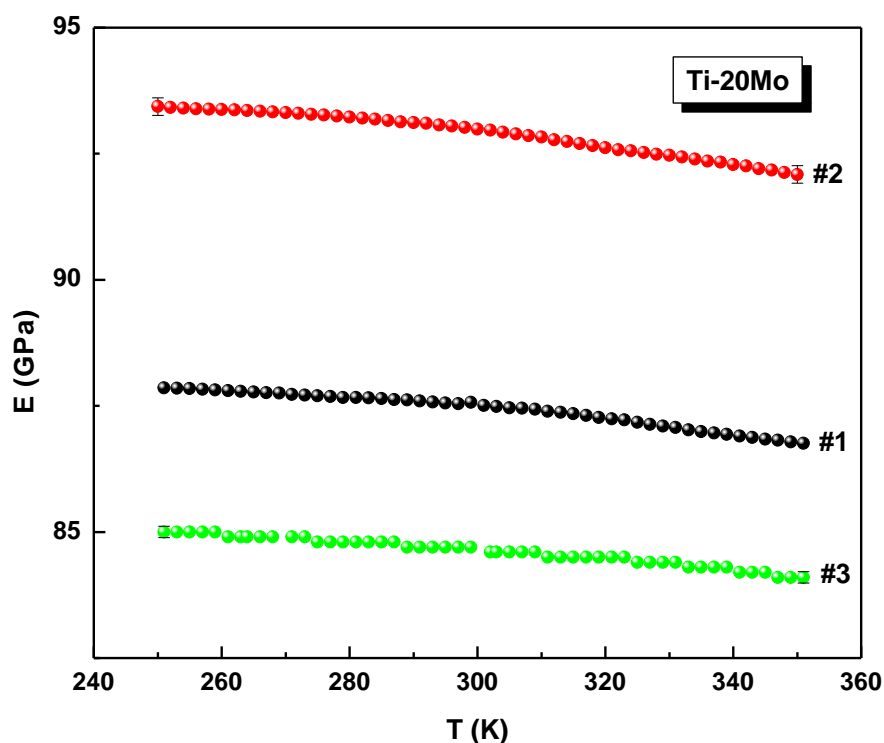
Figura 28 - Módulo de elasticidade em função da temperatura para a liga Ti-15Mo após os diferentes tratamentos térmicos realizados.



A Figura 29 mostra uma comparação do módulo de elasticidade para as amostras da liga Ti-20Mo após os diferentes tratamentos térmicos realizados.

Analisando o gráfico do módulo de elasticidade para a liga Ti-20Mo observa-se um alto módulo de elasticidade para a liga na condição #1 (87 GPa). Este valor pode estar associado ao alto número de tensões internas geradas pelo forjamento rotativo seguido do torneamento. A Figura 25 (condição #1) mostra uma micrografia não uniforme, nas bordas da liga, exatamente nas regiões mais afetadas pelo forjamento. Esperava-se que com o tratamento térmico de recozimento o valor do módulo fosse diminuir, pois este tipo de tratamento diminui as tensões internas decorrentes do processamento, e também estabiliza a fase β , que possui um módulo mais baixo quando comparados a ligas do tipo α e $\alpha+\beta$ [GEETHA, 2009]. Porém este comportamento não foi observado. Uma possível explicação seria do fato de que, com o recozimento houve um fortalecimento da solução sólida, aumentando a magnitude das ligações entre os átomos, aumentando assim o valor do módulo de elasticidade na condição #2 (93 GPa). Após a primeira dopagem com oxigênio, condição #3, observa-se uma significativa diminuição do módulo de elasticidade (85 GPa), que pode ser atribuído ao resfriamento rápido realizado após a dopagem, diminuindo a estabilidade da fase β .

Figura 29 - Módulo de elasticidade em função da temperatura para a liga Ti-20Mo após os diferentes tratamentos térmicos realizados.



5.3 Efeito da concentração de oxigênio

5.3.1 Dopagem com oxigênio

A Figura 30, Figura 31, Figura 32 e Figura 33 mostram as taxas de absorção de oxigênio nos tratamentos térmicos de dopagem com este elemento para as ligas Ti-5Mo, Ti-10Mo, Ti-15Mo e Ti-20Mo, respectivamente. As pressões parciais de oxigênio foram aproximadamente $1,0 \times 10^{-2}$, $1,0 \times 10^{-1}$ e $1,0 \times 10^0$ Torr, para as condições #3, #4 e #5, respectivamente.

Figura 30 - Taxa de absorção de oxigênio nos tratamentos térmicos de dopagem da liga Ti-5Mo.

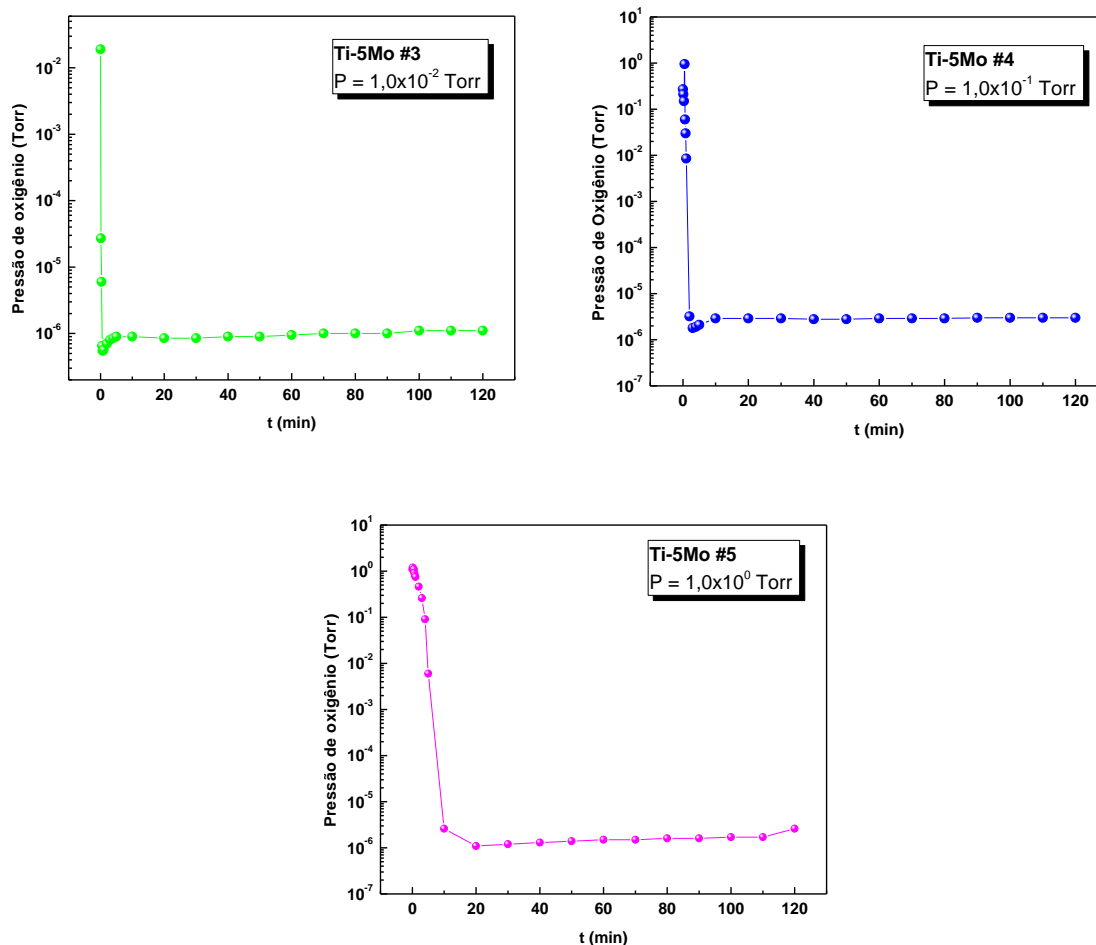


Figura 31 - Taxa de absorção de oxigênio nos tratamentos térmicos de dopagem da liga Ti-10Mo.

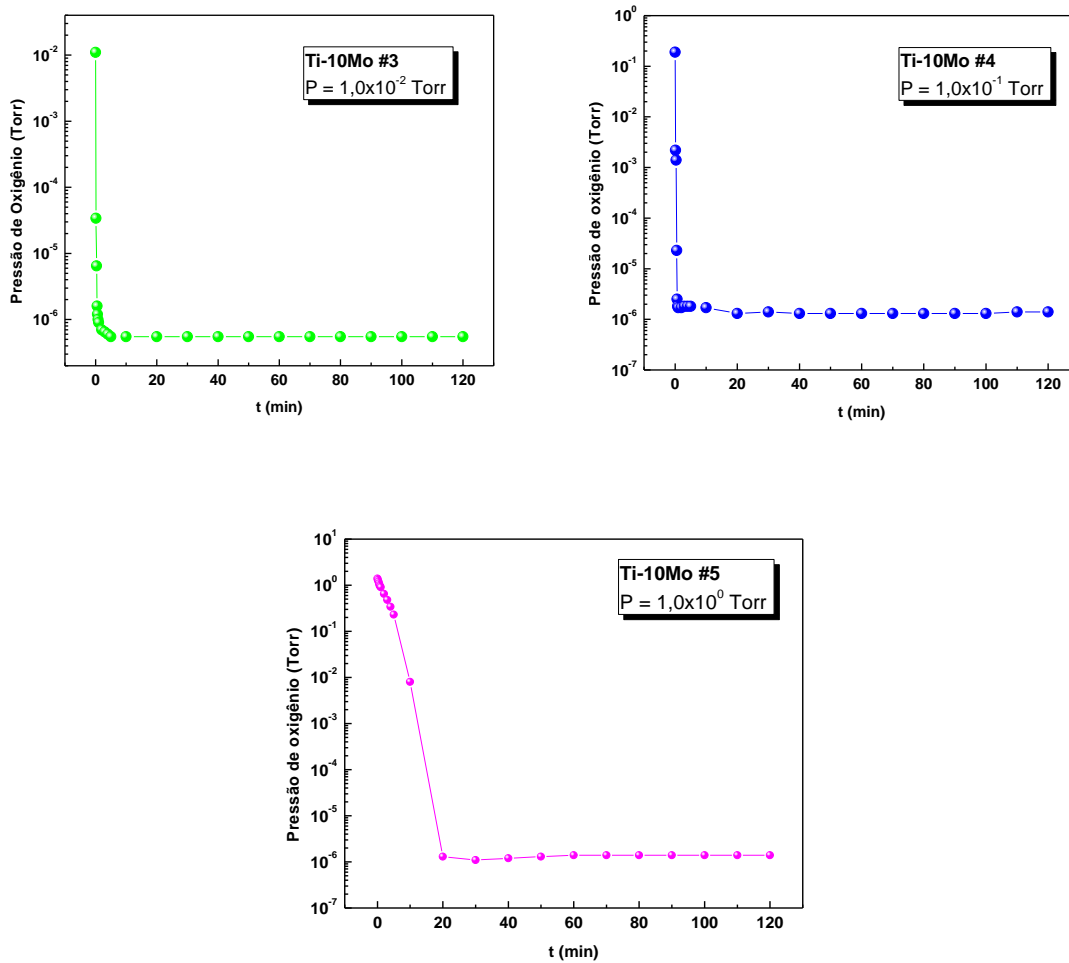


Figura 32 - Taxa de absorção de oxigênio nos tratamentos térmicos de dopagem da liga Ti-15Mo.

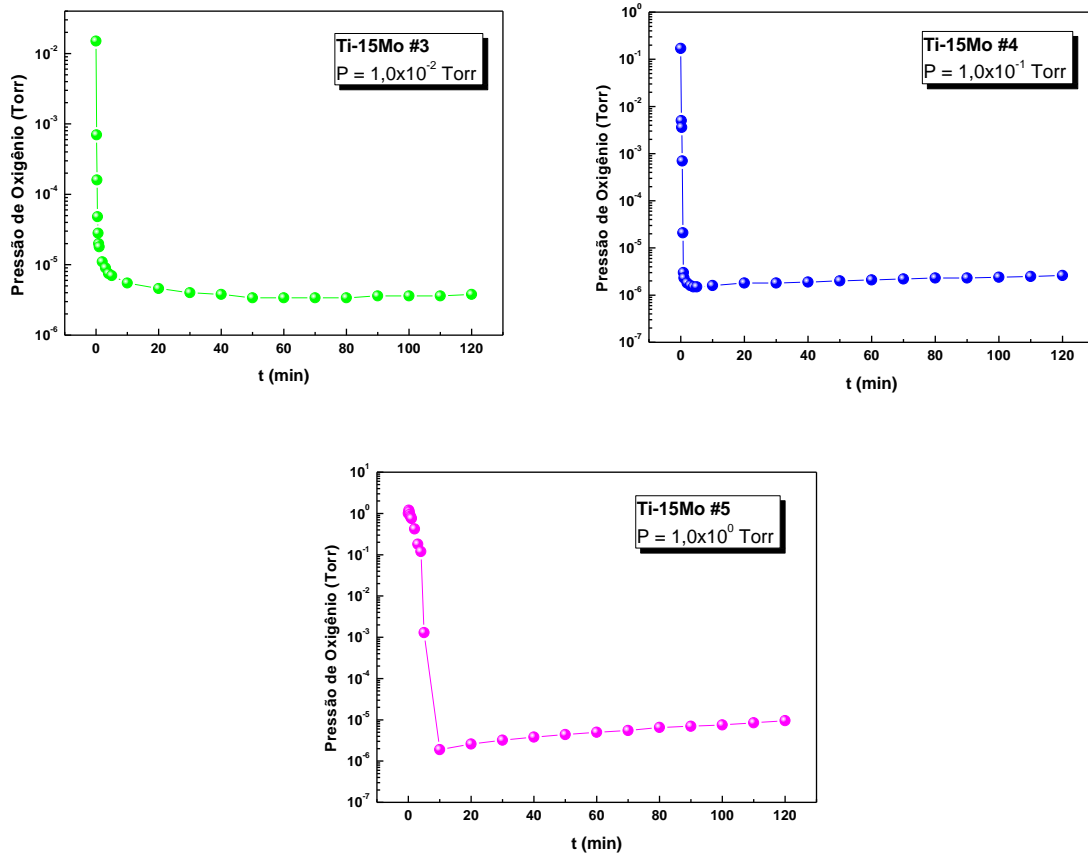
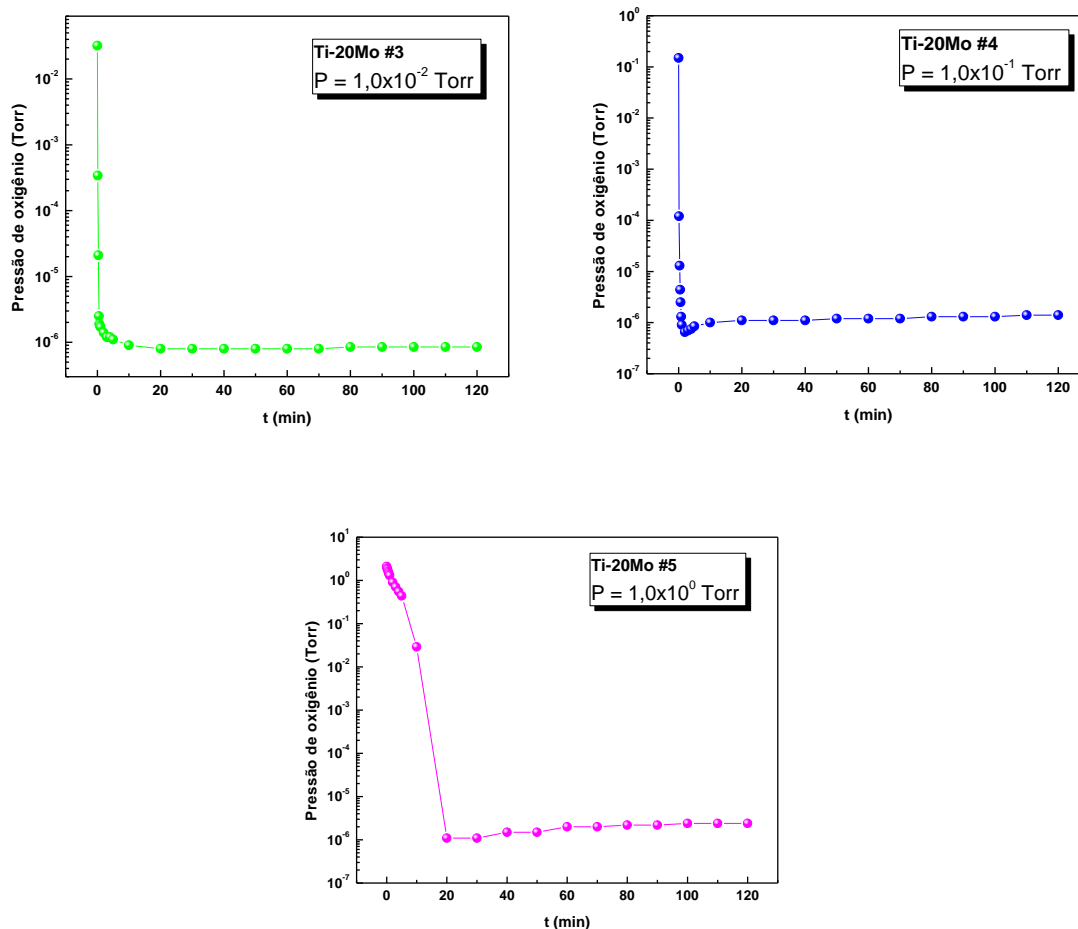


Figura 33 - Taxa de absorção de oxigênio nos tratamentos térmicos de dopagem da liga Ti-20Mo.



Observa-se uma absorção rápida de oxigênio nos primeiros segundos das dopagens, e depois de decorrido certo tempo, a absorção se torna mais lenta, e se estabiliza em uma ordem de grandeza de 10^{-4} Torr de pressão parcial. Observa-se praticamente o mesmo comportamento na taxa de absorção para as quatro ligas, uma rápida absorção nas condições #3 e #4, e na condição #5, com uma pressão maior de oxigênio, uma absorção um pouco mais lenta. Essa absorção mais lenta pode ser explicada pelo fato de que, nas duas dopagens anteriores, ter entrado uma quantidade suficiente de oxigênio para dificultar a entrada e a difusão deste elemento na liga.

5.3.2 Análise de gases

A Tabela 13 apresenta os dados da análise de gases para as ligas Ti-5Mo, Ti-10Mo, Ti-15Mo e Ti-20Mo, com as concentrações em peso de oxigênio e nitrogênio, após as três dopagens com oxigênio.

Tabela 13 - Análise de gases das amostras do sistema Ti-Mo, após as dopagens com oxigênio.

Amostras	Condições	O (%p.)	N (%p.)
Ti-5Mo	#3	0,238 ± 0,002	0,018 ± 0,004
	#4	0,258 ± 0,01	0,0040 ± 0,0009
	#5	0,29 ± 0,02	0,009 ± 0,001
Ti-10Mo	#3	0,21 ± 0,01	0,017 ± 0,004
	#4	0,23 ± 0,01	0,0084 ± 0,0008
	#5	0,286 ± 0,003	0,0253 ± 0,0007
Ti-15Mo	#3	0,149 ± 0,008	0,0069 ± 0,0006
	#4	0,173 ± 0,001	0,005 ± 0,002
	#5	0,219 ± 0,004	0,0036 ± 0,0006
Ti-20Mo	#3	0,23 ± 0,01	0,007 ± 0,002
	#4	0,25 ± 0,03	0,009 ± 0,001
	#5	0,283 ± 0,009	0,008 ± 0,001

Analisando os resultados da Tabela 13, observa-se um aumento na porcentagem de oxigênio com as dopagens. Na primeira dopagem não houve um aumento significativo, a pressão de oxigênio introduzida não foi suficiente para que ocorresse a difusão deste elemento para o interior da amostra. Nas dopagens seguintes, observou-se um aumento na concentração de oxigênio, o que possibilita uma análise da influência deste elemento nas propriedades físicas e mecânicas destas ligas, no intervalo considerado, e mostra também que esta técnica de dopagem é efetiva.

O teor de oxigênio da liga Ti-15Mo após a terceira dopagem (condição #5) está acima do teor estabelecido pela norma [ASTM F2066, 2008], em aproximadamente 10%, porém essa divergência é intencional, pois objetiva-se avaliar neste estudo o efeito

da adição de oxigênio nas propriedades mecânicas e microestruturais deste sistema de ligas.

5.3.3 Densidade

A Tabela 14 apresenta os valores das densidades das ligas Ti-5Mo, Ti-10Mo, Ti-15Mo e Ti-20Mo após as dopagens com três diferentes concentrações de oxigênio.

Tabela 14 - Densidade das ligas do sistema Ti-Mo após as três dopagens com oxigênio.

Densidade (g/cm ³)	Ti-5Mo	Ti-10Mo	Ti-15Mo	Ti-20Mo
#3	4,71 ± 0,02	4,85 ± 0,02	5,02 ± 0,03	5,19 ± 0,03
#4	4,69 ± 0,02	4,86 ± 0,01	5,00 ± 0,03	5,18 ± 0,02
#5	4,70 ± 0,02	4,86 ± 0,02	4,98 ± 0,03	5,17 ± 0,01

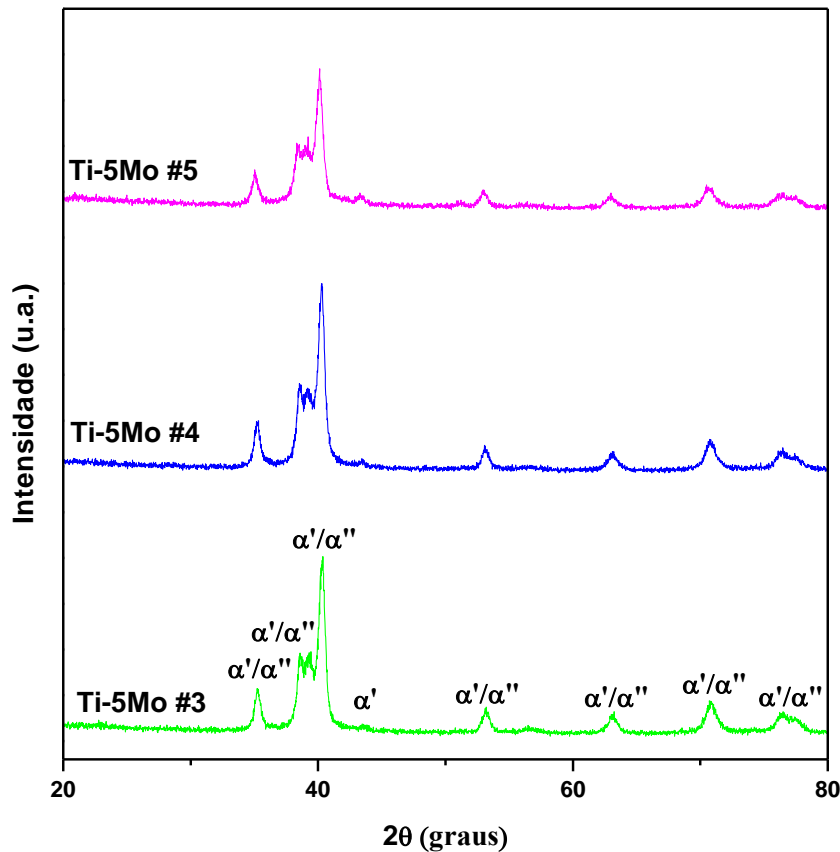
Os tratamentos térmicos de dopagem realizados nas ligas não modificaram de forma relevante a densidade das ligas, mesmo aumentando a concentração de oxigênio e nitrogênio, pois a densidade destes elementos, $1,42 \times 10^{-3}$ g/cm³ e $1,25 \times 10^{-3}$ g/cm³ [LIDE, 1999], respectivamente, são muito inferiores quando comparadas às dos elementos de liga, não sendo um fator que influencie a densidade destas ligas.

5.3.4 Difração de Raios X

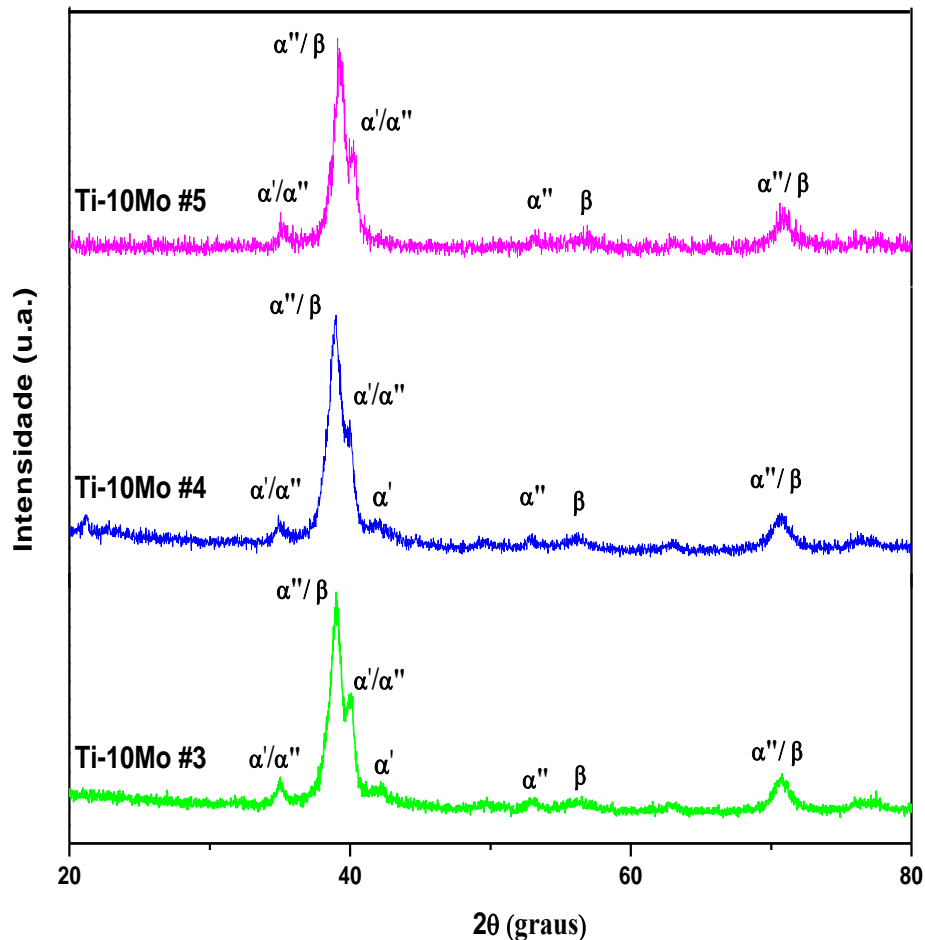
A Figura 34 mostra os difratogramas da liga Ti-5Mo após as dopagens com diferentes concentrações de oxigênio. O difratograma mostra a presença de duas fases, α' e ortorrômbica α'' . A divisão dos picos na região de 40° indica a presença da fase ortorrômbica α'' , em acordo com o trabalho de Oliveira e colaboradores [2007], que

observaram que a partir de 4 % em peso de Mo, a fase α'' começa a se formar em ligas do sistema Ti-Mo. Com relação às dopagens com oxigênio, observa-se que o aumento na concentração deste elemento não alterou de maneira significativa a estrutura da liga, suas intensidades e posições dos picos estão bem próximas uma das outras.

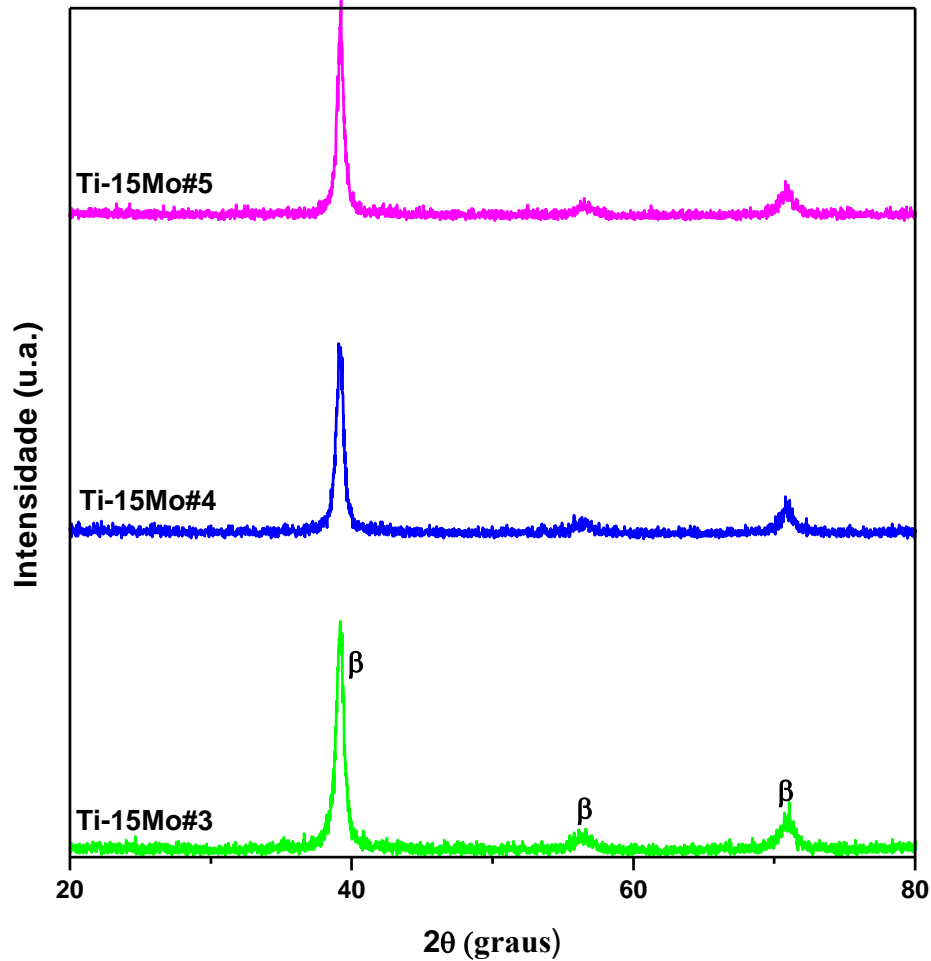
Figura 34 - Difratograma para a liga Ti-5Mo, após as três dopagens com oxigênio.



A Figura 35 mostra os difratogramas da liga Ti-10Mo após as dopagens com diferentes concentrações de oxigênio. Após a primeira dopagem, condição #3, observa-se o surgimento da fase α'' , decorrente do resfriamento rápido realizado após a primeira dopagem. Após a segunda (#4) e terceira dopagem (#5) não foram observadas mudanças significativas na estrutura das amostras com o aumento na concentração de oxigênio.

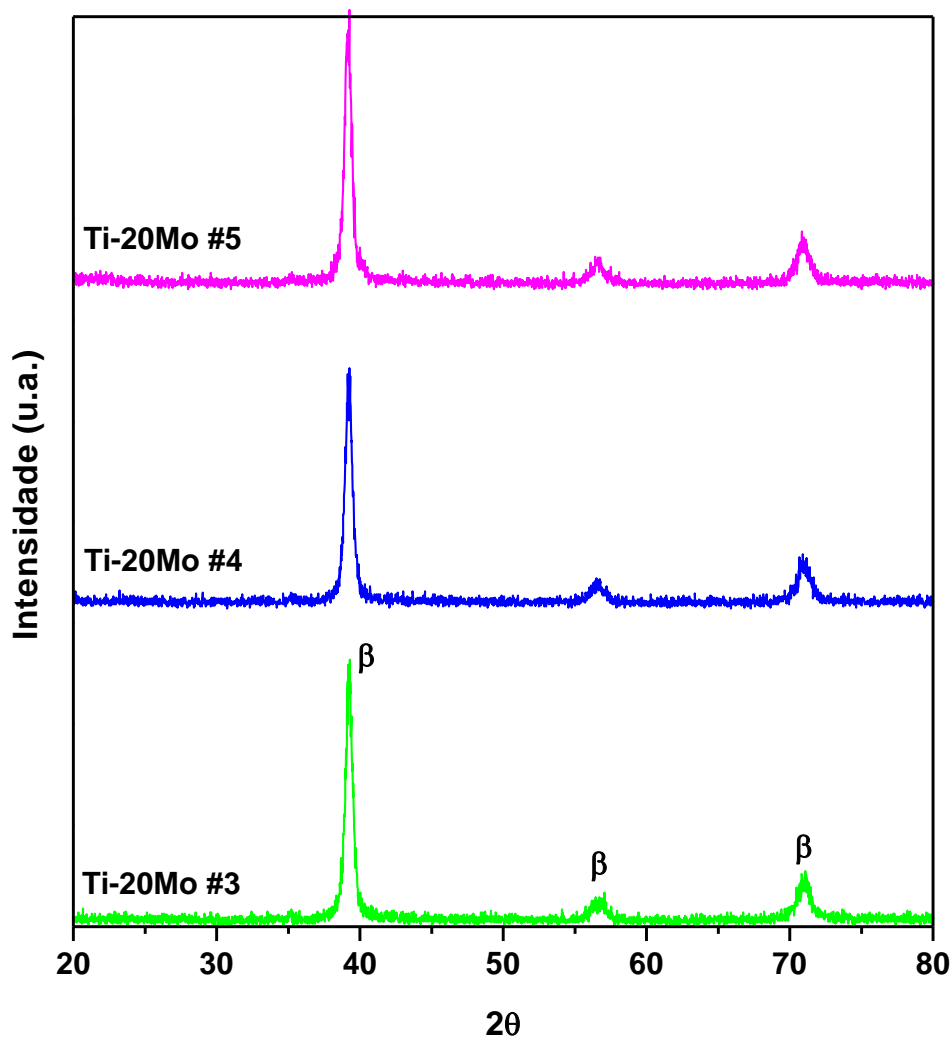
Figura 35 - Difratoograma para a liga Ti-10Mo, após as três dopagens com oxigênio.

A Figura 36 mostra os difratogramas da liga Ti-15Mo após as dopagens com diferentes concentrações de oxigênio. O difratograma mostra que a liga Ti-15Mo possui estrutura predominante β , em acordo com a literatura [OLIVEIRA, 2007; HO, 1999; KUMAR, 2008]. Porém a presença de outras fases é investigada por diversos outros autores, que assinalam a presença da fase martensita α'' e ortorrômbica martensita α'''' [DAVIS, 1979; MARTINS Jr., 2011]. Todos os tratamentos térmicos realizados nas amostras da liga Ti-15Mo, recozimento e as dopagens, foram realizados no campo β do diagrama de fases deste sistema, para esta concentração de Mo. A partir das medidas de difração de raios X não foi possível a detecção de outras fases, somente a fase β pode ser observada, e também verifica-se que a variação na concentração de oxigênio com as dopagens não modificou de maneira significativa a estrutura da liga.

Figura 36 - Difratoograma para a liga Ti-15Mo, após as três dopagens com oxigênio.

A Figura 37 mostra os difratogramas da liga Ti-20Mo após as dopagens com diferentes concentrações de oxigênio. A liga Ti-20Mo possui estrutura predominante β , porém a presença de outras fases é investigada por diversos outros autores, que assinalam a presença da fase ortorrômbica martensita α'' [DAVIS, 1979]. Todos os tratamentos térmicos realizados nas amostras da liga Ti-20Mo, recozimento e as dopagens, foram realizados no campo β do diagrama de fases deste sistema, para esta concentração de Mo, assim ocorreu a retenção completa desta fase após os tratamentos. A variação na concentração de oxigênio com as dopagens não modificou de maneira significativa a estrutura da liga.

Figura 37 - Difratoograma para a liga Ti-20Mo, após as três dopagens com oxigênio.



5.3.5 Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura

A Figura 38 e Figura 39 mostram as micrografias obtidas por microscopia óptica e eletrônica de varredura, respectivamente, da liga Ti-5Mo, após as dopagens com diferentes concentrações de oxigênio. Observa-se uma mistura entre duas fases, α'' e α' . Após as dopagens com oxigênio, as amostras foram resfriadas rapidamente, e observou-se nestas condições um aumento na fração volumétrica da fase α'' , com agulhas mais finas e de menor comprimento. Na micrografia apresentada para a condição #5, observa-se regiões mais distintas de divisão entre as fases.

Figura 38 - Micrografias da liga Ti-5Mo após as três dopagens com oxigênio.

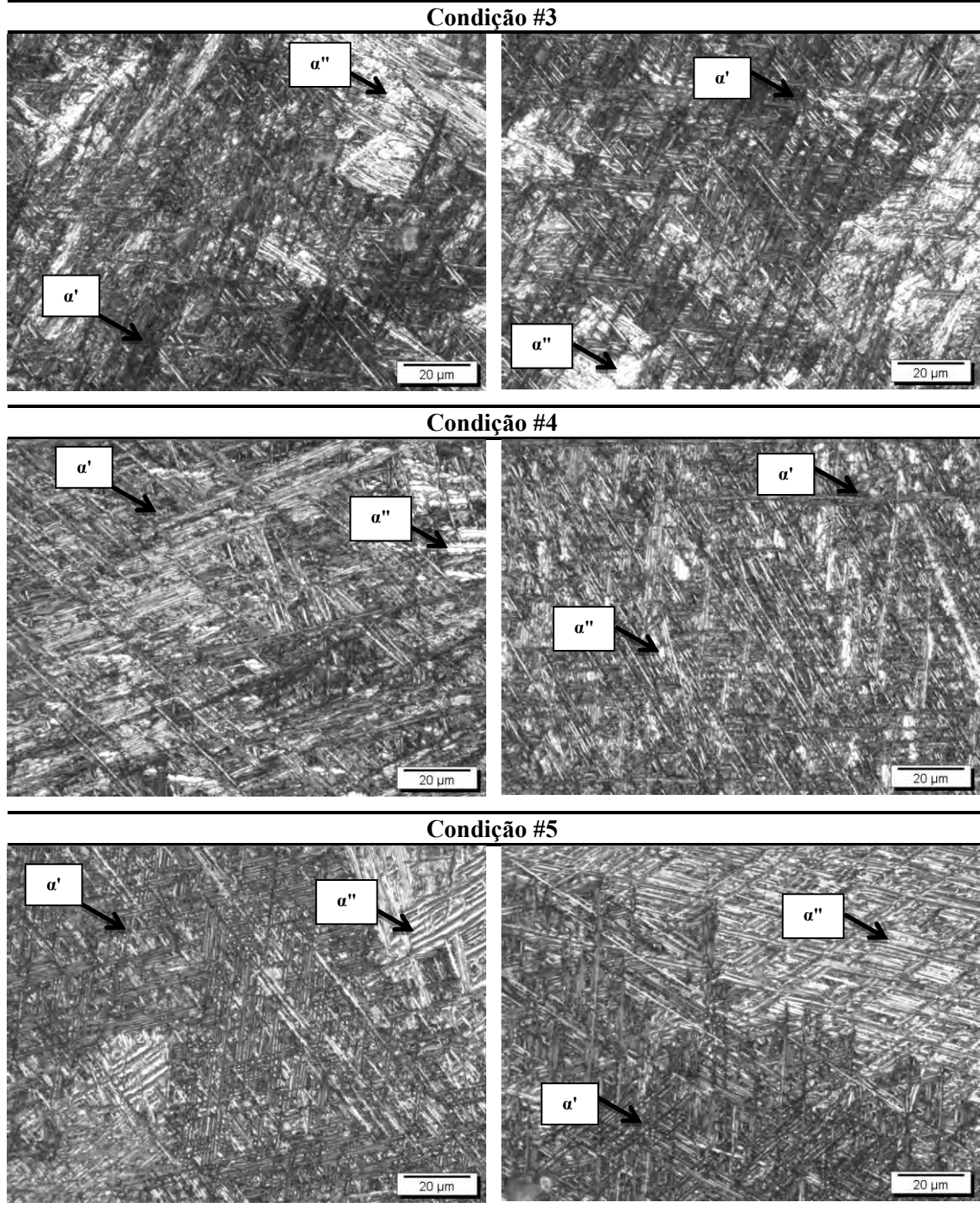
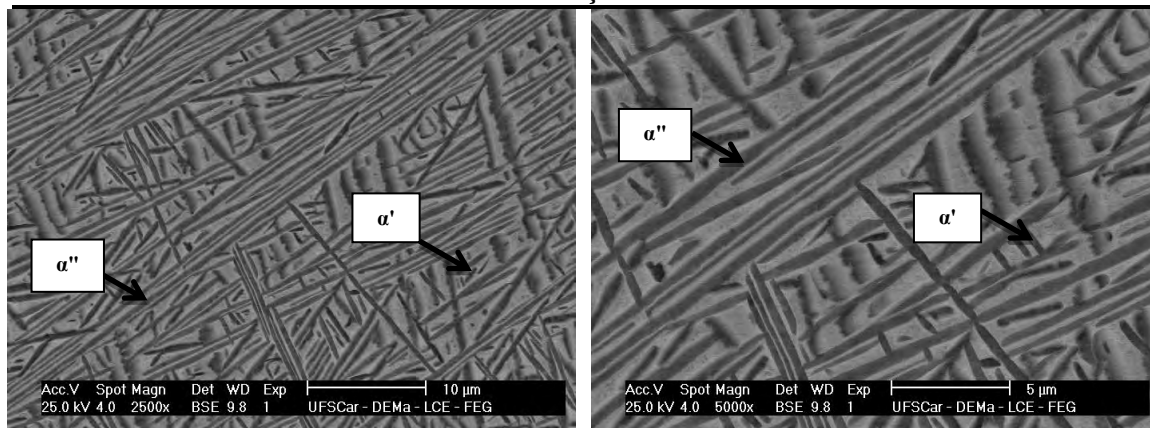
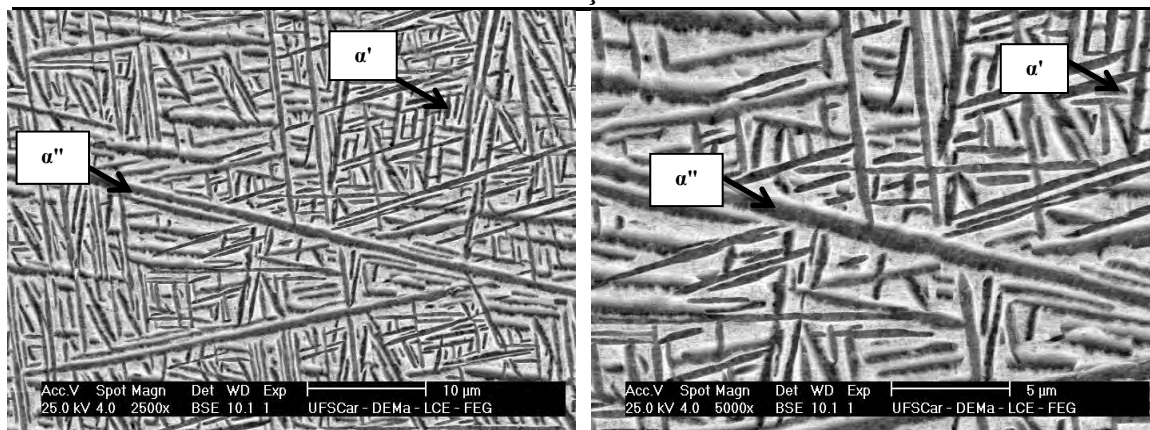


Figura 39 - Micrografias da liga Ti-5Mo obtidas por microscopia eletrônica de varredura, após as três dopagens com oxigênio.

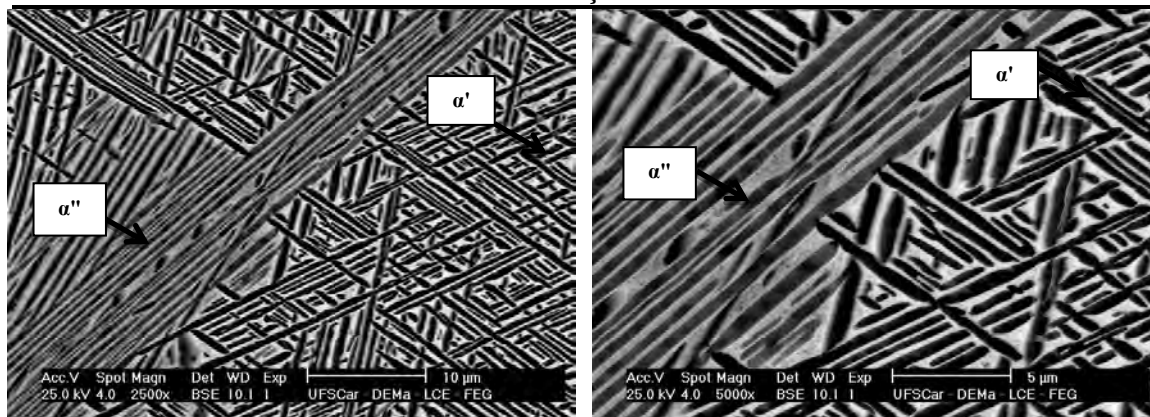
Condição #3



Condição #4



Condição #5



A Figura 40 e Figura 41 mostram as micrografias obtidas por microscopia óptica e eletrônica de varredura, respectivamente, da liga Ti-10Mo, após as dopagens com diferentes concentrações de oxigênio. As micrografias apresentadas são

consistentes com os difratogramas apresentados para esta liga nestas condições na Figura 35. Após a primeira dopagem, observa-se o surgimento da fase α' , a partir dos contornos de grão e migrando em direção ao interior do grão [SUKEDAI, 1997; GUO, 2006]. Não foi possível a detecção da fase ω nas condições após as dopagens por microscopia eletrônica de varredura, sendo necessária a utilização de técnicas específicas, como microscopia eletrônica de transmissão. Observa-se na (condição #4) uma diminuição das fases martensítica α' e α'' , e a predominância da fase β . Após a terceira dopagem (condição #5), a morfologia apresentada é bem próxima da condição #3.

Figura 40 - Micrografias da liga Ti-10Mo após as três dopagens com oxigênio.

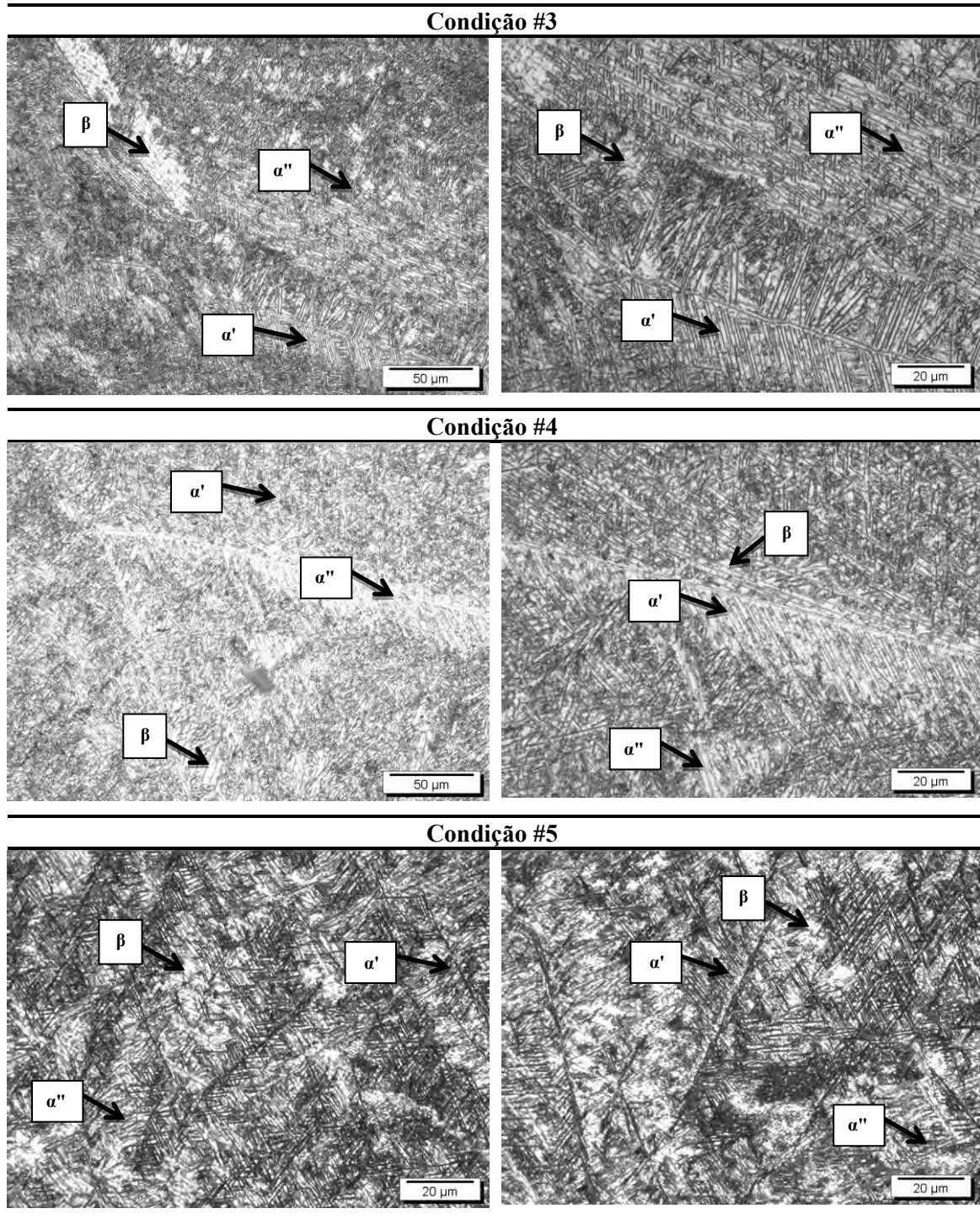
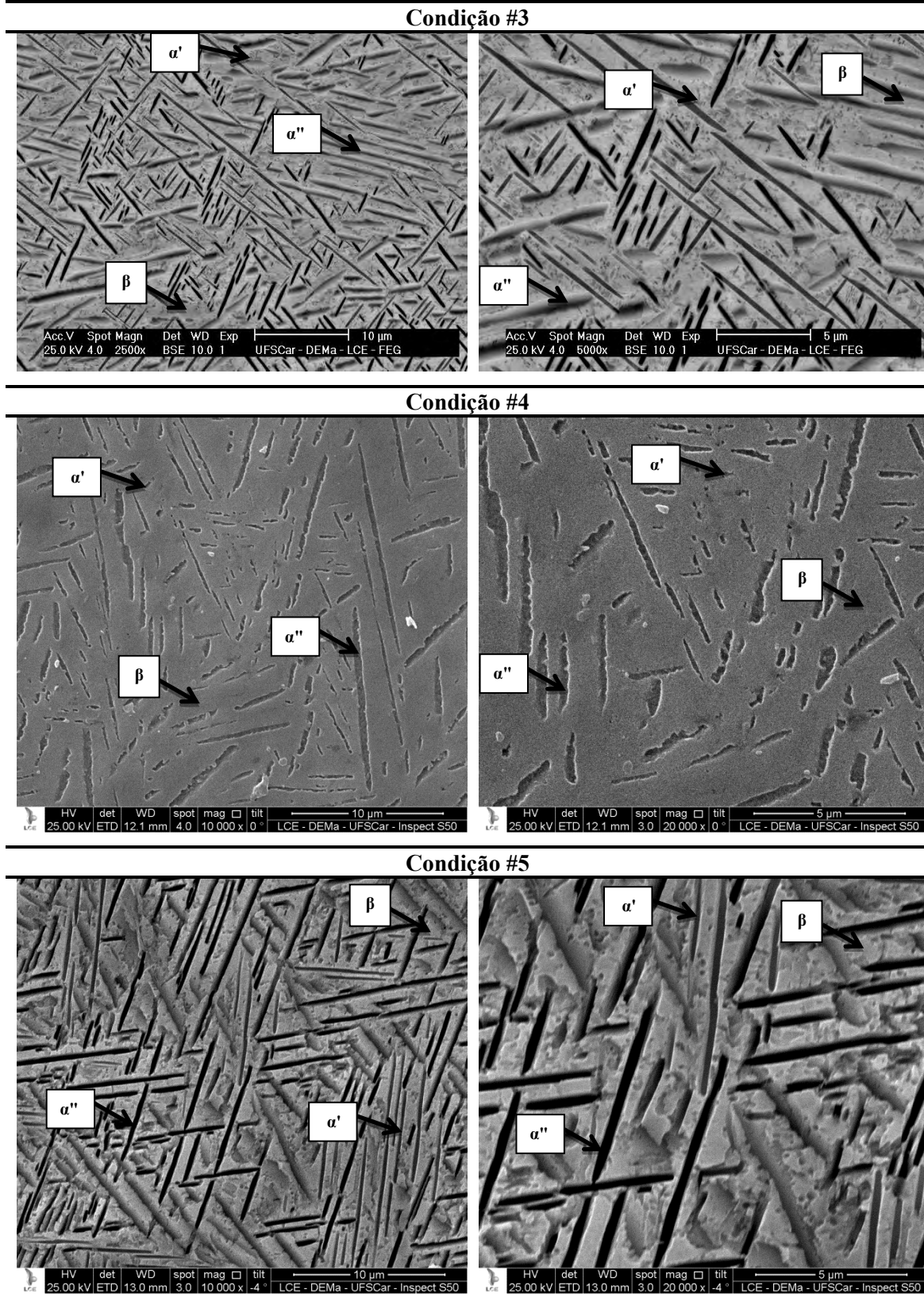


Figura 41 - Micrografias da liga Ti-10Mo obtidas por microscopia eletrônica de varredura, após as três dopagens com oxigênio.



A Figura 42 mostra as micrografias obtidas por microscopia óptica para a liga Ti-15Mo, após as dopagens com diferentes concentrações de oxigênio. Observa-se a predominância da fase β , e contornos de grão bem definidos e de tamanhos regulares. A morfologia desta liga permanece praticamente a mesma após as dopagens com oxigênio, indicando que o tratamento térmico de dopagem com oxigênio não modificou de maneira significativa a microestrutura da liga, como pode ser observado na comparação entre as condições #3, #4 e #5.

A Figura 43 mostra as micrografias obtidas por microscopia óptica da liga Ti-20Mo, após as dopagens com diferentes concentrações de oxigênio. Observa-se nas micrografias apresentadas a predominância da fase β , de acordo com a literatura [OLIVEIRA, 2007; HO, 1999], e em concordância com os dados obtidos por difração de raios X, mostrados na Figura 37. A dopagem com oxigênio não modificou de maneira significativa a microestrutura da liga, porém observa-se uma pequena diminuição no tamanho dos contornos de grão devido ao resfriamento rápido realizado após a dopagem, da condição #2 para a #3, e esta morfologia foi mantida para as outras amostras dopadas com oxigênio (condições #4 e #5).

Figura 42 - Micrografias da liga Ti-15Mo após as três dopagens com oxigênio.

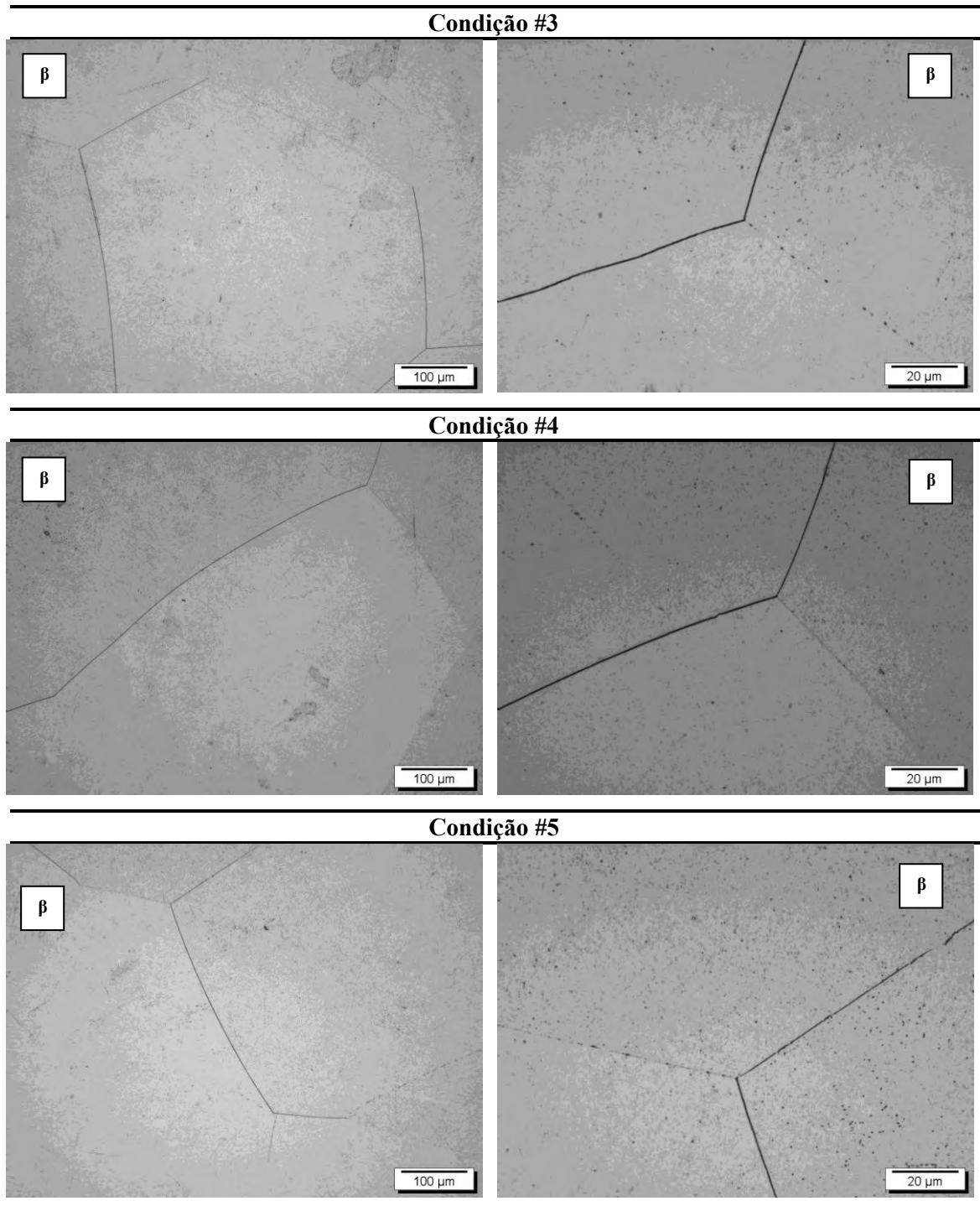
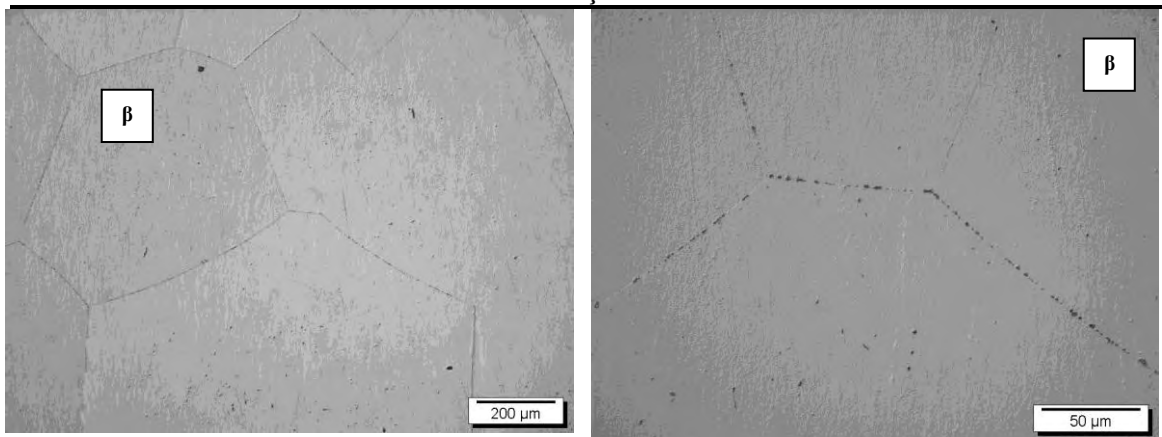
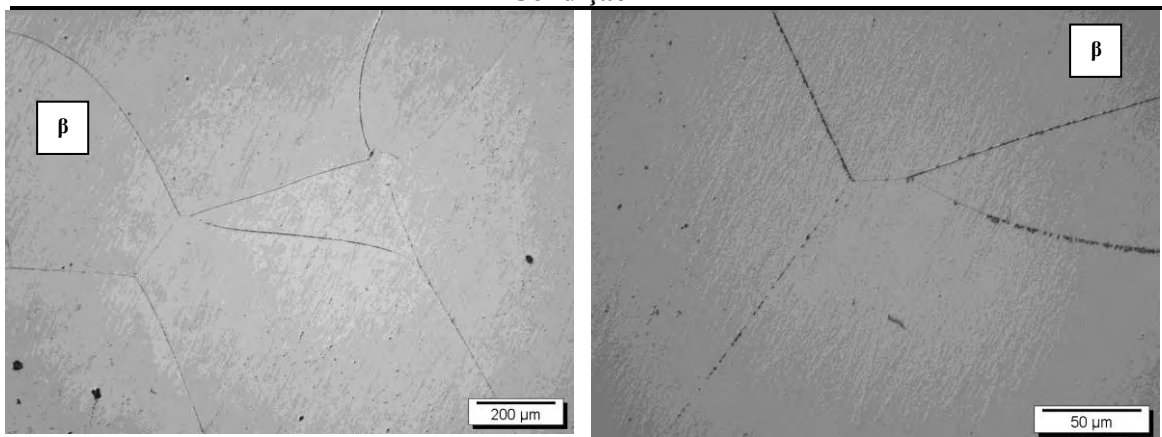


Figura 43 - Micrografias da liga Ti-20Mo após as três dopagens com oxigênio.

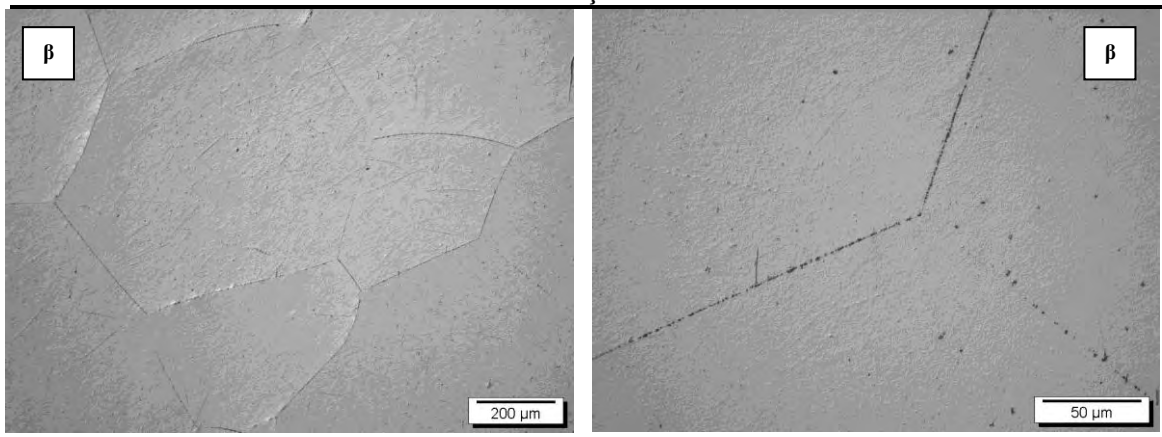
Condição #3



Condição #4



Condição #5



5.3.6 Dureza

A Tabela 15 apresenta os valores de dureza para as ligas Ti-5Mo, Ti-10Mo, Ti-15Mo e Ti-20Mo, após as dopagens com três diferentes concentrações de oxigênio.

Tabela 15 - Dureza *Vickers* (HV) das ligas do sistema Ti-Mo após as três dopagens com oxigênio.

Dureza (HV)	Ti-5Mo	Ti-10Mo	Ti-15Mo	Ti-20Mo
#3	293,7 ± 1,2	354,1 ± 3,1	353,4 ± 2,3	266,8 ± 2,2
#4	293,1 ± 2,5	402 ± 2	353,6 ± 3,5	262,6 ± 2,2
#5	278,8 ± 4,9	350,2 ± 2,1	353 ± 3,5	268,8 ± 3,9

Com as dopagens com oxigênio, para a liga Ti-5Mo, nas condições (#3) e (#4), observa-se um aumento na dureza com relação à condição #2, de 263 HV (Tabela 12), para 294 HV e 293 HV, respectivamente. Esse aumento pode ser atribuído à realização de resfriamento rápido após a dopagem, induzindo à formação da fase α'' , que possui um nível de dureza maior do que o da fase α''' . Na condição (#5) observou-se um decréscimo no nível de dureza (279 HV), pois como observa-se nas micrografias apresentadas na Figura 38 e Figura 39, há uma maior divisão entre as fases, regiões de uma única fase, deste modo, o local onde a endentação foi realizada possuía uma fração maior da fase α''' , explicando a diminuição no nível de dureza para esta condição.

A liga Ti-10Mo nas condições #3 e #5 apresentam praticamente a mesma morfologia, conforme pode ser observado nas micrografias apresentadas na Figura 40 e Figura 41, sendo assim seus níveis de dureza são muito próximos, 354 HV e 350 HV, respectivamente. A liga Ti-10Mo#4 possui um elevado nível de dureza (402 HV). Isso pode ser explicado pelo fato de que a liga nesta condição possui predominância da fase β , conforme observado nas micrografias apresentadas. Esta fase possui níveis de dureza mais elevados quando comparados aos das fases α'' e α''' , devido ao efeito de endurecimento por solução sólida.

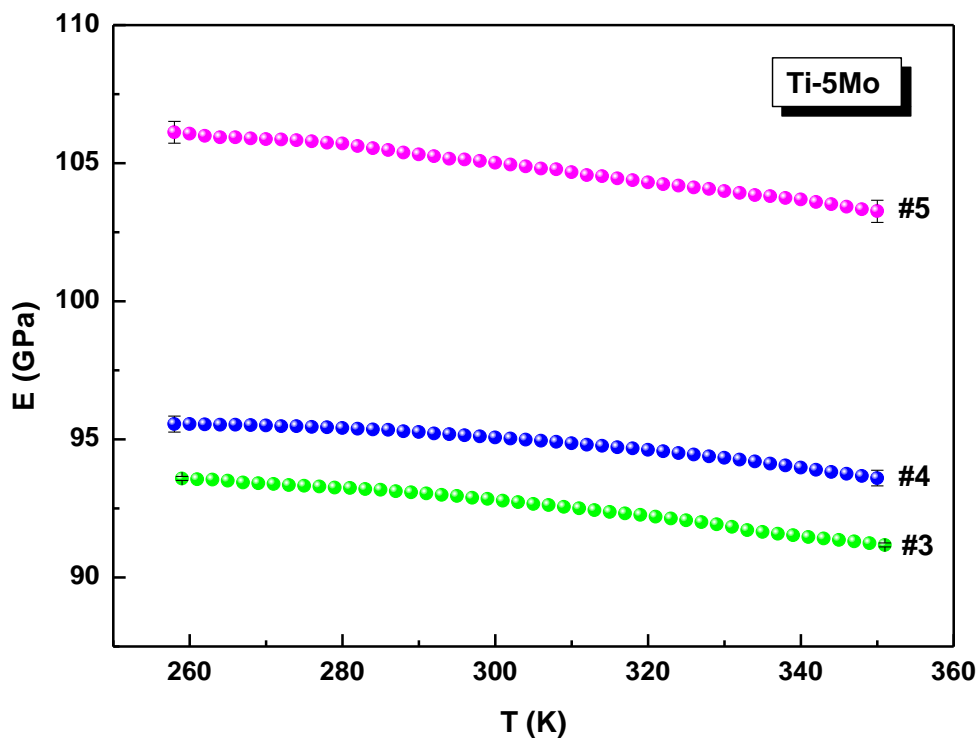
Com relação à liga Ti-15Mo, após a primeira dopagem com oxigênio, condição #3, houve uma considerável diminuição no valor de dureza (353 HV), pois não se observa a presença da fase α'' nas micrografias desta condição. A morfologia da liga Ti-15Mo na condição #4, que possui dureza de 354 HV, e na condição #5 (353 HV) são muito semelhantes à da condição #3, o que explica a proximidade nos valores de dureza. Evidenciando que a diminuição no valor de dureza não pode ser atribuída à concentração de oxigênio, mas sim à realização do resfriamento rápido realizado após a dopagem com oxigênio.

Após a primeira dopagem com oxigênio na liga Ti-20Mo, condição #3, houve uma diminuição considerável no valor de dureza (267 HV) quando comparado ao da liga Ti-20Mo#2 (359 HV). Com a realização das outras duas dopagens, condições #4 e #5, os valores permaneceram muito próximos (263 HV e 269 HV, respectivamente), evidenciando que a diminuição no valor de dureza não pode ser atribuída à concentração de oxigênio, mas sim à realização do resfriamento rápido após a dopagem com oxigênio, que diminui a estabilidade da fase β .

5.3.7 Módulo de Elasticidade Dinâmico

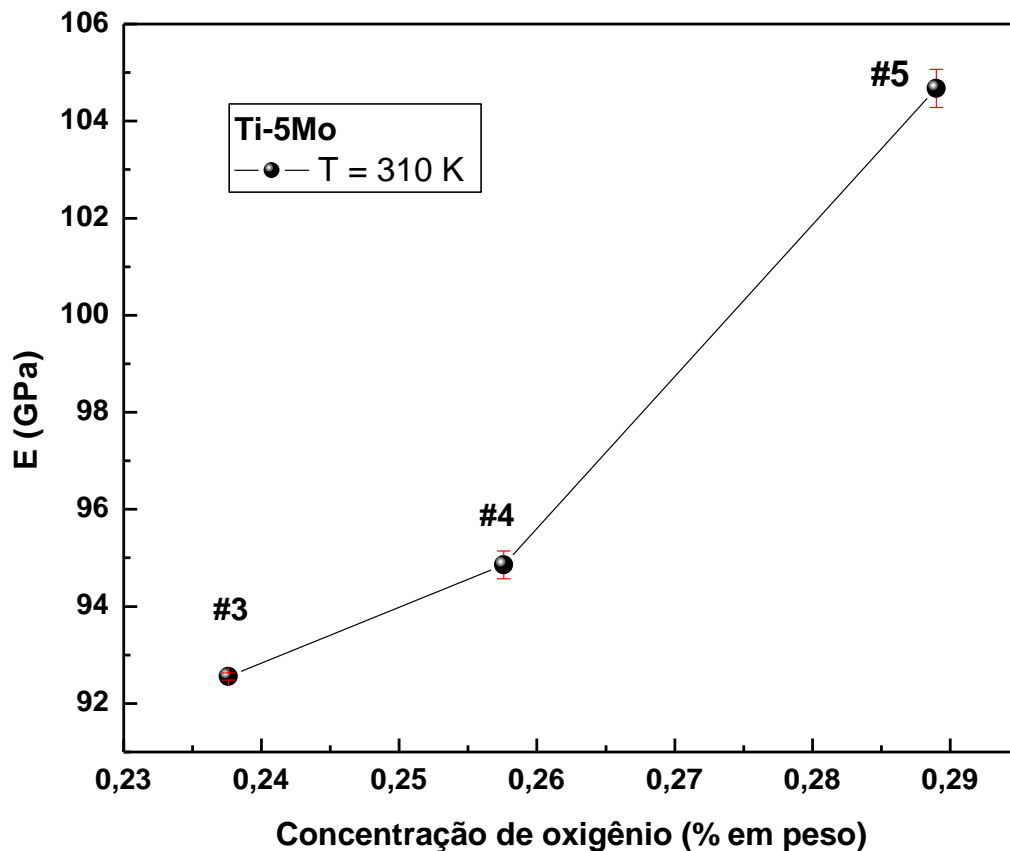
A Figura 44 apresenta o gráfico do módulo de elasticidade dinâmico como função da temperatura para a liga Ti-5Mo após as dopagens com três diferentes concentrações de oxigênio (condições #3, #4 e #5). Pode ser observado um comportamento típico em experimentos dinâmicos, que é a diminuição do módulo com o aumento na temperatura [NOWICK, 1972]. Esse fenômeno é característico da maioria dos metais, pois possuem um amolecimento natural com o aumento da temperatura.

Figura 44 - Módulo de elasticidade da liga Ti-5Mo após as três dopagens com oxigênio.



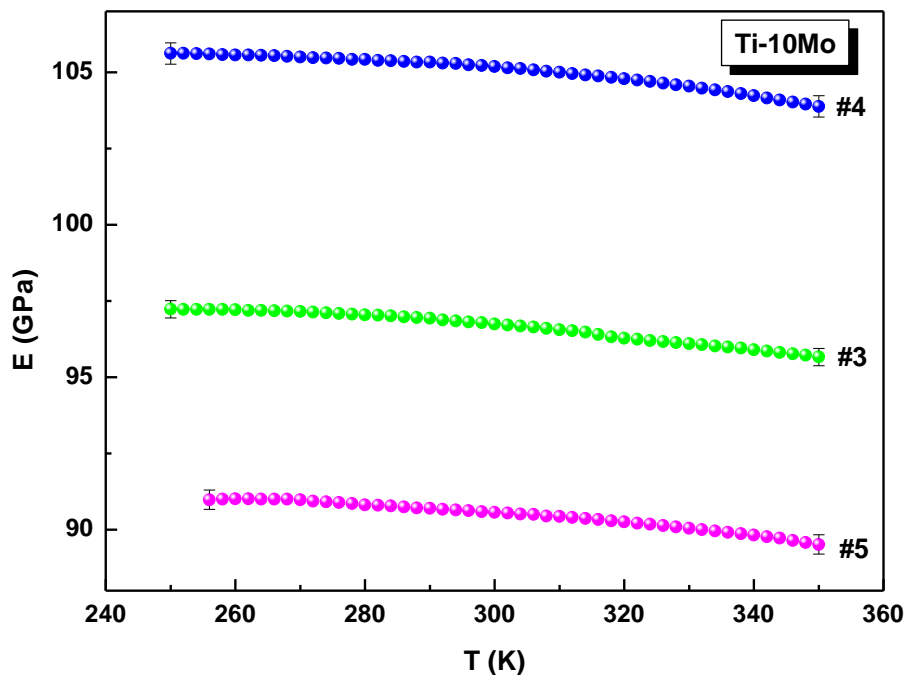
Para analisar o efeito do oxigênio no módulo de elasticidade, tem-se um gráfico do módulo de elasticidade da liga Ti-5Mo em função da concentração de oxigênio (% em peso), mostrado na Figura 45. O resfriamento rápido realizado após as dopagens com oxigênio aumenta a fração volumétrica da fase α'' , conforme observado nas micrografias apresentadas na Figura 38 e Figura 39. Esta fase possui valores de módulo maiores do que a fase α' , aumentando assim o valor do módulo na liga Ti-5Mo da condição #2 (81 GPa) para a condição #3 (93 GPa). Com as dopagens seguintes, houve um aumento na concentração de oxigênio, que é um elemento α -estabilizador, o que contribui para um aumento na fração volumétrica da fase α'' , aumentando o valor do módulo de elasticidade de 93 GPa (condição #3) para 95 GPa (condição #4), e em seguida, para 105 GPa (condição #5).

Figura 45 - Módulo de elasticidade da liga Ti-5Mo em função da concentração de oxigênio (% em peso).



A Figura 46 apresenta o gráfico do módulo de elasticidade como função da temperatura para a liga Ti-10Mo após as dopagens com três diferentes concentrações de oxigênio (condições #3, #4 e #5). Observa-se a diminuição do módulo com o aumento na temperatura, comportamento típico em experimentos dinâmicos [NOWICK, 1972]. Esse fenômeno é característico da maioria dos metais, pois possuem um amolecimento natural com o aumento da temperatura.

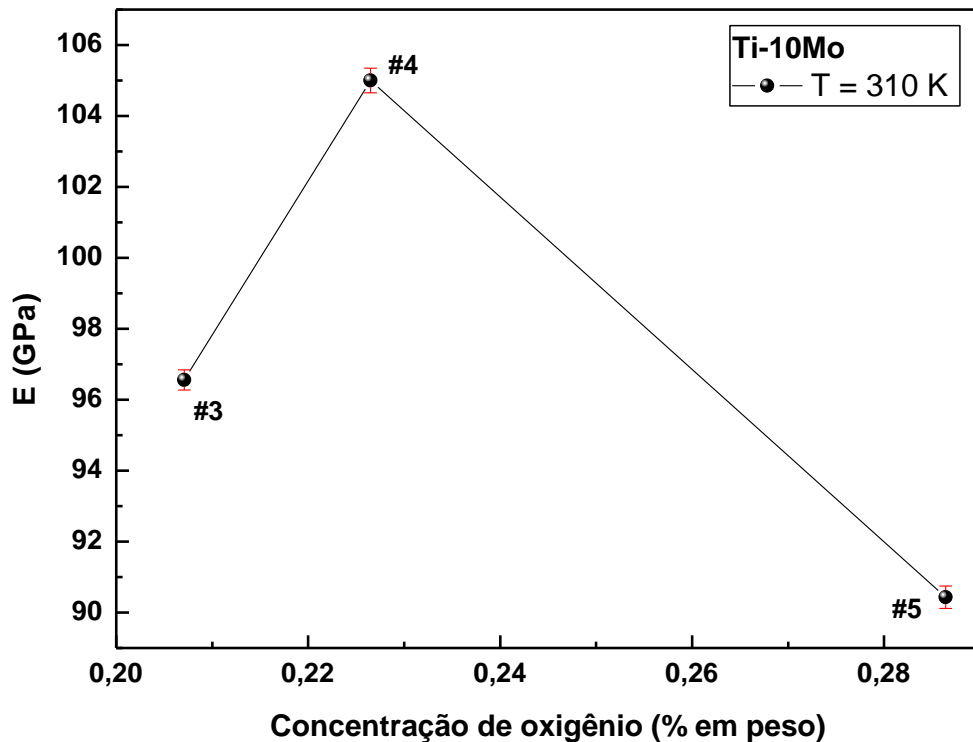
Figura 46 - Módulo de elasticidade da liga Ti-10Mo após as três dopagens com oxigênio.



Para analisar o efeito do oxigênio no módulo de elasticidade da liga Ti-10Mo, tem-se um gráfico do módulo de elasticidade em função da concentração de oxigênio (% em peso), mostrado na Figura 47.

A liga Ti-10Mo#4 possui um elevado valor de módulo de elasticidade (105 HV) quando comparado aos das ligas na condição #3 (97 GPa) e na condição #5 (90 GPa). Isso pode ser explicado pelo fato de que a liga na condição #4 possui predominância da fase β , conforme observado nos resultados de difração de raios X (Figura 35) e nas micrografias apresentadas (Figura 40 e Figura 41). Esta fase possui maior módulo de elasticidade quando comparada à fase α'' , no sistema Ti-Mo, de acordo com a literatura. A liga Ti-10Mo nas condições #3 e #5 apresentam morfologia semelhante, conforme pode ser observado nas micrografias apresentadas, porém acredita-se que a liga na condição #5 possui uma fração volumétrica da fase α'' maior do que na condição #3, obtendo assim um menor módulo de elasticidade, pois de acordo com Zhou e colaboradores (2008) as fases têm diferentes valores de módulo de elasticidade, e o módulo de ligas com mais de uma fase é determinado principalmente pelo valor e a fração volumétrica de cada fase constituinte.

Figura 47 - Módulo de elasticidade da liga Ti-10Mo em função da concentração de oxigênio (% em peso).



A Figura 48 e Figura 49 apresentam os gráficos do módulo de elasticidade como função da temperatura para as ligas Ti-15Mo e Ti-20Mo, respectivamente, após as três dopagens com diferentes concentrações de oxigênio (condições #3, #4 e #5). Pode ser observado um comportamento típico em experimentos dinâmicos, que é a diminuição do módulo com o aumento na temperatura [NOWICK, 1972]. Esse fenômeno é característico da maioria dos metais, pois possuem um amolecimento natural com o aumento da temperatura.

Figura 48 - Módulo de elasticidade da liga Ti-15Mo após as três dopagens com oxigênio.

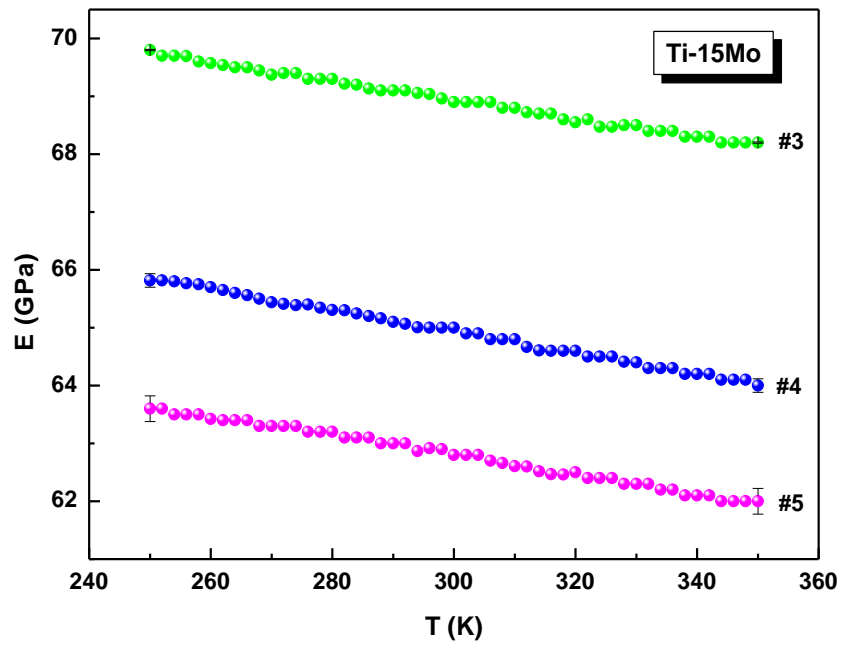
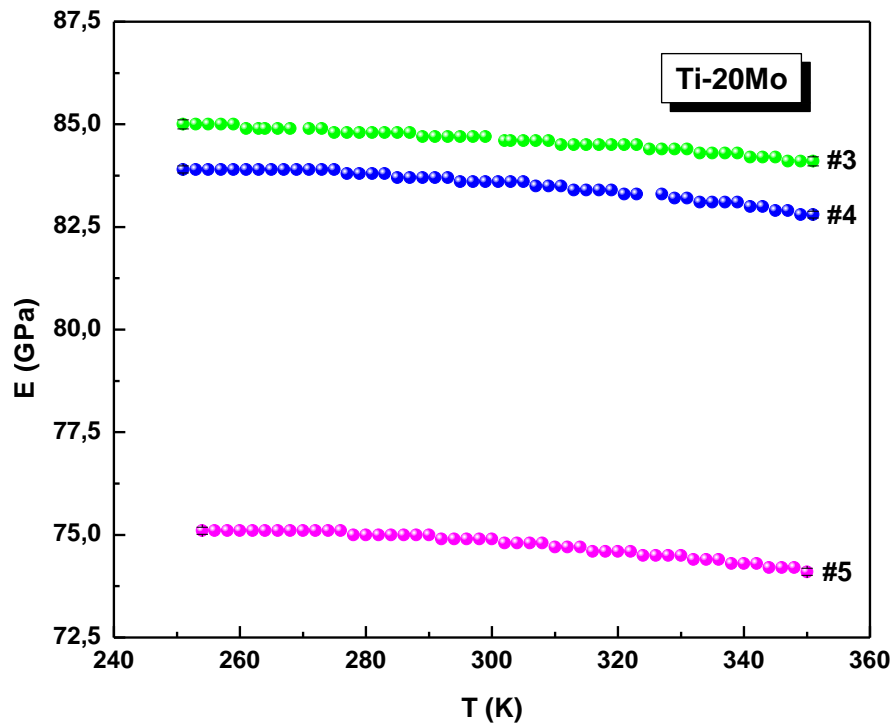


Figura 49 - Módulo de elasticidade da liga Ti-20Mo após as três dopagens com oxigênio.



Para analisar o efeito da adição de oxigênio no módulo de elasticidade das ligas Ti-15Mo e Ti-20Mo, tem-se um gráfico do módulo de elasticidade em função da concentração de oxigênio (% em peso), mostrado na Figura 50 e Figura 51, respectivamente.

Figura 50 - Módulo de elasticidade da liga Ti-15Mo em função da concentração de oxigênio (% em peso).

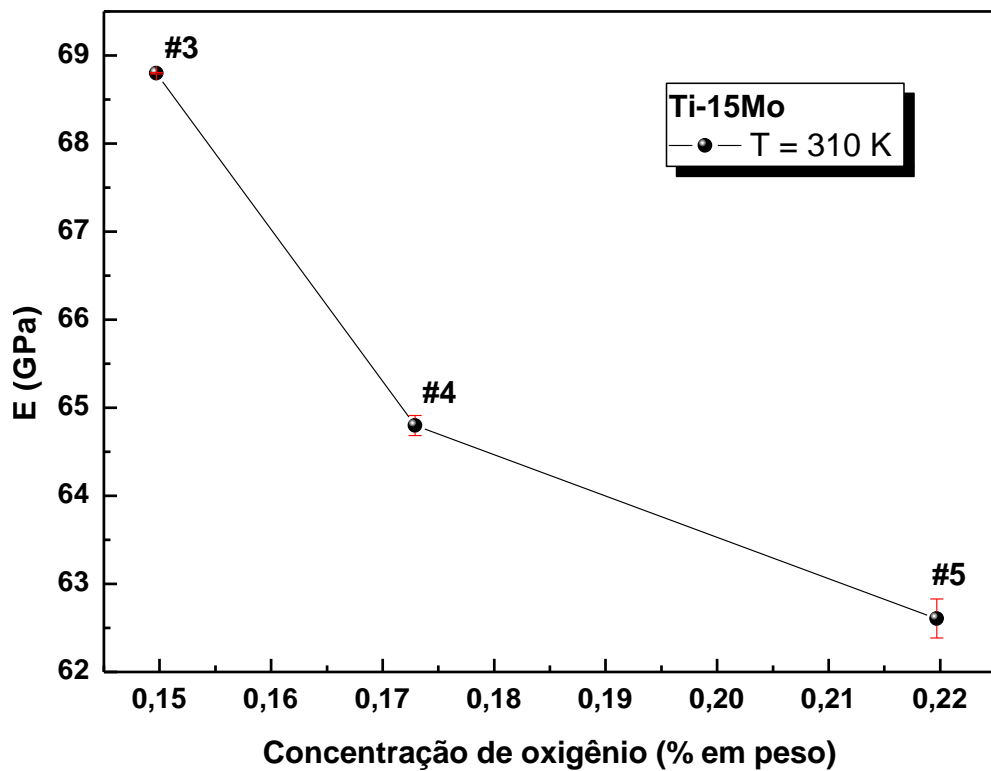
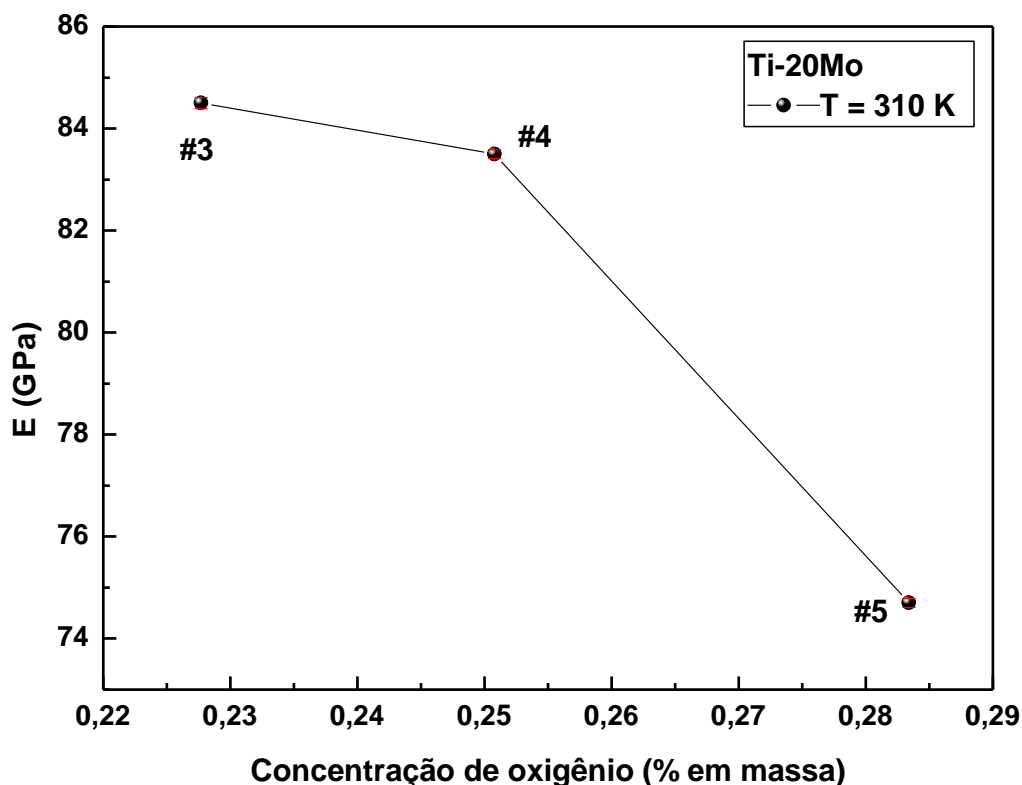


Figura 51 - Módulo de elasticidade da liga Ti-20Mo em função da concentração de oxigênio (% em peso).



O valor do módulo de elasticidade está relacionado com as forças de atração e repulsão entre os átomos, à medida que se introduz oxigênio intersticial, aumenta o volume da cela unitária, aumentando a distância de equilíbrio entre os átomos, diminuindo a intensidade das ligações, e o valor do módulo tende a diminuir [GEETHA, 2009]. Com a realização da dopagem seguida de resfriamento rápido na liga Ti-15Mo#3 (69 GPa) e Ti-20Mo#3 (85 GPa), o valor do módulo de elasticidade aumentou com relação à Ti-15Mo#2 (64 GPa) e à Ti-20Mo#2 (93 GPa), devido a realização do resfriamento rápido após a dopagem com oxigênio. Com o aumento na concentração de oxigênio ocorreu um aumento na distância entre os átomos. À medida que se aumenta a concentração de oxigênio, essa distância de equilíbrio aumenta e, conseqüentemente, diminui o módulo de elasticidade nas condições #4 e #5 das ligas Ti-15Mo (65 GPa e 63 GPa) e Ti-20Mo (84 GPa e 75 GPa), devido a esta diminuição na intensidade das ligações.

5.4 Avaliação das propriedades mecânicas obtidas por ensaios de tração.

A avaliação mecânica das ligas Ti-5Mo, Ti-10Mo e Ti-20Mo foi baseada em ensaios de tração uniaxial à temperatura ambiente. Os ensaios foram realizados para obtenção do limite de resistência, limite de escoamento (0,2 *offset*), módulo de elasticidade e alongamento. Para apresentação dos resultados no texto foi escolhida uma curva como representativa do comportamento mecânico de cada liga.

Os corpos de prova da liga Ti-15Mo sofreram um atraso na preparação e não puderam ser confeccionados a tempo.

A Figura 52 mostra o comportamento das curvas tensão versus deformação para a liga Ti-5Mo após recozimento e as três dopagens com oxigênio, e a Tabela 16 os respectivos valores das propriedades mecânicas obtidas a partir do gráfico.

Figura 52 - Curvas tensão *versus* deformação para a liga Ti-5Mo após tratamento térmico e após as três dopagens com oxigênio.

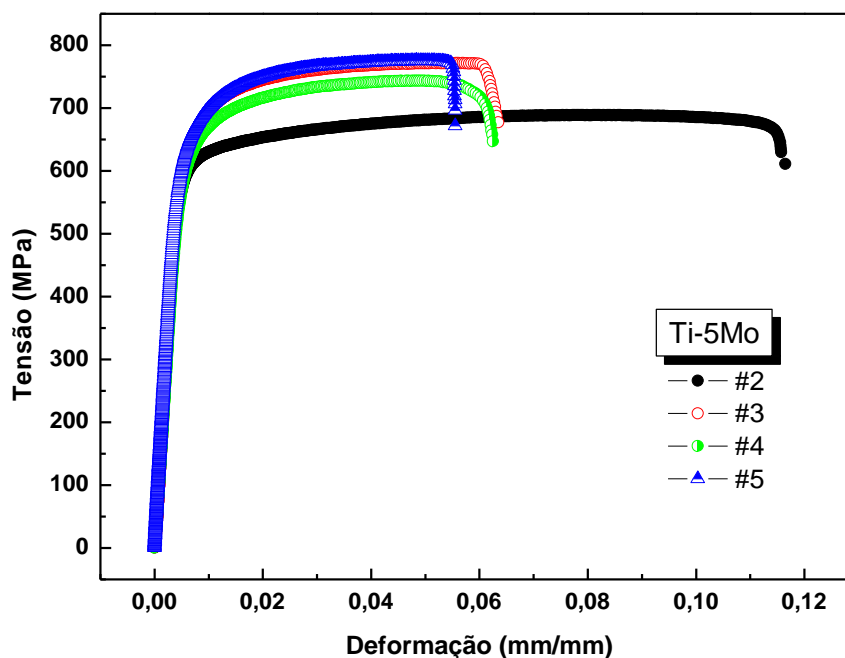


Tabela 16 - Propriedades mecânicas da liga Ti-5Mo nas condições após recozimento e após as três dopagens com oxigênio.

Propriedades Mecânicas	Ti-5Mo			
	#2	#3	#4	#5
Limite de Resistência à Tração (MPa)	667,9 ± 21,2	762,8 ± 8,0	732,1 ± 11,6	770,7 ± 4,8
Tensão Limite de escoamento (MPa)	581,1 ± 16,9	697,7 ± 55,3	606,7 ± 19,4	649,9 ± 0,1
Módulo de Elasticidade (GPa)	144,8 ± 1,4	139,6 ± 1,9	136,4 ± 6,1	139,1 ± 3,5
Redução em área (%)	21,2 ± 3,1	12,1 ± 2,0	25,9 ± 5,4	6,0 ± 0,9
Alongamento (%)	9,4 ± 1,5	7,0 ± 1,9	4,3 ± 1,5	4,2 ± 0,7

De acordo com Zhou e colaboradores (2008), a fase martensita α'' exibe o menor limite de resistência quando comparada às outras fases em ligas de Ti, e isso está relacionado com as características da martensita α'' , que é uma fase „molé“, com uma boa ductilidade.

Analisando-se os valores das propriedades mecânicas da liga Ti-5Mo nas quatro condições especificadas, observa-se um aumento na resistência mecânica e no limite de escoamento após a primeira dopagem com oxigênio (condição #3), e observando o gráfico mostrado na Figura 52, observa-se uma diminuição da ductilidade do material. Isso pode ser explicado pelo fato de que, após o resfriamento rápido realizado com a dopagem, houve um aumento na fração volumétrica da fase α'' . Considera-se que as alterações na resistência à tração destas ligas são devido às alterações microestruturais causadas pelos tratamentos térmicos realizados. Os valores após as duas dopagens posteriores com oxigênio permaneceram próximos aos da condição #3. Com relação ao módulo de elasticidade, não se observam variações significativas devido à adição de oxigênio.

A Figura 53 mostra o comportamento das curvas tensão versus deformação para a liga Ti-10Mo após recozimento e as três dopagens com oxigênio, e a Tabela 17 os respectivos valores das propriedades mecânicas obtidas a partir do gráfico.

Figura 53 - Curvas tensão versus deformação para a liga Ti-10Mo após tratamento térmico e após as três dopagens com oxigênio.

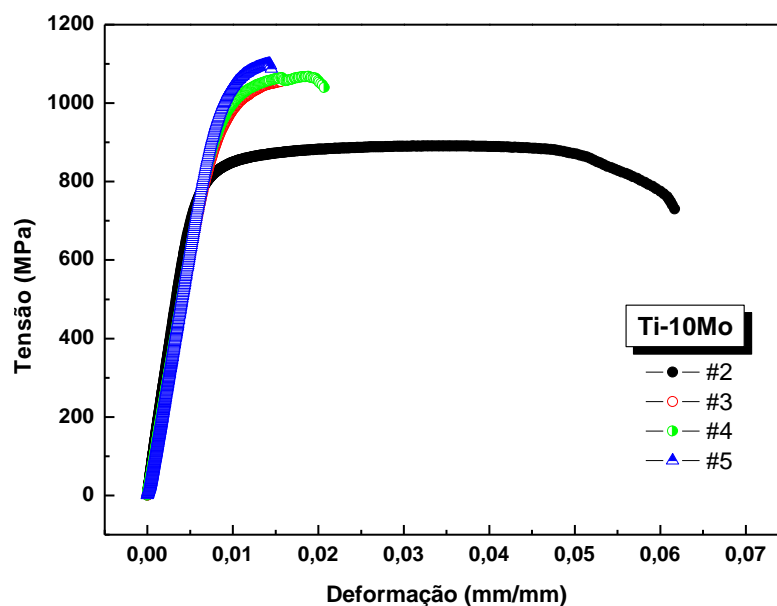


Tabela 17 - Propriedades mecânicas da liga Ti-10Mo nas condições após recozimento e após as três dopagens com oxigênio.

Propriedades Mecânicas	Ti-10Mo			
	#2	#3	#4	#5
Limite de Resistência à Tração (MPa)	903,1 ± 12,1	1024,8 ± 30,3	1051,9 ± 16,1	1068,5 ± 31,2
Tensão Limite de escoamento (MPa)	824,4 ± 9,9	986,8 ± 7,7	1010,6 ± 4,6	1037,9 ± 10,3
Módulo de Elasticidade (GPa)	149,8 ± 3,1	128,2 ± 4,4	124,2 ± 0,1	130,8 ± 3,4
Redução em área (%)	16,6 ± 8,5	3,0 ± 0,6	2,6 ± 0,1	3,2 ± 0,8
Alongamento (%)	6,4 ± 1,3	1,9 ± 0,1	1,6 ± 0,4	1,3 ± 0,1

Com relação aos valores das propriedades mecânicas da liga Ti-10Mo nas quatro condições especificadas, observa-se um aumento na resistência mecânica e no limite de escoamento após as dopagens com oxigênio. As dopagens com oxigênio

induziram a formação da fase α'' a partir dos contornos de grão, aumentando assim a resistência mecânica destas ligas. Oxigênio em maior concentração interage com as discordâncias, dificultando a movimentação das mesmas [GENG, 2011]. Também após a primeira dopagem observa-se uma diminuição na ductilidade das ligas com maior concentração de oxigênio e maior concentração de fase α'' , o que não é desejável para aplicações biomédicas. Após as dopagens com oxigênio observa-se uma diminuição do módulo de elasticidade.

Kim e colaboradores (2008) observaram em seus estudos em ligas de Ti-Nb contendo oxigênio, que este possui um papel significativo na diminuição no alongamento e no aumento do limite de escoamento destas ligas.

A Figura 54 mostra o comportamento das curvas tensão versus deformação para a liga Ti-20Mo após recozimento e as três dopagens com oxigênio, e a Tabela 18 os respectivos valores das propriedades mecânicas obtidas a partir do gráfico.

Figura 54 - Curvas tensão versus deformação para a liga Ti-20Mo após tratamento térmico e após as três dopagens com oxigênio.

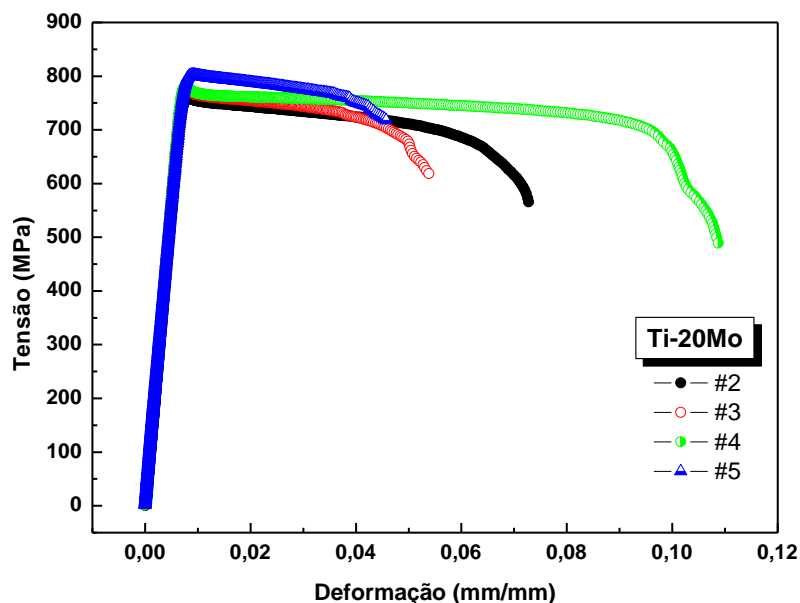


Tabela 18 - Propriedades mecânicas da liga Ti-20Mo nas condições após recozimento e após as três dopagens com oxigênio.

Propriedades Mecânicas	Ti-20Mo			
	#2	#3	#4	#5
Limite de Resistência à Tração (MPa)	757,5 ± 0,4	778,6 ± 9,6	779,9 ± 0,3	788,1 ± 14,3
Tensão Limite de escoamento (MPa)	755,3 ± 1,9	776,9 ± 8,6	774,3 ± 0,9	786,3 ± 15,6
Módulo de Elasticidade (GPa)	112,2 ± 1,7	111,3 ± 2,4	113,2 ± 2,1	109,5 ± 1,9
Redução em área (%)	24,3 ± 6,0	20,4 ± 9,1	32,7 ± 4,2	18,1 ± 4,1
Alongamento (%)	4,6 ± 0,7	5,8 ± 0,8	11,1 ± 3,0	2,5 ± 0,9

As ligas de Ti com 20 % em peso de Mo apresentam baixo limite de escoamento e boa ductilidade, relacionados com a presença da fase β , que possui maior ductilidade do que as outras fases com menor simetria. A fase β é mais estável e seu processo de deformação ocorre por escorregamento dos planos. Analisando-se os valores das propriedades mecânicas da liga Ti-20Mo nas quatro condições especificadas, observa-se um leve aumento na resistência mecânica com a adição de oxigênio, pois o oxigênio em maior concentração interage com as discordâncias, dificultando a movimentação das mesmas, sendo a condição que apresenta melhora das propriedades mecânicas, porém a condição #5, que apresenta maior resistência mecânica, é a condição que apresenta menor ductilidade.

6. CONCLUSÕES

- As amostras das ligas Ti-5Mo, Ti-10Mo, Ti-15Mo e Ti-20Mo foram produzidas em um forno a arco-voltaico e os lingotes submetidos ao forjamento rotativo a quente. Foram submetidas a um tratamento térmico de homogeneização e dopagens com oxigênio. A cada diferente tratamento térmico realizado, foi efetuada a caracterização destas ligas, e também uma análise do comportamento mecânico por medidas de dureza, módulo de elasticidade dinâmico por espectroscopia mecânica e ensaios de tração.
- Os valores encontrados na análise química destas ligas estão em concordância com o valor nominal das mesmas, mostrando a qualidade e boa homogeneidade das ligas produzidas.
- Nas medidas de difração de raios X e pelas micrografias apresentadas, verifica-se que a estrutura cristalina do sistema Ti-Mo é sensível a concentração de Mo. A liga Ti-5Mo possui estrutura α'' , a liga Ti-10Mo mostra a presença da fase α'' e a retenção parcial da fase β , e as ligas Ti-15Mo e Ti-20Mo possuem estrutura predominantemente β . Na liga Ti-15Mo, condição #2, observa-se a presença da fase α' . A adição de oxigênio não alterou de maneira significativa a estrutura das ligas Ti-5Mo e Ti-15Mo. Após a primeira dopagem com oxigênio na liga Ti-10Mo, observa-se o surgimento da fase α' . Com relação à liga Ti-20Mo, observou-se uma pequena diminuição no tamanho dos grãos após a primeira dopagem.
- Pelas medidas de densidade, pode-se observar um aumento na densidade das ligas com o aumento da concentração de Mo. Não houve variação expressiva da densidade das ligas com a adição de oxigênio.
- Os valores de dureza encontrados para as ligas do sistema Ti-Mo são superiores ao do Ti cp. O recozimento diminuiu o nível de dureza da liga Ti-5Mo e da liga Ti-10Mo, aumentou o nível de dureza da liga Ti-15Mo e da Ti-

20Mo. Após as dopagens com oxigênio, observa-se um aumento na dureza da liga Ti-5Mo. Para a liga Ti-10Mo, os valores após as dopagens permaneceram próximos à condição (#2), e houve um aumento considerável no nível de dureza da liga na condição #4. Após as dopagens com oxigênio nas ligas Ti-15Mo e Ti-20Mo, observa-se uma diminuição no nível de dureza.

- A liga Ti-5Mo apresenta o mais baixo módulo de elasticidade quando comparada às ligas Ti-10Mo e Ti-20Mo. A liga Ti-10Mo possui um alto módulo de elasticidade por possuir uma mistura entre as fases α'''' e β . A liga Ti-15Mo apresentou o menor módulo dentre as ligas estudadas. Após as dopagens com oxigênio nas amostras da liga Ti-5Mo, os valores do módulo de elasticidade aumentaram com o aumento da concentração em peso deste elemento. A liga Ti-10Mo#4 possui um elevado valor de módulo de elasticidade quando comparado aos das ligas na condição #3 e #5; a liga Ti-10Mo nas condições #3 e #5 apresentam morfologia semelhante (fases α'' , α'' e β), com predominância da fase α'' . Com relação às ligas Ti-15Mo e Ti-20Mo, a introdução de oxigênio diminuiu o módulo de elasticidade.
- Analisando-se os valores das propriedades mecânicas da liga Ti-5Mo nas quatro condições especificadas, observa-se um aumento na resistência mecânica e no limite de escoamento após a primeira dopagem com oxigênio e uma diminuição da ductilidade. Os valores após as duas dopagens posteriores com oxigênio permaneceram próximos aos da condição #3. Com relação ao módulo de elasticidade, não foram observadas variações expressivas devido à adição de oxigênio. Com relação aos valores das propriedades mecânicas da liga Ti-10Mo observa-se um aumento na resistência mecânica, no limite de escoamento e diminuição na ductilidade após as dopagens com oxigênio e uma diminuição do módulo de elasticidade. As ligas de Ti com 20 % em peso de Mo apresentam baixo limite de escoamento e boa ductilidade e um aumento na resistência mecânica com a adição de oxigênio.
- A adição de oxigênio diminuiu de maneira considerável o módulo de elasticidade de ligas do sistema Ti-Mo do tipo β : Ti-15Mo e Ti-20Mo, o que é desejável quando se trata de ligas para aplicações biomédicas. Este

elemento em maior concentração aumentou a resistência mecânica das ligas, pois ele atua como uma barreira para a movimentação das discordâncias; porém diminuiu a ductilidade destes materiais. A liga Ti-5Mo apresentou baixo módulo de elasticidade, baixa dureza e alta resistência mecânica.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Análise dos difratogramas de raios X pelo Método de Rietveld para quantificar a fração volumétrica das fases presentes nas ligas do sistema Ti-Mo e a variação destas frações devido à adição de oxigênio;
- Ensaio de fadiga nas ligas do sistema Ti-Mo para avaliar o efeito da adição de oxigênio;
- Estudo eletroquímico das ligas do sistema Ti-Mo contendo oxigênio intersticial para verificar a influência deste elemento no potencial de corrosão desse sistema.

8. REFERÊNCIAS

ALVES, A.P.R. et al. A study on corrosion resistance of the Ti-10Mo experimental alloy after different processing methods. **Materials Science and Engineering C**, v.24, n.5, p.693-696, 2004.

ANKEM, S. et al. Recent developments in microstructure/property relationships of beta titanium alloys. **Materials Science and Engineering A**, v.263, n.2, p.127-131, 1999.

ANVISA port. 2043/94, 686/98.

ASKELAND, D.R.; PHULÉ, P.P. **The Science and Engineering of Materials**. 4.ed. California: Brooks/Cole-Thomson Learning, 2003.

ASM INTERNATIONAL, **The Materials Information Society**: Binary Alloy Phase Diagrams, CD-ROM, 1990.

ASTM designation E8/E8M-09. **Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials**. p. 1-27, 2009.

ASTM designation F2066-08. **Standard specification for wrought titanium-15molybdenum alloy for surgical implant applications**. Philadelphia (USA): ASTM, p. 1-5, 2008.

BANCO MUNDIAL. Disponível em: <<http://data.worldbank.org/country/brazil>>. Acesso em 01 mai. 2011.

BANIA, P.J. Beta titanium alloys and their role in the titanium industry. **Journal of Metals**, v.46, n.7, p.16-19, 1994.

BENTO, C. A. **Estudo da interface Ti-6Al-4V/TiO₂ por microscopia eletrônica de varredura**. 2000. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

BOYER, R.; WELSCH, G.; COLLINGS, E. W. **Materials properties handbook: titanium alloys**. ASM International: USA. 1994.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Editora LTC (Rio de Janeiro), 2002.

CARDOSO, F.F. **Análise de parâmetros de influência na microestrutura e propriedades de ligas Ti-Mo-Zr aplicadas em próteses ortopédicas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – UNICAMP, Campinas, 2007.

COOK, H.E. A theory of omega transformation. **Acta Metallurgica**, v.22, p.239-247, 1974.

DAVIS, R., FLOWER, H.M., WEST, D.R.F. Martensitic transformations in Ti-Mo alloys. **Journal of Materials Science**, v.14, p. 712-722, 1979.

DUWEZ, P. Effect of rate of cooling on the alpha-beta-transformation in titanium and titanium-molybdenum alloys. **Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers**, v.191, n.9, p.765-771, 1951.

GEETHA, M. et al. Influence of microstructure and alloying elements on corrosion behavior of Ti-13Nb-13Zr alloy. **Corrosion Science**, v.46, p.877-892, 2004.

GEETHA, M. et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopedic implants – A review. **Progress in Materials Science**, v.54, n.3, p. 397-425, 2009.

GENG, F. et. al. Observation of yielding and strain hardening in a titanium alloy having high oxygen content. **Materials Science and Engineering A**, v.528, p.5435-5445, 2011

GRANDINI, C.R. A low cost automatic system for anelastic relaxations measurements. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 21, n.1-2, p.13-16, 2002.

GRANDINI, C.R. et al. **Projeto e construção de um sistema para tratamentos térmicos em ultra-alto-vácuo**. In: CONFERÊNCIA BRASILEIRA SOBRE TEMAS DE TRATAMENTOS TÉRMICOS. Anais da I Conferência Brasileira sobre Temas de Tratamentos Térmicos. São Paulo, 2003.

GUO, H. et al. Surface reconstruction associated with a precipitation in a Ti-Mo alloy. **Scripta Materialia**, v.54, n.7, p.1409-1413, 2006.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; MERRILL, J.; **Fundamentos de Física II**. Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 1992.

HANSEN, M. et al. Systems titanium-molybdenum and titanium-columbium. **Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers**, v.191, n.10, p.881-888, 1951.

HO, W.F. Effect of omega phase on mechanical properties of Ti-Mo alloys for biomedical applications. **Journal of Medical and Biological Engineering**, v. 28, n.1, p.47-51, 2008.

HO, W.F. et al. Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys. **Biomaterials**, v.20, n.22, p.2115-2122, 1999.

INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION. Disponível em: <http://www.imoa.info/molybdenum/molybdenum_properties.html>. Acesso em 20 mar. 2010.

ISO 6721-2, 1994. Plastics – **Determination of dynamic mechanical properties**. Part 2: Torsion-pendulum method, Genebra, 1994.

JAFFEE, R.I. The Physical Metallurgy of Titanium Alloys. **Progress in Metal Physics** 7, Pergamon Press, London, 1958.

JORNAL NACIONAL. Disponível em: <<http://g1.globo.com/jornal-nacional/noticia/2011/06/numero-de-acidentes-com-motos-em-sao-paulo-dobra-em-um-anho.html>>. Acesso em 24 jun. 2011.

KIM, H.S. et al.; Microstructure, Elastic Modulus and Tensile Properties of Ti-Nb-O Alloy System. **Journal of Materials Science and Technology**, v.24, p.33-36, 2008

KUMAR, S., NARAYANAN, T.S.N.S. Corrosion behavior of Ti-15Mo alloy for dental implant applications. **Journal of Dentistry**, v.36, p.500-507, 2008.

LAING, P.G. et al., Tissue reaction in rabbit muscle exposed to metallic implants. **Journal of Biomedical Materials Research**, v.1, p.135-149, 1967.

LEE, Y.T.; WELSCH, G. Young's Modulus and Damping of Ti-6Al-4V Alloy as a Function of Heat Treatment and Oxygen Concentration. **Materials Science and Engineering A**, v.128, p.77-89, 1990.

LIDE, D.R. **Handbook of Chemistry and Physics**, 88.ed. New York (USA): CRC, 1999.

LONG, M.; RACK, HJ. Titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective. **Biomaterials**, v.19, n.18, p.1621-1639, 1998.

MARTINS Jr., J.R.S. et al. Preparation and Characterization of Ti-15Mo Alloy used as Biomaterial. **Materials Research**, v.14, n.1, p.107-11, 2011.

McLACHLAN, D.R.C. et al., in: B. SARKAR (Ed.), **Biological Aspects of Metals and Metal-Related Diseases**, Raven Press, New York (USA), 1983.

NAKAI, M. et al. Effect of oxygen content on microstructure and mechanical properties of biomedical Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr alloy under solutionized and aged conditions. **Materials Transactions**, v. 50, n.12, p. 2716-2720, 2009.

NIINOMI, M. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v.1, p.30–42, 2008. (a)

NIINOMI, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 243, p. 231–236, 1998

NIINOMI, M. Metallic Biomaterials, **Journal of Artificial Organs**, v.11, p.105–110, 2008. (b)

NIINOMI, M.; Mechanical properties of biomedical titanium alloys. **Materials Science and Engineering A**, v.243, p.231–236, 1998.

NOWICK, A.S., BERRY B.S. **Anelastic relaxation in crystalline solids**. Academic Press (New York), 1972.

OLIVEIRA, N.T.C. et al. Development of Ti-Mo alloys for biomedical applications: Microstructure and eletrochemical characterization. **Materials Science and Engineering A**, v.452-453, p.727-731, 2007.

PADILHA, A.F. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades**. Hemus Editora (Curitiba), 2000.

PARK, J.B., BRONZINO, J.D. **Biomaterials: principles and applications**. Boca Raton, FL: CRC Press, p.1–241, 2003.

PARK, J.B., KON KIM, Y. “**Metallic Biomaterials**” The Biomedical Engineering Handbook. Second Edition. Ed. Joseph D. Bronzino Boca Raton: CRC Press LLC, 2000.

PATON, N.E.; WILLIAMS, J.C. The influence of oxygen content on the athermal β - ω transformation. **Scripta Metallurgica**, v.7, p.647-650, 1973.

PERL, D.P., BRODY, A.R. Alzheimer's disease: X-ray spectrometric evidence of aluminum accumulation in neurofibrillary tangle-bearing neurons. **Science**, v. 208, p.297-299, 1980.

PINTÃO, C.A.F. et al. Medida do momento de inércia de um pêndulo de torção para estudo de relaxações anelásticas. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v.25, n.4, p.189-192, 2006.

PUSKAR, A. **Internal Friction of Materials**. Cambridge International Science Publishing, 2001.

RACK, H.J. and QAZI, J.I. Titanium alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering C**, v.26, p.1269-1277, 2006.

RIUS, D. R. **Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamento termoquímico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomedicas**. 1999. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, 1999.

RUDY, E. **Ternary phase equilibrium in transition metal-boron-carbon-silicon systems, part V, compendium of phase diagram data**, Technical Report, AFML-TR-65-2, Part V, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, p.198, 1969.

SANTOS Jr., et al. Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) – Fundamentos, aplicações e perspectivas. **Revista Analytica**, Agosto/Setembro, nº 24, p. 72-81, 2006.

SHACKELFORD, J.F. **Ciência dos Materiais**. 6a. ed. São Paulo: Pearson Education, 2008.

SILVA, M. H. P.. **Apostila De Biomateriais**. Disponível em: <http://mesonpi.cat.cbpf.br/e2006/posgraduacao/pdf_p3/ApostilaBiomateriaias.pdf>. Acesso em 25 out. 2007.

STEINEMANN, S.G., in: **Evaluation of Biomaterials**, Willey, New York (USA), 1980.

SUKEDAI, E. Beta to omega phase transformation due to aging in a Ti-Mo alloy deformed in impact compression. **Materials Science and Engineering A**, v.350, n.1-2, p.133-138, 2003.

SUKEDAI, E., HASHIMOTO, H.; HIDA, M. Fine structure of as-quenched omega-phase of Ti-Mo alloy observed by HREM with image processing. **Japanese Journal of Applied Physics**, v.26, n.6, p.961-964, 1987.

SUKEDAI, E.; KITANO, Y. e OHNISHI, A. Investigation of initial structures of aged ω -phase crystals in β -titanium alloys using high resolution electron microscopy. **Micron**, v.28, n.4, p.269-277, 1997.

SUMNER, D.R. et al. Functional Adaptation and Ingrowth of Bone Vary as a Function of Hip Implant Stiffness. **Journal of Biomechanics**, v.31, p.909-917, 1998.

TERAUCHI, S. et al. Investigation of titanium-molybdenum binary phase-diagram. **Journal of the Japan Institute of Metals**, v.41, n.6, p.632-637, 1977.

TRUEL, R. et al. **Ultrasonic Methods in Solid State Physics**, Academic Press (New York), 1969.

VAN VLACK, L.H. **Princípios de Ciência dos Materiais**. 3.d. São Paulo: Edgard Blücher, 1977.

WANG, K. The use of titanium for medical applications in the USA. **Materials Science and Engineering A**, p.134-137, 1996.

ZHANG, L.C. et al. Nucleation of stress-induced martensites in a Ti/Mo-based alloy. **Journal of Materials Science**, v.40, n.11, p.2833-2836, 2005 A.

ZHANG, L.C. et al. Origin of pseudoelastic behavior in Ti-Mo-based alloys. **Applied Physics Letters**, v.87, n.24, p.241909.1-241909.3, 2005 B.

ZHOU, Y.-L., NIINOMI, M. Microstructures and mechanical properties of Ti-50mass% Ta alloy for biomedical applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v.466, p.535-542, 2008.