

JEAN MICHEL DA SILVA
TOMÁS LIMA RIBEIRO

**CARACTERIZAÇÃO DA LIGA Ti-15Zr VISANDO APLICAÇÕES
BIOMÉDICAS**

**JEAN MICHEL DA SILVA
TOMÁS LIMA RIBEIRO**

**CARACTERIZAÇÃO DA LIGA Ti-15Zr VISANDO APLICAÇÕES
BIOMÉDICAS**

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof. Dr. Ana Paula Rosifini Alves Claro
Co-orientador: Reginaldo Toshihiro Konatu

Guaratinguetá
2015

S586c

Silva, Jean Michel da
Caracterização da liga Ti-15Zr visando aplicações biomédicas / Jean
Michel da Silva, Tomás Lima Ribeiro– Guaratinguetá, 2015.
57 f. : il.

Bibliografia: f. 55-57

Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade
Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2015.

Orientadora: Prof^a Dr^a Ana Paula Rosifini Alves Claro
Coorientador: Reginal Toshihiro Konatu

1. Ligas de titânio 2. Materiais resistentes a corrosão 3. Materiais
biomédicos 4. Microestrutura I. Ribeiro, Tomás Lima II. Título

CDU 669.295

JEAN MICHEL DA SILVA
TOMÁS LIMA RIBEIRO

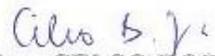
ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
"GRADUADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS"

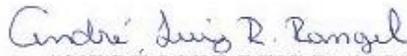
APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS


Prof. Dr. Miguel Angel Ramirez Gil
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. ANA PAULA ROSIFINI ALVES CLARO
Orientador/UNESP-FEG


Eng. CELSO BORTOLINI JÚNIOR
UNESP-FEG


Eng. ANDRÉ LUIZ REIS RANGEL
UNESP-FEG

Este trabalho é dedicado aos que perseveram, pois apesar de toda a dificuldade que se põem a prova, conseguem sentir como ninguém o doce sabor da vitória.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois sem ele não seria possível chegar até aqui, pois sempre me deu forças e sabedoria quando mais precisei.

Aos meus pais, Paulo Moacir da Silva e Elisa Aparecida da Silva, por nunca terem desistido de mim. Mesmo quando eu mesmo achei que não conseguiria chegar até aqui, eles sempre acreditaram e foram a minha maior força e motivação. Se hoje o filho de vocês se gradua engenheiro, foi porque o amor de vocês venceu e todo esforço que fizeram valeu a pena. A gratidão que sinto por tudo que fizeram por mim é imensa e se eu for metade do que vocês representam em minha vida, me sentirei realizado. Agradeço também minha irmã, Helen Raquel da Silva, que mesmo estando longe, sempre me passou força e serviu de apoio, seja com conversas sobre coisas simples da vida, seja nos momentos difíceis que precisei de conselhos.

À minha amiga e companheira, Engenheira Beatriz Helene Xavier, que foi a minha estrela guia, meu porto seguro, minha fonte de inspiração todos esses anos, serei eternamente grato por tudo que você representou na minha vida, sempre será um exemplo pra mim, pela sua paciência, dedicação, compaixão, amizade, e por ter me ensinado o que significa amor puro e verdadeiro.

À minha família da República WC –Kzona, que me ensinaram muito desde que cheguei aqui, valores como respeito ao próximo, trabalho em grupo e irmandade. Sem vocês, esses anos todos não teriam sido os mesmos, vocês fizeram desse ambiente um lugar muito mais feliz de se conviver e não ganhei apenas amigos, mas irmãos pra vida toda. Eu não citarei nomes porque correria o risco de deixar alguém de fora, e isso seria injusto.

Aos meus amigos da Moradia, que me acolheram como parte da família quando precisei e que me fizeram sentir como se já os conhecessem desde sempre, vocês também são como irmãos para mim e sempre levarei comigo todos os momentos agradáveis que passamos juntos. Em especial gostaria de citar os meus amigos de quarto, Yuri Trivinho Gelesov e Richard Costa Silva, vocês são como irmãos pra mim. Rimos, choramos, brigamos, mas acima de tudo, nunca deixamos de nos respeitar e todo esse tempo que passamos juntos só fez com que enraizasse esse amor fraternal que sinto por vocês. Obrigado de coração.

Ao meu parceiro de trabalho e amigo, Tomás Lima Ribeiro, que me ajudou na conclusão desse trabalho e também foi um grande amigo fora dos momentos de trabalho também.

À minha orientadora, Professora Doutora Ana Paula Rosifini Alves Claro, pelo apoio e paciência durante esses anos de desenvolvimento de pesquisa e a todos os companheiros de pesquisa que ajudaram direta e indiretamente na conclusão desse trabalho.

Ao meu coorientador, Engenheiro Reginaldo Toshihiro Konatu, pela paciência nos momentos de questionamento e dúvidas e pelo suporte durante toda a pesquisa.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Wilson Ribeiro e Maria de Lourdes Lima por todos os esforços, conselhos e abdições que tiveram para que eu pudesse concluir minha graduação, e em conjunto com meu irmão Lucas Lima Ribeiro, sou grato por respeitarem e despertarem em mim, a decisão de me tornar engenheiro.

À todos os familiares Lima e Ribeiro por todo apoio seja em momentos de alegria ou em fases difíceis de minha vida. Aos meus primos Caio Ribeiro e Iago Maiochi por se esforçarem e estarem ao máximo presente.

À minha segunda família, a República Xanadu, por me amparar quando cheguei em Guaratinguetá e pelos momentos de muita união e descontração. Agradeço por constantemente me ensinar valores essenciais pra vida e por ao longo dos anos me enriquecer com grandes amizades.

Aos meus amigos que criei fora da faculdade, mas que tiveram papel fundamental para que esta etapa em minha vida tenha sido concluída.

Ao meu parceiro deste trabalho, Jean Michel, pelo empenho e paciência em conjunto durante todos os dias de pesquisa e também na conclusão deste trabalho.

E por fim, aos docentes e funcionários desta universidade, minha orientadora Dr. Prof. Ana Paula Rosifini e seus orientados Reginaldo Konatu, André Rangel e Celso Bortollini, pela dedicação e por me encaminharem e reservarem um espaço de seus tempos para que este trabalho pudesse ser realizado, o meu muito obrigado.

“Não sabendo que era impossível, foi lá e fez.”

Jean Cocteau

DA SILVA, J.M. LIMA RIBEIRO, T. **Caracterização da liga Ti-15Zr visando aplicações biomédicas**. Dissertação de Graduação em Engenharia de Materiais - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

RESUMO

Com os avanços na área de saúde aumentou-se a demanda por materiais que substituíssem as mesmas funções de partes do corpo humano, assim foram evoluindo as próteses biomédicas que hoje são responsáveis pela melhora constante na qualidade de vida. As ligas de titânio são muito utilizadas como implantes devido às propriedades como alta resistência mecânica, biocompatibilidade e resistência à corrosão, e a adição de elementos de liga como o zircônio, pode melhorar algumas dessas propriedades. Tais propriedades estão relacionadas à microestrutura e conseqüentemente ao tipo de processamento realizado. O objetivo deste trabalho foi caracterizar a liga experimental Ti15Zr após uma rota de processamentos e tratamentos térmicos para maior conhecimento da liga. Esta foi obtida pela fusão dos metais puros em um forno a arco voltaico com atmosfera inerte de argônio. O material foi homogeneizado em um forno tubular a 950 °C por 24 h e deformadas a frio pelo processo de forjamento rotativo para obtenção de barras com 10 mm de diâmetro. As amostras foram solubilizadas a 900°C por 2 horas e temperadas em água. Após foram cortadas 4 amostras, que foram submetidas ao envelhecimento, a 400°C, 450°C, 500°C e 550°C. A análise microestrutural e de fase foi feita através da microscopia óptica e difração de raios X (DRX), a caracterização mecânica foi realizada pelo ensaio de microdureza e por fim, a avaliação da resistência à corrosão da liga por ensaios eletroquímicos. A partir do DRX e da microscopia óptica foi possível analisar que os tratamentos térmicos influenciaram na transformação de fase α para fase α' , essa mudança afetou a dureza da liga, na primeira amostra envelhecida, a dureza caiu pois acredita-se que houve um rearranjo e crescimento dos grãos que favoreceu esse fato. Na segunda amostra a dureza voltou a aumentar, na amostra envelhecida a 500°C houve um aumento brusco no valor da dureza, provavelmente pelo aparecimento da fase ômega, fase indesejada à aplicação biomédica devido a grande fragilidade, e finalmente no último envelhecimento, a amostra mostrou uma dureza maior que as primeiras amostras, mostrando que possivelmente o envelhecimento traz um aumento da dureza desse sistema. Outra propriedade importante foi que a liga apresentou boa resistência à corrosão comparada a outros metais, mantendo as características das ligas de titânio.

PALAVRAS-CHAVE: Ligas de Titânio-Zircônio, propriedades mecânicas, caracterização microestrutural, biomateriais, resistência à corrosão, microdureza.

DA SILVA, J.M. LIMA RIBEIRO, T. **Characterization of Ti15Zr alloy searching for biomedical application.** Bachelor dissertation in Materials Engineering - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

ABSTRACT

With advances in health care, has been na increase of demand for material that could replace the functions of the human body parts, thus evolved biomedic prosthesis which today are responsible for the constant improvement of the quality of life. The Titanium alloys are widely used as implants due to its properties, like high mechanical resistance, biocompatibility and corrosion resistance, and the addition alloying elements like Zirconium, may improve some of those properties. Such properties are related to the microstructure and consequently to the type of processing performed. The purpose of this dissertation was to characterize the experimental alloy Ti15Zr after route of processsing and heat treatment in order to extend the knowledge about this alloy. The latter has been obtained by fusion of pure metals in a arc melting furnace with an inert argon atmosphere. The material has been homogenized in a tube furnace at 950°C for 24h and cold worked by swaging, after that, bars with 10 mm of diameter were obtained by the process of rotary forging. The samples were solubilized at 900° C for 2 hours and quenched in water. After that, 4 samples were submitted to the aging, at 400° C, 450° C, 500° C and 550° C. The microstructure and phase analysis was done by optical microscopy and X-rays diffraction (XRD), the mechanical characterization was carried out by microhardness test and finally, evaluation of corrosion resistance of the alloy by electrochemical tests. The XRD and the optical microscopy made it possible to analyze that the heat treatment influenced the phase shifting from α to α'' , and probably affected the alloy hardness, at the first aged sample at 500° Chas been a sudden increase in the value of hardness, probably by appearance of omega phase, unwanted phase to the medical application duo to great fragility, and finally at the last aging, the sample showed a greater hardness than the first samples, showing that possibly the age treatment brings an increase to hardness ins this system. Another important property was that alloy presented great resistance to corrosion compared to other metals, maintaining the characteristics of the titanium alloys.

KEYWORDS: Titanium-Zirconium alloys, mechanical properties, microstructural characterization, biomaterials, corrosion resistance, microhardness.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Importância de implantes para anatomia humana.....	15
Figura 2 -a) Componentes das próteses de quadril comerciais nos dias atuais; b) Prótese coxofemoral implantada.	16
Figura 3 - Estrutura cristalina do Titânio (a) célula unitária da fase α (HC) (b) Célula unitária da fase β (CCC).....	19
Figure 4 - Efeitos dos elementos de liga no diagrama de fases das ligas de Titânio.....	20
Figura 5 - Diagrama de fases Ti-Zr	25
Figura 6 - Microscopia óptica de amostras de ligas do sistema Ti-Zr.....	29
Figura 7 - Fluxograma empregado na metodologia empregada nessa pesquisa.....	32
Figura 8 - Forno a arco voltaico (a) equipamento completo, (b) detalhes do equipamento na parte interior	33
Figura 9 - Forno tubular com atmosfera de Argônio.....	34
Figura 10 - Gráfico da temperatura em função do tempo do tratamento de homogeneização.....	35
Figura 11 - Esquemática da temperatura em função do tempo no tratamento térmico de solubilização	36
Figura 12 - Condições utilizadas na pesquisa.....	36
Figura 13 - Isomet 4000	37
Figura 14 - Gráfico de envelhecimento das amostras.....	38
Figura 15: Equipamentos utilizados no preparo das amostras (a) Equipamento para lixamento manual, (b) politriz, (c) capela onde foi feito o ataque.....	39
Figura 16 - Microscópio óptico (Nikon Epiphot).....	39
Figura 17 - Difratorômetro de raios X (a) equipamento completo (b) parte interna do difratorômetro	40
Figura 18 - Amostra do eletrodo de trabalho.....	41
Figura 19 - Microdurômetro	43
Figura 20 - Diagrama de fases Ti-Zr	44
Figura 21 - Curva de Potencial de Circuito Aberto	45
Figura 22 - Curva de Polarização	46
Figura 23 - Imagens de microscopia óptica nas condições (a) solubilizada, (b) envelhecida a 400°C, (c) envelhecida a 450°C, (d) envelhecida a 500°C e (e) envelhecida a 550°C.....	48
Figura 24 - Espectro de difração de raios X das amostras de Ti-15Zr em suas respectivas condições	49
Figura 25 - Médias das medidas de microdureza em (HV) e (HRC) das ligas de Ti-15Zr e da literatura.....	52

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Propriedades químicas e físicas dos elementos Ti (cp) e Zr	25
Quadro 2 - Ligas de Titânio desenvolvidas para aplicação como material de implante cirúrgico.....	27
Quadro 3 - Microdureza de ligas do sistema Ti-Zr	28
Quadro 4 - Valores de potencial de corrosão para o titânio-cp e o zircônio-cp em volts.....	30
Quadro 5 - Valores de Microdureza Vickers conforme tratamentos térmicos e fases observadas	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados das médias da microdureza.....	50
--	----

SUMÁRIO

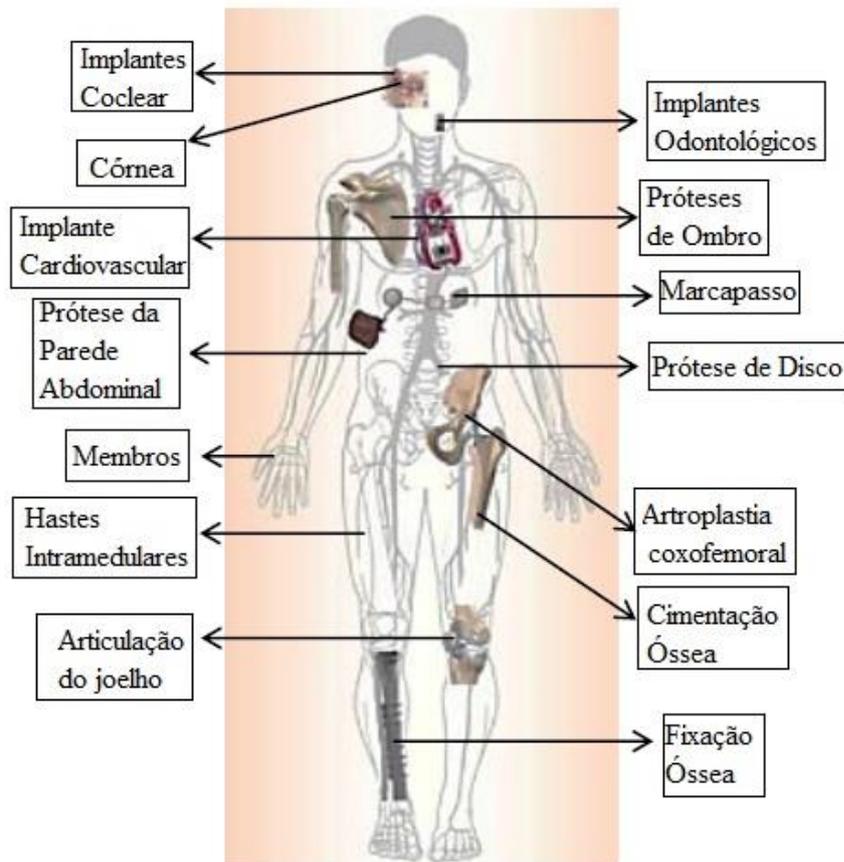
1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	18
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	O TITÂNIO E SUAS LIGAS.....	19
2.1.1	Fases Secundárias	22
2.1.1.1	Fases Martensíticas (α' e α'').....	22
2.1.1.2	Fase Ômega (ω).....	23
2.1.2	O sistema Ti – Zr	24
2.2.2.1	Corrosão no Titânio (cp) e zircônio (cp)	29
3	MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1	OBTENÇÃO DA LIGA	32
3.2	CARACTERIZAÇÃO DA LIGA	36
3.2.1	Caracterização Microestrutural	37
3.2.1.1	Microscopia Óptica	38
3.2.1.2	Difração de Raios-X.....	40
3.2.2.4	Ensaio de Corrosão.....	40
3.2.2	Caracterização Mecânica	42
3.2.2.1	Ensaio de Microdureza	42
4	RESULTADOS	44
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA LIGA	44
4.1	ENSAIO DE CORROSÃO	45
4.1.1	Curva de Cotencial de Circuito Aberto	45
4.1.2	Curva de Polarização	46
4.2	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	47
4.3	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	50
5	CONCLUSÕES	53
6	SUGESTÃO PARA ESTUDOS FUTUROS	54
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas houve avanços significativos na área da saúde e melhorias na qualidade de vida da população, seja pelo crescimento de estudos científicos ou pela conscientização acerca de malefícios ao nosso organismo. Estes fatores resultaram em um aumento gradativo na expectativa de vida mundial e essa extensão gerou uma procura no estudo por materiais que substituam as mesmas funções de um membro, órgão ou tecido do corpo humano, as próteses biomédicas.

Há diversas aplicações de implantes no corpo humano, como é possível analisar na Figura 1, porém para cada utilidade são necessárias algumas propriedades específicas, sendo preciso a modificação do material utilizado.

Figura 1 - Importância de implantes para anatomia humana

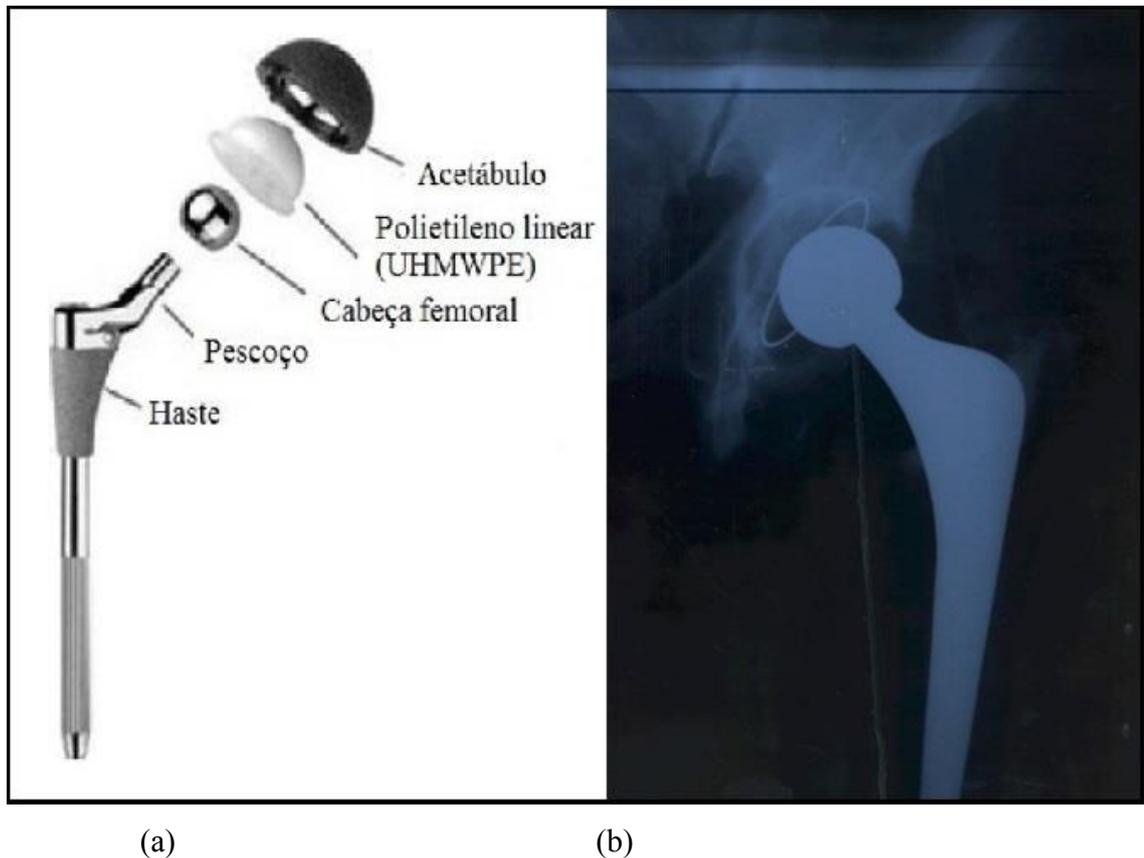


Fonte: Adaptado de Nitesh R. Patell, Piyush P. Gohil, 2012.

No início desse século, mais de 500.000 cirurgias de substituição coxofemoral foram realizadas (ZHOU et al., 2004). Esta cirurgia ortopédica conhecida como artroplastia, apresenta uma das maiores taxas de sucesso na medicina atual, porém, as primeiras próteses eram rudimentares e foram verificadas tanto complicações fisiológicas quanto mecânicas devido ao sistema de fixação ser externo (LEAMONTH, 2005).

Assim foram realizadas modificações e atualmente as próteses comerciais são compostas por materiais metálicos, cerâmicos e também poliméricos, de produção internacional e nacional. Na figura 2 é possível analisar a disposição dos materiais utilizados nos implantes atuais e quando é implantado no corpo humano.

Figura 2 -a) Componentes das próteses de quadril comerciais nos dias atuais; b) Prótese coxofemoral implantada.



Fonte: Adaptado do Geetha, 2009.

Na composição da haste são encontrados diversos materiais metálicos, como o aço inoxidável 316L, ligas a base de cobalto-cromo e os mais utilizados recentemente, as ligas de titânio. As ligas de titânio estão em evidência, pois os elementos como níquel, cromo e

cobalto quando em contato com o corpo humano podem ser liberados devido à corrosão causada em meio fisiológico (GEETHA et al., 2009).

Além das desvantagens relacionadas às outras ligas, a utilização do titânio e suas ligas para a fabricação de próteses e implantes estão em expansão devido às propriedades como biocompatibilidade, alta resistência e resistência à corrosão. A biocompatibilidade do elemento titânio é relacionada com a grande resistência à corrosão conferida pelo seu óxido, que forma uma película estável, contínua e aderente na superfície (PRADO DA SILVA, 2003). Porém, segundo Guastaldi, a grande limitação de utilizar o titânio em próteses, está no processo de fundição devido à elevada temperatura de fusão, baixa densidade e reatividade química com gases e substâncias presentes no revestimento, podendo assim, implicar em fundições inadequadas. A reatividade do titânio com o ambiente deve ser controlada, e uma maneira de ser possível a realização da fundição, é que esta ocorra em ambiente controlado por um gás inerte, seja argônio ou hélio (CRAIG; POWERS, 2002).

As ligas mais utilizadas de titânio apresentam elementos de liga como o alumínio, vanádio e nióbio, são as Ti-6Al-4V e a Ti-6Al-7Nb, porém estudos dos últimos 15 anos mostraram limitações relacionadas à liga de Ti-6Al-4V. Próteses em meios fisiológicos, desta composição, podem desestabilizar a película passiva, liberando íons metálicos no organismo. Assim, o acúmulo de alumínio no organismo correlacionado com a alta citotoxicidade do vanádio, estão relacionados com distúrbios neurológicos, distúrbios da fala e memória, problemas motores, mudanças de personalidade e mal de Alzheimer (SWEETNAM, 2006).

Em decorrência de problemas com esta liga, estudos sobre as propriedades de uma liga alternativa de titânio vêm sendo realizados para a substituição do alumínio e do vanádio por elementos de liga bioinertes como o molibdênio, nióbio, tântalo, zircônio, silício e boro, que exibissem densidade e módulo de elasticidade mais baixos para a melhor aceitação do corpo humano.

Assim foi escolhido o zircônio (15% em massa) que é considerado um elemento neutro para formar ligas com o titânio, apresenta solubilidade nas fases alfa e beta, e também por passar uma transformação alotrópica em torno de 862 °C, semelhante ao titânio. Contudo o elemento possui influência na diminuição da temperatura de início da transformação martensítica α' (LIDE, 2005).

Como estas ligas alternativas ainda estão em desenvolvimento, este trabalho consiste em caracterizar e aprimorar o conhecimento sobre a liga Ti15Zr para possível aplicação biomédica.

1.1 OBJETIVOS

Esta pesquisa tem como objetivo caracterizar a liga experimental Ti-15Zr (% massa) após uma rota de processamento e tratamentos térmicos visando sua aplicação na área biomédica.

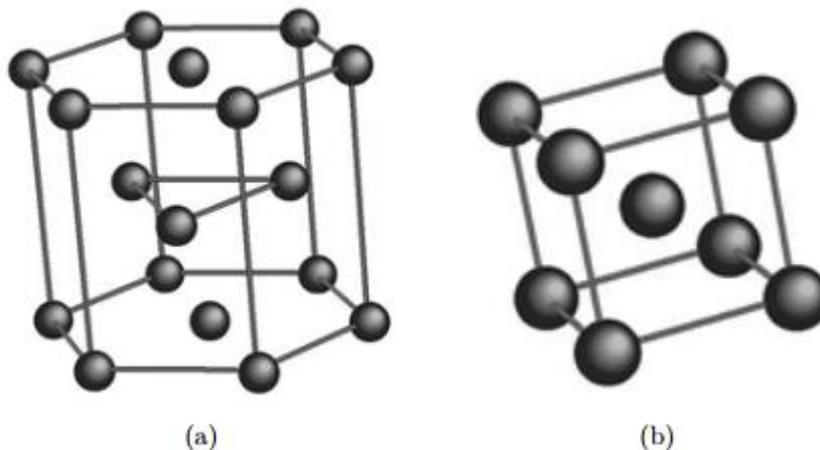
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O TITÂNIO E SUAS LIGAS

O Titânio (Ti) é um elemento de transição, que possui um alto ponto de fusão, cerca de 1670°C e cuja estrutura eletrônica apresenta a camada d incompleta. Essa camada d incompleta facilita a formação de soluções sólidas com uma grande quantidade de elementos substitucionais (LONG; RACK, 1998). Alguns dos fatores pelos quais o titânio é um dos metais mais utilizados na atualidade são as suas propriedades mecânicas. O titânio apresenta alta resistência mecânica e ainda uma ótima resistência à corrosão (LÜTJERING; WILLIAMS, 2003).

O Titânio comercialmente puro pode apresentar duas formas alotrópicas, a hexagonal compacta (HC) que existe até 883°C e é conhecida como fase α como é visto na figura 3, e a cúbica de corpo centrado (CCC) que ocorre a partir de 883°C, conhecida também como fase β , como é observado na figura 3.

Figura 3 - Estrutura cristalina do Titânio (a) célula unitária da fase α (HC) (b) Célula unitária da fase β (CCC)

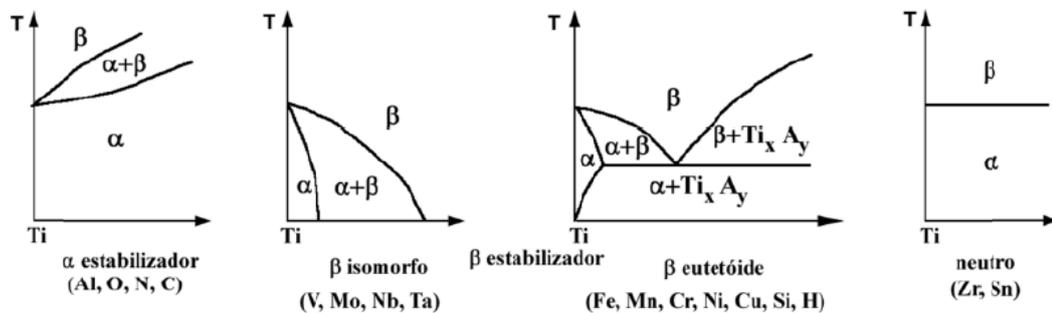


Fonte: Adaptado de Lutjering e Williams (2003).

O Titânio comercialmente puro tem boas propriedades mecânicas para diversas áreas da engenharia, majoritariamente utilizado em ligas para obter melhores propriedades mecânicas.

Diversos elementos são utilizados para se fazer ligas de titânio, porém alguns são mais utilizados que outros, e o fato disso ocorrer é que esses elementos providenciam propriedades importantes para o material e dependendo do elemento, a gama de aplicações pode ser muito grande. Alguns desses elementos são conhecidos como estabilizadores. Esses elementos estabilizadores são utilizados, como o próprio nome já diz, para estabilizar as fases α e β . Os elementos mais utilizados para a estabilização da fase α são o Alumínio (Al), Carbono (C), Nitrogênio (N) e o Oxigênio (O). Já para a fase β os elementos estabilizadores mais utilizados são o Vanádio (V), Tântalo (Ta), Molibdênio (Mo) e o Nióbio (Nb). Além dos elementos estabilizadores acima citados, ainda temos os elementos que estabilizam a fase β formando sistemas eutetóides com o titânio, dentre esses podemos destacar o Ferro (Fe), Manganês (Mn), Cromo (Cr), Níquel (Ni), Cobre (Cu) e o Silício (Si). E ainda existem elementos neutros comumente ligados ao Titânio, são eles o Zircônio (Zr), Háfnio (Hf) e o Estanho (Sn) (LONG; RACK, 1998; LÜTJERING; WILLIAMS, 2003). Na figura 4 é possível observar os efeitos de alguns dos elementos acima ligados ao Titânio.

Figure 4 - Efeitos dos elementos de liga no diagrama de fases das ligas de Titânio



Fonte: Adaptado de Lutjering e Williams (2003).

Além das fases já citadas, existe ainda uma fase estável importante para a compreensão da alotropia do titânio, que é o campo bifásico $\alpha + \beta$, fase essa que é criada pela utilização de α estabilizadores. Todas essas fases citadas anteriormente fazem parte do grupo de fases estáveis das ligas de titânio, porém existem condições específicas que este possa produzir outras fases através da decomposição da fase β . Altas temperaturas, tratamento térmico e deformações mecânicas podem gerar as fases metaestáveis. como α' (hexagonal compacta), α'' (ortorrômbica) e ω (hexagonal).

Quando a liga atinge a temperatura acima da temperatura β *transus* e é resfriada rapidamente, temos um material composto em sua maioria de fase β e essa fase é caracterizada pela formação de microestruturas com agulhas muito finas. (LÜTJERING; WILLIAMS, 2003)

Os elementos denominados estabilizadores provocam uma mudança na chamada temperatura β *transus*, que é a temperatura que delimita uma fase da outra, logo podemos dizer que elementos α estabilizadores aumentam a temperatura β *transus*, uma vez que ampliam o campo α , e por sua vez, elementos β estabilizadores diminuem a temperatura β *transus*, uma vez que ampliam o campo β . É bom ainda salientar que os elementos neutros não possui grande influencia sobre a temperatura β *transus*. (LEYENS; PETERS, 2003; DONACHIE 2000)

Ligas que possuem elementos β estabilizadores, como o Molibdênio, Nióbio, Tântalo e vanádio estão sujeito a formarem dois tipos de estruturas martensíticas em suas ligas. Na utilização de uma quantidade pequena de β estabilizadores, será possível observar a formação da fase α' (hexagonal compacta). Aumentando a proporção de β estabilizadores essa fase tende a se transformar em fase α'' (ortorrômbica), que é considerada uma fase de transição entre a fase α' e β . (LÜTJERING; WILLIAMS, 2003)

Para aumentar a resistência mecânica e módulo de elasticidade das ligas de Titânio é utilizado o tratamento térmico de envelhecimento, se esse tratamento se estabelecer entre as temperaturas de 300-400°C, é provável a formação da fase ω (hexagonal) isotérmica. E se a liga for proveniente de um resfriamento rápido pode-se formar a fase ω (hexagonal) atérmica. (GEETHA, 2009)

As ligas de Titânio mais utilizadas na área biomédica hoje são as que constituem um módulo de elasticidade similar ao encontrado nos ossos do corpo humano, pelo fato de um efeito chamado *stress shielding*.

Stress shielding é caracterizado pela redução da densidade do osso como resultado da remoção da tensão normal no osso pelo implante (no caso de um implante de prótese de quadril). O osso se remodela conforme a carga sofrida pela ação natural do movimento do corpo, se essa carga diminui, o osso vai diminuir a capacidade de se remodelar, e conseqüentemente vai ficando cada vez menos denso e fraco. As ligas que proporcionam tal condição para evitar o *stress shielding* são as ligas de fase β , e as ligas de fase $\alpha + \beta$. Porém, o módulo de elasticidade muda conforme as fases das ligas, por isso alguns tratamentos são necessários para atingir as propriedades desejadas (LÜTJERING; WILLIAMS, 2003).

2.1.1 fases Secundárias

As ligas de Titânio apresentam algumas fases diferentes das já citadas anteriormente, que são as mais comuns, perante alguns fatores que podem ser determinantes para a apresentação dessas fases. Essas fases são chamadas de fases secundárias, e dentre as mais comuns estão a ômega (ω), martensíticas (α' e α''), representada quimicamente por Ti3Al.

2.1.1.1 Fases Martensíticas (α' e α'')

A martensita observada nas ligas de titânio possui dois tipos de estrutura cristalina:

- a) hexagonal compacta (hc), designada de martensita α' , e
- b) ortorrômbica, designada martensita α'' .

Segundo um estudo de Donachie, 1989, a temperabilidade de uma liga de titânio é o quanto a liga é suscetível à retenção da fase β ou ser capaz de produzir estrutura martensítica à temperatura ambiente por meio de um resfriamento rápido.

Dobromyslov e Elkin, 2001, mencionam que, nas ligas $\alpha + \beta$, podem ser geradas dois tipos de martensita, devido ao resfriamento rápido, essas a fases são denominadas α' e α'' . Vale ressaltar que as transformações nas ligas de titânio se dão pela formação e migração de discordância. Dependendo da aplicação na qual essa liga será sujeita, aquece-se a liga até a precipitação da fase β , essa fase se decompõe por transformação martensítica, que acontece rapidamente, ou seja, não ocorre por difusão e por isso não há transformação química.

Para aumentar o volume de fração β , aumenta-se a temperatura da liga $\alpha + \beta$, isso aumenta o parâmetro de rede, o que acarreta na diminuição de elementos betagênicos. Quando ocorre um resfriamento rápido na liga de titânio, forma-se fase β metaestável junto da fase α primária. Isso acontece quando o número de β estabilizadores não é suficiente para que seja possível congelar toda a fase β em temperatura ambiente. Logo, uma parcela se transformará em fase martensítica, fase α'' . Ainda é possível que seja formada fase α' , se essa temperatura se aproximar da linha de transição $(\alpha + \beta) / \beta$.

Ligas ricas em soluto são propensas a formar fase martensítica α'' , enquanto ligas pobres em soluto formam fases α' (ZHOU, 2004).

Quando as ligas de titânio são solubilizadas próximas a temperatura de 845°C seguido de um rápido resfriamento pode promover transformação martensítica da fase β , ou ainda a transformação de uma estrutura conhecida como “Widmanstätten” das fases α e β , se esse resfriamento for mais lento. Porém a diferença estrutural entre os dois é sensível quando observado em microscópio óptico.

Os elementos estabilizadores são de suma importância no que diz respeito a geração de fases após um resfriamento rápido das ligas de titânio após sua solubilização. Essa porcentagem poderá influenciar se o resultado desse resfriamento gerará estrutura martensítica ou fase β retida. O tratamento térmico de envelhecimento é muito utilizado em ligas com fase β retida para o alívio de tensões internas e decomposição dessa fase em fase α .

A formação das fases martensíticas α' (hexagonal) e a α'' (ortorrômbica) se dão através do resfriamento rápido de ligas de titânio que apresentam a linha de início da formação da martensita acima da temperatura ambiente. O primeiro tipo de martensita, também conhecido como α -primer, é o mais comum e aparece na forma de colônia de placas de lados paralelos. O tamanho dessas placas diminuem a medida que aumenta o teor de β estabilizadores e diminui a temperatura. Esse processo pode provocar o aparecimento de martensitas individuais, ou seja, desagrupadas (POLMEAR, 1995).

2.1.1.2 Fase Ômega (ω)

A fase ômega é uma fase que ocorre em ligas metaestáveis e gera uma dureza grande no material, porém ao mesmo tempo uma forte fragilização do material. É uma fase de transição na transformação da fase β para α . Ela ainda pode ser dividida entre fase difundida e atérmica. A fase atérmica pode ser suprimida em função da sua taxa de resfriamento, uma vez que ela ocorre independente de difusão.

Chandrasekaran et al., (1997) relataram em seu trabalho que a fase ômega, hexagonal compacta (HC) pode ser revertida.

Nas ligas β metaestáveis, a fase ômega precipita após têmpera (ômega atérmica - ω_a) e após envelhecimento a 400°C (ômega térmica - ω_t). De acordo com alguns autores essa fase pode afetar os micro mecanismos de fadiga na liga. Ikeda et al., 2002, mencionam a temperatura de 400°C como limite superior para a formação de fase ômega durante o envelhecimento, porém outros autores citam temperaturas maiores.

Kuroda et al., 1998, relatam em seu trabalho que a liga Ti-16Nb-13Ta-4Mo apresentou um limite de resistência maior e uma diminuição do seu alongamento durante a fase ômega, e nesse mesmo estudo foi mostrado que a fase ômega ocorre em baixas temperaturas em ligas contendo baixa concentração de molibdênio.

Segundo Eisenbarth, 2004, a fase ômega precipita pelo fato de possuir pequena concentração de soluto para a fase atômica, que de acordo com o estudo é metaestável. Essa fase geralmente aumenta o limite de resistência e diminui a ductilidade da liga. A fase ômega térmica também é metaestável, e é geralmente formada entre temperaturas de 200 – 500°C.

Lin et al., 2002, relatam, que as ligas estudadas apresentaram fase ômega metaestável e uma dureza muito maior que as amostras que não apresentaram fase ômega. Também foi observado nessas ligas que a quantidade da fase ômega é diretamente proporcional a dureza da liga, isto é, uma diminuição dessa fase acarreta uma diminuição na dureza.

2.1.2 O Sistema Ti – Zr

No quadro 1, é possível verificar um comparativo entre o Titânio comercialmente puro com o elemento zircônio, que são os elementos alvos deste trabalho. O Zircônio tem ponto de fusão similar ao Titânio e grande resistência à corrosão e por esse fato é muito utilizado como anticorrosivo na indústria.

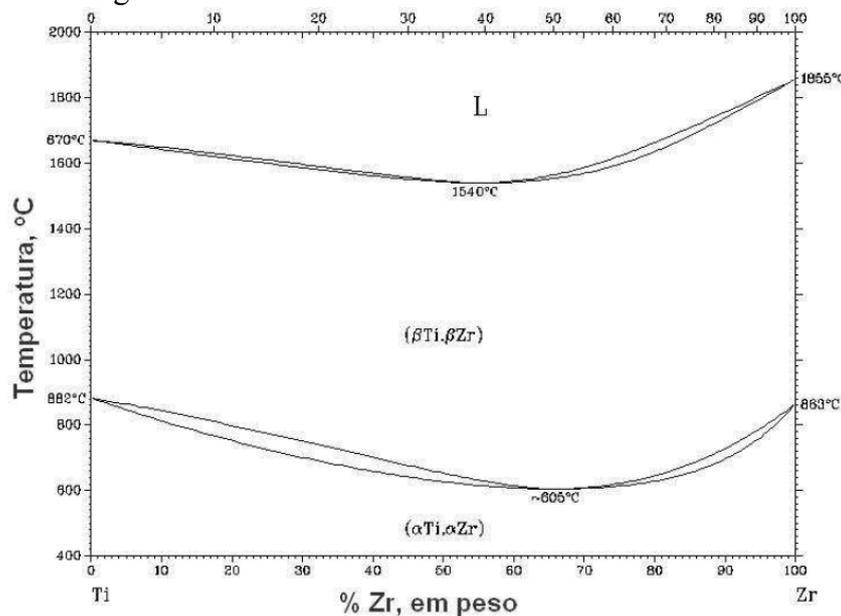
Quadro 1 - Propriedades químicas e físicas dos elementos Ti (cp) e Zr

	Titânio (cp)	Zircônio
Número Atômico	22	40
Massa Atômica (uma)	47,867	91,224
Raio Atômico (nm)	0,147	0,16
Ponto de Fusão (°C)	1670	1855
Estrutura Cristalina	T<882°C (α -HC)/T>882°C (β -CCC)	Hexagonal
Módulo de Elasticidade (GPa)	110	68
Densidade (g/cm³)	4,51	6,51

Fonte: Adaptado de Massalski (1990) e Lide (2005).

É necessário um estudo prévio de todos os elementos para ter uma compreensão melhor das possíveis propriedades dessa nova liga formada. Na figura 5, é possível observar o diagrama do sistema Ti-Zr, onde o Zircônio é considerado por muitos autores como um β -estabilizador de baixa intensidade e dessa forma também defino como elemento neutro.

Figura 5 - Diagrama de fases Ti-Zr



Fonte: Adaptado de Martins (2011).

Por problemas de toxicidade dos elementos como o Vanádio e o Alumínio (MCKAY, 1996; SANCHES, 1998), novas ligas Ti- α + β foram desenvolvidas, a princípio sem o Vanádio, onde podemos incluir o Ti-6Al-7Nb e Ti-5Al-2,5Fe, que apresentem módulos de elasticidade de 114 e 112 GPa, respectivamente. Porém, aos poucos as ligas com o alumínio deixaram de ser utilizadas e outras ligas Ti- α + β foram então desenvolvidas, como o Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0,2Pd (módulo de elasticidade .105 GPa). Mas as ligas que tem o módulo de elasticidade parecido com o osso humano (por volta de 17 a 35 GPa) ganhou destaque entre o meio científico pois suaviza a incompatibilidade mecânica do implante com o osso (NEWMAN, 1980; WILLIAMS, 1981), evitando assim o *stress shielding*. Nesse contexto as ligas Ti - β com elementos não tóxicos, como o Nióbio, Tântalo, Zircônio, entre outros, ganharam destaque. No quadro 2, é possível analisar algumas das ligas mais utilizadas para implantes cirúrgicos e algumas de suas propriedades.

Observa-se que as ligas de Ti (α , α + β e β) abaixo apresentam resistência entre 500 e 1000 MPa e alongamento entre 10 e 20%, ficando dentre valores colocados como satisfatórios para aplicações cirúrgicas (NINOMI, 1998).

Quadro 2 - Ligas de Titânio desenvolvidas para aplicação como material de implante cirúrgico

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

Fonte: Adaptado do Niinomi (1998).

As ligas do sistema Ti-Zr que possuem predominantemente a fase β (devido algum tratamento térmico ou em altas temperaturas) têm fator de empacotamento menor do que as ligas α , assim a mobilidade atômica de elementos intersticiais é facilitada. A fase β garante uma ductibilidade natural da liga e sua conformação mecânica é realizada com a ausência de trincas (HO et al., 2008).

Valores de microdureza de ligas do sistema Ti-Zr obtidos por Vicente (2010) são mostrados na quadro 3. Estes resultados são obtidos para amostras que foram fundidas e

despejadas em cadinho de grafite para conformação. A taxa de resfriamento não foi controlada.

Quadro 3 - Microdureza de ligas do sistema Ti-Zr

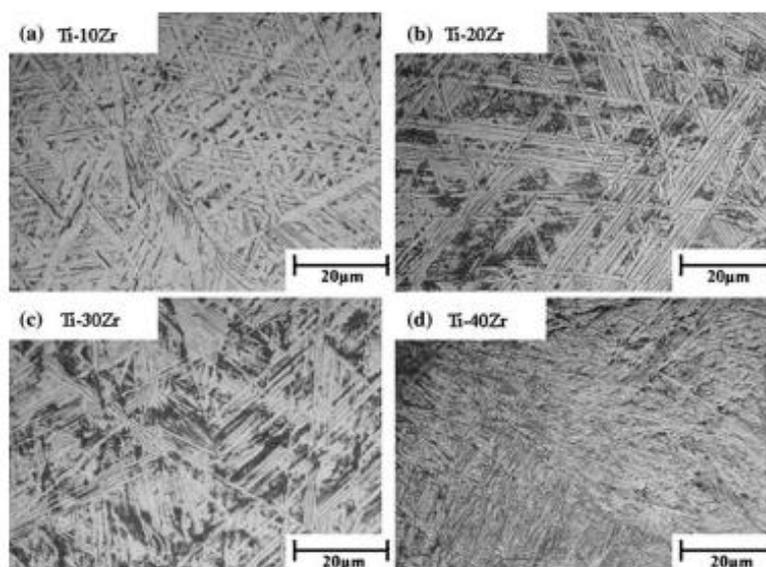
Liga	Dureza (HV)
Ti-cp	186
Ti-10Zr	266
Ti-20Zr	308
Ti-30Zr	315
Ti-40Zr	350

Fonte: Adaptado de Vicente (2010).

Entre as ligas binárias do sistema Ti-Zr estudadas, as ligas Ti-5%pZr e Ti-10%pZr apresentam propriedades vantajosas como resistência a tração superior ao titânio puro, baixa densidade e boa biocompatibilidade, deste modo, são potenciais para a aplicação na área odontológica (HO et al., 2008).

Na Figura 6 são mostradas microscopias das amostras de Ti-Zr verificadas por Ho et al 2008. Com o aumento da concentração de Zr, as estruturas aciculares (estruturas martensíticas) se tornam mais finas, como resultado de uma diminuição da temperatura de transformação martensítica da liga. O resfriamento rápido é também causador da formação martensítica.

Figura 6 - Microscopia óptica de amostras de ligas do sistema Ti-Zr



Fonte: Adaptado de HO et al (2008).

2.2.2.1 Corrosão no Titânio (cp) e Zircônio (cp)

A corrosão em ligas metálicas é mais frequente em meio aquoso, e para análises neste meio foram utilizados ensaios eletroquímicos para a melhor avaliação desta transformação. No caso de implantes biomédicos, é necessário um ensaio em uma solução agressiva para simular mais precisamente o pH fisiológico, já que ocorre uma interação direta entre a prótese e o organismo. Assim, através de dados obtidos pelos ensaios como a taxa de corrosão, potencial de corrosão e densidade de corrente, a liga pode ou não ser utilizada como um biomaterial.

Em um estudo segundo Montenegro (2007), foram imersos por 0,5 horas e por 48 horas em uma solução agressiva, amostras de titânio-cp e zircônio-cp isoladamente. Os valores para os potenciais de corrosão foram obtidos por Montenegro (2007) e são apresentados no quadro 2. Assim, para a aplicação biomédica têm se esperado valores de potenciais de corrosão das ligas, próximos ao titânio devido à sua biocompatibilidade.

Quadro 4 - Valores de potencial de corrosão para o titânio-cp e o zircônio-cp em volts

Ecor (V)	0,5 horas	48 horas
Ti - cp	-0,3329	-0,011
Zr - cp	-0,2627	-0,167

Fonte: Adaptado de Montenegro (2007).

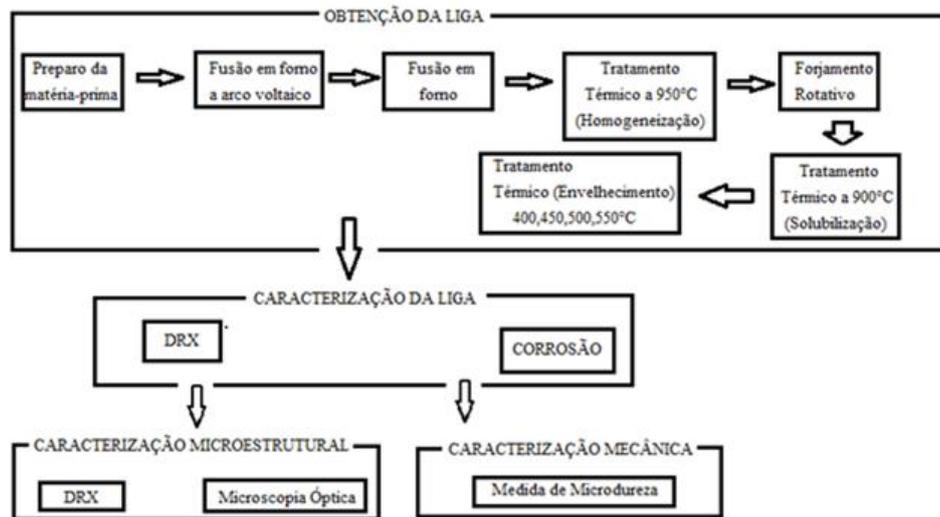
Cada material, elemento, liga possui uma estrutura específica e essas estruturas podem mudar de acordo com a temperatura a qual as mesmas são submetidas e como essas temperaturas são trabalhadas sobre esses materiais. É possível mudar a microestruturas desses materiais através de diversos tratamentos térmicos (CALLISTER, 2000). Para dar ao material determinadas características pré-estabelecidas, aquece-se o material e manipula essa temperatura de diversas formas possíveis, até o momento do resfriamento, que poderá ser concretizado de maneiras diferentes gerando assim, as propriedades desejadas para o material (PEREIRA, 1963). Alguns fatores devem ser levados em consideração na hora de fazer o tratamento térmico do material, são eles, a taxa de aquecimento do material, o tempo que o mesmo é mantido em determinada temperatura, o tipo de resfriamento, a atmosfera que essa liga será submetida durante o aquecimento. Todos esses fatores atingem de maneira diferente as propriedades subsequentes. Dentre essas propriedades podemos citar, o aumento, o da resistência mecânica, aumento ou diminuição da dureza, melhoria da ductilidade, da usinabilidade, da resistência ao desgaste, das propriedades de corte, da resistência à corrosão, da resistência ao calor, modificação das propriedades elétricas e magnéticas. Os tratamentos térmicos dos metais é possível devido, principalmente a dois fenômenos: recristalização do material e modificação das fases. Essa recristalização do material ocorre para os metais e ligas a diferentes temperaturas de acordo com certas regras. O material para recristalizar deve apresentar um mínimo de encruamento e ser aquecido em uma temperatura adequada. Alguns metais recristalizam a temperatura ambiente e outros que apresentam mudança de fase não necessitam encruamento para recristalizar. Observando-se os diagramas de equilíbrio de ligas, verifica-se que há uma mudança de fases em muitos casos, com a temperatura no estado sólido. Teoricamente, desde que a variação de temperatura atinja pelo menos dois campos do diagrama há possibilidade de tratamento térmico. Nestes casos, ocorre em geral uma variação de solubilidade de uma fase em outra, com a temperatura. Um terceiro fenômeno é o de formação do super reticulado em algumas ligas (PEREIRA, 1963). Os tratamentos de solubilização e precipitação foram descobertos por Alfred Wilm em 1911, durante estudos que fazia de uma liga alumínio-magnésio, contendo aproximadamente 1% do segundo

elemento (PEREIRA, 1963). Wilm observou nas ligas que estudava que, quando aquecidas a certas temperaturas e resfriadas bruscamente, com os tratamentos de têmpera não endureciam, mas observou também que, com o decorrer do tempo, as suas propriedades se modificavam (a dureza e o limite de resistência aumentavam, esse endurecimento sendo rápido logo após o resfriamento e diminuindo a velocidade com o tempo), mas o alongamento abaixava mostrando uma diminuição da ductilidade (PEREIRA, 1963). Agia como uma têmpera na qual as modificações sofriam um retardamento em seu aparecimento. A esse segundo estágio do tratamento denominou-se envelhecimento (PEREIRA, 1963). Aquecer uma liga α - β à temperatura de tratamento produz uma quantidade mais elevada da fase β . A divisão das fases é mantida pelo resfriamento; no envelhecimento subsequente, a decomposição da fase instável β ocorre, fazendo com que haja um aumento de resistência. Ligas comerciais β são geralmente fornecidas tratadas termicamente, necessitando apenas do envelhecimento. As ligas de titânio contêm um ou mais elementos estabilizadores da fase α e alguns elementos estabilizadores de β reforçadas utilizando-se tratamentos térmicos ou termomecânicos (PEREZ, 2004) No tratamento térmico da liga Ti-6Al-4V, geralmente para se obter um reforço desejado, a liga é rapidamente resfriada de uma alta temperatura na região ($\alpha + \beta$) ou ainda acima da região de transição β . A resposta ao tratamento térmico é uma função da taxa de resfriamento feito na solubilização, que pode ser influenciada pelo tamanho da seção (PEREZ, 2004).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Na figura 7 é possível observar o fluxograma utilizado para o desenvolvimento do trabalho.

Figura 7 - Fluxograma empregado na metodologia empregada nessa pesquisa



Fonte: Autores

3.1 OBTENÇÃO DA LIGA

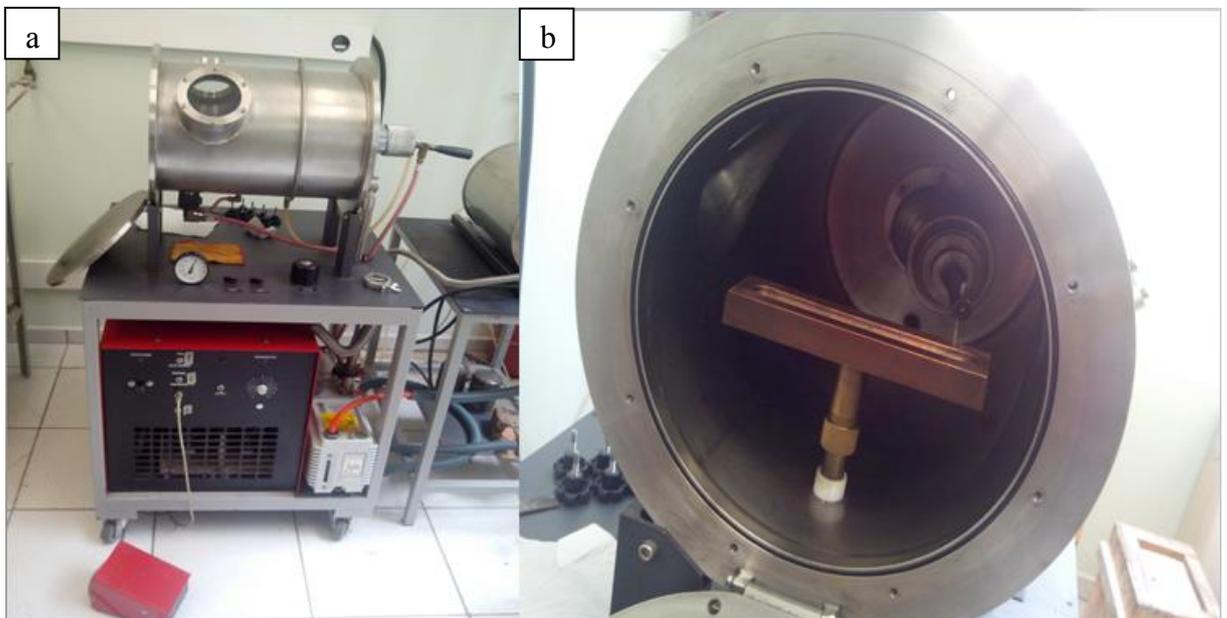
Para a formação da liga Ti-15Zr, foi utilizado em % de massa, o titânio comercialmente puro e Zircônio puro.

Antes do processo de pesagem, as chapas dos materiais acima citados foram cortados em chapas e passaram pela decapagem química, onde são mergulhados em uma solução que foi formada a partir do HCl e HNO_3 (Proporção de 1:3). Os materiais foram pesados em balança analítica para obter a porcentagem ideal de cada material para a composição da liga.

A próxima etapa foi a fusão desses materiais com o intuito de produzir um lingote homogêneo com todos os materiais utilizados, para isso utilizou-se um forno a arco voltaico, que pode ser visualizado na figura 8, com cadinho de cobre com sistema de refrigeração à água. Os materiais foram dispostos por ordem de densidade, o mais denso (Zr) sobre o menos denso (Ti), fato esse que ajuda na homogeneização do processo, uma vez que ao fundir, o

material mais denso tende a percorrer sobre o menos denso, produzindo assim uma mistura mais homogênea. Feito isso, o forno foi fechado e assim começou o processo de purga, que consiste na eliminação de todos os elementos químicos presente na atmosfera do forno que podem prejudicar a fusão do material, então é feito o vácuo por determinado tempo e logo em seguida injetado gás argônio, que é um gás inerte e ajuda na expulsão dos gases ainda presentes dentro do forno. Esse processo foi repetido diversas vezes até que pudesse ter a certeza que nenhum gás atmosférico fosse prejudicar a fusão, sendo que na última dessas etapas, o gás Argônio foi mantido dentro da câmara.

Figura 8 - Forno a arco voltaico (a) equipamento completo, (b) detalhes do equipamento na parte interior



Fonte: Autores.

No processo de fusão, um arco voltaico é aberto entre o eletrodo inerte de Tungstênio e o cadinho de cobre situado dentro do forno produzindo temperaturas que podem passar de 3000°C. Para ter a certeza de que todo o material foi fundido corretamente, o braço utilizado para movimentar o eletrodo de Tungstênio foi movimentado manualmente de forma linear, vagarosamente e por diversas vezes ao longo de toda a extensão do lingote. O lingote foi rotacionado em 180° a cada passada sobre a sua extensão, e isso foi feito inúmeras vezes para ter garantia da homogeneidade da amostra.

Depois de fundido os lingotes foram submetidos à um primeiro tratamento térmico, que foi a homogeneização, processo para a estabilização de fase. Nessa etapa foi utilizado um

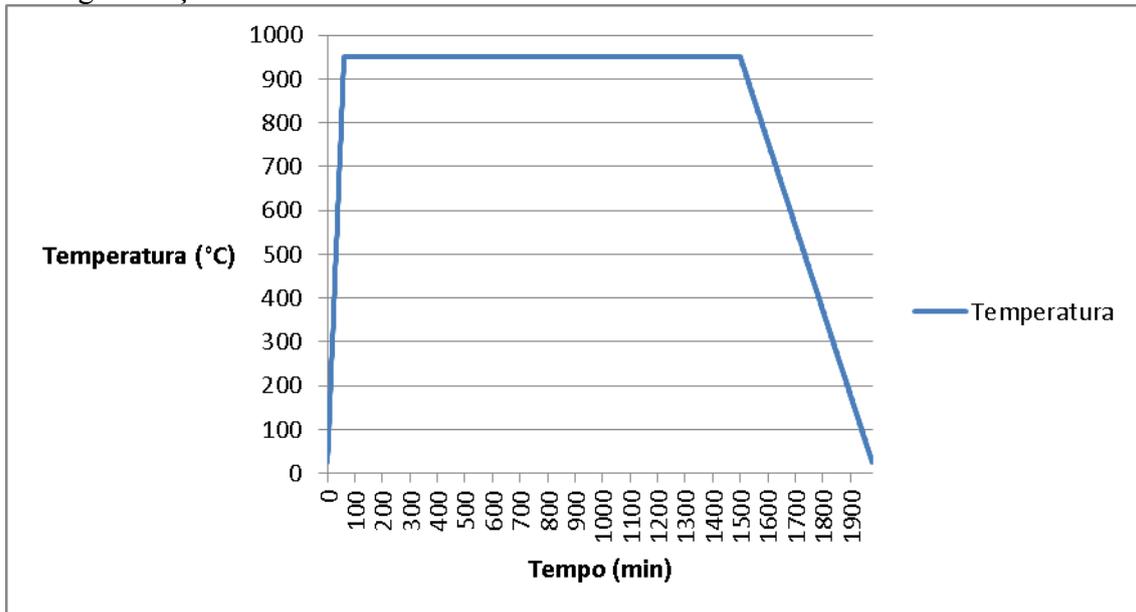
forno tubular, composto por um cadinho feito de alumina, onde foi colocado o lingote. Logo após o cadinho contendo o lingote foi inserido dentro do tubo do forno, tubo esse feito de quartzo. Assim como na fusão, aqui também foi utilizado o processo de purga, porém diferente do processo anterior, aqui foi mantido o vácuo durante todo o tempo. O forno foi programado para atingir uma temperatura de 950°C em 1 hora, ou seja, sobre uma taxa de aquecimento de aproximadamente de 15,8°C/min. Após o forno ter chegado na temperatura pré-determinada, ele se manteve por 1440 minutos (24 horas). Terminado esse tempo, o forno foi desligado e resfriado naturalmente até a temperatura ambiente. Na figura 9 é possível visualizar o forno utilizado para esse processo. A figura 10 mostra um gráfico esquematizando o processo da temperatura em função do tempo durante todo o processo de homogeneização do corpo de prova.

Figura 9 - Forno tubular com atmosfera de Argônio



Fonte: Autores.

Figura 10 - Gráfico da temperatura em função do tempo do tratamento de homogeneização

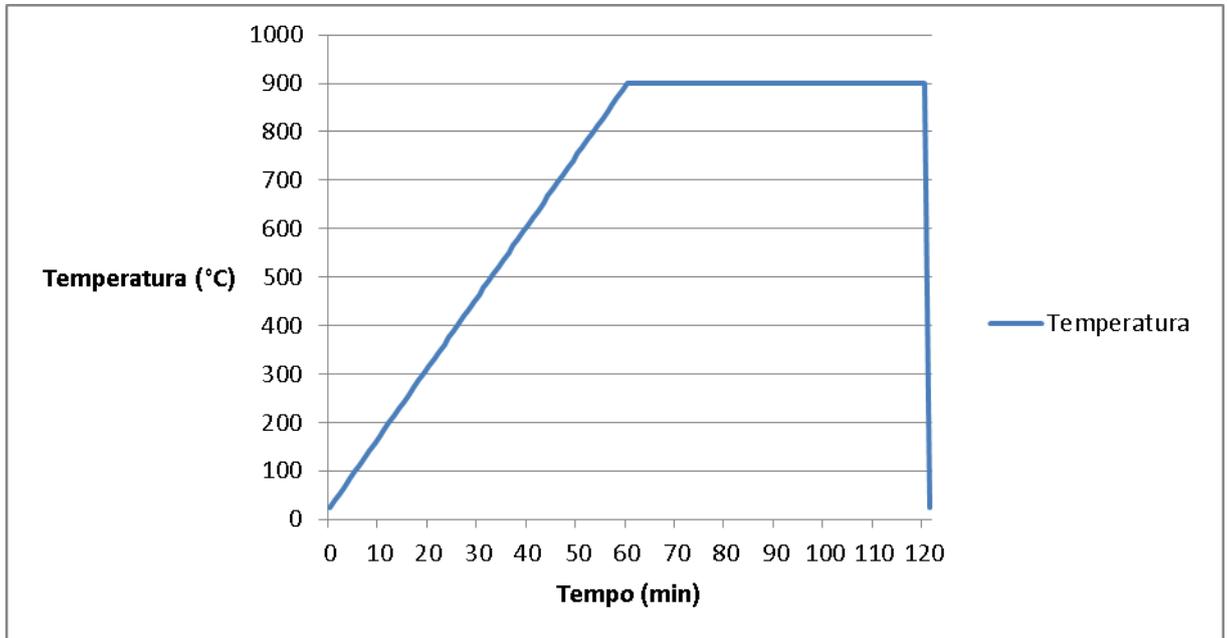


Fonte: Autores.

Após a homogeneização do lingote, a liga passou pelo forjamento rotativo, que foi feito no Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), localizado em São José dos Campos. O processo se deu pela aplicação de forças de compressão no sentido radial da amostra pelos martelos do equipamento. Esses martelos possuem uma variação de diâmetro ao longo de sua extensão, com o intuito de assim produzir um material com um diâmetro de 10mm ao final do processo. É importante lembrar também que o processo de forjamento interfere na estrutura do material mudando suas propriedades mecânicas.

Com os lingotes já forjados e com diâmetro de 10mm, foram submetidos ao segundo tratamento térmico, a solubilização, no mesmo forno utilizado para o primeiro tratamento. As amostras foram novamente colocadas no cadinho de alumina, e depois dentro do tubo de quartzo. Após novo processo de purga e mantimento do vácuo dentro do forno, o forno foi programado para atingir a temperatura de 900°C em 60 minutos (1 hora), ou seja, numa taxa de aquecimento de 15°C/min. Após atingir a temperatura desejada, as amostras foram mantidas nessa temperatura por 120 minutos (2 horas) e após esse tempo em forno, as amostras foram resfriadas em água rapidamente, com o intuito da estabilização de fase. Abaixo é possível observar na figura 11, um esquema mostrando o processo de solubilização pela temperatura em função do tempo.

Figura 11 - Esquemática da temperatura em função do tempo no tratamento térmico de solubilização



Fonte: Autores.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DA LIGA

Na figura 12 é possível observar as condições para a análise do material.

Figura 12 - Condições utilizadas na pesquisa



Fonte: Autores.

3.2.1 Caracterização Microestrutural

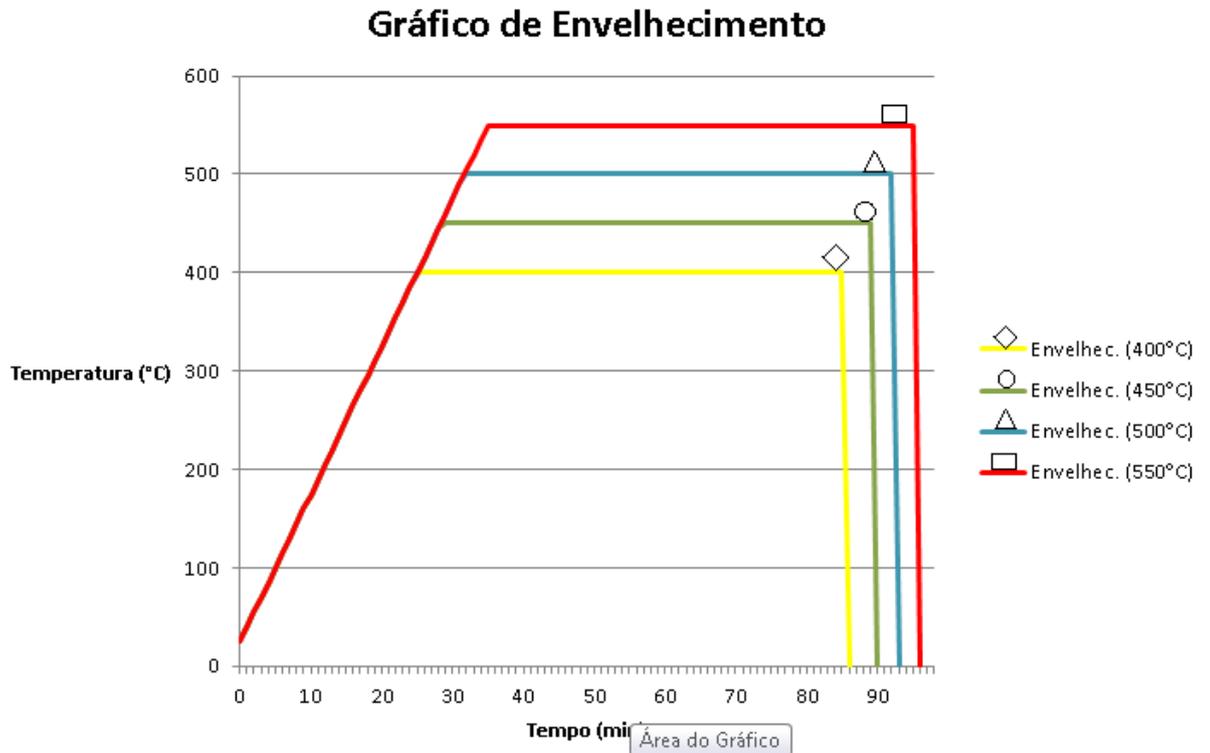
Utilizando uma Isomet 4000, mostrada na figura 13, com discos diamantados, rotação de 1100 RPM e avanço de 1,1 mm/min, foram cortados 6 corpos de prova com 3 mm de espessura de uma das barras. 4 desses corpos de prova foram submetidos à um terceiro tratamento térmico, que foi o envelhecimento. As 4 amostras foram colocadas no forno tubular, uma a uma, dentro do cadinho de alumina, e depois para dentro do tubo de quartzo. Foi efetuado o processo de purga, onde ao final foi mantido o vácuo, e cada amostra recebeu um tratamento diferente, variando as suas temperaturas. A taxa de aquecimento para todas as amostras foi de 15°C/min, após o tratamento as amostras foram resfriadas em água a 0 °C. A figura 14 esquematiza o tratamento térmico por envelhecimento pela temperatura em razão do tempo.

Figura 13 - Isomet 4000



Fonte: Autores.

Figura 14 - Gráfico de envelhecimento das amostras



Fonte: Autores.

3.2.1.1 Microscopia Óptica

Das 6 amostras, 5 foram embutidas em baquelite para as etapas subsequentes. Um banho ultrassônico foi utilizado com o intuito de eliminar qualquer impureza que pudesse estar sob a superfície dos corpos de prova. Passado esse processo, as amostras foram submetidas a um lixamento úmido, onde foram utilizados lixas d'água de Carbetto de Silício (SiC), com grana variando de 100 a 1500 em um fluxo de água constante. Outro banho ultrassônico foi dado às amostras após o lixamento, garantindo novamente uma limpeza ideal para as mesmas. Seguido desse processo, as amostras foram polidas. O pano de microfibras OP-chem (Struers) e a solução de Sílica coloidal foram utilizados no processo de polimento, e logo após, mais um banho ultrassônico foi dado às amostras. Em seguida, foi realizado o ataque químico, de acordo com a literatura, foi estipulado que o melhor ataque para a liga em questão são os "Reagentes de Keller", que é constituído de 1 ml de ácido fluorídrico (HF) 40% PA, 3 ml de ácido clorídrico (HCl) 65% PA, 5 ml de ácido nítrico (HNO_3) 65% PA e 190 ml de água deionizada (H_2O) (VANDERVOORT, 1984). Os equipamentos utilizados nessa etapa podem ser observados na figura 15. O ataque foi feito por imersão durante 18

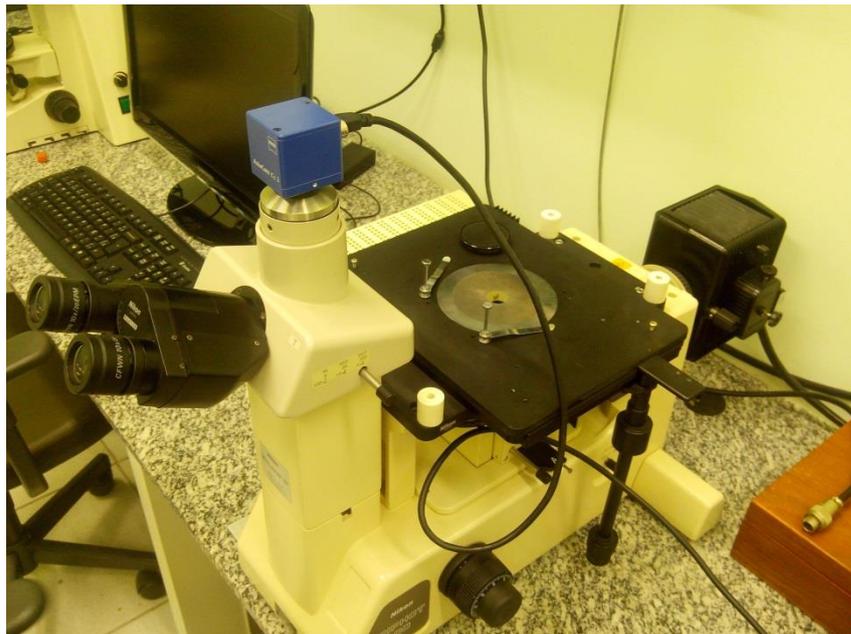
segundos, seguido por lavagem em água corrente e secagem. Após essa etapa, as amostras foram levadas ao microscópio óptico de luz refletida (Nikon Epiphot), que é possível visualizar na figura 16, onde foram feitas imagens em diversas ampliações.

Figura 15: Equipamentos utilizados no preparo das amostras (a) Equipamento para lixamento manual, (b) politriz, (c) capela onde foi feito o ataque



Fonte: Autores

Figura 16 - Microscópio óptico (Nikon Epiphot)

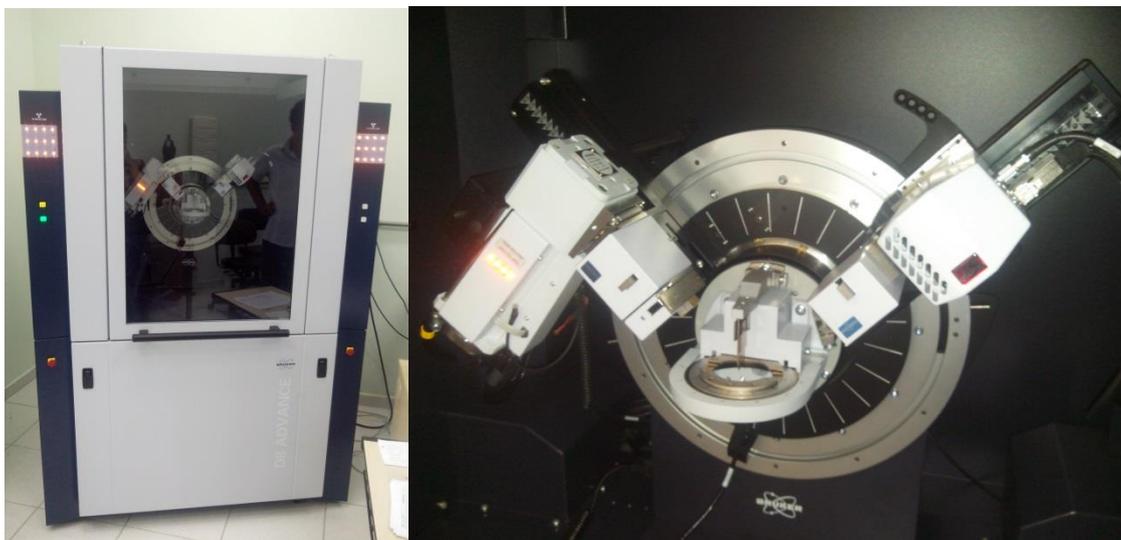


Fonte: Autores.

3.2.1.2 Difração de Raios-X

As 5 amostras (1 solubilizada, 1 com tratamento térmico de envelhecimento a 400°C, 1 com tratamento térmico de envelhecimento a 450°C, 1 com tratamento térmico de envelhecimento a 500°C, 1 com tratamento térmico de envelhecimento a 550°C) foram disponibilizadas para a difração de raios X, onde todas essas amostras foram polidas para o processo. Os parâmetros utilizados para esse procedimento foram de 40 kV de potência e corrente de 25 mA, comprimento de onda do Cu α , varredura entre os ângulos 10° e 90°, com velocidade angular de 0,2°/segundo. O difratômetro, presente no Departamento de Materiais e Tecnologia (DMT) da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, utilizado para o ensaio é observado na figura 17.

Figura 17 - Difratômetro de raios X (a) equipamento completo (b) parte interna do difratômetro



Fonte: Autores.

3.2.2.4 Ensaio de Corrosão

No ensaio de corrosão foi utilizado um Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS) para a análise da resistência à corrosão da liga a partir do monitoramento da curva de polarização e do potencial em circuito aberto. O ECS é composto pelo eletrodo de referência, um contra eletrodo (platina) e o eletrodo de trabalho (amostra).

A amostra remanescente na condição solubilizada foi embutida em resina de poliéster (Resina Arazyn) com catalisador peroxol (Catalisador Butanox), e foram necessárias 24 horas para a polimerização, se preciso, a resina pode ficar a 60°C em uma estufa. Após o processo, a amostra apresentou uma área superficial de 0,785 cm² e, então, submetida à um lixamento úmido, onde foram utilizadas lixas d'água de Carbetto de Silício (SiC), com grana variando de 400 a 1200 em um fluxo de água constante. O contato elétrico entre a amostra e o equipamento foi realizado através de um fio metálico. Na figura 18 há a representação do eletrodo de trabalho.

Figura 18 - Amostra do eletrodo de trabalho



Fonte: Autores.

Neste ensaio foi utilizado a mesma solução para as duas curvas de corrosão, o eletrólito é composto por NaCl 0,15 mol/L e NaF 0,03 mol/L, que é um meio agressivo e simula o pH fisiológico necessário para implantes biomédicos. Assim, os eletrodos foram imersos na solução e conectados - o eletrodo de referência no polo positivo e o eletrodo de trabalho no polo negativo - ao equipamento que funciona como um potenciostato.

O primeiro ensaio realizado foi a Curva do Potencial de Circuito Aberto, onde os eletrodos foram imersos durante 3 horas na solução, com a finalidade de verificar o tempo necessário para a estabilização do potencial de corrosão da amostra, que segundo Stephen Wolyne, é um potencial característico de um metal que sofre corrosão numa solução de baixa resistividade elétrica.

Em seguida foi realizado o segundo ensaio para a obtenção da Curva de Polarização, onde a partir dos potenciais encontrados na primeira curva, foi definida uma faixa de

varredura com velocidade de 1 mV/s para uma melhor análise da taxa de corrosão e da densidade de corrente.

3.2.2 Caracterização Mecânica

3.2.2.1 Ensaio de Microdureza

O ensaio de microdureza foi realizado em 5 amostras (1 solubilizada, 1 com tratamento térmico de envelhecimento a 400°C, 1 com tratamento térmico de envelhecimento a 450°C, 1 com tratamento térmico de envelhecimento a 500°C, 1 com tratamento térmico de envelhecimento a 550°C) utilizando um microdurômetro HMV 2T Shimadzu, que faz parte do Departamento de Materiais e Tecnologia (DMT) da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, UNESP, que pode ser visto na figura 16. Foram realizados 13 medidas em cada amostra, totalizando 65 medidas de microdureza. As medidas foram tiradas levando em consideração toda a extensão do corpo de prova, utilizando todo o seu diâmetro, para assim termos uma análise da microdureza do material perto da borda e também no centro da amostra. Os parâmetros utilizados foram 100 Kgf ⁻³ por 15 segundos e as medidas foram disponibilizadas pelo próprio microdurômetro. Os resultados fornecidos pelo aparelho levam em consideração o tempo e a aplicação da força através das medidas das diagonais produzidas pelo penetrador de diamante, logo em seguida o computador calcula automaticamente os valores, e as medidas se deram em HV (microdureza Vickers) e HRC (microdureza Rockwell C). Na figura 19 se observa o micrômetro utilizado no ensaio.

Figura 19 - Microdurômetro



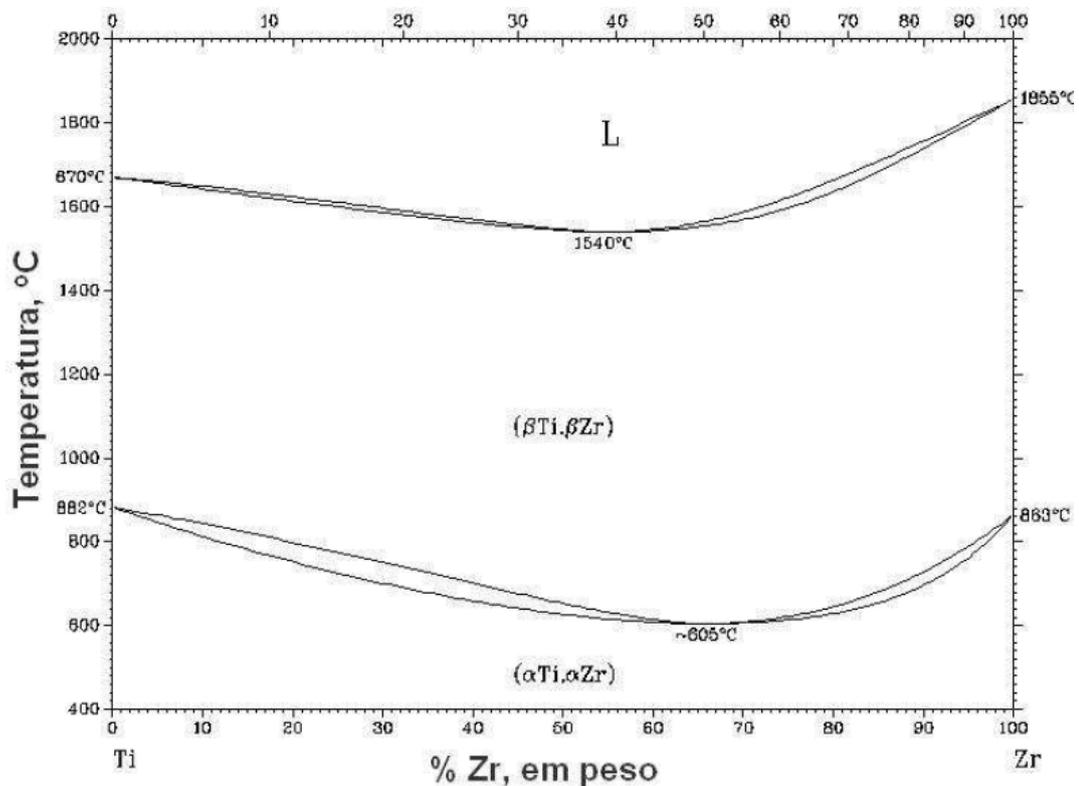
Fonte: Autores.

4 RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA LIGA

Na figura 20, é possível analisar o diagrama de fases da liga Ti-Zr. De acordo com Donachie (2000), Leyens e Peters (2003) e Lütjering e Williams (2003), a temperatura de transformação alotrópica do titânio, conhecida como β -*transus*, está em torno de 880°C. Com o aumento do teor de zircônio a temperatura β *transus* diminui, isso acontece até por volta de 70% do peso de zircônio, a partir dessa porcentagem a temperatura β *transus* volta a aumentar.

Figura 20 - Diagrama de fases Ti-Zr



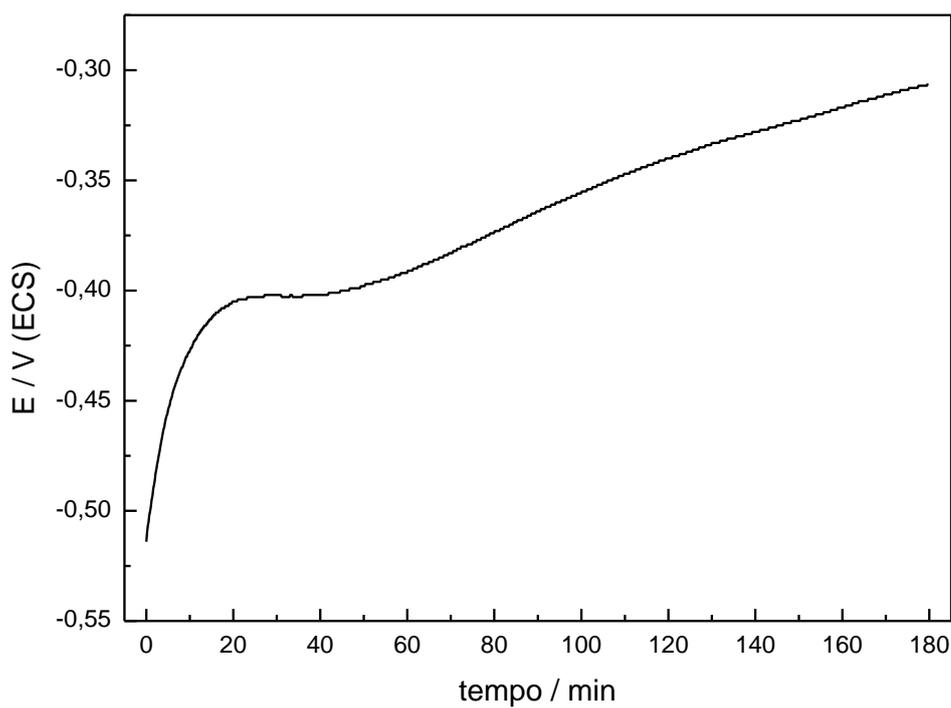
Fonte: Adaptado de Martins (2011).

4.1 ENSAIO DE CORROSÃO

4.1.1 Curva de Potencial de Circuito Aberto

Utilizando o sistema eletroquímico do Eletrodo de Calomelano Saturado, foi medido o intervalo de tempo em que as medidas do potencial de corrosão se estabilizam para uma amostra da liga Ti15Zr. Os resultados obtidos foram marcados na curva de circuito aberto e representado na figura 21.

Figura 21 - Curva de Potencial de Circuito Aberto



Fonte: Autores.

O aumento considerável do potencial nos primeiros 20 minutos foi devido às reações de íons fluoreto com o Titânio que formaram uma película passiva na superfície da liga e a auxiliou na estabilização da corrosão.

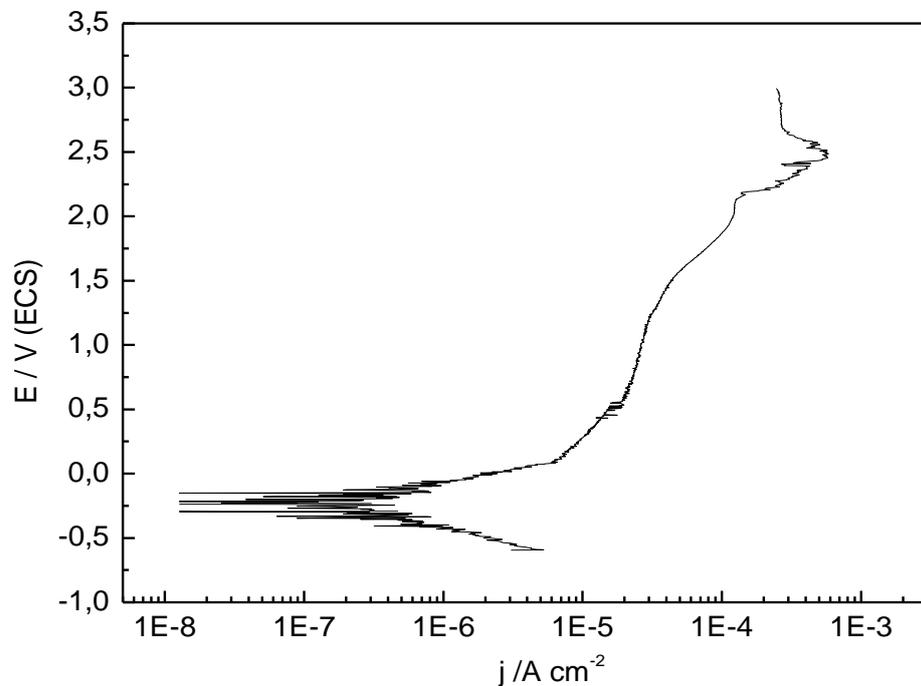
Para a liga Ti-15Zr estudada, o tempo de 180 minutos não foi suficiente para expressar a estabilidade do potencial de corrosão no gráfico, porém para a análise da curva de polarização é recomendado o acompanhamento do Ecor nos estágios iniciais, onde houve variação de -0,52V a -0,40V.

4.1.2 Curva de Polarização

Assim foi realizado o segundo ensaio nas mesmas condições do ECS através de uma varredura 1 mV/s, e com intervalos de -0,3 a 0,3 volts, para uma melhor análise do potencial de corrosão. Este dado é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental e é obtido pela intersecção da curva de polarização anódica com a de polarização catódica. O potencial de corrosão é uma medida direta com relação a um eletrodo de referência, pois se trata de um potencial assumido pelo metal (WOLYNEC,2003).

A curva obtida neste ensaio está descrita na figura 22.

Figura 22 - Curva de Polarização



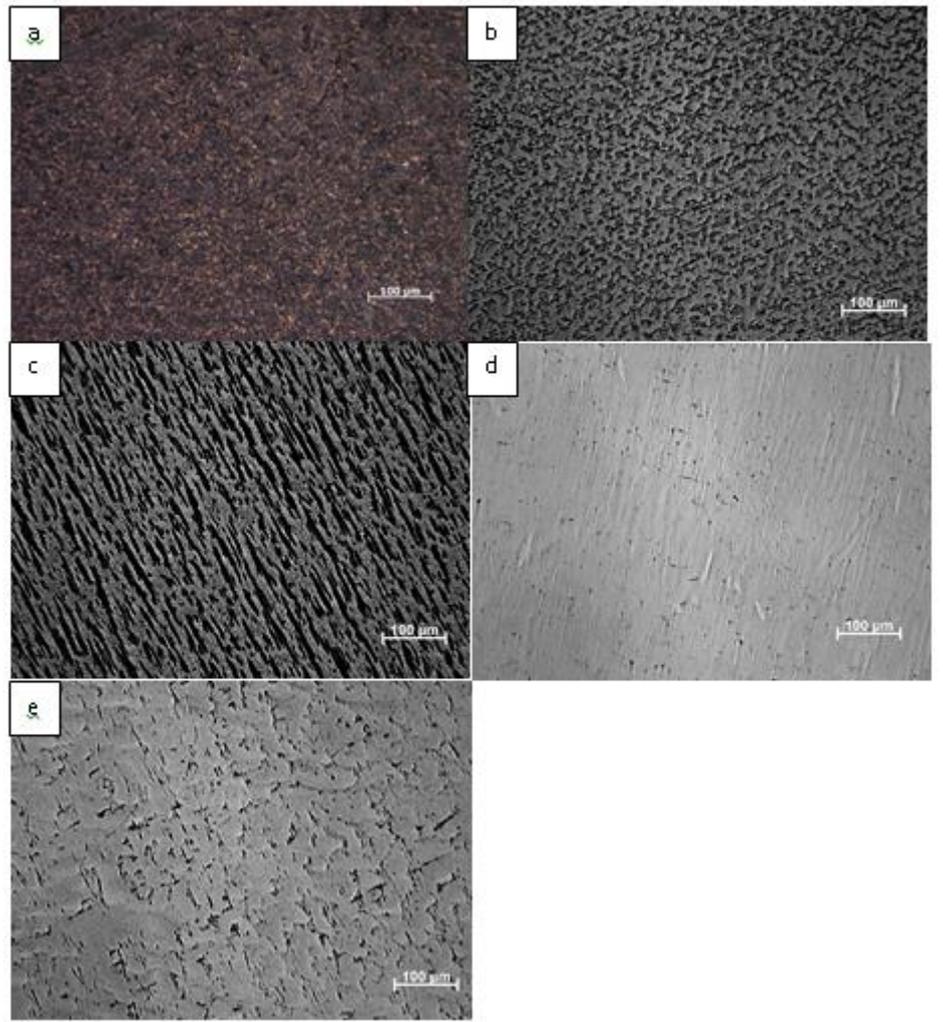
Fonte: Autores

Após a realização do método descrito, o potencial de corrosão e a densidade de corrente encontrado para a amostra foi de, $E_{cor} = -0,24$ volts e $j = 2,8.10^{-7}$, respectivamente. Os valores obtidos foram baixos devidos principalmente à passivação da liga que é extremamente estável e forneceu uma boa resistência à corrosão para a liga Ti-15Zr, mostrando que o acréscimo do elemento de liga Zr não influenciou de modo negativo para a resistência à corrosão da amostra.

4.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Na Figura 23 é possível observar a variação da microestrutura pela análise de microscopia óptica nas condições solubilizada (Fig 23 (a)), envelhecida a 400C (Fig 23 (b)), envelhecida a 450C(Fig 23 (c)), envelhecida a 500C (Fig 23 (d)) e envelhecida a 550C (Fig 23 (e)).

Figura 23 - Imagens de microscopia óptica nas condições (a) solubilizada, (b) envelhecida a 400°C, (c) envelhecida a 450°C, (d) envelhecida a 500°C e (e) envelhecida a 550°C



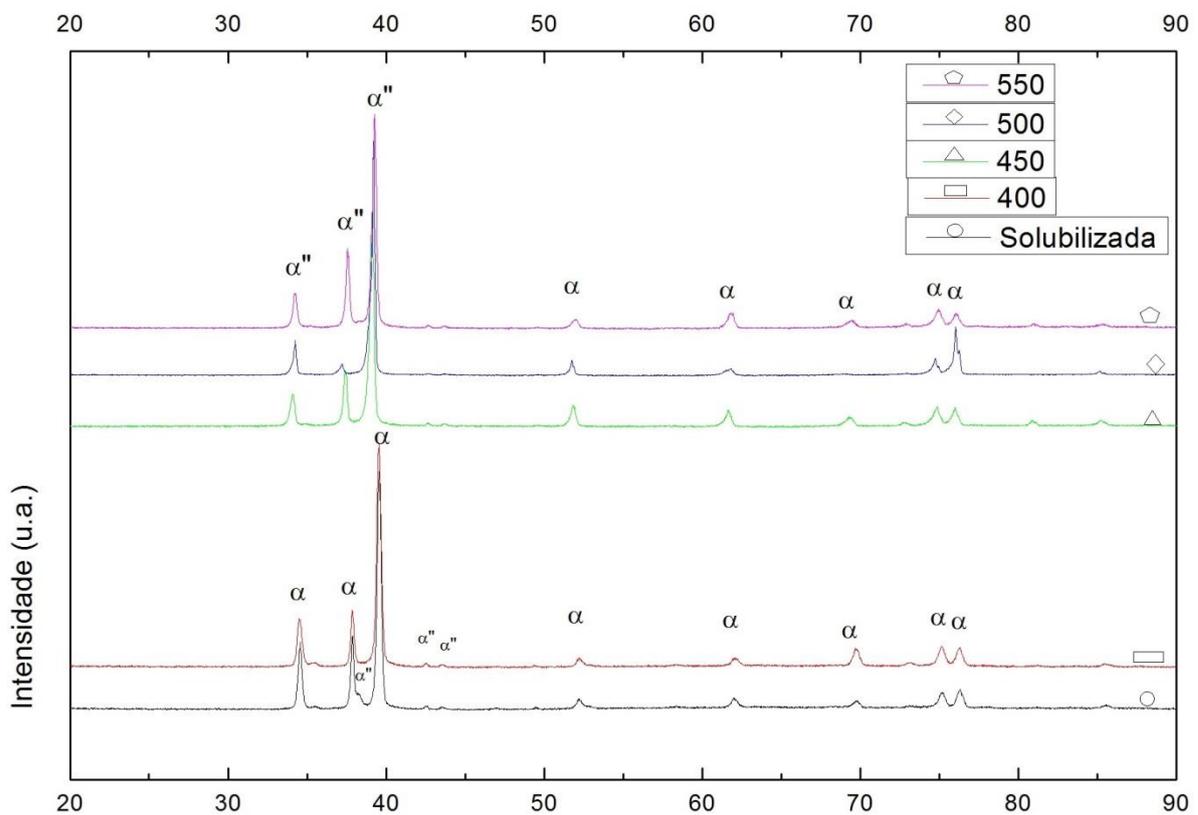
Fonte: Autores.

De acordo com as imagens da microscopia óptica, observa-se que da amostra (a) solubilizada para a amostra que foi (b) envelhecida a 400°C, houve um rearranjo e crescimento dos grãos, fato que acontece ainda mais visivelmente para a amostra na qual o envelhecimento foi feito a (c) 450°C. Na amostra (d) envelhecida a 500°C, ocorreu uma possível precipitação de fase ômega (ω) (ômega térmica – ωt), fato que será reforçado mais tarde com os valores de microdureza. Segundo Eisenbarth, 2004, a fase ômega térmica é metaestável, e é geralmente formada entre temperaturas de 200 – 500°C. Essa fase propicia uma dureza maior ao material, porém uma grande fragilidade. Seguindo a análise das microscopias das amostras, por último se encontra a amostra (e) envelhecida a 550°C, nessa

pode-se observar o crescimento de grãos novamente, deixando clara a diferença que o envelhecimento entre uma temperatura e outra proporcionou na liga.

De acordo com a difração de raios X, mostrado na figura 24, a fase formada pela solubilização apresentou picos característicos de fase α , com uma porcentagem sutil de fase α'' , que pode ser explicado pelo fato das amostras terem sido resfriadas rapidamente e não ter tido tempo suficiente para uma difusão atômica. A amostra envelhecida a 400°C seguiu o mesmo padrão da amostra solubilizada, não sofrendo alteração de fase com o tratamento térmico. As amostras envelhecidas a 450°C, 500°C e 550°C sofreram alteração de uma porcentagem de sua estrutura, que apresentaram picos característicos de fase α'' , fase martensítica ortorrômbica. Não foi possível analisar fase ômega na amostra envelhecida a 500°C, provando sua existência, apesar da microdureza ter dado grandes indícios dessa fase.

Figura 24 - Espectro de difração de raios X das amostras de Ti-15Zr em suas respectivas condições



Fonte: Autores.

4.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

Na tabela 1 é possível observar as médias dos valores obtidos por todas as amostras na microdureza junto dos desvios padrões obtidos.

Tabela 1 - Resultados das médias da microdureza

MÉDIAS DAS AMOSTRAS			
Amostras	Microdureza Vickers (HV)	Microdureza Rockwell C (HRC)	Desvio Padrão (HV/HRC)
Solubilizada	265.375	24.81	4,03/0,86
Amostra TTT 400C	248	21.95	4,14/0,75
Amostra TTT 450C	265	24.78	10,47/1,66
Amostra TTT 500C	623	56.44	37,26/1.98
Amostra TTT 550C	268.25	25.29	6,98/1,10

Fonte: Autores.

A partir dos resultados obtidos pela microdureza das amostras, pode-se observar que a liga Ti-15Zr não ganhou dureza significativa a partir do tratamento térmico de envelhecimento, a dureza no material caiu com o primeiro envelhecimento, a 400°C, que pode ser explicado por um rearranjo dos contornos de grão, um crescimento dos grãos. Já no segundo envelhecimento realizado, a 450°C, a dureza voltou a se estabelecer como na amostra solubilizada. No envelhecimento seguinte, onde a temperatura estabelecida foi de 500°C, ocorreu um salto muito significativo da dureza, aumentando em mais de 2 vezes a dureza da amostra, esse salto pode ser explicado por uma precipitação de fase ômega (ω), que é caracterizada por aumento da dureza no material, aumento do limite de resistência, diminuição do alongamento e uma forte fragilização, ou seja, é uma fase indesejável para a maioria das suas aplicações, incluindo aplicações biomédicas como implantes, que é a motivação desse trabalho. Porém, seria necessário outros ensaios para se ter a certeza de que realmente precipitou uma fase ômega (ω), na difratometria de raios - X não foi possível ter essa conclusão, uma vez que a fase ômega (ω) é muito sutil e seria necessário um aparelho

muito sensível para captar tal fase por esse ensaio. Na amostra em que a temperatura de envelhecimento foi de 550°C, houve um aumento sensível da dureza em comparação à amostra solubilizada. No quadro 3, obtida por Geetha et al. (2001) é possível ver uma comparativo entre as durezas da liga Ti-13Nb-13Zr conforme o tratamento recebido e as fases observadas.

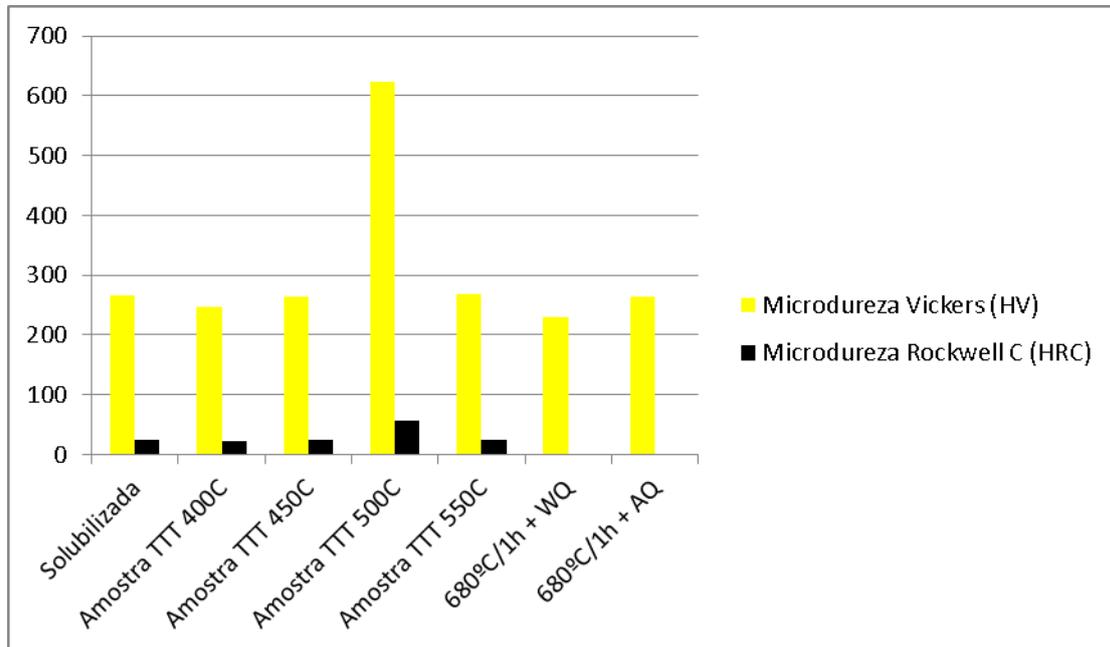
Quadro 5 - Valores de Microdureza Vickers conforme tratamentos térmicos e fases observadas

Tratamento Térmico	Fases Observadas	Dureza 1000g HV
760 °C/1h + WQ	α'	235
760 °C/1h + AC	α, β	288
760 °C/1h + FC	α, β	250
β ST WQ + 500 °C/4h + AC	α, β	284
β ST WQ + 550 °C/4h + AC	α, β	274
β ST WQ + 600 °C/4h + AC	α, β	267
β ST AC + 550 °C/4h + AC	α, β	275
β ST AC + 550 °C/4h + AC	α, β	243
680 °C/1h + WQ	α'', α, β	230
680 °C/1h + AC	α'', α, β	265
680 °C/1h + FC	α, β	251
$\alpha + \beta$ ST WQ + 500 °C/4h + AC	α, β	298
$\alpha + \beta$ ST WQ + 550 °C/4h + AC	α, β	274
$\alpha + \beta$ ST WQ + 600 °C/4h + AC	α, β	272
$\alpha + \beta$ ST AC + 550 °C/4h + AC	α, β	281
$\alpha + \beta$ ST FC + 550 °C/4h + AC	α, β	242

Fonte: Adptado de Geetha et al. (2001).

Lembrando que as amostras desse trabalho apresentaram fases predominantemente α e α'' e fazendo um comparativo com as amostras analisadas por Geetha et al. (2001) que possuem fase α e α'' , podemos afirmar que os valores são similares uma vez que variam entre 230 e 265 HV, com exceção da amostra que foi envelhecida a 500°C, onde supostamente precipitou fase ômega (ω), todas as outras se enquadraram dentro dessa faixa de dureza. Na figura 24, é possível comparar as durezas obtidas nesse trabalho com os da literatura.

Figura 25 - Médias das medidas de microdureza em (HV) e (HRC) das ligas de Ti-15Zr e da literatura



Fonte: Autores.

5 CONCLUSÕES

Pelos picos de difração de raios X, conclui-se que as amostras mostraram predominância de fase α , com estrutura cristalina hexagonal compacta, característica das ligas Ti – Zr, nas concentrações estudadas. Pode-se perceber que os tratamentos térmicos tiveram influência vital sobre algumas transformações de fases, e uma porcentagem do volume da solução transformou-se de fase α para fase α'' , fase que contém estrutura cristalina ortorrômbica. A microscopia mostrou um crescimento e rearranjo dos grãos, provando assim como o tratamento térmico pode influenciar nas mudanças de fases.

Os valores de microdureza mostraram que as amostras seguiram um padrão literário e ajudou na compreensão de como uma mudança de fase pode afetar na dureza do material, isso pôde ser ilustrado pela amostra envelhecida a 500°C, que apresentou uma dureza muito maior que as outras amostras, muito provavelmente por ter precipitado uma fase ômega (ω) inesperada. Porém não foi possível ter certeza da precipitação dessa fase, uma vez que no difratômetro de raios X, não ter acusado essa fase, para isso, seria necessário um equipamento muito sensível. Apesar de não muito significativo, pôde-se perceber também um aumento da dureza conforme o aumento da temperatura de envelhecimento, seria necessário um estudo de mais amostras para ter a garantia de que o aumento da temperatura de envelhecimento acarretou em dureza maior nas amostras da liga Ti – 15Zr.

Com esse estudo ainda é insuficiente avaliar a viabilidade da aplicação da liga Ti - 15Zr na área biomédica, uma vez que faltam informações necessárias e importantes para o mesmo, como por exemplo, o módulo de elasticidade da liga, apesar de ser possível encontrar esses valores na literatura. Também é importante ressaltar que esse estudo possibilitou a análise de uma característica importante desse sistema e que deve ser avaliado de forma mais abrangente, que é a precipitação da fase ômega (ω), onde apesar de ter como característica grande dureza, apresenta uma fragilidade enorme, que é algo extremamente decisivo em uma aplicação para próteses ortopédicas, por exemplo.

Nos ensaios eletroquímicos o valor do potencial de corrosão obtido foi baixo, exemplificando uma liga com boa resistência à corrosão, assim para a aplicação como implantes em meio fisiológico não apresentam restrições quanto a esta propriedade. Como esperado foi um ponto positivo a favor da liga e deve ser levado em consideração em estudos subsequentes, no intuito de reproduzir essa resistência em outras ligas.

6 SUGESTÃO PARA ESTUDOS FUTUROS

- Ensaiai um número maior de amostras para avaliar melhor a microdureza da liga e poder assim, garantir que o tratamento térmico de envelhecimento aumenta a dureza da liga.

- Envelhecer um número maior de amostras nas faixas de temperatura entre 450 - 550°C afim de verificar a precipitação de fase ômega nas ligas Ti -15Zr, conseguindo assim uma precisão sobre a temperatura na qual a fase ômega se estabelece nesse sistema.

- Estudo e caracterização da liga Ti – 15Mo, para uma compreensão total da fase binária do Titânio com essa porcentagem de Molibdênio, para então ter uma base completa para comparação das fases binárias com a fase terciária Ti – 15Mo –15Zr.

- Estudo e caracterização da liga Ti – 15Mo – 15Zr, pois de acordo com alguns trabalhos já feitos seria uma liga mais adequada para aplicações Biomédicas devido a presença do Molibdênio, elemento amplamente estudados nos últimos anos para esse fim.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CALLISTER, W. D. Jr., **Materials science and engineering: an introduction**, 5. ed. New York: John Wiley & Sons, 2000.

CHANDRASEKARAN, V. et al. Fracture modes in a binary titanium alloy. **Materials Characterization**, New York, v.39, p. 183-198, 1997.

CRAIG, RG, POWERS, JM. **Restorative dentals materials**. 11.ed. St. Louis: Mosby, 2002.

DOBROMYSLOV, A.V. ; ELKIN, V. A. Martensitic Transformation and metaestable β -phase in binary titanium alloys with d-metals of 4-6 periods. **Scripta Materialia**, Bethesda, v.44, p. 905-910, 2001.

DONACHIE JR., M. J. **Titanium: a Technical Guide**. 2.ed., Materials Park: ASM International, 2000.

EISENBARTH, E.; Velten, D.; Muller, M.; Thull, R.; Breme, J.; Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys. **Biomaterials**, Würzburg, v.25. p. 5705 – 5713, 2004.

GEETHA, M.; SINGH, A.K.; ASOKAMANI, R.;GOGIA, A.K. **Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants** – A review - Progress in Materials Science 54 – 2009

GEETHA, M.; SINGH, A.K.; MURALEEDHARAN, K.; GOGIA, A.K.; ASOKAMANI, R. **Effect of themomechanical processing on microstructure of Ti-13Nb-13Zr alloy**. Journal of alloys and Compounds, vol. 329, p. 264-271, 2001.

GUASTALDI, A. C. **Um importante biomaterial**. Araraquara: Grupo de Biomateriais. Instituto de Química de Araraquara: UNESP 2001.

HO, W.F.; CHEN, W.K.; WU, S.C.; **Structure, mechanical properties, and grindability of dental Ti–Zr alloys**, Journal of materials science: Materials in medicine, v 19, p 3179-3186, 2008.

KURODA, D. et al. **Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials**. Materials Science and Engineering, A243, p. 244-249, 1998.

LEAMONTH I.D.; **Artificial joints: A biotechnological revolution - Trauma and Orthopaedics** – 2005

LEYENS , C.; PETERS, M. **Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications**. 1ª ed. Alemanha: Weinheim – 2003

LIDE, D.R. **Handbook of Chemistry and Physics**. CRC Press: Boca Raton, FL, 2005.

LIN, D. J. et al. **Structure and properties of Ti-7,5Mo-xFe alloys**. *Biomaterials*, 23. p. 1723-1730, 2002.

LONG, M. ;RACK, H.J. - **Titanium alloy in total joint replacement - A materials science perspective** – 1998

LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. **Titanium**. Berlin: Springer, 2003.

MASSALSKI, T.; OKAMOTO, H.; INTERNATIONAL, A. *Bionary Alloy Phase Diagrams*. [S.I.]: Asm International, 1990.

McKAY, G. C ; MAcNAIR, R.; MAcDONALD, C ; GRANT, M. H. **Interaction of orthopaedic metals with na immortalized rat osteoblast cell line**. *Biomaterials*. v. 17, p. 1339-1344, 1996.

MONTENEGRO, I.N.S. **Estudo das ligas de titânio-zircônio resultantes do processo de fundição plasma-skull para aplicações como biomateriais**. Araraquara, 2007.

NEWMAN, J. R. **Titanium castings**. In: **AMERICAN SOCIETY FOR METALS**. *Metals Handbook*. 9. ed. Metals Park, OH, 1980. v. 3, p. 407-412.

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

PEREIRA, R. L.; **Curso de Tratamentos Térmicos dos Metais**; Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, pp.55-56, pp. 311-312, 1963.

PATEL, N.R, GOHIL, P.P. **A review on biomaterials: Scope, application & human anatomy significance.** Department of Mechanical Engineering, Faculty of Technology & Engineering Charotar University of Science & Technology, Changa (Gujarat). 2012

PEREZ, E. A. C., 2004, **Influência da Microestrutura no Comportamento em Fluência da Liga Ti-6Al-4V**, Dissertação de Mestrado, FAENQUIL-DEMAR, pp. 14,59.

POLMEAR, I. **Light Alloys: Metallurgy of the light metals.** 3 rd ed London: Arnold Ed, p. 362, 1995.

PRADO DA SILVA, M. H. **Apostila de biomateriais.** Disponível em: <www.mesonpi.cat.cbpf.br/e2006/posgraduacao/pdf_p3/ApostilaBiomateriais.pdf>. Acesso em: 10 out. 2015.

RACK, H.J.; QAZI, J.I. **Titanium alloys for biomedical applications.** – 2006

SANCHEZ, D. J.; COLOMINA, M. T.; DOMINGO, J. L. **effects of vanadium on activity and learning in rats.** *Physiology & Behavior*, v. 63, p. 345-350, 1998.

SUGANO, M. **A microstructural study of fatigue fracture in titanium-molibdenium alloys.** *Materials Science and Engineering*, A 243 p . 163 – 168, 1998.

SWEETNAM, D. **Metals in orthopedic surgery.** Disponível em: <http://www.orthopaedics.com/institute/teaching/talks/Metals%20%20orthopaedics.htm>. Acesso em: 10 out. 2015.

VICENTE, F. B.; **Influência do Oxigênio nas Propriedades Anelásticas e Biocompatibilidade de Ligas Ti-5Zr e Ti-10Zr.** 2010. 119f.. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Meteriais) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências, Bauru, 2010.

ZHOU, T. et al. **Pseudo-elastic deformation behavior in a Ti/Mo-based alloy.** *Scripta Materials*, 50. p. 343-348, 2004.

WILLIAMS, D. F. **Biocompatibility of clinical implant materials.** Florida: Plenum Press, 1981.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.** São Paulo. EDUSP, 2003.