

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Caio Castanho Xavier

ESTUDO DE TRATAMENTOS TÉRMICOS DA LIGA Ti-15Zr-xMo

Bauru

2016

Caio Castanho Xavier

ESTUDO DE TRATAMENTOS TÉRMICOS DA LIGA Ti-15Zr-xMo

Dissertação apresentada à Universidade Estadual Paulista – Curso de Mestrado, como um dos requisitos à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Luis Augusto Sousa Marques da Rocha.

Bauru

2016

Xavier, Caio Castanho.

Estudo de tratamentos térmicos da liga Ti-15Zr-xMo
/ Caio Castanho Xavier, 2017
102 f.

Orientador: Luis Augusto Sousa Marques da Rocha

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2017

1. Biomateriais. 2. Ligas de titânio. 3.
Tratamentos térmicos. I. Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE CAIO CASTANHO XAVIER, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 02 dias do mês de março do ano de 2017, às 10:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-Graduação da Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. LUIS AUGUSTO SOUSA MARQUES DA ROCHA - Orientador(a) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. CONRADO RAMOS MOREIRA AFONSO do(a) Departamento de Engenharia de Materiais / Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia / UFSCar, Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru / UNESP, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de CAIO CASTANHO XAVIER, intitulada **ESTUDO DE TRATAMENTOS TÉRMICOS DA LIGA Ti-15Zr-xMo**. Após a exposição, o discente foi arguido 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.

Luís Augusto Sousa Marques da Rocha

Prof. Dr. LUIS AUGUSTO SOUSA MARQUES DA ROCHA

Conrado Ramos Moreira Afonso

Prof. Dr. CONRADO RAMOS MOREIRA AFONSO

Carlos Roberto Grandini

Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI

XAVIER, C. C. **Estudo de tratamentos térmicos da liga Ti-15Zr-xMo**. 2017. 102f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2017.

RESUMO

O titânio, e as ligas baseadas nesse elemento, são amplamente utilizados como biomateriais, com aplicações tanto como implantes dentários quanto ortopédicos. Para isso, apresentam características importantes como: biocompatibilidade, resistência à corrosão, em geral baixo módulo de elasticidade e baixa densidade. O titânio possui uma temperatura de transformação alotrópica, que propicia o controle das propriedades da liga pela manipulação de sua microestrutura, através da adição de elementos de liga e/ou tratamentos térmicos. De fato, para ligas de titânio com uma composição definida, a realização de tratamentos térmicos, permite modificar a microestrutura da liga e, conseqüentemente, modificar as propriedades mecânicas do material em questão, fator essencial para o estudo em aplicações como um implante médico. O presente trabalho tem como objetivo o estudo detalhado de diferentes tipos de tratamentos térmicos de ligas do sistema Ti-Zr-Mo. Diferente de outros trabalhos da literatura, o estudo foi feito para cada tratamento térmico separadamente, analisando a microestrutura e a microdureza das ligas visando uma aplicação biomédica. Primeiramente, as ligas foram fundidas em um forno de fusão à arco voltaico, com quatro composições diferentes de liga: Ti-15Zr, Ti-15Zr-5Mo, Ti-15Zr-10Mo e Ti-15Zr-15Mo. Dessa maneira, pretendeu-se obter amostras com microestruturas de fase α , $\alpha+\beta$ e β . Através de uma análise por EDS, um estudo sobre a composição química das amostras foi realizado, sendo que, determinou-se que as ligas foram fundidas com uma boa qualidade e sem a presença de aglomerados ou segregados. A análise microestrutural foi realizada a partir de microscopias óptica e eletrônica de varredura. Para a liga Ti-15Zr, foi possível observar apenas a presença de uma estrutura acicular de fase α . Por outro lado, a liga Ti-15Zr-5Mo possui uma microestrutura de matriz β com finas agulhas de fase α nos contornos de grão. As ligas Ti-15Zr-10Mo e Ti-15Zr-15Mo apresentaram somente contorno de grão do tipo β . Para os tratamentos térmicos, houve um aumento de fase α nas condições tratadas por 600°C. No entanto, os tratamentos térmicos de 900°C e 1000°C demonstraram uma variação de fase na liga dependente do tipo de resfriamento realizado, onde o resfriamento lento obteve um crescimento de fase α . Através da análise da microdureza, percebe-se que em geral houve um aumento nos valores com o acréscimo de Mo e fase β na liga, sendo que, a liga Ti-15Zr apresentou uma microdureza entre 282-327 HV; a liga Ti-15Zr-5Mo de 331-390 HV; Ti-15Zr-10Mo apresentou valores entre 389-432 HV e a Ti-15Zr-15Mo de 343-433 HV.

Palavras-chave: biomateriais, ligas de titânio, tratamento térmico.

XAVIER, C. C. **Study of the heat treatments in a Ti-15Zr-xMo alloy**. 2017. 102p. Dissertation (Master in Materials Science and Technology) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2017.

ABSTRACT

The element titanium and its alloys are widely used as biomaterials with applications in both dental implants as in orthopedics materials. Therefore, important features are required such as: biocompatibility, corrosion resistance, low values of Young modulus and low density. Also, titanium has an allotropic transformation temperature, which provides controlling the mechanical properties of the alloy. A microstructure manipulation can be achieved by the addition of certain alloying elements and heat treatments. In fact, for titanium alloys with a defined composition, heat treatments allow microstructure modification, hence alteration in the mechanical properties of the material, an essential subject for the study of medical implants applications. This study provides a detailed study of heat treatment conditions in a Ti-Zr-Mo system alloy. Unlike other papers in the literature, this study was done for each heat treatment separately, analyzing the microstructure and microhardness of the alloys for a biomedical application. First, the alloys were melted in an arc voltaic furnace, with four different alloys compositions: Ti-15Zr, Ti-15Zr-5Mo, Ti-15Zr-10Mo and Ti-15Zr-15Mo. In order to obtain samples with α , $\alpha+\beta$ and β phase microstructures. Through EDS analysis, a study on the chemical composition of the samples was performed. It was determined that the alloys were cast with good quality and without the presence of agglomerates or segregates. Microstructural analysis with optical microscopy and scanning electron was realized. For Ti-15Zr alloy, it was only possible to observe the presence of a lamellar structure composed of α phase. On the other hand, the Ti-15Zr-5Mo alloy has a microstructure of a β phase matrix with fine needle of α phases at the grain boundaries. The Ti-15Zr-10Mo and Ti-15Zr-15Mo alloys showed only beta type grain boundary. For the 600°C heat treatment conditions, it is noticed a growth in the α phase. However, for the 900°C and 1000°C, there was a phase transition regarding the cooling rate of the heat treatment. The microhardness analysis shown that in general, microhardness increases with the Mo and β phase content of the alloy, where the Ti-15Zr alloy presented a microhardness (HV) between 282-327 HV; the Ti-15Zr-5Mo of 331-390 HV; the Ti-15Zr-10Mo showed values within 389-432 HV and the Ti-15Zr-15Mo of 343-433 HV.

Keywords: biomaterials, titanium alloys, heat treatments.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
1.1. Biomateriais e suas aplicações.	10
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	12
2.1. O Titânio	12
2.2. Elementos de liga do titânio	14
2.2.1. Ligas do tipo α	15
2.2.2. Ligas do tipo $\alpha + \beta$	15
2.2.3. Ligas do tipo β	16
2.3. Transformações martensíticas do titânio e suas ligas.....	17
2.3.1. Fase martensítica α'	18
2.3.2. Fase martensítica α''	18
2.3.3. Fase martensítica ω	18
2.4. História do titânio e suas ligas como um biomaterial.....	18
2.5. O zircônio e o molibdênio como elementos de liga	19
2.6. Tratamentos térmicos para as ligas de titânio	22
2.6.1. Ligas do tipo α	22
2.6.2. Ligas do tipo $\alpha+\beta$	23
2.6.3. Ligas do tipo β	23
3. OBJETIVOS	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1. Materiais precursores	25
4.2. Fusão a arco voltaico.....	25
4.3. Tratamentos Térmicos.....	26
4.4. Análise da composição química da liga	31
4.5. Análise de Densidade	31
4.6. Difração de Raios X e Método de Rietveld.....	32
4.7. Análise Microscópica	34
4.8. Microdureza Vickers	36
4.9. Diagrama de processamento.....	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
5.1. Análise comparativa entre os métodos de pó e bulk para os padrões de difração.....	38
5.2. Caracterização das ligas fundidas.....	40
5.2.1. Espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS).....	40

5.2.2.	Análise microestrutural	45
5.2.3.	Densidade.....	47
5.3.	Estudo dos tratamentos térmicos.....	49
5.3.1.	Tratamentos térmicos à temperatura 600°C	49
5.3.2.	Tratamentos térmicos à 900°C e 1000°C	66
6.	CONCLUSÕES.....	77
7.	REFERÊNCIAS	78
8.	ANEXOS.....	85
8.1.	Resultados do Refinamento Rietveld.....	85
8.2.	Artigo	91

Lista de Figuras

Figura 1 - Estrutura cristalinas do titânio, cúbica de corpo centrado (CCC) da fase β e hexagonal compacta (HCP) da fase α (CALLISTEER, 2006).	12
Figura 2 - Diagrama de fases das ligas de titânio e o efeito dos respectivos elementos de liga (Adaptado LÜTJERING E WILLIAMS, 2007).	14
Figura 3 - Diagrama de fase binário parcial em relação ao teor de elementos β estabilizadores (Adaptado de LEYENS e PETERS, 2003).	16
Figura 4 - Relação entre a fase das ligas de titânio e as propriedades mecânicas (DONACHIE, 2002).	17
Figura 5 - Diagrama de fases Ti-Zr (Adaptado de ASM HANDBOOK, 2005).	20
Figura 6 - Diagrama de fases Ti-Mo (Adaptado de ASM HANDBOOK, 2005).	21
Figura 7 - Forno de fusão a arco voltaico (câmara de fusão, máquina de solda, bomba à vácuo e cilindro de argônio).	26
Figura 8 - Lingotes produzidos com forno a arco-voltaico.	27
Figura 9 - Amostras encapsuladas com vidro borosilicato.	28
Figura 10 - Sistema de tratamento térmico com um tubo de aço inoxidável, forno e bomba à vácuo.	29
Figura 11 - Temperatura em função do tempo para o tratamento térmico resfriado ao ar.	29
Figura 12 - Ciclo dos tratamentos térmicos realizados para a temperatura de 600°C.	30
Figura 13 - Ciclo dos tratamentos térmicos realizados para a temperatura de 900°C.	30
Figura 14 - Ciclo dos tratamentos térmicos realizados para a temperatura de 1000°C.	30
Figura 15 - Difratorômetro de raios X.	33
Figura 16 - Fichas cristalográficas com os padrões de difração do titânio (ICSD, 2016).	34
Figura 17 - Microscópio óptico.	35
Figura 18 - Microscópio eletrônico de varredura.	35
Figura 19 - Microdurômetro Vickers.	36
Figura 20 - Fluxograma com as etapas seguidas para o processamento e as medidas efetuadas em cada condição do estudo.	37
Figura 21 - Comparação entre os difratogramas de raios x obtidos pelo método pó e bulk das amostras Ti-15Zr-xMo.	38
Figura 22 - Comparação entre os parâmetros de rede da fase α obtidos por ambos os métodos de pó e bulk.	40
Figura 23 - Análise química qualitativa de EDS para as ligas na condição bruta de fusão para as ligas do sistema Ti-15Zr-xMo.	41
Figura 24 - Mapeamento químico por EDS da liga Ti-15Zr: a) Titânio em vermelho, b) Zircônio em verde e c) Ti-15Zr.	42
Figura 25 - Mapeamento químico por EDS da liga Ti-15Zr-5Mo: a) Titânio em vermelho, b) Zircônio em verde, c) Molibdênio em azul e d) Ti-15Zr-5Mo.	43
Figura 26 - Mapeamento químico por EDS da liga Ti-15Zr-10Mo: a) Titânio em vermelho, b) Zircônio em verde, c) Molibdênio em azul e d) Ti-15Zr-10Mo.	44
Figura 27 - Mapeamento químico por EDS da liga Ti-15Zr-15Mo: a) Titânio em vermelho, b) Zircônio em verde, c) Molibdênio em azul e d) Ti-15Zr-15Mo.	45
Figura 28 - Difratorograma para as amostras das ligas do sistema Ti-15Zr-xMo nas condições bruta de fusão.	46
Figura 29 - Microscopia óptica para as amostras das ligas do sistema Ti-15Zr-xMo nas condições bruta de fusão.	46

Figura 30 - Densidade das ligas com o aumento da concentração do molibdênio.....	48
Figura 31 - Densidade das ligas obtidas em comparação com outras ligas da literatura (MARTINS JR, 2011; RATNER, 2004; MELLO, 2003).....	48
Figura 32 – Difratoograma e microscopias ópticas para as amostras da ligas Ti-15Zr nas condições tratadas termicamente.....	50
Figura 33 - Análise da porcentagem de fases e dos parâmetros de rede para a liga Ti-15Zr, nas condições tratadas termicamente.....	51
Figura 34 – Difratoograma e microscopias ópticas para as amostras da ligas Ti-15Zr-5Mo nas condições tratadas termicamente.....	52
Figura 35 - Análise da porcentagem de fases α e β e dos seus respectivos parâmetros de rede para a liga Ti-15Zr-5Mo, nas condições tratadas termicamente.....	53
Figura 36 - Análise de microdureza Vickers em relação a quantidade de fase α da liga Ti-15Zr-5Mo, nas condições tratadas termicamente.	54
Figura 37 – Difratoograma e microscopias ópticas para as amostras da ligas Ti-15Zr-10Mo nas condições bruta de fusão e após os tratamentos térmicos.	55
Figura 38 - Análise da porcentagem de fases α e β e dos seus respectivos parâmetros de rede para a liga Ti-15Zr-10Mo, nas condições tratadas termicamente.....	56
Figura 39 - Análise de microdureza Vickers em relação a quantidade de fase α da liga Ti-15Zr-10Mo, nas condições tratadas termicamente.	56
Figura 40 – Difratoograma e microscopias ópticas para as amostras da ligas Ti-15Zr-15Mo nas condições bruta de fusão e após os tratamentos térmicos.	57
Figura 41 - Análise da porcentagem de fases α e β e dos seus respectivos parâmetros de rede para a liga Ti-15Zr-15Mo, nas condições tratadas termicamente.....	58
Figura 42 - Análise de microdureza Vickers em relação a quantidade de fase α da liga Ti-15Zr-15Mo, nas condições b tratadas termicamente.	59
Figura 43 - Comparação entre a quantidade de fases das ligas do sistema Ti-15Zr-xMo.....	60
Figura 44 - Microscopia eletrônica de varredura para as amostras da liga Ti-15Zr nas condições: a) Bruta de fusão, b) 600°C/6h, c) 600 °C/12h e d) 600 °C/24h.	61
Figura 45 - Microscopia eletrônica de varredura para as amostras da liga Ti-15Zr-5Mo nas condições: a) Bruta de fusão, b) 600°C/6h, c) 600 °C/12h e d) 600 °C/24h.	62
Figura 46 - Microscopia eletrônica de varredura para as amostras da liga Ti-15Zr-10Mo nas condições: a) Bruta de fusão, b) 600°C/6h, c) 600 °C/12h e d) 600 °C/24h.	63
Figura 47 - Microscopia eletrônica de varredura para as amostras da liga Ti-15Zr-15Mo nas condições: a) Bruta de fusão, b) 600°C/6h, c) 600 °C/12h e d) 600 °C/24h.	64
Figura 48 - Relação entre os valores de dureza obtidos para as amostras após a fusão e tratadas termicamente a 600°C.....	65
Figura 49 - Microscopia óptica para as amostras da liga Ti-15Zr nas condições: a) 900°C/8h - AC, b) 900°C/8h - SC, c)1000°C/8h - AC e d) 1000°C/8h - SC.	67
Figura 50 - Microscopia óptica para as amostras da liga Ti-15Zr-5Mo nas condições: a) 900°C/8h - AC, b) 900°C/8h - SC, c)1000°C/8h - AC e d) 1000°C/8h - SC.	67
Figura 51 - Difratoograma e microscopias ópticas para as amostras da ligas Ti-15Zr-10Mo nas condições bruta de fusão e após os tratamentos térmicos.	68
Figura 52 - Análise da porcentagem de fase β e do seu parâmetros de rede para a liga Ti-15Zr-10Mo, nas condições bruta de fusão e tratadas termicamente.	69
Figura 53 - Análise de microdureza Vickers em relação a quantidade de fase β da liga Ti-15Zr-10Mo, nas condições tratadas termicamente.	70

Figure 54 - Difractograma e microscopias ópticas para as amostras da liga Ti-15Zr-15Mo nas condições bruta de fusão e após os tratamentos térmicos.	71
Figura 55 - Análise da porcentagem de fase β e do seu parâmetros de rede para a liga Ti-15Zr-15Mo, nas condições bruta de fusão e tratadas termicamente.	72
Figura 56 - Análise de microdureza Vickers em relação a quantidade de fase β da liga Ti-15Zr-15Mo, nas condições tratadas termicamente.	73
Figura 57 – Porcentagem de fases para os tratamentos térmicos de 900°C/8 e 1000°C/8h das ligas Ti-15Zr-10Mo e Ti-15Zr-15Mo.	74
Figura 58 - Relação entre os valores de dureza obtidos para todas as condições das ligas do sistema Ti-15Zr-xMo.	74
Figura 59 - Comparação entre os valores obtidos para a dureza com outras ligas da literatura.	76

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades do titânio comercialmente puro (COSTA e MEI, 2010; SHACKELFORD, 2008; LIU, 2004).....	13
Tabela 2 - Classificação do titânio comercialmente puro em relação a sua composição química (DONACHIE, 2002).	15
Tabela 3 - Características Físico-Químicas: titânio, zircônio e molibdênio (Adaptado LIDE, 2005). .	21
Tabela 4 - Condições de tratamento térmico.....	28
Tabela 5 - Posições dos picos de difração em graus (2θ) para a liga Ti-15Zr-xMo.....	39
Tabela 6 - Análise química semiquantitativa de EDS para a liga Ti-15Zr-xMo na condição bruta de fusão.	41
Tabela 7 - Parâmetros de mérito para o refinamento Rietveld dos difratogramas de raios X, para a amostra de liga Ti-15Zr na condição bruta de fusão e tratada termicamente.....	85
Tabela 8 - Análise qualitativa da porcentagem de fases e dos parâmetros de rede para a liga Ti-15Zr, nas condições bruta de fusão e tratadas termicamente.	85
Tabela 9 - Parâmetros de mérito para o refinamento Rietveld dos difratogramas de raios X, para a amostra de liga Ti-15Zr-5Mo na condição bruta de fusão e tratada termicamente.....	86
Tabela 10 - Análise qualitativa da porcentagem de fases e dos parâmetros de rede para a liga Ti-15Zr-5Mo, nas condições bruta de fusão e tratadas termicamente.....	86
Tabela 11 - Parâmetros de mérito para o refinamento Rietveld dos difratogramas de raios X, para a amostra de liga Ti-15Zr-10Mo na condição bruta de fusão e tratada termicamente.....	87
Tabela 12 - Análise qualitativa da porcentagem de fases e dos parâmetros de rede para a liga Ti-15Zr-10Mo, nas condições bruta de fusão e tratadas termicamente.....	88
Tabela 13 - Parâmetros de mérito para o refinamento Rietveld dos difratogramas de raios X, para a amostra de liga Ti-15Zr-15Mo na condição bruta de fusão e tratada termicamente.....	89
Tabela 14 - Análise qualitativa da porcentagem de fases e dos parâmetros de rede para a liga Ti-15Zr-15Mo, nas condições bruta de fusão e tratadas termicamente.....	90

1. INTRODUÇÃO

1.1. Biomateriais e suas aplicações.

Os biomateriais podem ser definidos como materiais naturais ou sintéticos utilizados em aplicações médicas e que interagem com sistemas biológicos, com a finalidade de reparar ou substituir tecido, órgãos ou funções do organismo, visando manter ou melhorar a qualidade de vida do paciente (SINHORETI et al, 2013; GUASTALDI E APARECIDA, 2010).

A utilização de biomateriais data de 4.000 a.C., entretanto, devido à falta de conhecimento acerca das propriedades e características necessárias que um biomaterial precisava apresentar, o processo era fadado ao fracasso (SILVER E DOILLON, 1989). Nos dias de hoje, sabe-se que um biomaterial deve apresentar propriedades similares tanto fisicamente quanto biologicamente ao tecido ou órgão em que será implantado, visando uma estimulação positiva do hospedeiro. Para isso, o biomaterial deve ser: biocompatível, não induzir respostas biológicas adversas durante uma aplicação específica; bioativo, capacidade do material em se unir com o tecido biológico; e osteocondutor, estimular o crescimento de células ósseas, no caso de biomateriais osseointegráveis (SINHORETI et al, 2013; OLIVEIRA et al, 2010; LIU, 2004).

Durante a evolução dos biomateriais pode-se observar três gerações de materiais. Em um primeiro momento, os biomateriais eram desenvolvidos para não provocar uma reação de corpo estranho no organismo, sendo denominados como materiais bioinertes. Sua segunda geração visava conceitos de biocompatibilidade e biodegradabilidade. Por outro lado, a terceira fase inclui a capacidade do biomaterial de estimular respostas celulares específicas em nível molecular (OLIVEIRA et al, 2010).

A classificação dos biomateriais ocorre de acordo com a sua origem ou a partir da resposta induzida ao meio biológico. No primeiro caso podem ser biológicos (autógenos – paciente; alógenos – doador; ou xenógenos – animal) ou sintéticos/aloplásticos (metais, cerâmicos e polímeros). Para o segundo caso, tem-se os materiais bioinertes, os bioabsorvíveis e os bioativos (OLIVEIRA et al, 2010; OLIVEIRA et al, 2009).

A ciência e engenharia dos biomateriais sofreram uma grande evolução no decorrer das últimas décadas, justificado pelo aumento na expectativa de vida populacional e pela necessidade de criar tratamentos cada vez mais eficazes e que visem à qualidade de vida dos pacientes. Devido às vantagens dos biomateriais sintéticos, o foco em pesquisas e desenvolvimento de novos biomateriais deste tipo é cada vez maior. A utilização desses biomateriais evita a coleta e o uso de materiais autógenos ou alógenos; reduzem o tempo clínico do tratamento; diminuem complicações cirúrgicas sob a ferida; apresentam composições químicas e propriedades físico-químicas conhecidas; e são facilmente encontrados. Tais fatores justificam a utilização dos biomateriais sintéticos tanto por sua facilidade de manuseamento por parte do pesquisador quanto por proporcionar um maior conforto para o paciente (SINHORETI et al, 2013; ROGERS e GREENE, 2012; OLIVEIRA, 2010; AITASALO e PELTOLA, 2007).

Dos diferentes tipos de biomateriais sintéticos utilizados atualmente, os metais, apesar de apresentarem corrosão em meio fisiológico, possuem propriedades mecânicas superiores a outros biomateriais. Devido a sua capacidade em suportar estresse sob tensão, um biomaterial

metálico resistente o suficiente, pode suportar altas cargas sem que haja fratura por fadiga ou colapso mecânico (LIMA, 2004; DAVIS, 2003).

Os primeiros biomateriais metálicos que foram utilizados com sucesso para reparação óssea eram aços inoxidáveis e ligas de cobalto e cromo, tendo sido destacadas na altura da sua introdução o grande potencial de resistência à corrosão no ambiente *in vivo*, boa resistência mecânica, conformabilidade adequada, alta resistência à fadiga, à tração e à fratura (RATNER et al, 2004; CHARNLEY, 1960). No entanto, para muitas aplicações as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão não eram suficientes e novas constituições de aço inoxidável foram desenvolvidas enquanto que as ligas de titânio foram introduzidas no mercado (OLIVEIRA, 2010; BRANEMARK et al, 1964).

Mesmo assim, atualmente são reportadas algumas reações adversas, onde alguns elementos metálicos demonstram ação tóxica em ambiente *in vivo*. Os biomateriais metálicos utilizados em articulações sofrem desgaste acentuado, sua interação com o tecido adjacente ou outros materiais pode ocasionar em uma liberação de íons e/ou partículas metálicas por dissolução e desgaste (MORAIS et al, 2007). Desse modo, as superfícies desses materiais devem sofrer modificações ou associações com outros materiais, tendo em vista uma melhoria em suas propriedades.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. O Titânio

O metal conhecido como titânio (Ti na tabela periódica), foi descoberto pelo químico e mineralogista britânico William Gregor no ano de 1791, o metal recebeu o nome “titânio” em homenagem aos titãs da mitologia Grega, como um símbolo de poder e resistência (LIU, 2004). É o quarto metal mais abundante na crosta terrestre e por possuir propriedades interessantes, o titânio e as suas respectivas ligas, apresentam aplicações nas mais diversas áreas, desde aeroespacial à biomédica (LI, 2014; SCHNEIDER et al, 2012). No caso do titânio puro, seu principal atributo é o de possuir uma baixa densidade ($4,51\text{g/cm}^3$), ou seja, 60% da densidade do aço, metade da do cobre e apenas 1,7 vezes maior que a do alumínio (COSTA e MEI, 2010). Também angaria outras características importantes como elevado ponto de fusão (1670°C) e módulo de elasticidade de 107GPa , resistência à corrosão (devido à camada natural de óxido que se forma em sua superfície), relativa abundância na natureza, condutividade térmica baixa, baixo coeficiente de expansão linear e é um mau condutor elétrico. Porém, sua reatividade química com outros materiais a temperaturas altas, resulta na utilização de técnicas não convencionais de fusão e fundição, o que encarece a produção de suas ligas (LIU, 2004; CALLISTER, 2006). Normalmente, obtém-se o titânio pelo processo denominado Kroll, a partir do rutilo (TiO_2). Esse processo consiste na redução do TiCl_4 com magnésio em uma atmosfera de argônio (DONACHIE JR, 2002; COSTA e MEI, 2010).

O titânio puro à temperatura ambiente apresenta uma estrutura cristalina hexagonal compacta (HCP, razão $c/a = 1,587$, parâmetro de rede = $3,3065\text{\AA}$), denominada fase α . Quando acima da temperatura de $882,5^\circ\text{C}$ sofre uma transformação alotrópica, mudando sua estrutura para a cúbica de corpo centrado (CCC), denominada de fase β , como pode ser visto na Figura 1 (LIU, 2004; CARDOSO et al, 2014).

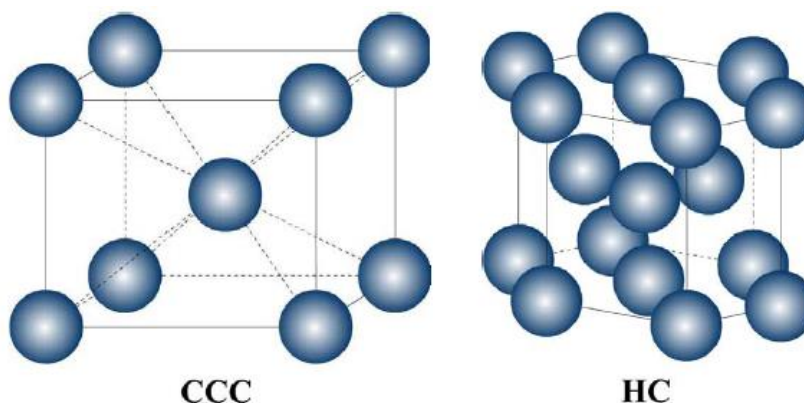


Figura 1 - Estrutura cristalinas do titânio, cúbica de corpo centrado (CCC) da fase β e hexagonal compacta (HCP) da fase α (CALLISTER, 2006).

Tabela 1 - Propriedades do titânio comercialmente puro (COSTA e MEI, 2010; SHACKELFORD, 2008; LIU, 2004).

Número atômico	22
Peso atômico	47,90 g/mol
Estrutura cristalina hexagonal compacta (HCP)	Fase α , $c = 4,6832 \pm 0,0004 \text{ \AA}$ e $a = 2,9504 \pm 0,0004 \text{ \AA}$
Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC)	Fase β , $a = 3,28 \pm 0,003 \text{ \AA}$
Massa específica	4,51 g/cm ³
Condutividade térmica	22 s.m.K
Coefficiente de expansão térmica linear (α em 20°C)	$8,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Ponto de Fusão	1670°C
Ponto de Ebulição	3260°C
Temperatura de transformação alotrópica	882,5°C
Módulo de Cisalhamento	45 GPa
Resistência à tração	740 MPa
Configuração eletrônica externa	3d ² 4s ²
Eletronegatividade	1,6
Resistência Elétrica	47,8 W.cm
Número atômico	22

O titânio é um metal de transição com uma camada incompleta na estrutura eletrônica, podendo ser bi, tri ou tetravalente (íons Ti^{+2} , Ti^{+3} ou Ti^{+4}). Esse fator permite ao titânio formar uma solução sólida com a maior parte dos elementos substitucionais, quando estes apresentarem uma diferença com o titânio em raio atômico de no máximo +/- 15% segundo a regra de Hume-Rothery (MACÊDO, 2008; CORTEZ, et al, 2007).

2.2. Elementos de liga do titânio

De modo geral, as ligas de titânio são empregadas em aplicações que visam uma elevada relação resistência/peso. A transformação alotrópica do titânio, a qual ocorre a uma temperatura superior a 882,5°C, resulta numa mudança em sua estrutura de hexagonal compacta (α , HCP) para a estrutura cúbica de corpo centrado (β , CCC), sendo essa temperatura então nomeada como β *transus*. Nessa transformação, encontra-se a principal característica na metalurgia de suas ligas, onde sua temperatura depende do conteúdo da liga e, portanto, sofre grande influência de elementos intersticiais e substitucionais (LIN, 2016; GEETHA, 2001; CORTEZ et al, 2007). Os elementos de liga possuem então três categorias: os denominados como α -estabilizadores, que tendem a aumentar a temperatura de transformação alotrópica (Al, O, N, C); os denominados β -estabilizadores que diminuem essa temperatura de transformação (Mo, V, Nb, Ta, Fe, W, Cr, Si, Co, Mn, H); e os neutros (Zr, Sn), onde são utilizados com o propósito de modificar as propriedades mecânicas do material (LIN, 2016; GEETHA et al, 2009; LIU, 2004). Os elementos β -estabilizadores podem ser subdivididos em β -isomorfos ou β -eutetóides, caso ocorra uma transformação eutetóide (LEYENS E PETERS, 2003; LÜTJERING E WILLIAMS, 2007). O efeito dos elementos de liga sobre os diagramas de fases em ligas de titânio é mostrado na Figura 2.

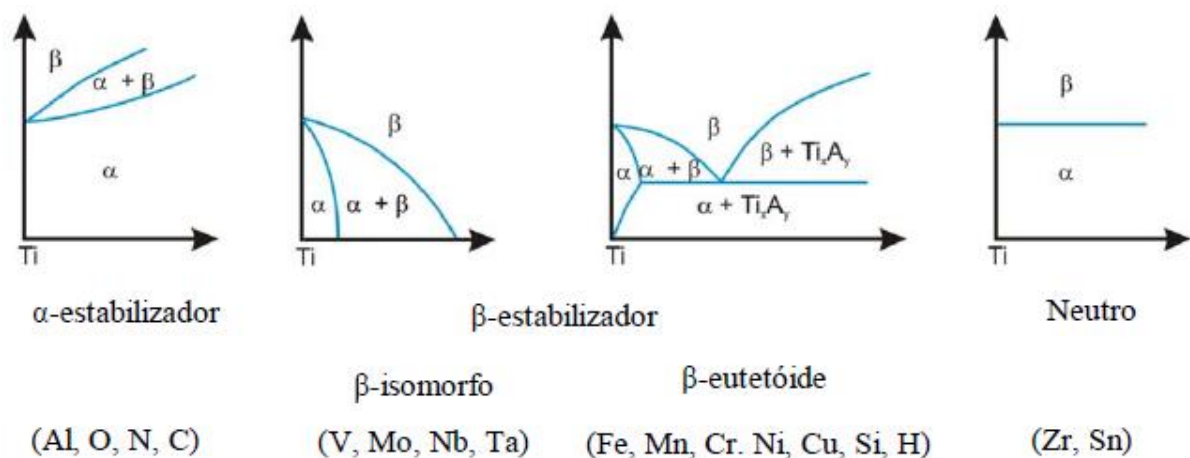


Figura 2 - Diagrama de fases das ligas de titânio e o efeito dos respectivos elementos de liga (Adaptado LÜTJERING E WILLIAMS, 2007).

De acordo com os elementos de liga e nas fases presentes na microestrutura, as ligas de titânio podem ser classificadas como ligas do tipo α , $\alpha + \beta$ e β (LIU, 2004).

2.2.1. Ligas do tipo α

As ligas do tipo α são ligas que possuem grandes quantidades de α -estabilizadores e baixa concentração de elementos de liga neutros ou estabilizadores do tipo β (LEYENS e PETERS, 2003). Os vários graus do titânio comercialmente puro (1 a 4, como se mostra na Tabela 2) também participam desse grupo, sendo que os diferentes graus variam de acordo com a composição química da liga, o que acarreta em mudanças em sua microestrutura e consequentemente, diferentes propriedades mecânicas. As ligas desse tipo apresentam estrutura hexagonal compacta e são monofásicas à temperatura ambiente (DONACHIE, 2002; LUTJERING, 2007; LEYENS e PETERS, 2003).

Tabela 2 - Classificação do titânio comercialmente puro em relação a sua composição química (DONACHIE, 2002).

Elemento	Grau 1 ELI	Grau 1	Grau 2	Grau 3	Grau 4
Nitrogênio	0,012	0,03	0,03	0,05	0,05
Carbono	0,03	0,10	0,10	0,10	0,10
Hidrogênio	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125
Ferro	0,10	0,20	0,30	0,30	0,50
Oxigênio	0,10	0,18	0,25	0,35	0,40
Titânio	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço

Quando adicionados elementos β estabilizadores em pequenas porções, classifica-se essa liga como *near- α* . Apesar da liga reter certa quantidade de fase β , ela consiste principalmente de fase α , comportando-se mais convencionalmente como ligas do tipo α do que as ligas do tipo $\alpha + \beta$ (DONACHIE, 2002; JOSHI, 2006; LEYENS e PETERS, 2003). As ligas *near- α* apresentam ótimo desempenho em altas temperaturas e são conhecidas por combinar propriedades de resistência à fluência das ligas α com a resistência mecânica das ligas $\alpha + \beta$ (LOPES, 2009; LEYENS e PETERS, 2003).

2.2.2. Ligas do tipo $\alpha + \beta$

As ligas do sistema $\alpha + \beta$ são aquelas que possuem tanto estabilizadores do tipo α quanto estabilizadores do tipo β . As ligas presentes nesse grupo devem apresentar propriedades como excelente resistência mecânica, baixa densidade, boa resistência à corrosão e boa ductilidade (DONACHIE, 2002; LOPES, 2009).

A principal, e mais utilizada, liga desse sistema é a Ti-6Al-4V, também chamada de Ti grau 5. Desenvolvida primeiramente para aplicações na indústria aeronáutica e mais tarde despontando como material para a confecção de implantes médicos (ASKELAND, 2003; DONACHIE, 2002).

2.2.3. Ligas do tipo β

As ligas consideradas do sistema β são aquelas que apresentam elemento de liga β -estabilizadores suficientes em sua composição para a reter fase β à temperatura ambiente, por diminuição da temperatura de β -transus (DONACHIE, 2002). As ligas do tipo β são conhecidas por apresentarem propriedades como elevada resistência mecânica específica, alta tenacidade à fratura, moderada resistência à fadiga, alta resistência à corrosão (dependendo do meio), alta dureza, excelente forjabilidade, boa conformação a frio em condições solubilizadas e baixos módulo de elasticidade quando comparadas à outras ligas. Porém, podem possuir valores de densidade e custos mais elevados que os outros tipos de ligas (LEYENS e PETERS, 2003; LIU, 2004; DONACHIE JR, 2002; LOPES, 2010).

Quando o teor de elementos de liga β estabilizadores for elevado, a liga não apresenta transformação martensítica ao ser resfriada rapidamente a partir do campo β , obtendo apenas uma microestrutura de fase β metaestável (β_m). Aumentando o teor de elementos β estabilizadores, obtém-se a fase β estável (β_e). De fato, a partir da Figura 3, observa-se que a fase β metaestável é obtida sem a formação de martensita, através do resfriamento rápido de uma liga com teor de elementos β estabilizadores superior ao valor de referência β_m no gráfico. Por outro lado, quando o teor de elementos β estabilizadores for maior que o valor de referência β_e , obtém-se a fase β estável (DONACHIE, 2002; LUTJERING e WILLIAMS, 2007).

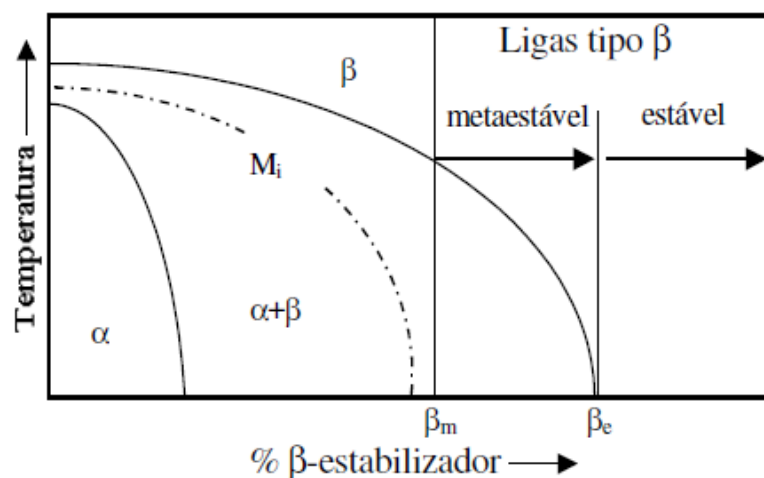


Figura 3 - Diagrama de fase binário parcial em relação ao teor de elementos β estabilizadores (Adaptado de LEYENS e PETERS, 2003).

As relações entre os sistemas das ligas de titânio e os elementos de liga estão esquematizadas na Figura 4. Na figura, observa-se a relação entre os tipos de liga e as propriedades mecânicas equivalentes.

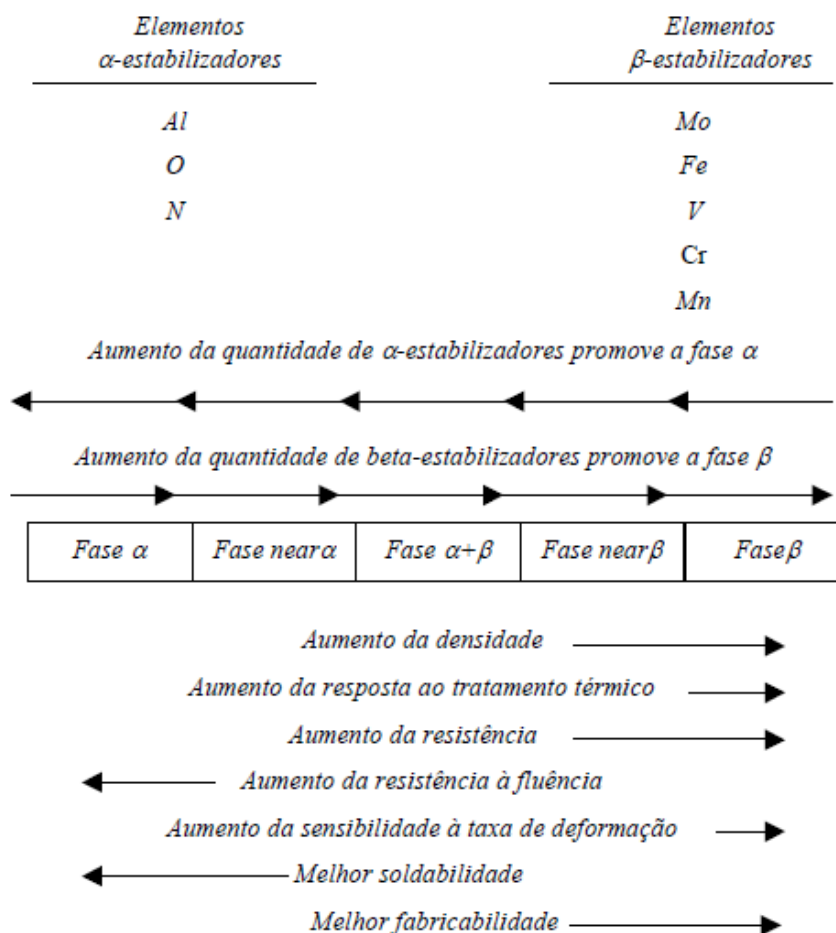


Figura 4 - Relação entre a fase das ligas de titânio e as propriedades mecânicas (DONACHIE, 2002).

2.3. Transformações martensíticas do titânio e suas ligas

As estruturas metaestáveis são aquelas que se formam fora do equilíbrio e impedem o reagrupamento dos átomos por meio de difusão atômica ou deformação mecânica. Com a adição de elementos de liga, podem-se modificar as condições para a formação dessas fases metaestáveis (BANERJEE e WILLIAMS, 2013; GEETHA et al, 2009; LEYENS e PETERS, 2003).

2.3.1. Fase martensítica α'

A fase martensítica α' , caracteriza-se por uma estrutura hexagonal e parâmetros de rede distorcidos, consequência da falha de crescimento difusional da fase β para a α . É formada a partir de elevadas taxas de resfriamento a partir do campo da fase β , possuindo uma morfologia típica de estrutura acicular grosseira (BANERJEE e WILLIANS, 2013; GEETHA et al, 2009; LEYENS e PETERS, 2003).

2.3.2. Fase martensítica α''

Por outro lado, a fase metaestável α'' ocorre em ligas com maior quantidade de estabilizadores da fase β do que nas ligas em que se forma a fase α' . Possui uma estrutura ortorrômbica e ocorre na transformação da fase α para β . Possui uma morfologia acicular, só que mais fina comparada com a fase α' , podendo ser obtida a partir de elevadas taxas de resfriamento ou induzida por tensões mecânicas (BANERJEE e WILLIANS, 2013; GEETHA et al, 2009; LEYENS e PETERS, 2003).

2.3.3. Fase martensítica ω

Ainda, pode-se mencionar a formação da fase ω , proveniente da forma metaestável da fase β e também da transição entre a transformação da fase α para β . A fase possui uma estrutura trigonal, podendo ser formada por um processo de resfriamento rápido, deformação mecânica, ou tratamentos térmicos de envelhecimento. Quando a fase ω é formada por um resfriamento rápido seguido de um tratamento isotérmico, denomina-se essa fase de ω isotérmica (BANERJEE e WILLIANS, 2013; GEETHA et al, 2009; GUO et al, 2010; COLLINGS, 1984).

A formação da fase ω apresenta, em geral, efeitos negativos nas propriedades mecânicas da liga, como um aumento na dureza e o aumento no módulo de elasticidade. Com o intuito de suprimir a precipitação de fase ω , pode-se utilizar zircônio ou estanho como elementos de liga além dos elementos β -estabilizadores (i.e. Nb, Mo, Ta) (GUO et al, 2015; HAO et al, 2006).

2.4. História do titânio e suas ligas como um biomaterial

Nos dias atuais, o titânio puro, e as respectivas ligas baseadas nele, são os biomateriais metálicos com maior utilização em implantes na área biomédica, por suas propriedades mecânicas, resistência à corrosão e biocompatibilidade (LI, 2014; GUO, 2010). O titânio, como

mencionado anteriormente, é um material com uma densidade mais baixa que outras ligas metálicas utilizadas na área e oferece uma boa relação entre peso e resistência mecânica, permitindo a síntese de materiais mais leves e ao mesmo tempo resistentes. Também, apresenta um módulo de elasticidade mais próximo ao do osso quando comparado com outros materiais metálicos, ajudando a distribuir melhor as cargas nele aplicadas e diminuindo a possibilidade de reabsorção óssea e a consequente falha do implante (SINHORETI et al, 2013; DAVIS, 2003; MASSAR, 2002).

Estudos realizados *in vitro* e *in vivo* demonstram que para implantes dentários feitos de titânio, há uma maior formação de tecido ósseo em volta dele, quando comparado com outros materiais metálicos, ou seja, implantes feitos de titânio possuem melhor osseointegração e maior capacidade de interagir com os tecidos biológicos do paciente (SINHORETI et al, 2013; THOMSEN et al, 1997; LAUSMAA, 1996).

Além disso, o titânio possui uma característica superficial muito importante para o processo de osseointegração. Por ser um elemento muito reativo com oxigênio em altas temperaturas, o titânio pode formar naturalmente uma fina camada de óxido de titânio (TiO₂) em sua superfície. Por haver contato direto entre a superfície do material e o fluido corpóreo, devem ser levadas em conta as interações moleculares entre ambos, de forma a preservar o material e suas propriedades, mas também visando a adesão de proteínas em sua superfície (KIM et al, 2008; MORAIS, 2007; HANAWA, 1999).

Atualmente, novas ligas de titânio vem sendo pesquisadas a fim de promover a utilização do titânio como um biomaterial. Para se obter diferentes propriedades mecânicas e alterações em sua microestrutura, geralmente se utilizam os β -estabilizadores como elementos de liga. As ligas que apresentam nióbio, zircônio, molibdênio e tântalo, estão sendo estudadas profundamente para aplicações como biomateriais (CORREA et al, 2014; BABILAS et al, 2013; GEETHA et al, 2001; MELLO, 2000).

2.5. O zircônio e o molibdênio como elementos de liga

O zircônio e titânio possuem características físicas e químicas muito semelhantes, formando solução sólida para toda a gama de composições, como se pode observar no diagrama de fases apresentado na Figura 5. Usualmente, empregado como revestimento de reatores nucleares e em diversas aplicações na indústria química, o elemento em questão se encontra no mesmo grupo do titânio na Tabela Periódica (CHEN et al, 2007). Ele também apresenta uma estrutura hexagonal compacta (HCP, α) abaixo da temperatura de 863°C e uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC, β) acima desta. Além disso, promove o endurecimento por solução sólida com o titânio, aumenta a resistência à corrosão e a concentração de zircônio na liga proporciona uma ligeira redução de seu ponto de fusão. Ligas binárias do sistema Ti-Zr são conhecidas por sua biocompatibilidade com o sangue e sua resistência à corrosão quando utilizadas como implantes (CORREA et al, 2014; MORENO et al, 2010; COSTA E MEI, 2010).

Estudos indicam que o zircônio é responsável por diminuir a temperatura de início da transformação da fase martensítica α' na liga. Também, relata-se um aumento nos valores de

dureza e módulo de elasticidade em proporção com a concentração de zircônio na liga (HO et al, 2008; HAN et al, 2014).

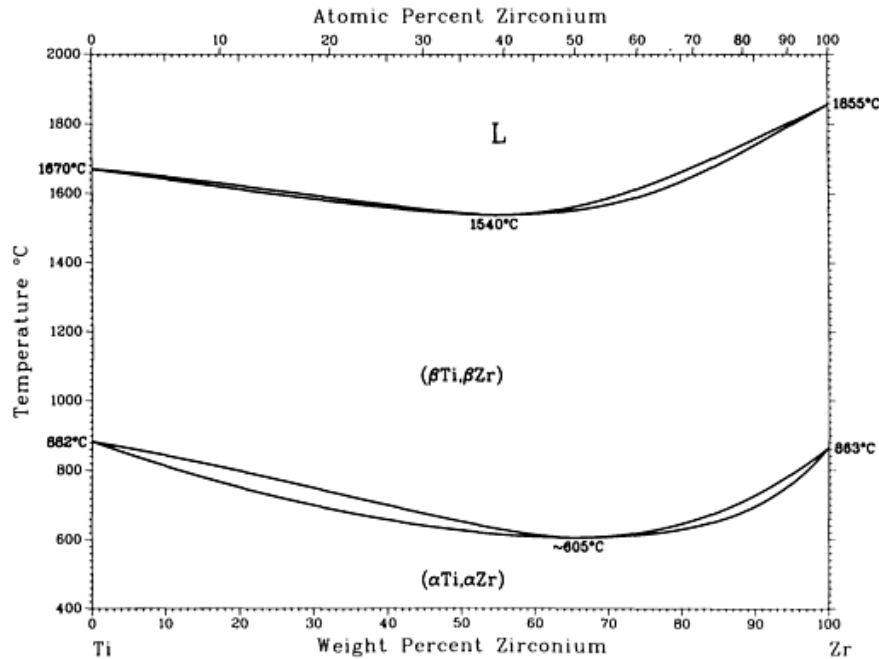


Figura 5 - Diagrama de fases Ti-Zr (Adaptado de ASM HANDBOOK, 2005).

No caso do molibdênio, suas aplicações biomédicas em ligas de titânio são responsáveis por conceder propriedades mecânicas mais vantajosas. O elemento possui uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC, β) e também é utilizado em aplicações na área de energia nuclear, armamentista, aeronáutica e na indústria petroquímica (LIDE, 2005). A concentração de molibdênio na liga proporciona em geral: baixo módulo de elasticidade, resistência à flexão, diminuição da temperatura β -transus, além de promover a supressão da fase ω (BABILAS et al, 2013; GEETHA et al, 2009; CHEN et al, 2006; MELLO, 2000). Na Figura 5, o diagrama de fases do sistema Ti-Mo é apresentado.

Estudos envolvendo o sistema Ti-Mo (HO et al, 1999), descrevem que o aumento da concentração do elemento na liga implica na mudança de fase presente, podendo variar entre fase α ", α " + β e β , como previsto pelo diagrama de fases.

Na Tabela 3 estão organizadas informações sobre os três elementos utilizados para a liga do sistema Ti-Zr-Mo.

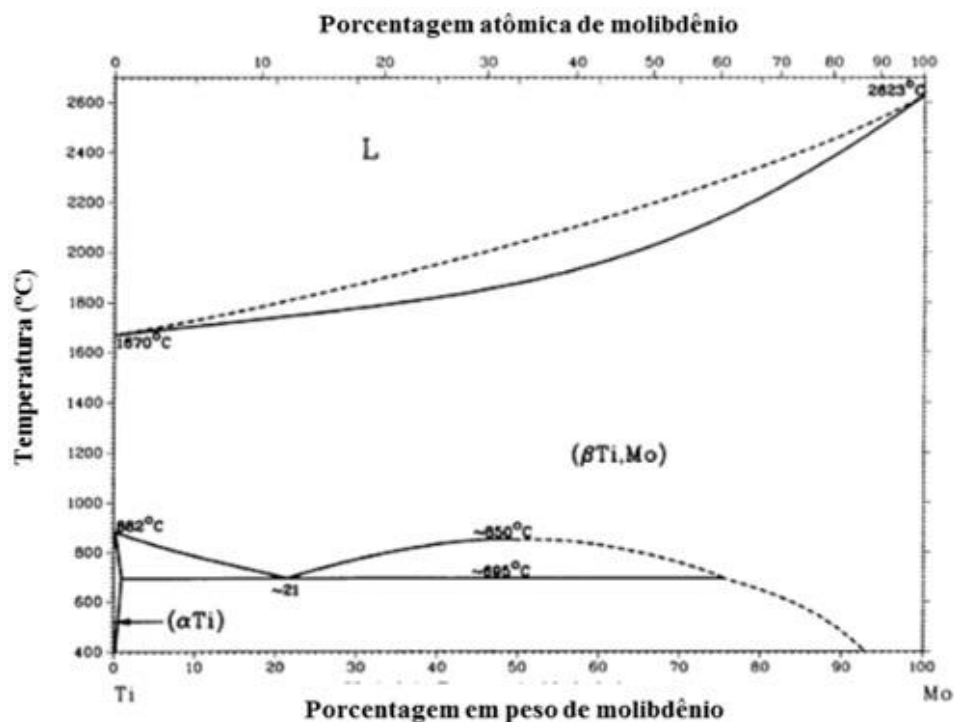


Figura 6 - Diagrama de fases Ti-Mo (Adaptado de ASM HANDBOOK, 2005).

Tabela 3 - Características Físico-Químicas: titânio, zircônio e molibdênio (Adaptado LIDE, 2005).

Elemento	Titânio	Zircônio	Molibdênio
Símbolo	Ti	Zr	Mo
Número Atômico	22	40	42
Densidade (g/cm ³)	$\alpha = 4,51$ a 20°C $\beta = 4,35$ a 885°C	6,51	10,23
Estrutura Cristalina	HCP, T < 882°C CCC, T > 882°C	HCP, T < 862°C CCC, T > 862°C	CCC
Raio Atômico (nm)	0,145	0,159	0,136
Ponto de Fusão (°C)	1670	1852	2617
Massa atômica (u.m.a.)	47,90	91,22	95,94
Parâmetro de rede (nm)	α : a=0,295 c = 0,468 β : a = 0,332 (900°C)	α : a=0,318 c = 0,468 β : a = 0,332 (900°C)	$\alpha = 0,31653$

Devido às aplicações e às condições favoráveis promovidas por ambas as ligas do sistema Ti-Zr e Ti-Mo na área dos biomateriais, pode-se encontrar propriedades mecânicas e químicas mais benéficas e melhores desempenhos com a formação de ligas ternárias do sistema Ti-Zr-Mo (HO, et al, 2009; MELLO, 2000).

2.6. Tratamentos térmicos para as ligas de titânio

Tratamento térmico pode ser definido como um conjunto de operações de aquecimento, estágio a uma determinada temperatura e resfriamento sob condições controladas de tempo, atmosfera e velocidade de aquecimento e resfriamento, com o objetivo de alterar as propriedades do material, sendo que todo o processo ocorre no estado sólido. A partir de diferentes tipos de tratamentos térmicos, e também, pelo controle das condições mencionadas, ocorrem mudanças na microestrutura e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas da liga (CHIAVERINI, 2005; CHEN et al, 2014). Um ponto central para os tratamentos térmicos das ligas de titânio é a temperatura de transição da fase β (β -transus), sendo que, essa temperatura de transição separa o campo da fase β do campo da fase $\alpha+\beta$.

O tratamento térmico de homogeneização permite a eliminação das heterogeneidades composicionais resultantes da fusão do material, ou seja, torna a composição química da amostra mais homogênea eliminando micro segregações, ao mesmo tempo que pode eliminar as estruturas dendríticas típicas dos processos de fundição (LOPES, 2010; RAABE e SANDER, 2008).

Outro processo, chamado de tratamento térmico de recristalização, serve para eliminar o encruamento gerado pela deformação à frio. Em temperaturas elevadas, o tratamento promove a eliminação de defeitos resultantes do estado deformado e a nucleação e crescimento de uma nova estrutura de grãos com baixa densidade de discordâncias (LOPES, 2010; PADILHA, 2005). Nesse tratamento, inclui-se outro processo chamado de tratamento térmico para alívio de tensões, ou recozimento sub-crítico. As tensões residuais desempenham um papel importante no controle de fadiga no material, para isso, o tratamento consiste em aliviar as tensões internas originadas durante a solidificação ou nos processos de transformação mecânica a frio, sendo que, quanto maior a temperatura do tratamento, maior o grau no alívio de tensão do material (CHIAVERINI, 2005; SRIDHAR et al, 2003).

O resultado oriundo de tratamentos térmicos no titânio e em suas ligas, não depende apenas dos fatores supramencionados (temperatura, tempo, resfriamento, etc), também existe uma correlação com a composição da liga; α , $\alpha+\beta$ e β .

2.6.1. Ligas do tipo α

Para as ligas desse tipo, não ocorrem mudanças drásticas em sua microestrutura com tratamentos térmicos, exceto o aumento do tamanho de grão com a temperatura. No entanto, processos de deformação a frio podem levar ao encruamento do material. As tensões residuais

provenientes de deformação a frio, podem ser aliviadas por tratamentos de alívio de tensões e/ou recristalização. Modificações em sua microestrutura também podem ser obtidas por variações na temperatura do tratamento térmico de homogeneização e nas condições de resfriamento (DONACHIE, 2002; LÜTJERING E WILLIAMS, 2007).

2.6.2. Ligas do tipo $\alpha+\beta$

Os tratamentos térmicos dessa liga utilizam geralmente temperaturas acima ou abaixo de β -transus, sendo que, dependendo do tipo de resfriamento utilizado, a fase β presente no tratamento térmico pode ser retida ou pode haver tanto uma transformação da estrutura para martensítica quanto uma nucleação de fase α . Quando a temperatura do tratamento térmico se situa no campo $\alpha+\beta$ sendo depois resfriada, forma-se uma estrutura chamada equiaxial, devido à presença de fase α primária na matriz β , sendo que, essa microestrutura confere à liga ótimos valores de ductilidade, conformabilidade e resistência mecânica. Por outro lado, caso a temperatura do tratamento exceda a de β -transus, a microestrutura obtida é chamada de acicular ou lamelar, microestrutura que apresenta valores reduzidos na ductilidade, porém há um aumento da resistência à fratura e corrosão sob tensão (DONACHIE, 2002; LÜTJERING E WILLIAMS, 2007).

Uma estrutura do tipo bimodal pode ser alcançada através de um tratamento térmico de recristalização no campo $\alpha+\beta$, com uma prévia deformação, a fim de se obter uma recristalização completa das fases α e β . Também, caso a velocidade de resfriamento ou a temperatura utilizada durante o processo de recristalização sejam suficientemente baixas, pode-se obter uma microestrutura totalmente equiaxial (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007).

Para as ligas desse sistema, apresentam-se propriedades como excelente resistência mecânica, baixa densidade, boa resistência à corrosão, boa ductilidade, níveis aceitáveis de tenacidade à fratura e boa soldabilidade (DONACHIE, 2002; LOPES, 2010).

2.6.3. Ligas do tipo β

Em ligas de titânio do tipo β , o tratamento térmico de homogeneização promove ao material uma constituição essencialmente de fase β (CCC), com frações desprezíveis de fase α e ω (RAABE e SANDER, 2008). Por outro lado, um tratamento térmico de recristalização, realizado no campo da fase β e seguido de um resfriamento lento, quando a temperatura cai para baixo de β -transus ocorre uma nucleação da fase α nos contornos dos grãos em fase β , resultando também em uma microestrutura acicular, com características que variam de acordo com o resfriamento (LEYENS e PETERS, 2003; LÜTJERING e WILLIAMS, 2007).

3. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é o estudo de diferentes tipos de tratamentos térmicos e sua influência na microestrutura e na microdureza de ligas do sistema Ti-15Zr-xMo nas quais se pretende obter ligas do tipo α , $\alpha+\beta$ e β , variando a quantidade de molibdênio da liga.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este tópico consiste na descrição dos materiais utilizados e os processos experimentais submetidos durante todo o projeto.

4.1. Materiais precursores

A fim de se obter as ligas, utilizaram-se como precursores os metais comercialmente puros. Para o titânio, foi utilizado o precursor da marca Sandinox na forma de barras cilíndricas com 3,18 mm de diâmetro, classificado como ASTM F67 (ou de Grau2). No caso do zircônio, folhas com 0,25 mm de espessura e 99,2% de pureza da marca Goodfellow. Por fim, o molibdênio, também de origem da marca Goodfellow, foi utilizado na forma de fios com 1 mm de diâmetro e 99,95% de pureza.

Os materiais precursores foram separados nas respectivas quantidades percentuais em peso de cada composição da liga. Para isso, foram pesados em balança analítica em proporção com a composição em que se pretendia obter. Um processo de decapagem química e lavagem ultrassônica dos materiais também foi realizado como forma de limpeza e retirada de impurezas e óxidos na superfície dos materiais. Dessa forma, foi utilizado como solução ácido nítrico (HNO_3) e ácido fluorídrico (HF) na proporção volumétrica de 4:1, em seguida um banho sônico de 15min (10min em álcool isopropílico e 5min em água destilada).

4.2. Fusão a arco voltaico

Com os materiais precursores preparados, realizou-se a fusão da liga em um forno a arco-voltaico e atmosfera controlada com argônio. O forno de fusão utilizado é propício para a obtenção de ligas com alto ponto de fusão. É formado por uma câmara metálica e, em seu interior, um cadinho de cobre e eletrodo não consumível de tungstênio, ambos refrigerados com água. A Figura 7 representa o forno de fusão arco voltaico utilizado.

Organizando os materiais precursores dentro do cadinho de cobre, fechou-se bem a câmara metálica e realizou-se o processo de vácuo para que haja uma limpeza da atmosfera no interior da câmara (aproximadamente 10^{-2} Torr durante 30min). A partir disso, teve início o processo de purga, no qual consiste na inserção de argônio no interior do forno e mantido assim durante 5min; e logo em seguida é realizado novamente um vácuo, porém este é mantido por 10min. O processo de purga é repetido cinco vezes após o processo inicial de vácuo de 30min.

Finalizado o processo de purga, pode-se iniciar a fusão da liga. Primeiramente, o arco-voltaico formado foi utilizado para derreter completamente os metais precursores dentro do cadinho, escoando totalmente o lingote obtido. Após uma espera de aproximadamente 10min, o lingote resfriado foi rotacionado em 180° e escoado novamente pelo cadinho, sendo esse processo repetido por pelo menos 5 vezes para uma homogeneidade total da liga. A Figura 8 apresenta os lingotes obtidos com cerca de 60g cada.



Figura 7 - Forno de fusão a arco voltaico (câmara de fusão, máquina de solda, bomba à vácuo e cilindro de argônio).

4.3. Tratamentos Térmicos

Os tratamentos térmicos são utilizados com diversas finalidades, seja para aliviar tensões residuais, melhorar características do material como ductilidade, resistência mecânica e controle da microestrutura. Tratamentos como de homogeneização e recozimento geralmente são realizados em altas temperaturas, por tempo suficiente que permita o alívio das tensões internas no material e sua recristalização. A partir de taxas de resfriamento lentas, a homogeneização possibilita evitar a formação das tensões internas que ocorrem durante o resfriamento.



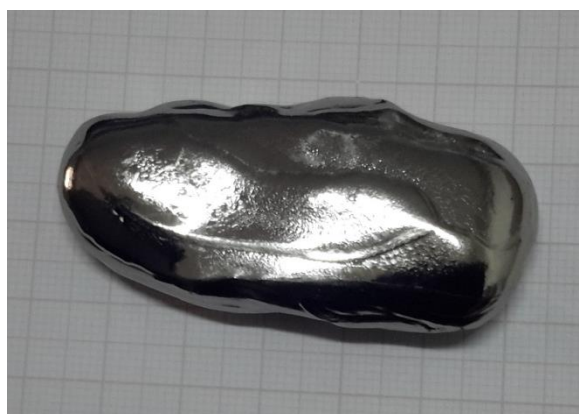
Ti-15Zr



Ti-15Zr-5Mo



Ti-15Zr-10Mo



Ti-15Zr-15Mo

Figura 8 - Lingotes produzidos com forno a arco-voltaico.

Os tratamentos térmicos realizados foram de 600°C/6h, 12 e 24h com resfriamento de 10°C.min⁻¹, 900°C/8h e 1000°C/8h, ambos variando a taxa de resfriamento em resfriamento rápido (119°C.min⁻¹ e 128°C.min⁻¹) e resfriamento lento (5°C.min⁻¹). Como está organizado na Tabela 4.

Os tratamentos térmicos foram realizados após a fusão das ligas. Para o tratamento térmico de 600 °C/6h e 600 °C/12h, foi realizado um sistema de cápsulas, onde as amostras eram inseridas em tubos de ensaio de borosilicato e realizado vácuo. O tubo era cortado à quente e fechado em forma de cápsula, como pode ser observado na Figura 9. Para os demais tratamentos, as amostras foram inseridas no interior de um tubo de aço inoxidável, onde foi realizado vácuo em seu interior da ordem de 10⁻⁸ Torr através de bombas mecânica e turbomolecular. Ambos os tratamentos térmicos foram realizados por meio de um forno túnel da EDG, exibido na Figura 10. Para a realização dos tratamentos térmicos com elevada taxa de resfriamento, foi efetuado o desligamento do forno assim que chegasse no patamar desejado e afastado do tubo, deixando que o tubo resfriasse ao ar, ou seja, as amostras foram resfriadas ao vácuo no interior do tubo. Dessa forma, foi realizado a medida da temperatura em função do tempo e calculado a taxa de resfriamento, de acordo com a Figura 11.

Tabela 4 - Condições de tratamento térmico.

Temperatura	Tempo	Taxa de Resfriamento	Referência
600°C	6h	10°C/min	600°C/6h/10°C.min ⁻¹
600°C	12h	10°C/min	600°C/12h/10°C.min ⁻¹
600°C	24h	10°C/min	600°C/24h/10°C.min ⁻¹
900°C	8h	5°C/min (SC)*	900°C/8h/5°C.min ⁻¹
900°C	8h	AC**	900°C/8h/119°C.min ⁻¹
1000°C	8h	5°C/min (SC)*	1000°C/8h/5°C.min ⁻¹
1000°C	8h	AC**	1000°C/8h/128°C.min ⁻¹

* SC – Slow cooling, do inglês “resfriamento lento”.

** AC – Air cooling, do inglês “resfriamento ao ar”.

As Figuras 12, 13 e 14 compõem o diagrama esquemático dos ciclos dos tratamentos térmicos realizados a 600°C/6h, 12h e 24h; 900°C/8h e 1000°C/8h, respectivamente.



Figura 9 - Amostras encapsuladas com vidro borossilicato.



Figura 10 - Sistema de tratamento térmico com um tubo de aço inoxidável, forno e bomba à vácuo.

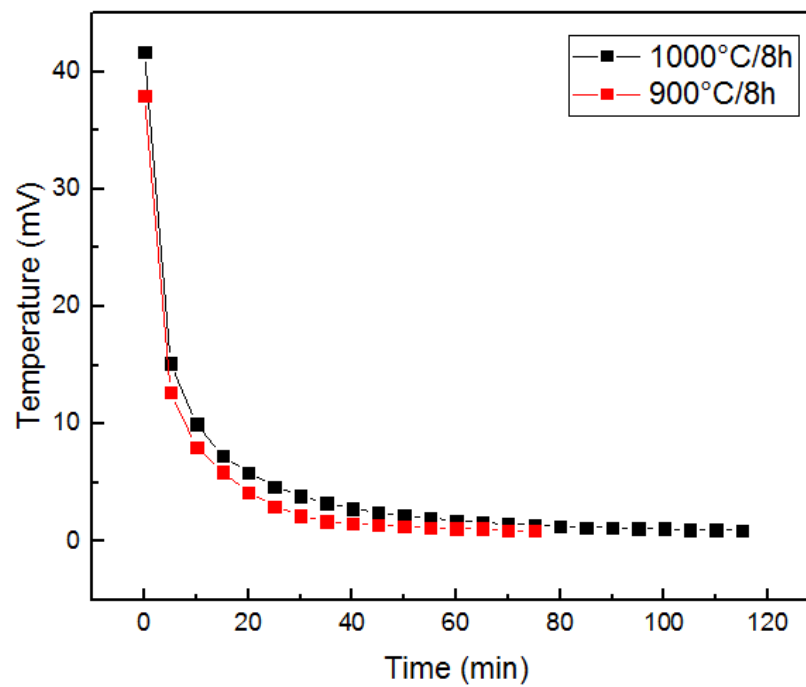


Figura 11 - Temperatura em função do tempo para o tratamento térmico resfriado ao ar.

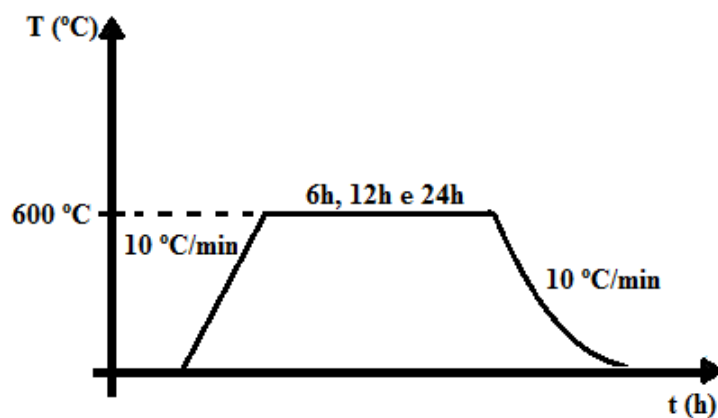


Figura 12 - Ciclo dos tratamentos térmicos realizados para a temperatura de 600°C .

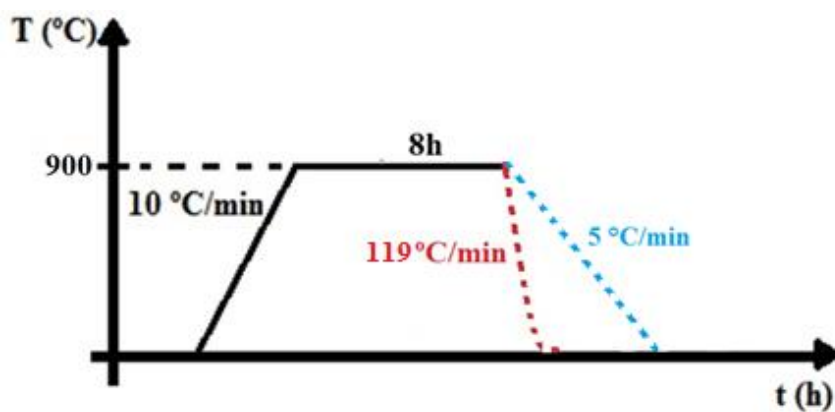


Figura 13 - Ciclo dos tratamentos térmicos realizados para a temperatura de 900°C .

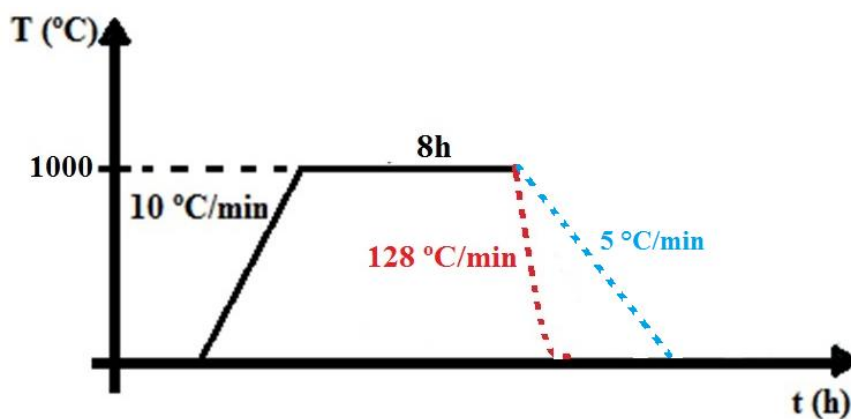


Figura 14 - Ciclo dos tratamentos térmicos realizados para a temperatura de 1000°C .

4.4. Análise da composição química da liga

A fim de garantir que a composição da liga fundida seja adequada ao estudo, foi realizado a técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). O EDS é uma análise semi-quantitativa onde a técnica consiste em um feixe de elétrons que incide no material, excitando os elétrons das camadas mais externas, os quais mudam de níveis energéticos e perdem sua estabilidade. Os elétrons excitados voltam para suas camadas iniciais, a fim de recuperar o seu estado de menor energia. Dessa forma, libera-se a energia previamente adquirida, onde um detector capta essa energia na forma de medida. Sabendo que os elétrons de cada átomo possuem valores de energia diferentes, é determinado quais elementos estão presentes no material (ASKELAND, 2003).

4.5. Análise de Densidade

Para as medidas de densidade foi realizado o princípio de Arquimedes, onde todo corpo que é imerso em um fluido está sujeito a uma força de empuxo oposta ao seu peso. A partir desse princípio, o valor da força é proporcional à massa do fluido deslocado pelo corpo, obtendo assim a relação:

$$\rho_{amostra} = \frac{m_{ar}}{m_{ar} - m_{fluido}} \rho_{fluido} \quad (1)$$

Sendo que, $\rho_{amostra}$ é a densidade do material, m_{ar} é a massa do material medida no ar, m_{fluido} é a massa do material imersa no fluido, e ρ_{fluido} é a densidade do fluido utilizado para a medida.

Através da equação e dos valores de massa obtidos por uma balança analítica do tipo Explorer, da Ohaus Corporation, determinou-se as densidades das ligas produzidas. Para isso, utilizou-se como fluido água destilada, com uma temperatura de 21°C e densidade de 0,990g/cm³. Salienta-se que as medidas de densidade, tanto do material no ar como imersa no fluido, são realizadas repetindo-se cinco vezes para cada composição.

A partir dos resultados obtidos das densidades da liga, compara-se com os valores teóricos da mesma. Os cálculos realizados para tal envolvem os valores de massa nominal (m) dos metais na liga, a massa atômica (M) e a densidade (ρ), através de uma média ponderada dos elementos de liga (referência).

$$\rho = \frac{\left(\frac{m_{Ti}}{M_{Ti}}\right) \rho_{Ti} + \left(\frac{m_{Zr}}{M_{Zr}}\right) \rho_{Zr} + \left(\frac{m_{Mo}}{M_{Mo}}\right) \rho_{Mo}}{\left(\frac{m_{Ti}}{M_{Ti}} + \frac{m_{Zr}}{M_{Zr}} + \frac{m_{Mo}}{M_{Mo}}\right)} \quad (2)$$

4.6. Difração de Raios X e Método de Rietveld

Para as medidas de difração de raios X, utilizou-se um difratômetro Rigaku D/Max 2100PC multiusuário, pertencente ao Departamento de Física da UNESP – Bauru, apresentado na Figura 15. O equipamento utilizado apresenta radiação monocromática Cu-K α com comprimento de onda (λ) de 0,1544 nm, corrente de 20 mA e potencial de 40 kV. Primeiramente, utilizou-se o método de pó com o material em pó e bulk para a realização das medidas na condição bruta de fusão. Para ambos os métodos se utilizou os parâmetros com intervalo de 10° e 100°, intensidade em counts, tempo fixo, passo de 0,02° e tempo de coleta de 3,2s. A diferença entre os métodos se encontra na forma em que a amostra é medida, onde uma se utiliza o material em forma de pó e na outra na forma de bulk. A partir dos difratogramas obtidos, compara-se com fichas cristalográficas (ICSD, 2016).

Para a análise dos dados obtidos pela difração de raios X, utiliza-se o método Rietveld. O método consiste em uma ferramenta matemática capaz de refinar os perfis teóricos dos picos de difração, permitindo assim o estudo da estrutura cristalina de vários tipos de materiais, a identificação de fases, indexação de picos de difração, cálculo dos parâmetros de rede e quantidades de fase (YOUNG, 1995; WILL, 2006).

O método de Rietveld é aplicado através do programa GSAS - General Analyser System Structure (LARSON e VON DREELE, 1994), da interface EXPGUI (TOBY, 2001) e de fichas cristalográficas do banco de dados do ICSD (ICSD, 2016).

Para indicar a qualidade do refinamento realizado, utiliza-se como referencial índices estatísticos como R_{wp} , R_{exp} , X^2 e RF^2 . Nesse caso, a diminuição do índice R_{wp} é um indicativo que o refinamento está sendo realizado favoravelmente (YOUNG, 1995). Através do índice X^2 , o programa GSAS – General Analyser System Structure, verifica a convergência do refinamento realizado. Determina-se o parâmetro por:

$$X^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \frac{M}{N - P} \quad (3)$$

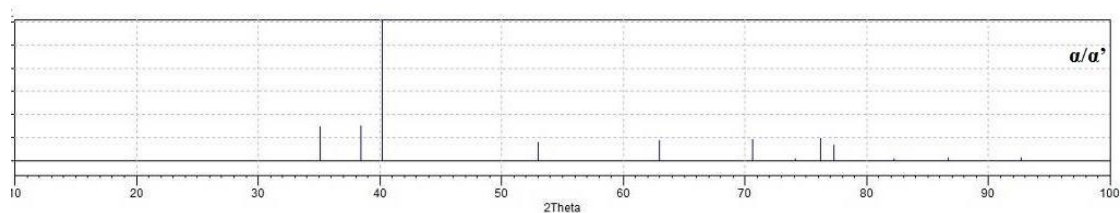


Figura 15 - Difratorômetro de raios X.

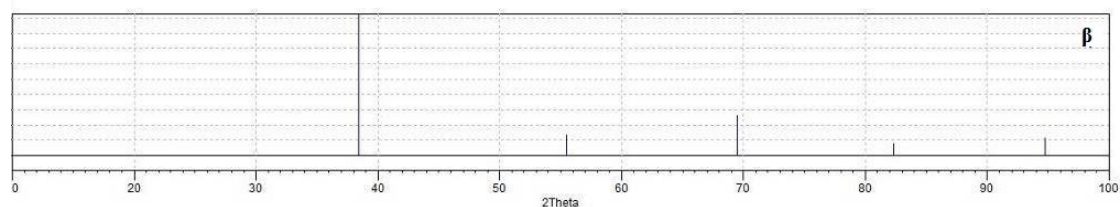
O índice RF^2 consiste em uma função de intensidades dos picos, relacionando a qualidade dos picos refinados com o modelo de ficha cristalográfica utilizada (YOUNG, 1995). RF^2 é determinado por:

$$RF^2 = \frac{\sum_{hkl} |F_{hkl}(obs) - F_{hkl}(calc)|}{\sum_{hkl} |F_{hkl}(obs)|} \quad (4)$$

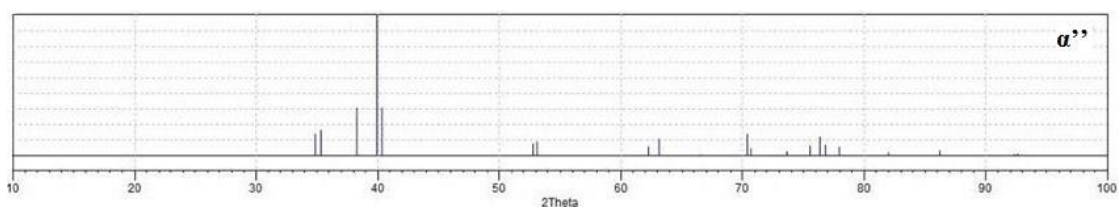
O refinamento utilizou as fichas cristalográficas das estruturas cristalinas do titânio como base, comparando os picos de difração com os obtidos pelas ligas fundidas. Na Figura 16, apresentam-se os padrões de difração das fichas cristalográficas utilizadas para os refinamentos (BANUMATHY et al, 2009).



a) Estrutura hexagonal compacta (P63/mmc)



b) Estrutura cúbica de corpo centrado ($Im \bar{3} m$)



c) Estrutura ortorrômbica (Cmcm)

Figura 16 - Fichas cristalográficas com os padrões de difração do titânio (ICSD, 2016).

4.7. Análise Microscópica

A análise microestrutural das amostras foi realizada por um microscópio óptico Olympus BX51M, com câmera conectada a um computador; e por um microscópio eletrônico de varredura do tipo EVO LS15 da Carl Zeiss, com filamento de tungstênio, ambos pertencente à Faculdade de Ciências da UNESP/Bauru. Os microscópios utilizados compõem a Figura 17 e 18.

Como preparação para a análise microestrutural, as amostras foram cortadas em uma cortadora de metais IsoMet 1000 (Buehler), com uma serra diamantada. Em seguida, realiza-se o processo metalográfico das amostras, onde elas são lixadas superficialmente com um fluxo constante de água. As granulações das lixas seguem de 180, 260, 400, 500, 600 e 1200. Com as amostras lixadas, segue para o processo de polimento, com a utilização de panos auto-adesivos e soluções coloidais de alumina (0,25 micrometros). Ambos os processos são realizados em uma politriz da Arotec e cada etapa leva cerca de 5min de duração. Por fim, um ataque químico é realizado utilizando uma solução volumétrica de 15% de HNO_3 (ácido nítrico), 5% de HF (ácido fluorídrico) e 80% de H_2O (ASM Handbook, v. 9, 2005). Após o

processo de ataque químico, as amostras passam por uma limpeza ultrassônica, para que não haja resíduos nas microscopias.



Figura 17 - Microscópio óptico.



Figura 18 - Microscópio eletrônico de varredura.

4.8. Microdureza Vickers

Para as medidas de microdureza Vickers foi realizado o mesmo processo metalográfico descrito na análise microestrutural, porém sem a realização do ataque químico. A análise é realizada a partir do quociente de carga aplicada pela área impressa na amostra através da ponta Vickers, desse modo o valor de dureza HV é dado por (ASM HANDBOOK, 2005):

$$HV = \frac{F}{A} \quad (5)$$

Sendo F a carga aplicada e A uma área correspondente a impressão na amostra.

As medidas foram realizadas no Laboratório de Bioquímica da Faculdade de Odontologia da USP, Campus de Bauru, junto com a Profa. Dra. Marília Afonso Rabelo Buzalaf. O equipamento utilizado foi um microdurômetro do tipo Shimadzu HVM-2 conectado a um computador de acordo com a Figura 19. Foram realizadas 20 identificações na mostra com duração de 60s cada e uma carga de 0,250 kgf (ASTM E92, 2003; ASTM E384, 2009).

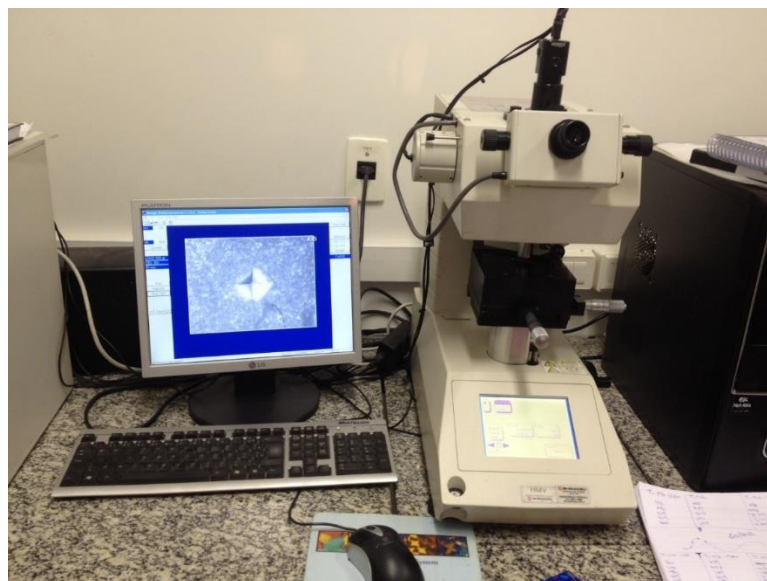


Figura 19 - Microdurômetro Vickers.

4.9. Diagrama de processamento

A Figura 20 compõe um fluxograma com o processo realizado pelo trabalho, elucidando as medidas realizadas em cada condição estudada.

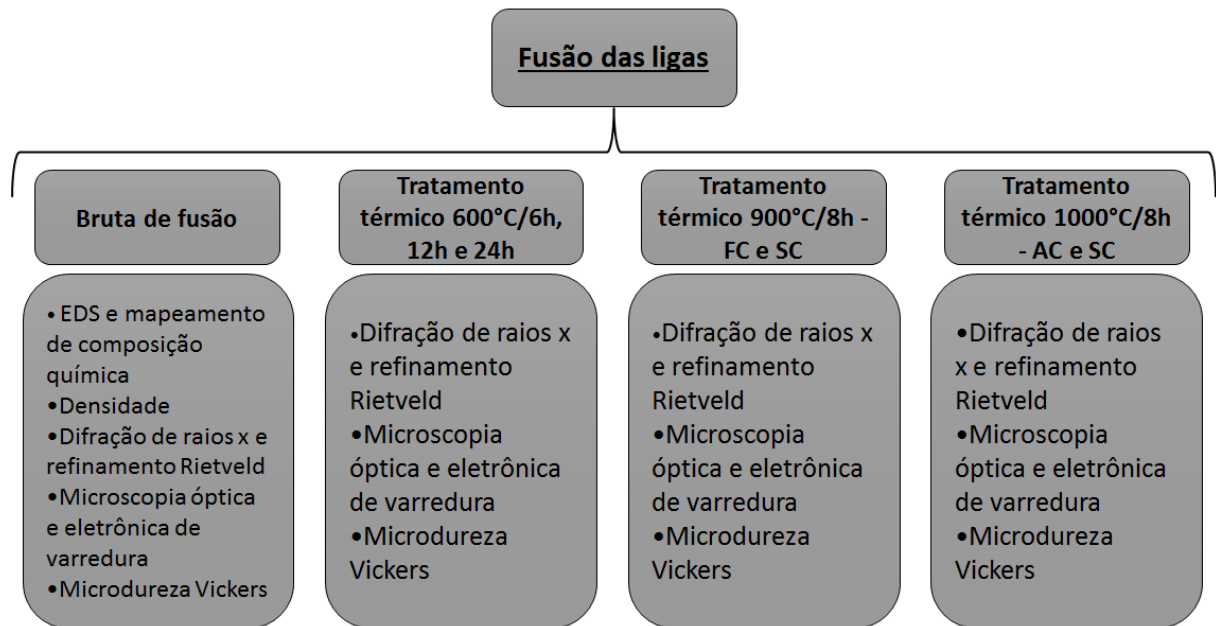


Figura 20 - Fluxograma com as etapas seguidas para o processamento e as medidas efetuadas em cada condição do estudo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Análise comparativa entre os métodos de pó e bulk para os padrões de difração

Devido à diferença na obtenção dos padrões de raios X a partir do método de pó foi realizado uma análise comparativa entre os difratogramas obtidos para o material em pó e no bulk. Na Figura 21, comparam-se os resultados obtidos por ambos os métodos.

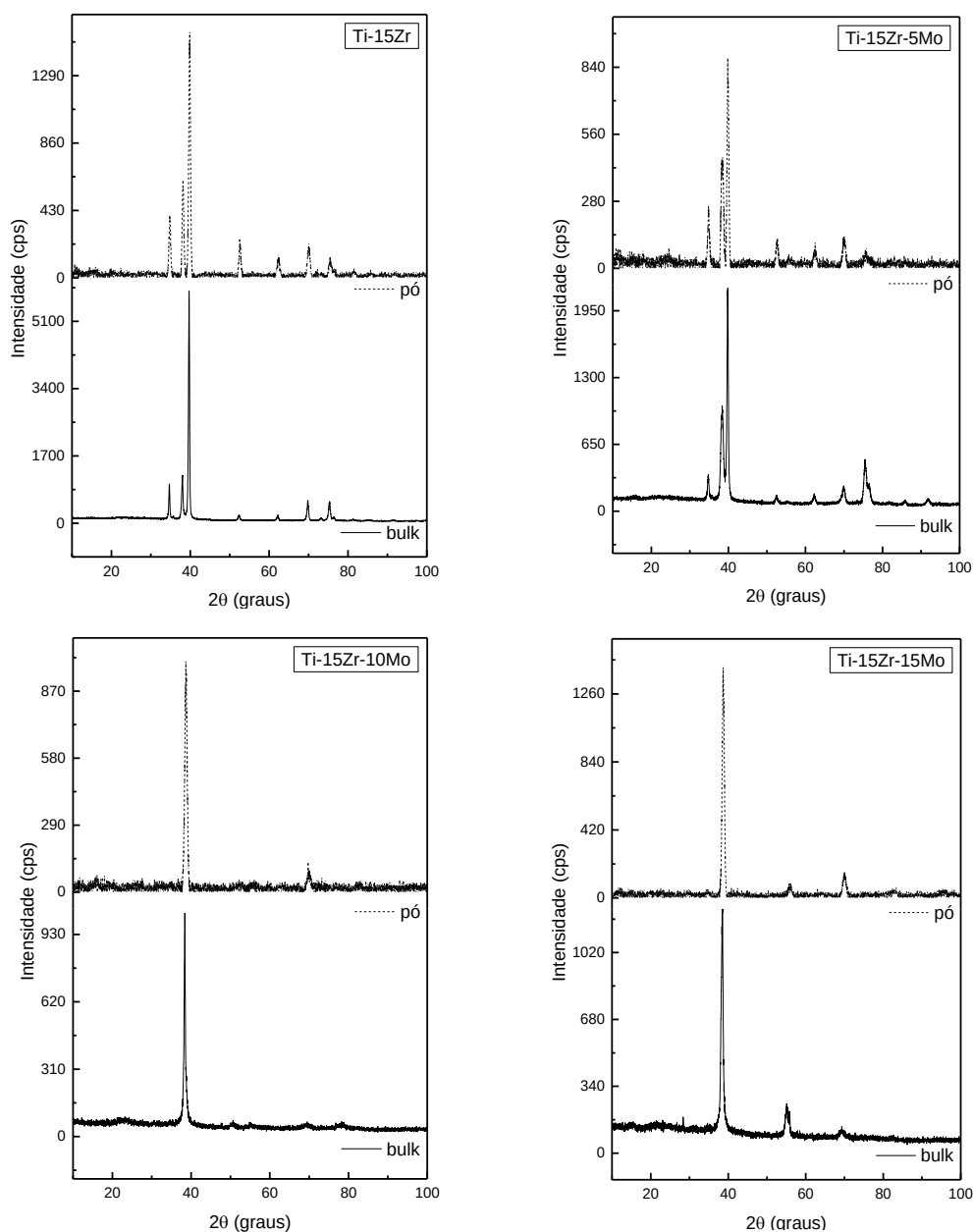


Figura 21 - Comparação entre os difratogramas de raios x obtidos pelo método pó e bulk das amostras Ti-15Zr-xMo.

Já a partir da figura é possível notar um leve deslocamento dos picos de difração para o material em pó, em relação a valores maiores de 2θ . Tal efeito, pode ser observado na Tabela 5 onde se encontram as posições dos picos de difração das ligas para as amostras em pó e bulk.

Tabela 5 - Posições dos picos de difração em graus (2θ) para a liga Ti-15Zr-xMo.

Ti-15Zr	Pó (2θ)	34,78	38,16	39,86	52,52	62,38	70,02	75,48
	Bulk (2θ)	34,68	38,02	39,70	52,48	62,12	69,84	75,30
Ti-15Zr-5Mo	Pó (2θ)	34,84	38,50	39,82	52,74	62,50	70,18	75,84
	Bulk (2θ)	34,78	38,40	39,82	52,50	62,26	70,14	75,56
Ti-15Zr-10Mo	Pó (2θ)	38,64	55,84	69,72	-	-	-	-
	Bulk (2θ)	38,40	55,16	69,60	-	-	-	-
Ti-15Zr-15Mo	Pó (2θ)	38,70	55,68	70,02	83,34	-	-	-
	Bulk (2θ)	38,46	55,08	69,32	82,68	-	-	-

A partir da Figura 22, uma análise é feita entre os parâmetros de rede da fase α , obtidos para a amostra em pó e em bulk. Na figura, a linha pontilhada representa os dados relacionados ao material em pó, enquanto que a linha contínua para o material em bulk. Além disso, o parâmetro **a** e **b** é apresentado pela cor preta e o parâmetro de rede **c** pela cor vermelha.

Comparando ambas as técnicas, observa-se que as posições dos picos de difração encontram-se levemente deslocados. Os valores obtidos para o material em bulk são em geral menores em comparação com o de pó. Sendo assim, como 2θ relaciona com a distância interplanar do material em estudo, observa-se que o método de pó apresenta valores menores de 2θ , indicando uma deformação nos parâmetros de rede da estrutura cristalina do material, como pode ser observado pela Figura 22. O efeito em questão, pode estar relacionado com a utilização da lima durante o processo de obtenção do pó.

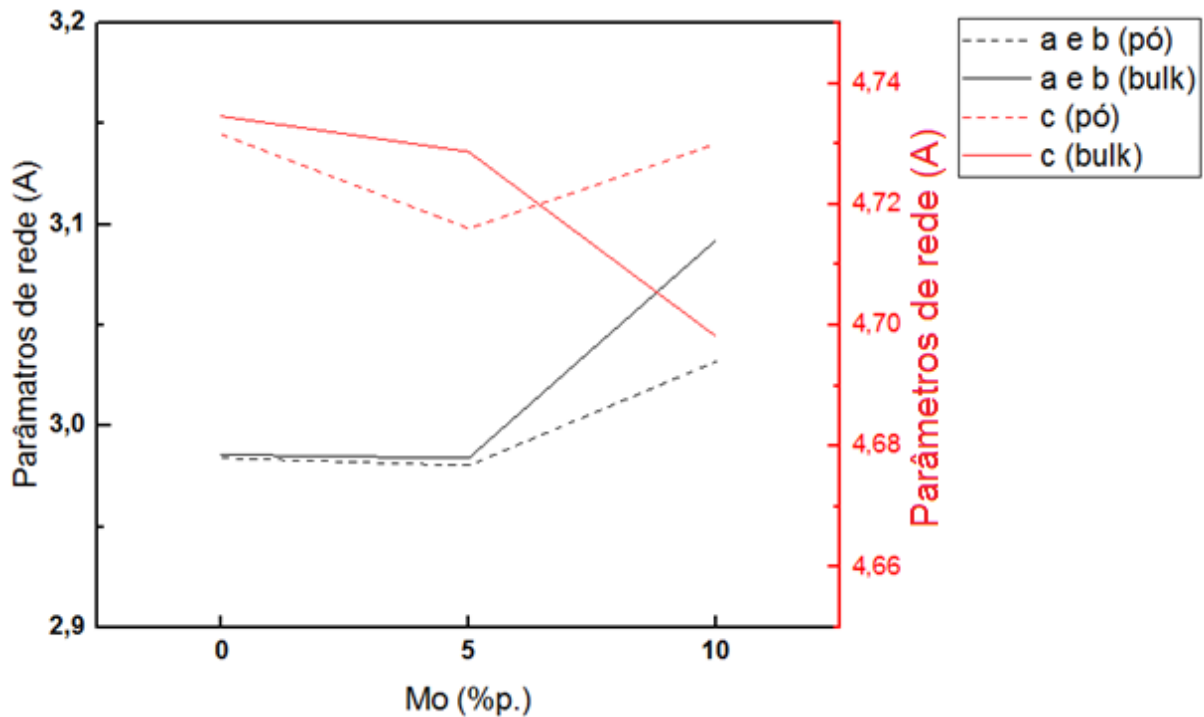


Figura 22 - Comparação entre os parâmetros de rede da fase α obtidos por ambos os métodos de pó e bulk.

No decorrer do trabalho, os padrões de raios X foram obtidos apenas para as amostras em bulk.

5.2. Caracterização das ligas fundidas

5.2.1. Espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS)

A análise da composição química da liga e o mapeamento químico são medidas importantes para verificar se a liga fundida está adequada para o estudo. As medidas foram realizadas cinco vezes em posições diferentes da amostra, obtendo assim uma média da porcentagem em peso da composição química de cada elemento.

A Figura 23, consiste nos espectros de EDS das ligas depois do seu forjamento, ou seja, na condição bruta de fusão. A partir dos espectros obtidos, observa-se a presença de picos dos elementos em estudo; titânio, zircônio e molibdênio.

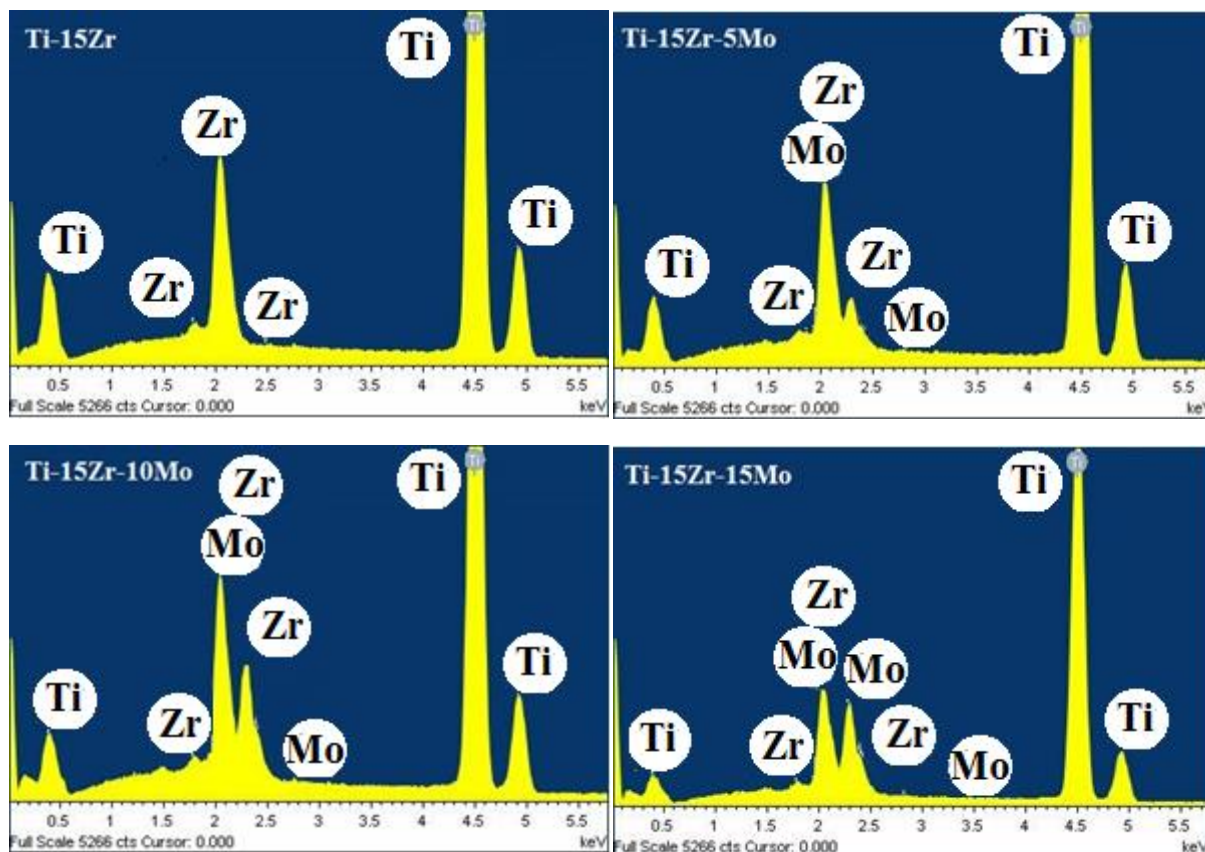


Figura 23 - Análise química qualitativa de EDS para as ligas na condição bruta de fusão para as ligas do sistema Ti-15Zr-xMo.

Os resultados da análise semi-quantitativa do EDS estão organizados na Tabela 6. Observa-se que as concentrações dos elementos de liga exibiram variações entre $\pm 1\%$ dos valores nominais, apresentando assim resultados satisfatórios.

Tabela 6 - Análise química semi-quantitativa de EDS para a liga Ti-15Zr-xMo na condição bruta de fusão.

Ligas	Ti (%p.)	Zr (%p.)	Mo (%p.)
Ti-15Zr	84.2 $\pm$ 0.2	15.8 $\pm$ 0.2	-
Ti-15Zr-5Mo	79.1 $\pm$ 0.2	15.8 $\pm$ 0.2	5.28 $\pm$ 0.03
Ti-15Zr-10Mo	73.6 $\pm$ 0.2	15.9 $\pm$ 0.1	10.5 $\pm$ 0.2
Ti-15Zr-15Mo	68.5 $\pm$ 0.2	15.8 $\pm$ 0.2	15.7 $\pm$ 0.1

A partir das Figuras 24 a 27 é possível observar a distribuição dos elementos na liga, através de um mapeamento químico por EDS. Nas figuras, o elemento do titânio está representado pela cor vermelha, o zircônio pela cor verde e o molibdênio pela cor azul. Observa-se uma distribuição homogênea dos elementos na liga, não havendo aglomerados, segregados ou porosidade.

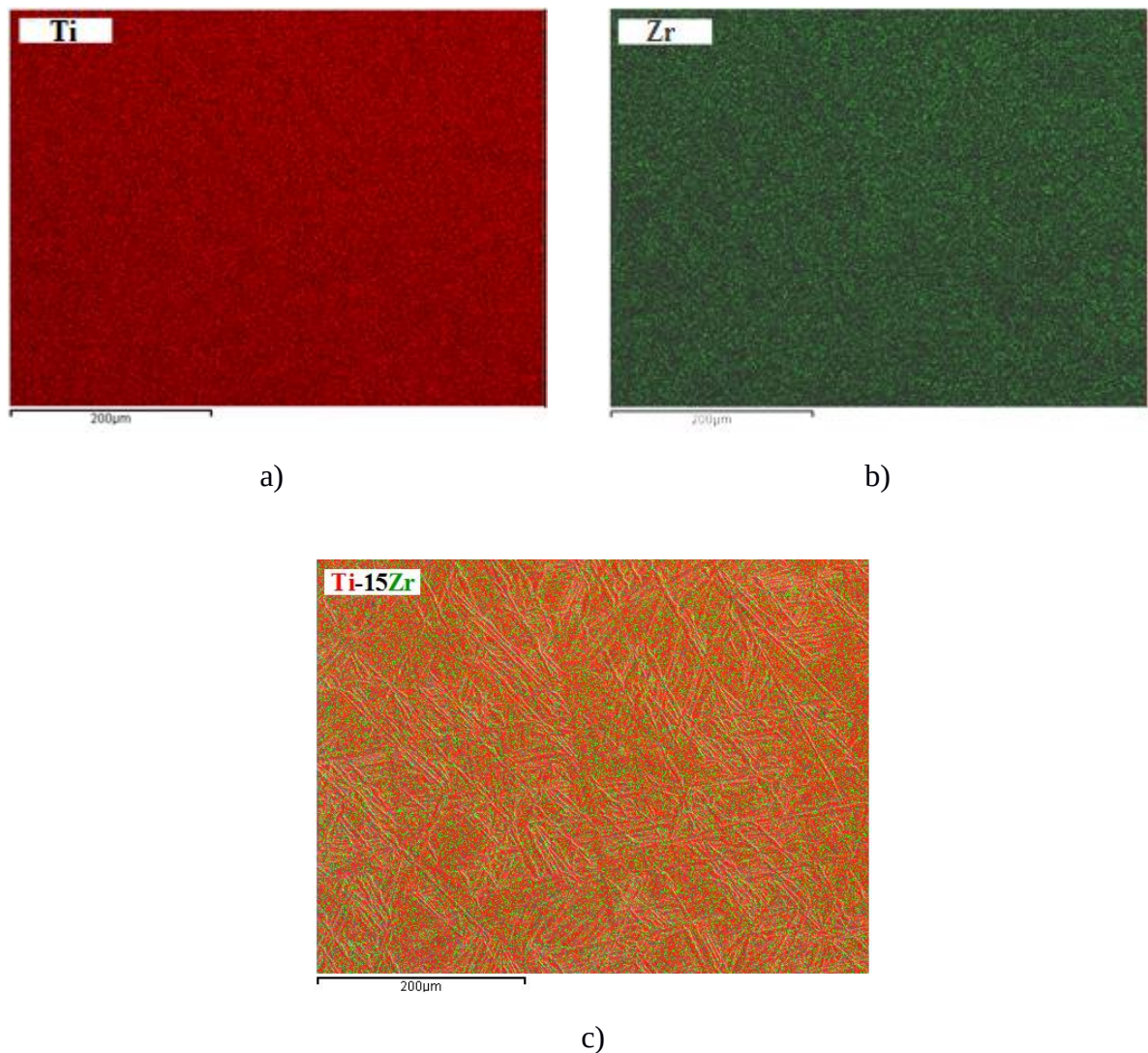


Figura 24 - Mapeamento químico por EDS da liga Ti-15Zr: a) Titânio em vermelho, b) Zircônio em verde e c) Ti-15Zr.

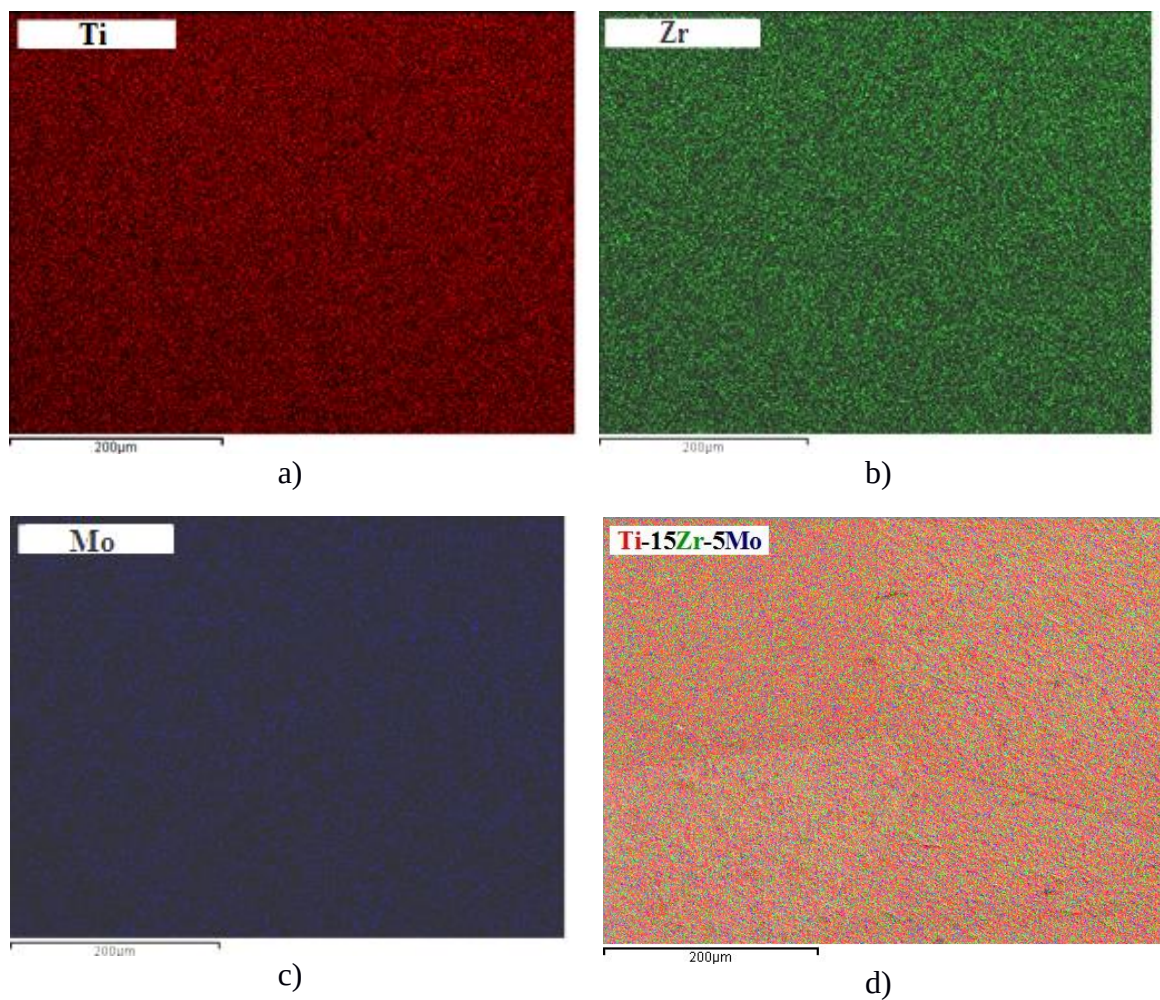


Figura 25 - Mapeamento químico por EDS da liga Ti-15Zr-5Mo: a) Titânio em vermelho, b) Zircônio em verde, c) Molibdênio em azul e d) Ti-15Zr-5Mo.

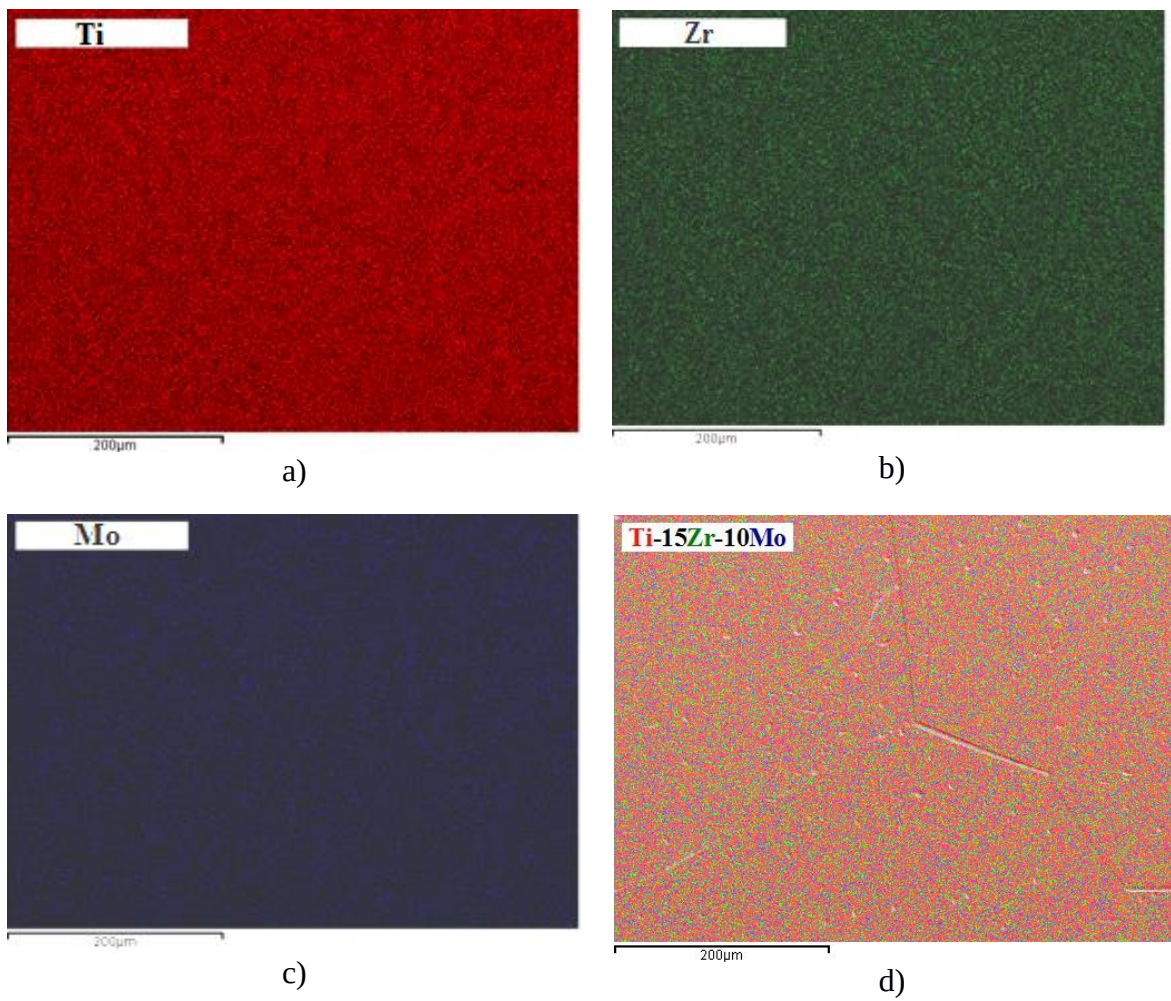


Figura 26 - Mapeamento químico por EDS da liga Ti-15Zr-10Mo: a) Titânio em vermelho, b) Zircônio em verde, c) Molibdênio em azul e d) Ti-15Zr-10Mo.

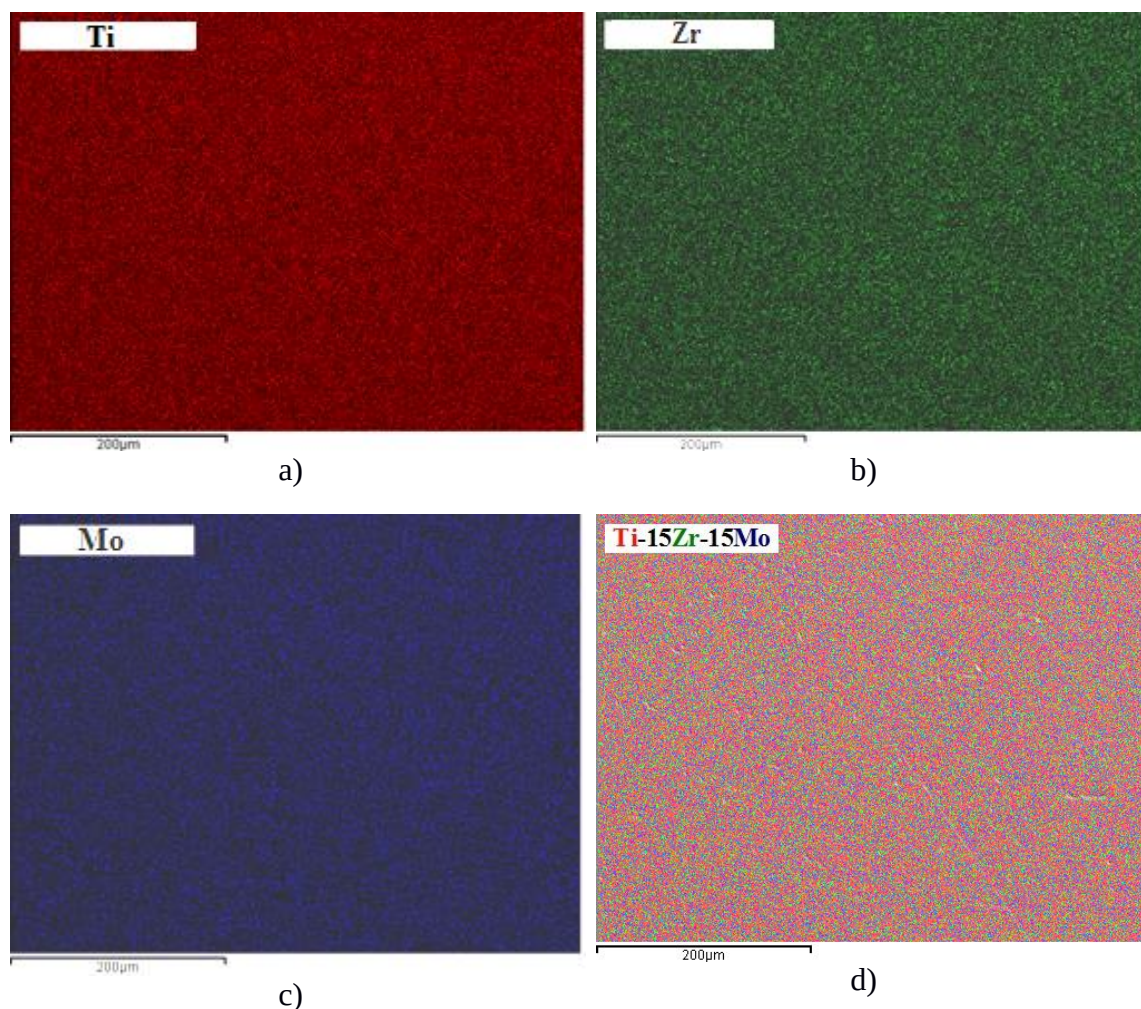


Figura 27 - Mapeamento químico por EDS da liga Ti-15Zr-15Mo: a) Titânio em vermelho, b) Zircônio em verde, c) Molibdênio em azul e d) Ti-15Zr-15Mo.

5.2.2. Análise microestrutural

Nesse tópico, serão realizadas as análises referentes a estrutura e a microestrutura das ligas na condição bruta de fusão. As figuras 28 e 29 exibem o difratograma de raios x e as microscopias ópticas das amostras, respectivamente.

Devido à dificuldade em se analisar quantitativamente e não sendo possível distinguir claramente a fase α com a fase α' , um estudo posterior se faz necessário. No decorrer do trabalho, as duas fases são consideradas de forma única como α/α' , uma vez que o sistema cristalino é o mesmo (ATTALLAH et al, 2009).

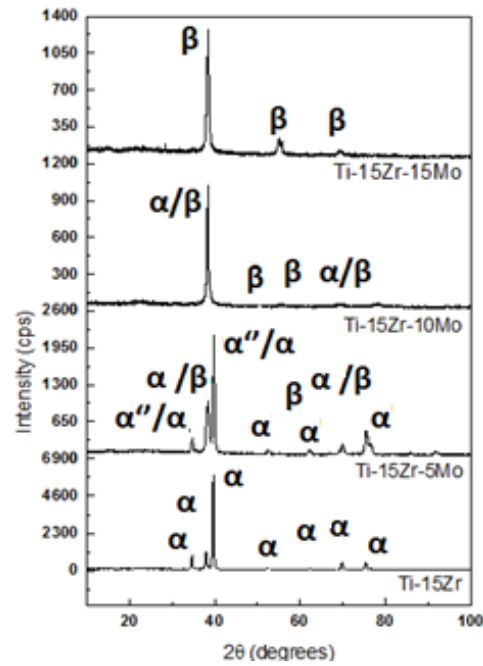


Figura 28 - Difratoograma para as amostras das ligas do sistema Ti-15Zr-xMo nas condições bruta de fusão.

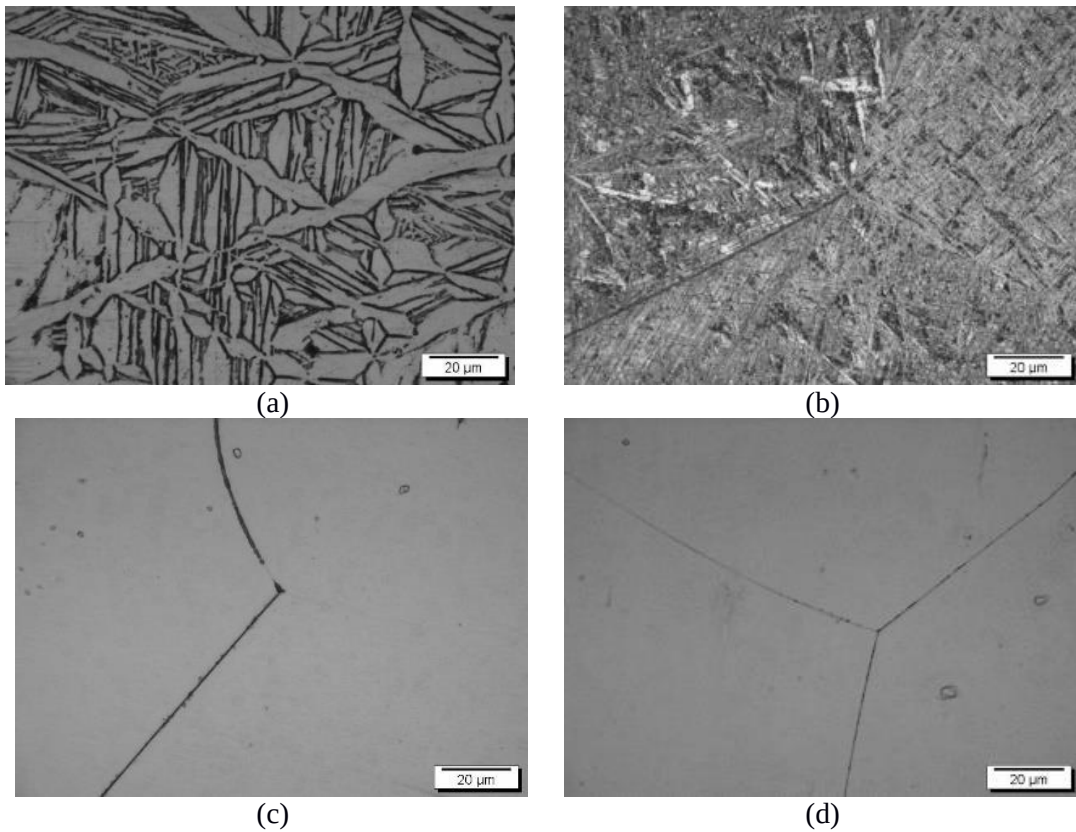


Figura 29 – Microscopia óptica para as amostras das ligas do sistema Ti-15Zr-xMo nas condições bruta de fusão.

Através da figura 28, percebe-se que para a liga Ti-15Zr apenas picos característicos da fase α são observados. Por outro lado, a liga Ti-15Zr-5Mo apresenta picos característicos de fase α , α'' e β . Por fim, a liga Ti-15Zr-10Mo exibiu uma predominância dos picos característicos de fase β , enquanto que a Ti-15Zr-15Mo apresentou somente picos de fase β .

Pela figura 29 é possível observar que as ligas apresentaram uma microestrutura correspondente aos resultados obtidos pelo DRX. Para a liga Ti-15Zr, foi possível observar apenas a presença de uma estrutura lamelar de fase α ; já a liga Ti-15Zr-5Mo possui uma microestrutura composta de uma matriz de fase β com finas agulhas de fase α e α'' nos contornos de grão; e as ligas Ti-15Zr-10Mo e Ti-15Zr-15Mo apresentaram somente contorno de grão do tipo beta.

5.2.3. Densidade

Os valores obtidos de densidade das ligas estão organizados na forma de gráfico na Figura 30, onde uma comparação é feita entre os valores teóricos e os valores experimentais. Os resultados demonstram uma aproximação entre os valores de densidade teóricos e os experimentais, já esperado, sendo que a composição experimental da liga condiz com a composição nominal. Percebe-se que os valores experimentais são, em geral, maiores que os teóricos, tal efeito pode estar relacionado com a presença de impurezas e outros elementos nos materiais precursores. Outro ponto a salientar, está sob o aumento dos valores de densidade entre as composições da liga. Tal efeito, está relacionado com o aumento da porcentagem em peso do molibdênio na liga, visto que, o referido elemento possui densidade maior em comparação com o zircônio e o titânio, vide Tabela 3 (página 21).

A densidade é um fator relevante para a aplicação de implantes ortopédicos devido a possibilidade de afrouxamento, perda óssea e/ou fratura. Geralmente, os biomateriais metálicos possuem densidade mais elevada do que a do osso humano. No entanto, caso essa diferença de densidade seja demais, há um aumento na possibilidade de falha do implante. Logo, quanto menor possível for o valor da densidade, melhor para uma aplicação como implante médico (LI, 2014; LIU, 2004).

A Figura 31 apresenta os valores de densidade das ligas estudadas com outros resultados de ligas da literatura, utilizadas usualmente para aplicações como biomateriais. A partir da figura, observa-se que a liga Ti-6Al-4V é a que possui uma densidade menor em comparação com as ligas analisadas, devido ao fato de o elemento alumínio possuir uma massa específica baixa, o que o torna um elemento de liga vantajoso em diversas aplicações de ligas de titânio. Porém, alguns estudos começam a questionar as reações que o Ti-6Al-4V podem causar quando utilizado como implante médico. O alumínio vem sendo associado a desordens

neurológicas, enquanto que o vanádio pode causar reações alérgicas ao tecido humano (SILVA et al, 2004; EHTEMAM-HAGHIGHI, 2016).

As ligas estudadas no presente trabalho, juntamente com a liga Ti-15Mo, apresentam valores de densidade intermediários, tornando-as atrativas para aplicações como biomateriais metálicos.

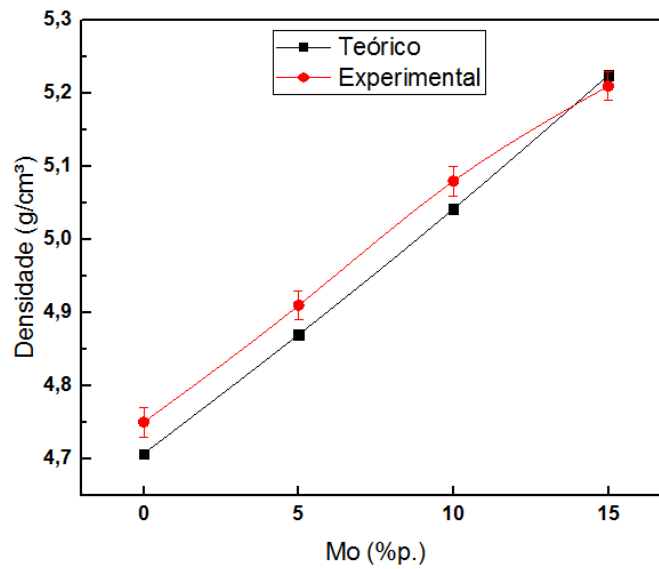


Figura 30 - Densidade das ligas com o aumento da concentração do molibdênio.

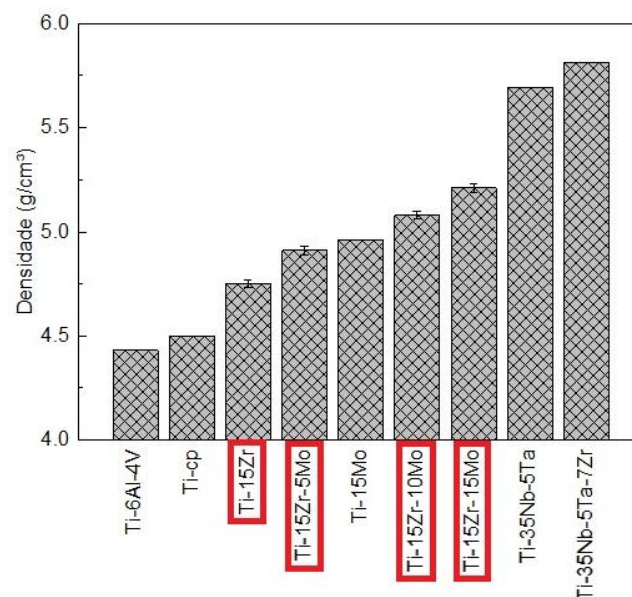


Figura 31 - Densidade das ligas obtidas em comparação com outras ligas da literatura (MARTINS JR, 2011; RATNER, 2004; MELLO, 2003).

5.3. Estudo dos tratamentos térmicos

Nesta parte do trabalho serão realizadas as análises referentes ao efeito dos tratamentos térmicos sob as ligas fundidas.

5.3.1. Tratamentos térmicos à temperatura 600°C

Na Figura 32, apresenta-se o difratograma para as amostras da liga Ti-15Zr após a fusão e nas condições dos tratamentos térmicos. Também, encontram-se as micrografias referente a cada condição estudada.

A análise da figura, permite verificar que apenas picos da fase α foram identificados. Os tratamentos térmicos promoveram algumas modificações na microestrutura da liga, que podem ser analisados através da diferença de intensidade e de largura dos picos de difração da liga. Tal efeito pode estar relacionado com as alterações nos parâmetros de rede e no tamanho do cristalito das amostras (LEYENS E PETERS, 2003).

De fato, a liga Ti-15Zr possui uma microestrutura típica da fase α , apresentando uma estrutura lamelar em toda a sua superfície. Os tratamentos térmicos não promoveram mudança de fase na liga, apresentando somente fase α para todas as condições estudadas.

Com base nos dados experimentais auferidos pela difração de raios X, um refinamento foi realizado a fim de se obter informações sobre a microestrutura da liga, assim como a porcentagem de cada fase.

Os parâmetros de mérito do refinamento encontram-se em anexo. Para que os resultados indiquem um bom refinamento, os valores de χ^2 devem estar entre um, indicando um refinamento perfeito, e cinco (STAHL, 2008). Os valores de χ^2 para todas as amostras estudadas mantiveram-se dentro dos padrões estabelecidos, o que sugere um bom refinamento.

Os resultados provenientes do refinamento estão organizados na Figura 33, onde é possível realizar uma análise sobre as porcentagens de fases, seus respectivos parâmetros de rede, bem como uma relação com a sua microdureza. Na figura, os parâmetros **a** e **b** (fase α) estão representados pela linha e eixo de cor preta, o parâmetro **c** (fase α) pela linha e eixo de cor vermelha, a porcentagem de fase α pela cor vermelha e a microdureza da liga está representada pela linha e eixo de cor azul.

Verifica-se que há um pequeno aumento nos parâmetros de rede da fase α quando comparados com os parâmetros do titânio, vide Tabela 3 (página 21). O efeito está relacionado com a adição de zircônio à liga, que distorce a estrutura cristalina do material por possuir um maior raio atômico (KURODA, 2015). A liga Ti-15Zr não apresentou mudanças em sua fase com os tratamentos térmicos, apenas houve uma alteração em seus parâmetros de rede.

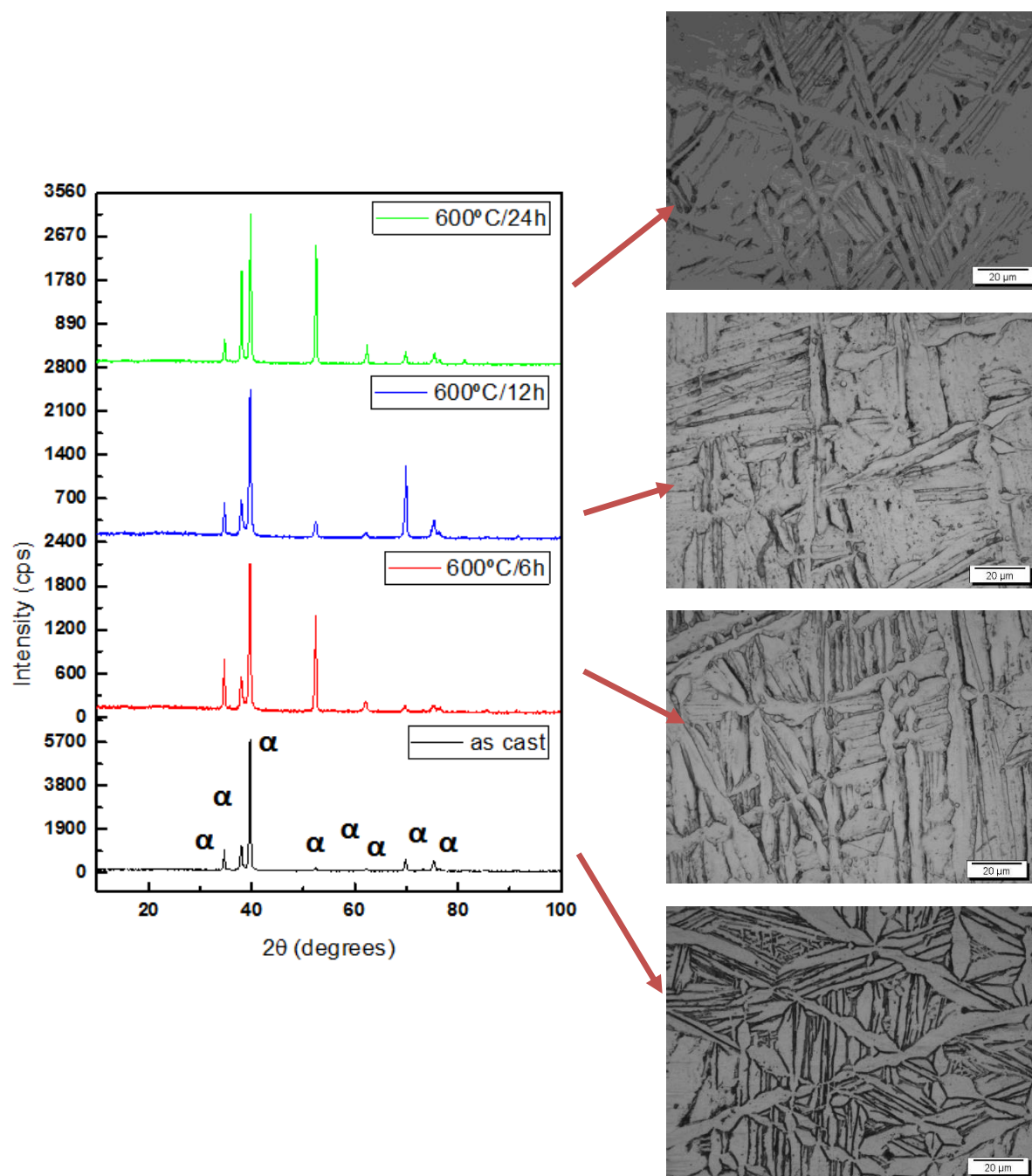


Figura 32 – Difratograma e microscopias ópticas para as amostras da ligas Ti-15Zr nas condições tratadas termicamente.

Através da análise da Figura 33 de porcentagem de fases α e dos seus respectivos parâmetros de rede, para a liga Ti-15Zr, observa-se que há uma relação entre a microdureza da liga com o parâmetro de rede da fase α . Para o tratamento de 600°C/12h, há uma diminuição do parâmetro de rede da liga em relação ao tratamento de 600°C/6h, com um aumento na microdureza da liga. No entanto, para o tratamento de 600°C/24h, o parâmetro de rede aumenta e, conseqüentemente, há uma diminuição na microdureza da liga.

Ainda, a partir da Figura 33, percebe-se que não houve mudanças significativas na dureza da liga em relação aos tratamentos térmicos, corroborando os demais resultados nos quais não apresentaram alterações sequer em sua microestrutura e quantidade de fase.

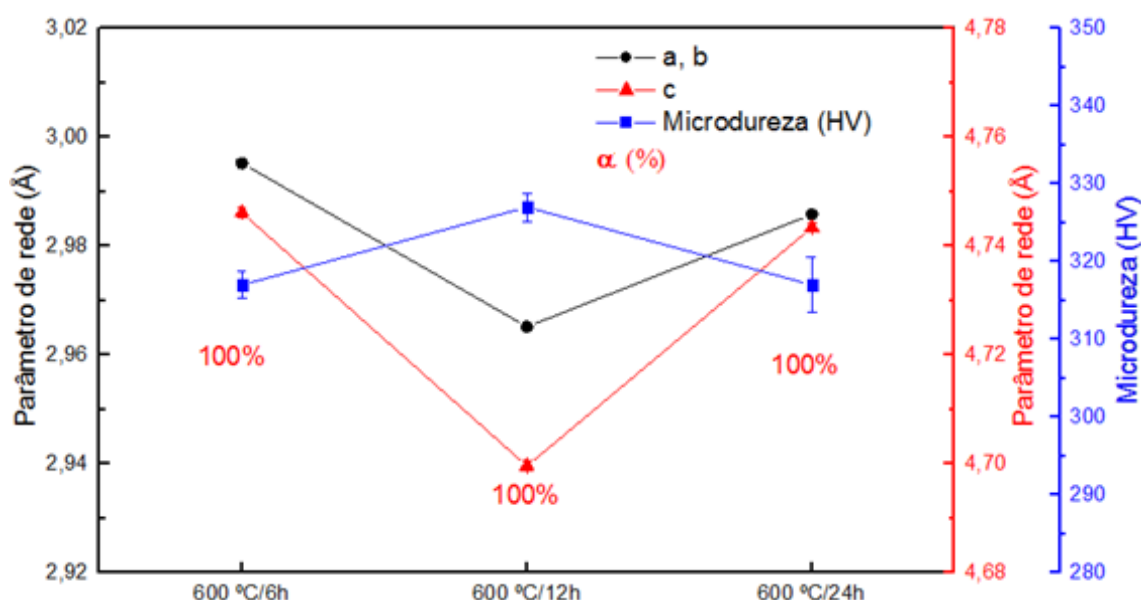


Figura 33 - Análise da porcentagem de fases e dos parâmetros de rede para a liga Ti-15Zr, nas condições tratadas termicamente.

Na Figura 34, o difratograma e as microscopias ópticas para as amostras da liga Ti-15Zr-5Mo são apresentados, para as condições bruta de fusão e tratadas termicamente.

As amostras da liga Ti-15Zr-5Mo apresentaram tanto picos da fase α , α'' e picos da fase β em seus padrões de difração. Através da microscopia, pode-se constatar para a condição bruta de fusão a presença de agulhas finas nos contornos de grão, caracterizando a fase α'' . Além disso, é possível observar estruturas aciculares que evidenciam a existência da fase α . Observa-se um aumento das estruturas aciculares, assim como de precipitados de fase α ao longo dos tratamentos térmicos.

Na Figura 35, apresenta-se a análise sobre as porcentagens de fase α e β e seus respectivos parâmetros de rede. A curva em cor preta representa os parâmetros de rede **a** e **b** da fase α , em cor vermelha estão os parâmetros de rede **c**, bem como a porcentagem de fase α . Na cor verde, a curva representa os parâmetros de rede e a porcentagem da fase β na liga. Por fim, a microdureza da liga está representada pela linha e eixo de cor azul.

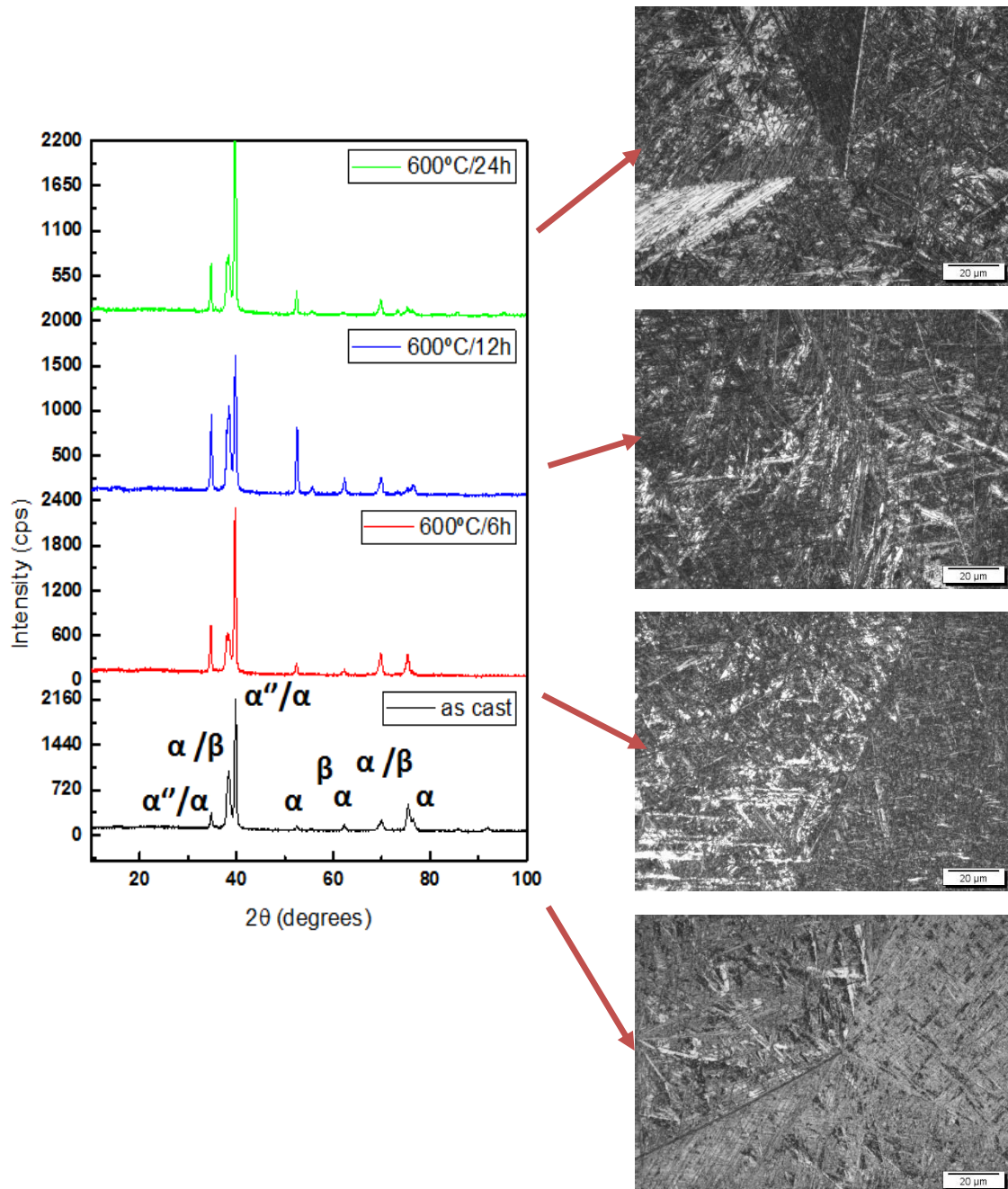


Figura 34 – Difratograma e microscopias ópticas para as amostras da ligas Ti-15Zr-5Mo nas condições tratadas termicamente.

A liga Ti-15Zr-5Mo na condição bruta de fusão possui tanto fase α , α'' e β , apresentando uma quantidade de 57%, 25% e 18%, respectivamente. Os tratamentos térmicos suprimiram a presença de fase α'' na liga, levando a um aumento tanto de fase α quanto de fase β . Percebe-se que há diminuição dos parâmetros de rede α e β com o aumento do tempo do tratamento térmico.

Para a liga Ti-15Zr-5Mo, bem como para as demais ligas estudadas, não é possível correlacionar a variação na microdureza com os parâmetros de rede devido a alteração de diversos fatores ao mesmo tempo. Diferente da liga Ti-15Zr, além das diferentes fases obtidas nas condições estudadas, há também diferentes porcentagens dessas fases, o que dificulta em obter uma relação entre a microdureza e os parâmetros de rede das ligas.

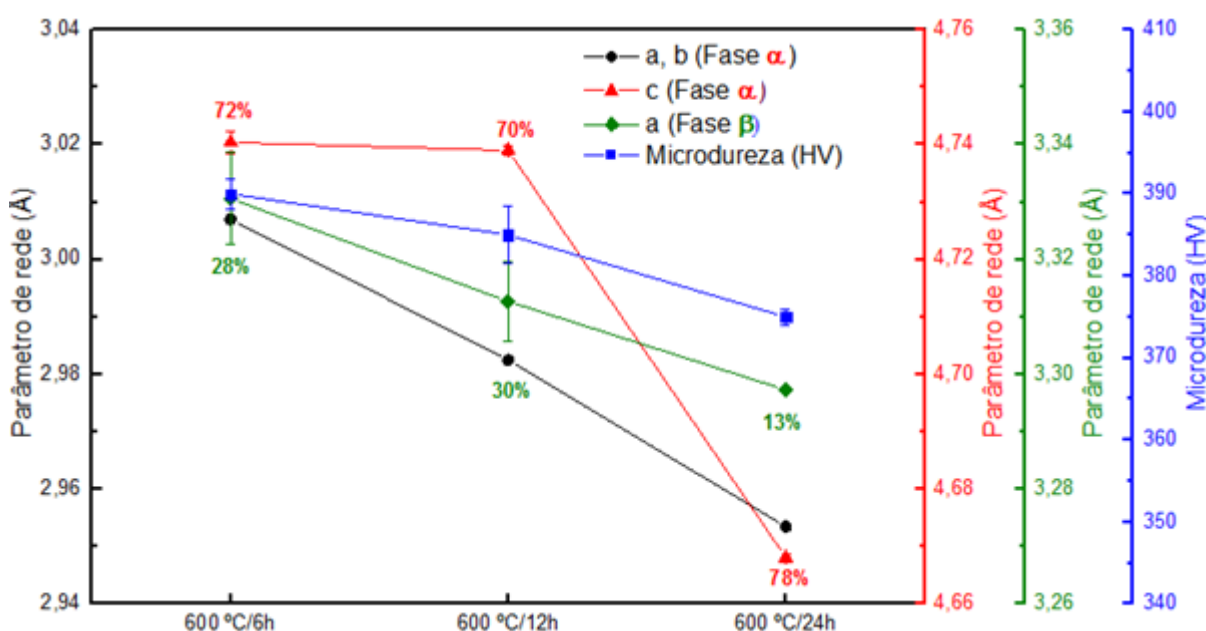


Figura 35 - Análise da porcentagem de fases α e β e dos seus respectivos parâmetros de rede para a liga Ti-15Zr-5Mo, nas condições tratadas termicamente.

Devido a condição bruta de fusão apresentar a fase ortorrômbica α'' , os tratamentos térmicos propiciaram um aumento tanto de fase α quanto de fase β , como pode ser observado através da Figura 36. Nesta figura, também se apresenta os valores de dureza em relação a quantidade de fase α e fase β na liga. As medidas de dureza são representadas pela linha de cor preta, enquanto que a porcentagem de fase α e de fase β é representada pela linha vermelha e azul, respectivamente.

Em um primeiro momento, percebe-se uma diminuição da dureza em relação a uma pequena variação de fase α e β na liga, o que pode estar relacionado com a supressão da fase α'' presente na condição bruta de fusão. Em seguida, os valores de microdureza diminuíram com o aumento do tempo de tratamento térmico, ou seja, com o aumento da fase α na liga.

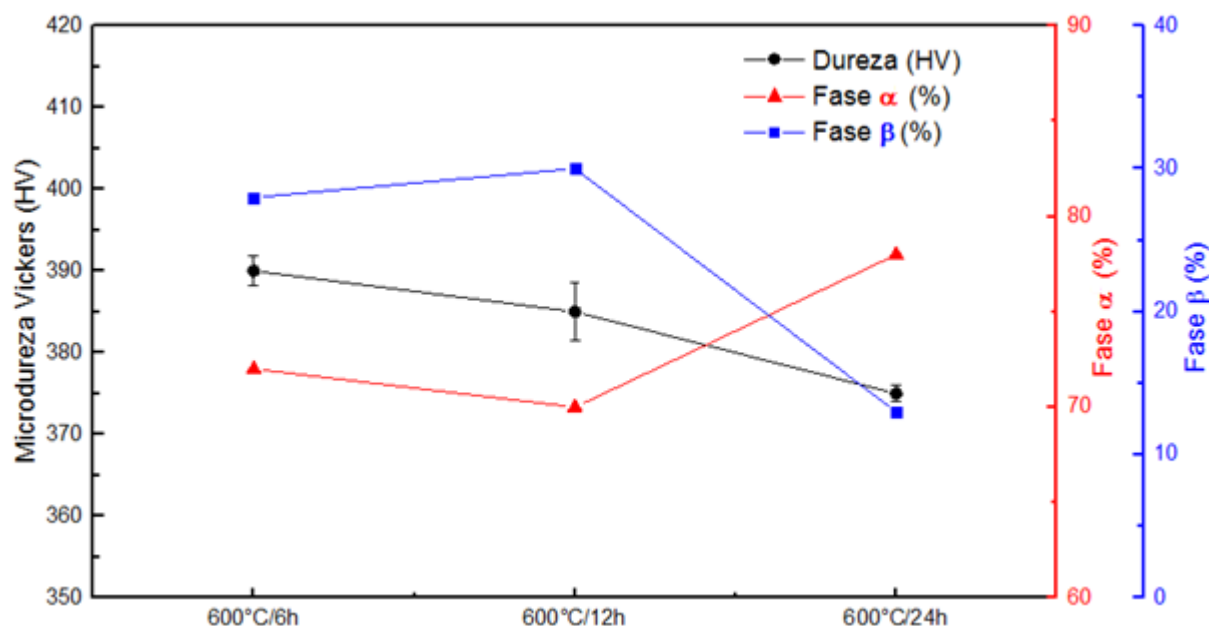


Figura 36 - Análise de microdureza Vickers em relação a quantidade de fase α da liga Ti-15Zr-5Mo, nas condições tratadas termicamente.

O difratograma e as microscopias ópticas para as amostras da liga Ti-15Zr-10Mo são apresentados na Figura 37.

As amostras exibiram tanto a presença de picos da fase α como de picos da fase β . Os tratamentos térmicos permitiram o aparecimento de picos característicos da fase α assim como um aumento na intensidade de tais picos.

As micrografias da liga na condição bruta de fusão, apresentaram somente contornos de grão do tipo β . No entanto, os tratamentos térmicos promoveram uma microestrutura bifásica. Nota-se a presença de grãos equiaxiais da fase β e a precipitação de fase α , composta por uma estrutura acicular ao redor do contorno de grão e intragranular.

A Figura 38, exibe os parâmetros de rede da fase α e da fase β da liga e sua respectiva quantidade de fase, assim como os valores de microdureza. Já a Figura 39 exibe os valores de microdureza em relação à quantidade de fase α na liga.

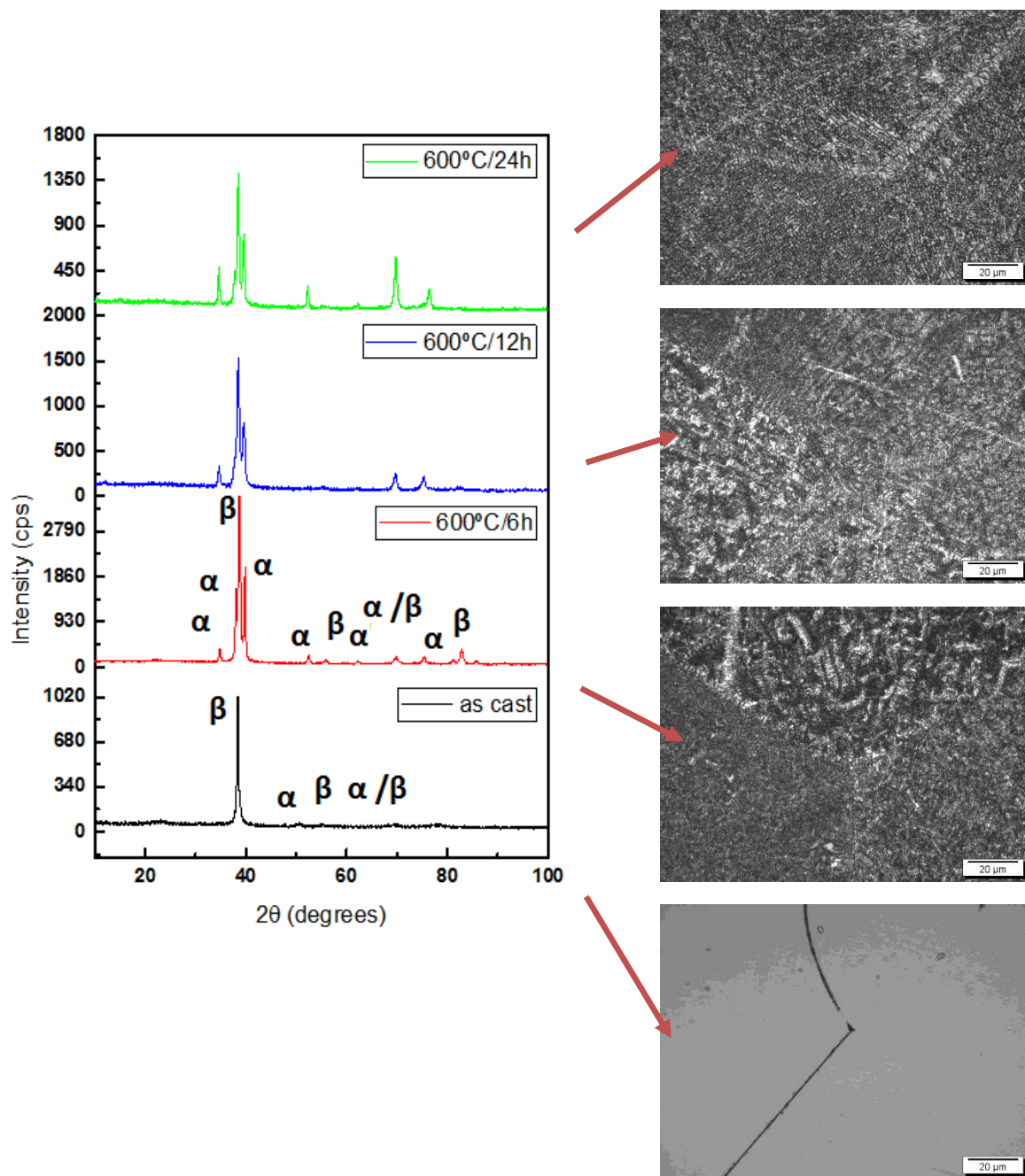


Figura 37 – Difratoograma e microscopias ópticas para as amostras da ligas Ti-15Zr-10Mo nas condições bruta de fusão e após os tratamentos térmicos.

No caso da liga Ti-15Zr-10Mo, os tratamentos térmicos também promoveram um aumento da fase α na liga, sendo que, na condição bruta de fusão esta era predominantemente β com 99% em porcentagem de fase e diminui para 93%, 80% e 64% nas condições tratadas termicamente. Os parâmetros de rede da liga variaram de acordo com o tratamento térmico.

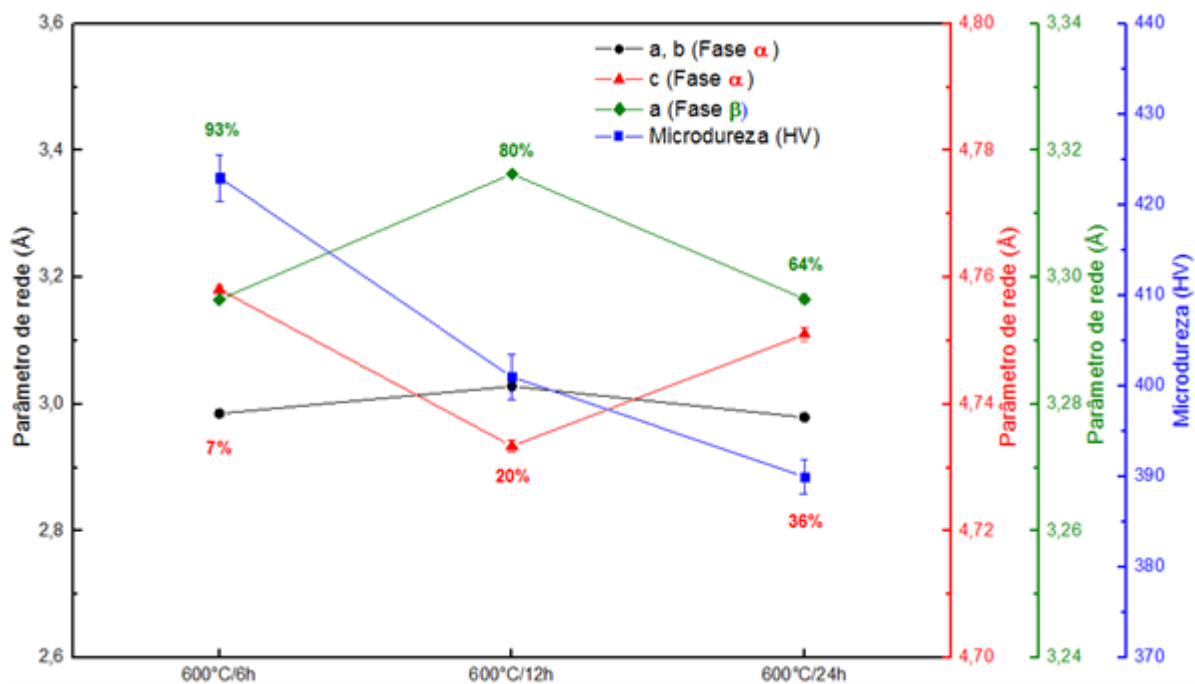


Figura 38 - Análise da porcentagem de fases α e β e dos seus respectivos parâmetros de rede para a liga Ti-15Zr-10Mo, nas condições tratadas termicamente.

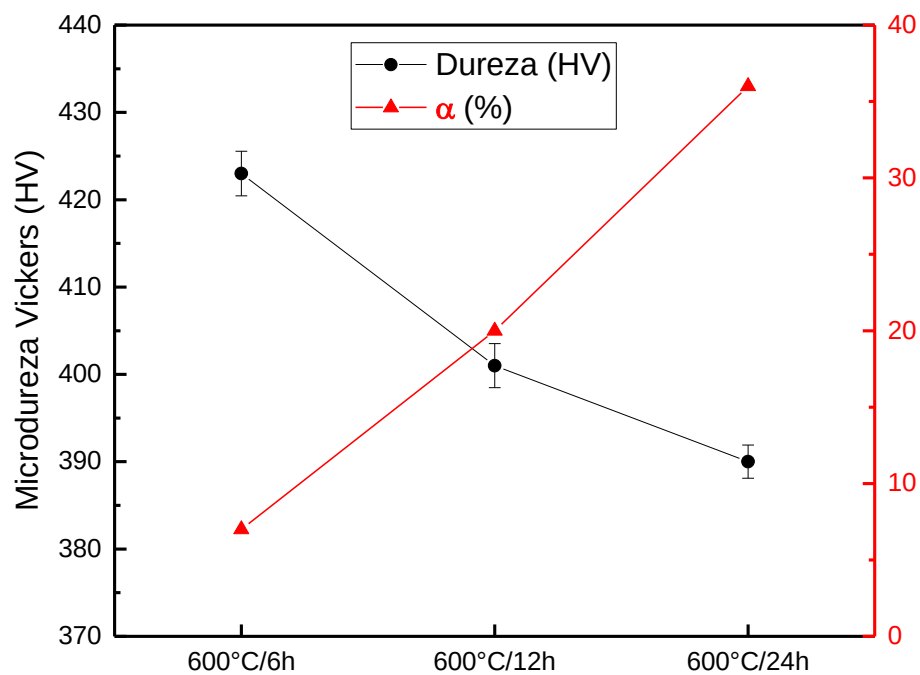


Figura 39 - Análise de microdureza Vickers em relação a quantidade de fase α da liga Ti-15Zr-10Mo, nas condições tratadas termicamente.

A liga Ti-15Zr-10Mo seguiu a tendência exibida pela quantidade de fase α em relação ao tratamento térmico. Pode-se observar que com a diminuição da fase beta na liga, há um decréscimo no valor de microdureza da mesma.

A partir da Figura 40, apresenta-se os difratogramas e as microscopias da liga Ti-15Zr-15Mo.

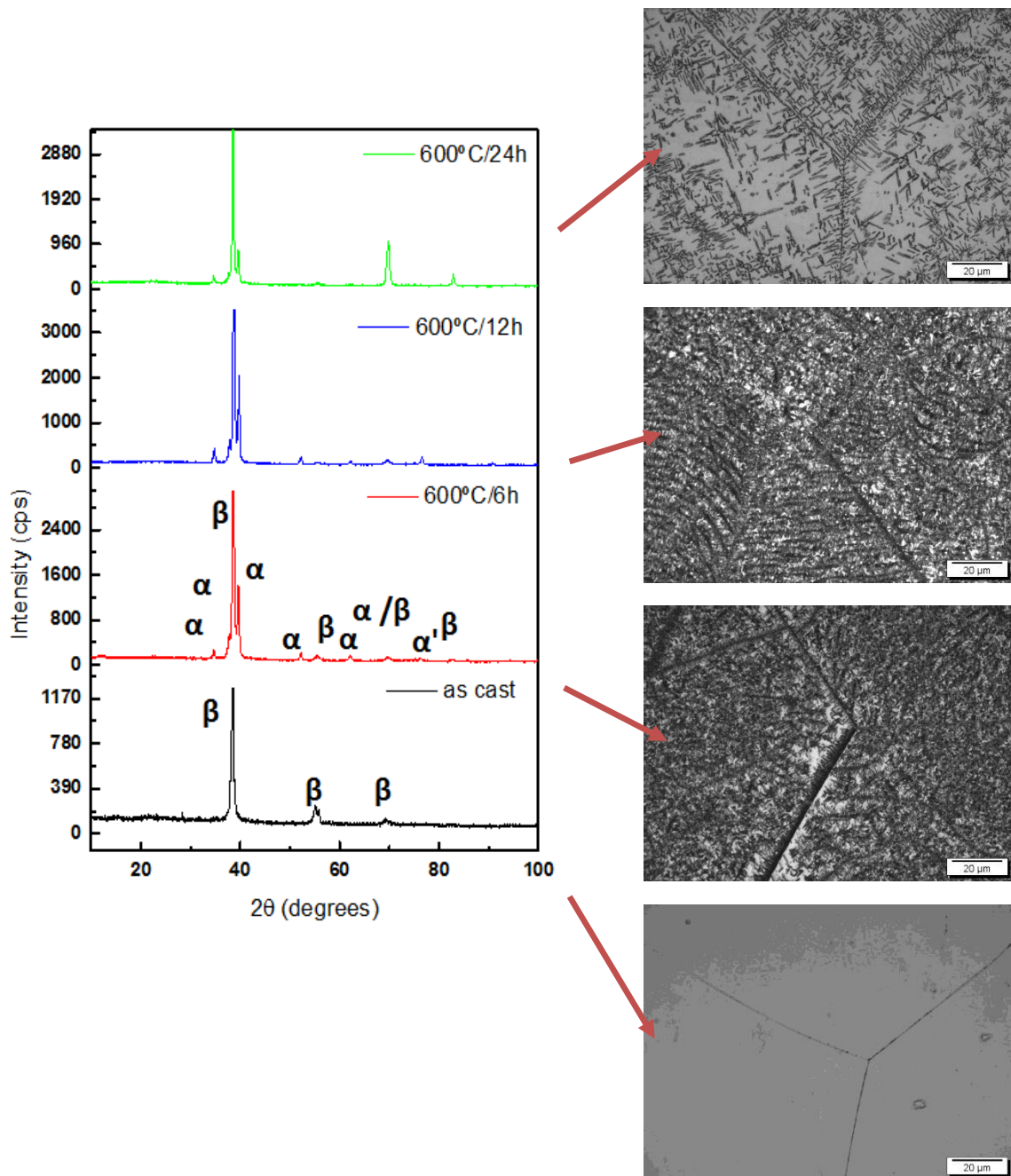


Figura 40 – Difratograma e microscopias ópticas para as amostras da ligas Ti-15Zr-15Mo nas condições bruta de fusão e após os tratamentos térmicos.

Os padrões de difração da liga Ti-15Zr-15Mo na condição bruta de fusão, apresentavam apenas picos que compõem a fase beta. No entanto, a partir dos tratamentos térmicos, nota-se picos de difração da fase α acompanhando picos beta.

As micrografias da liga apresentaram somente contorno de grão característicos do tipo β na condição bruta de fusão. No entanto, os tratamentos térmicos promoveram o crescimento de fase α , com a presença dessa fase na forma de estruturas aciculares e intragranulares.

Na Figura 41, apresenta-se os parâmetros de rede das fases α e β , suas respectivas quantidades de fase e microdureza, para a liga nas condições tratadas termicamente.

A liga Ti-15Zr-15Mo possuía apenas fase β após sua fusão, sendo que os tratamentos térmicos propiciaram uma diminuição dessa fase. Para as condições de tratamento térmico, a diminuição da fase β foi de 100% para 94%, 91% e 76%, respectivamente.

Os parâmetros de rede **a**, **b** e **c** da fase α da liga não apresentaram mudanças significativas entre as condições tratadas termicamente. No entanto, há uma diminuição dos parâmetros da fase β em relação ao aumento de fase α na liga.

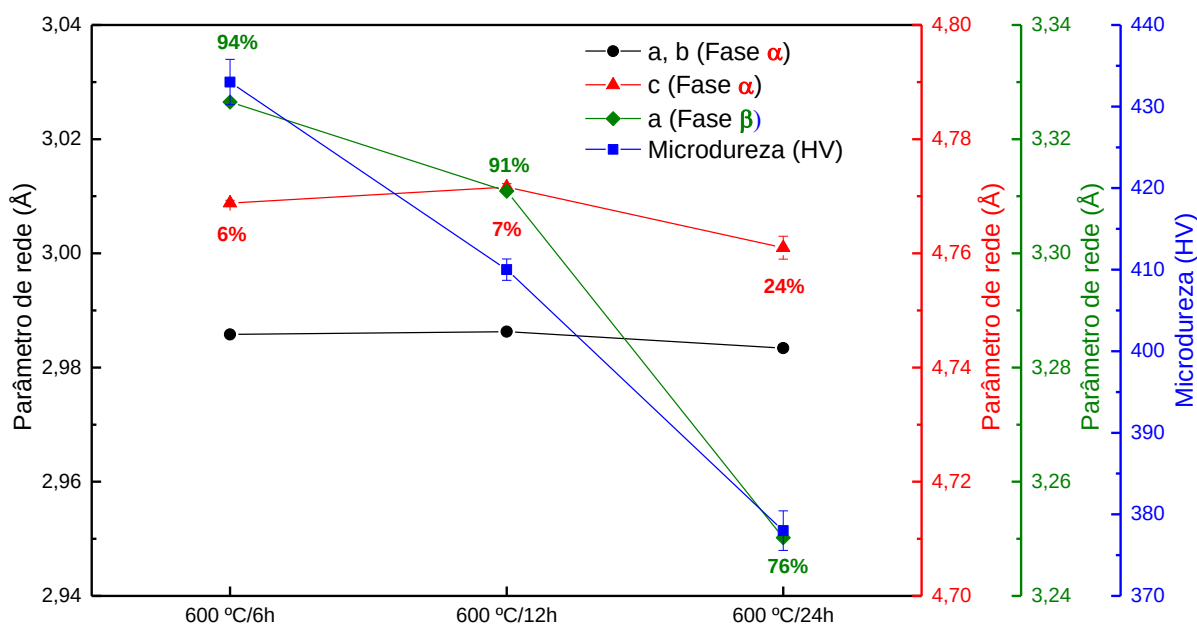


Figura 41 - Análise da porcentagem de fases α e β e dos seus respectivos parâmetros de rede para a liga Ti-15Zr-15Mo, nas condições tratadas termicamente.

A partir da Figura 42, é possível realizar uma análise sobre a microdureza da liga em relação à quantidade de fase α que a compõe. A liga Ti-15Zr-15Mo apresentou o mesmo comportamento que a Ti-15Zr-10Mo, sendo que, para as condições tratadas termicamente é possível perceber uma diminuição na microdureza da liga com o aumento de fase α na mesma.

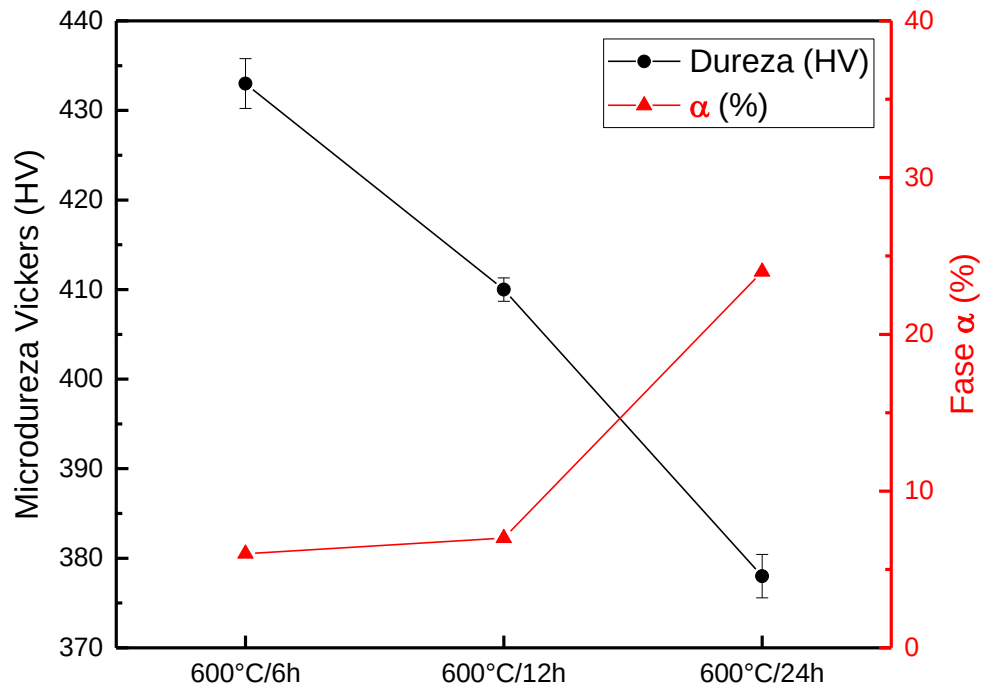


Figura 42 - Análise de microdureza Vickers em relação a quantidade de fase α da liga Ti-15Zr-15Mo, nas condições b tratadas termicamente.

A partir da Figura 43 é possível comparar as condições bruta de fusão e tratadas termicamente em relação à quantidade de fases das ligas do sistema Ti-15Zr-xMo.

Percebe-se que em geral, os tratamentos térmicos realizados a 600°C promoveram uma nucleação e crescimento da fase α a partir da fase β nas ligas estudadas.

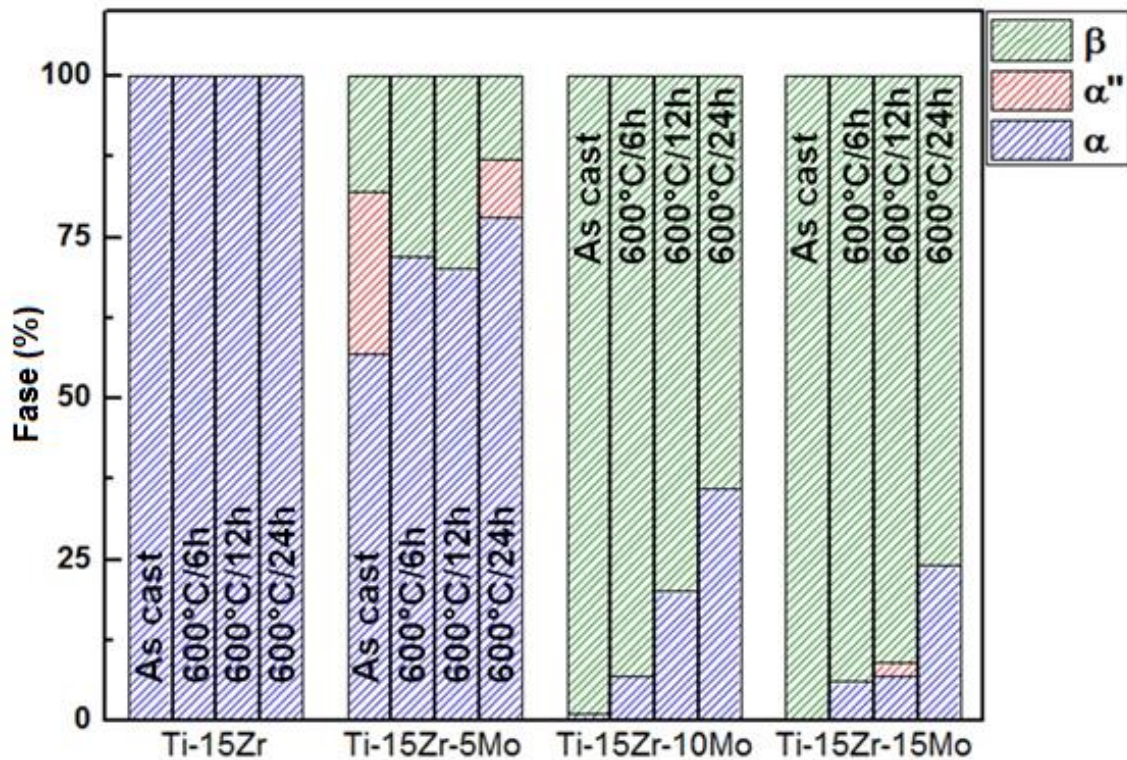


Figura 43 - Comparação entre a quantidade de fases das ligas do sistema Ti-15Zr-xMo.

Nas Figuras 44 a 47 são exibidas as microscopias eletrônica de varredura para as ligas estudadas nesse trabalho, na condição bruta de fusão e os respectivos tratamentos térmicos.

A partir das micrografias, observa-se que os tratamentos térmicos realizados promoveram um crescimento das estruturas aciculares nas ligas, através de um aumento da fase α . Sabe-se que as propriedades mecânicas das ligas de titânio dependem não só da microestrutura, mas como de sua fase cristalina e de sua porção volumétrica. Neste caso, uma liga com predominância de fase β , apresentará valores de dureza maiores quando comparado com ligas de fase α e α'' , sendo que, estudos apontam uma relação entre a fase α'' e menores valores de dureza (HO et al, 1999; EHEMAM-HAGHIGHI et al, 2016; CHEN et al, 2006). Também, a presença de uma fase intermediária ω , pode causar maiores valores de dureza em comparação com outras fases do titânio (LEYENS e PETERS, 2003; LUTJERING e WILLIAMS, 2003).

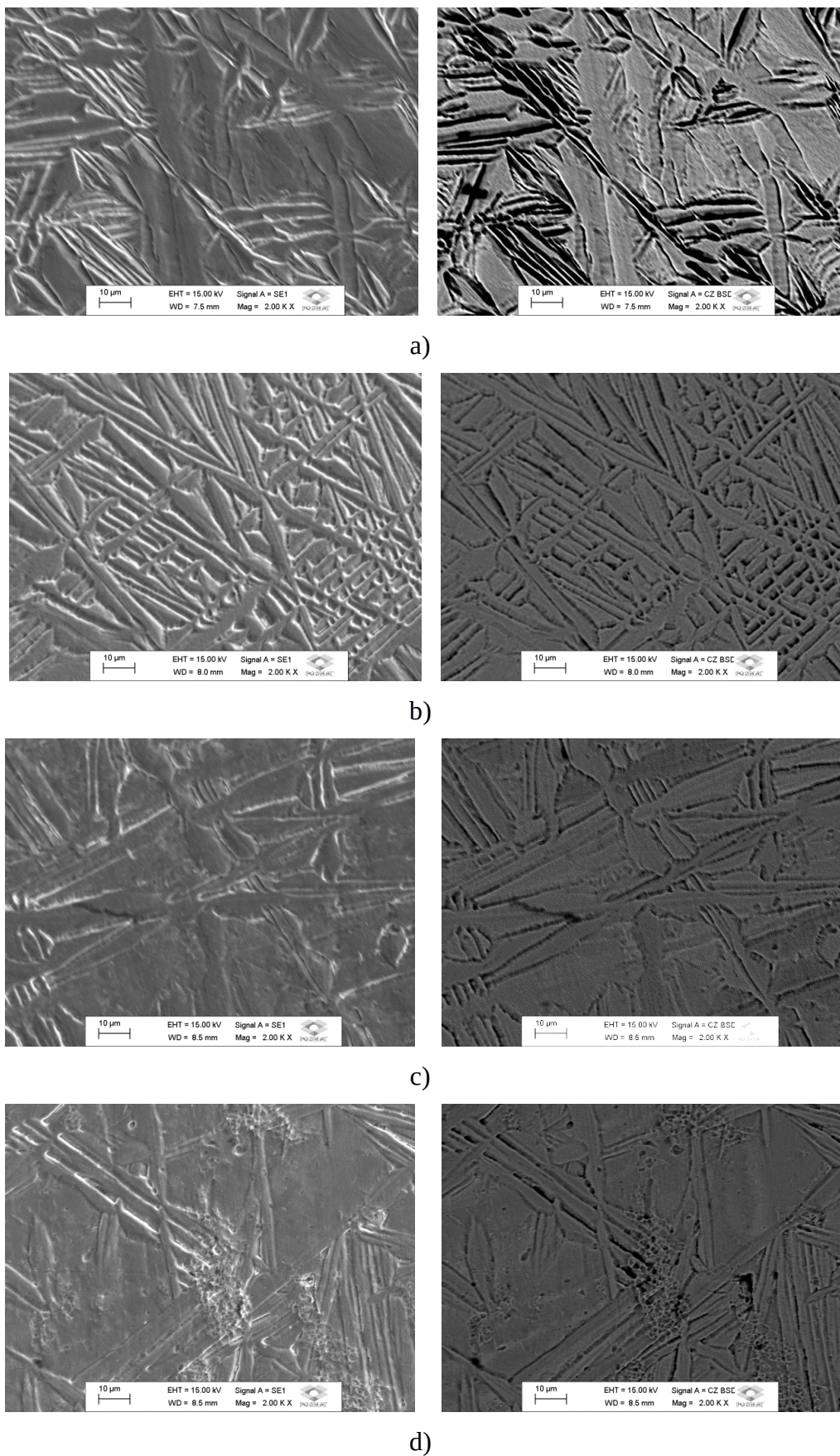
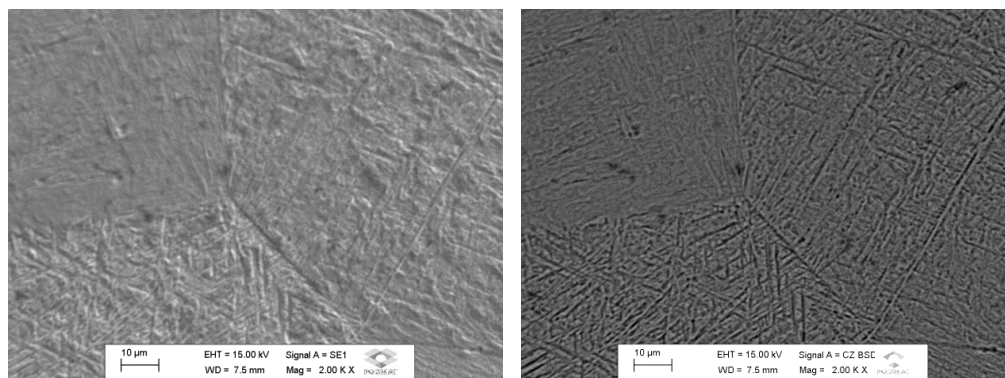
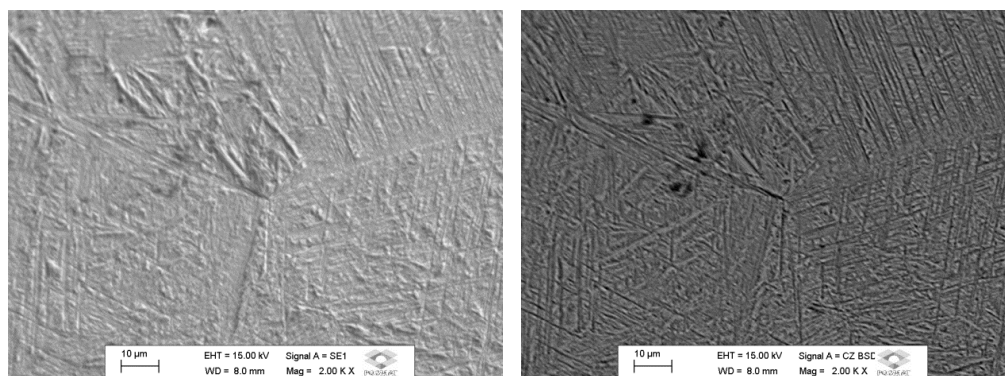


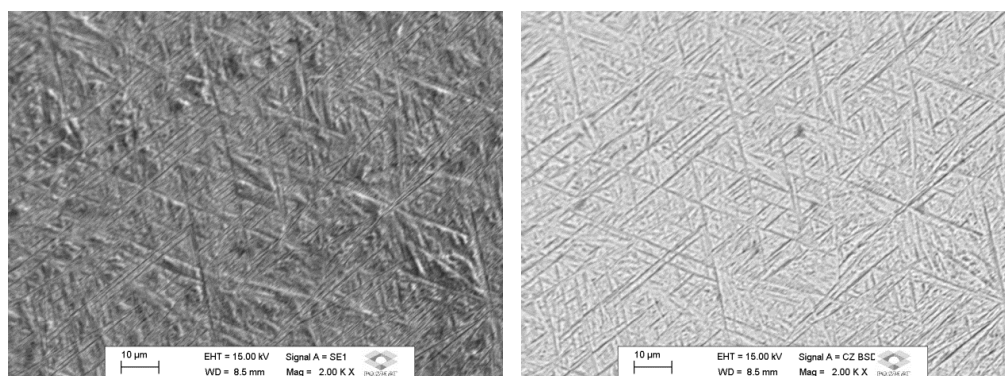
Figura 44 - Microscopia eletrônica de varredura para as amostras da liga Ti-15Zr nas condições: a) Bruta de fusão, b) 600°C/6h, c) 600 °C/12h e d) 600 °C/24h.



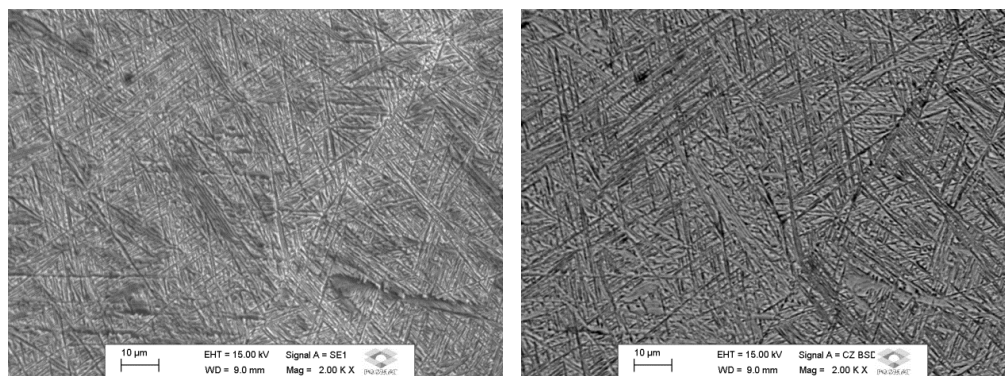
a)



b)

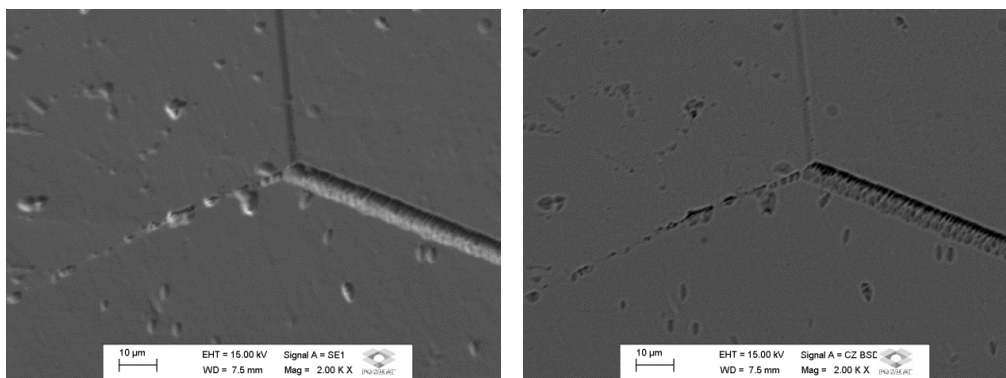


c)

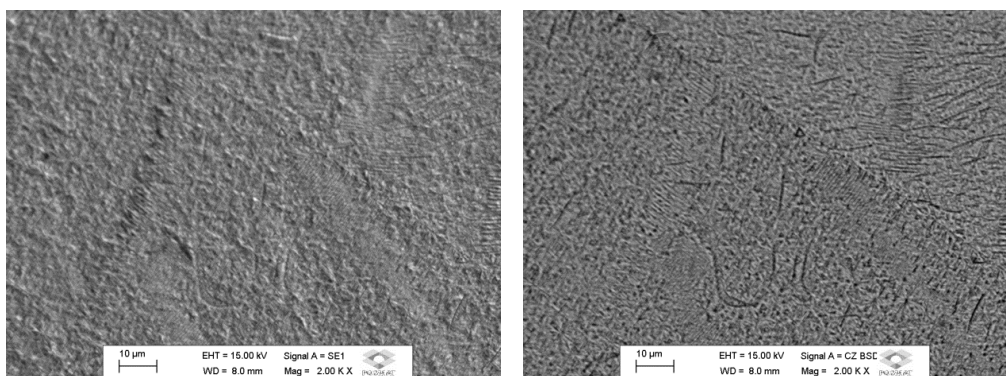


d)

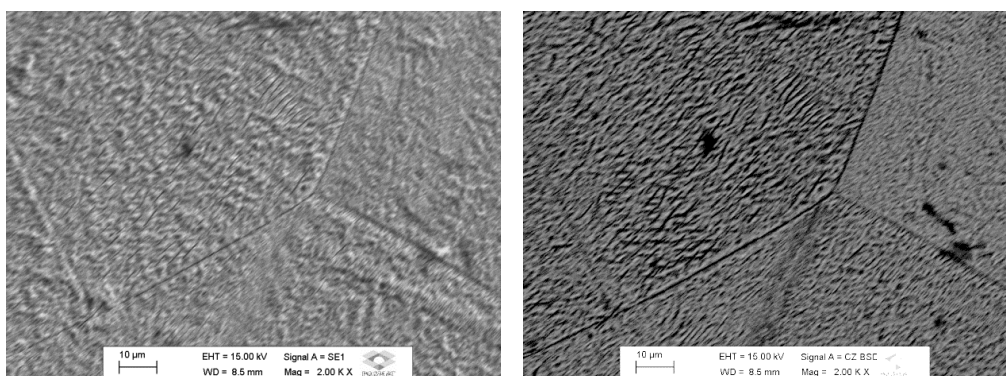
Figura 45 - Microscopia eletrônica de varredura para as amostras da liga Ti-15Zr-5Mo nas condições:
a) Bruta de fusão, b) 600°C/6h, c) 600 °C/12h e d) 600 °C/24h.



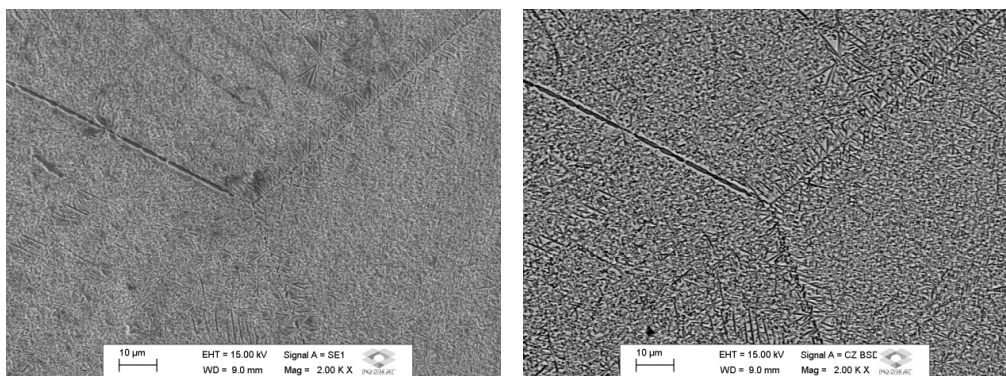
a)



b)

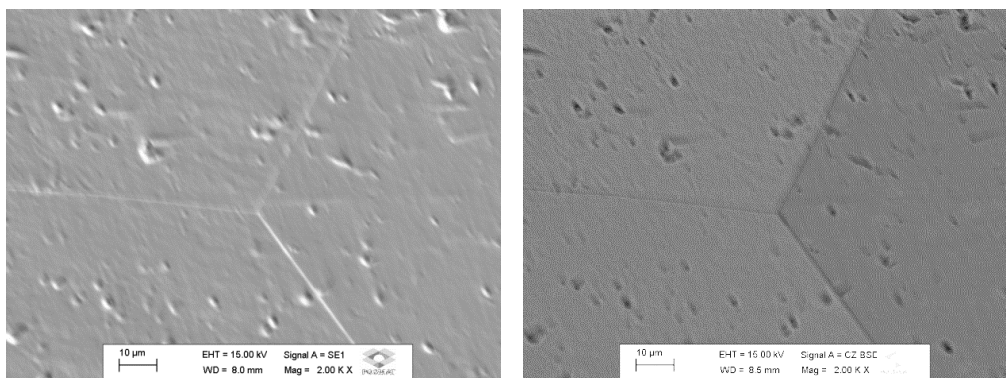


c)

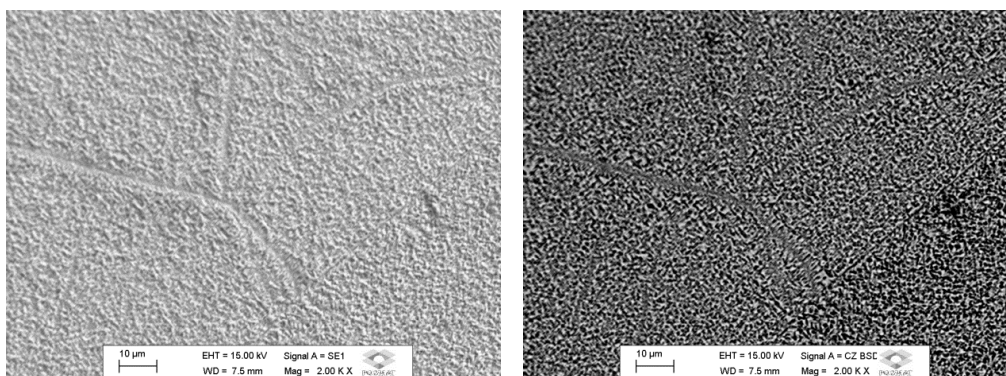


d)

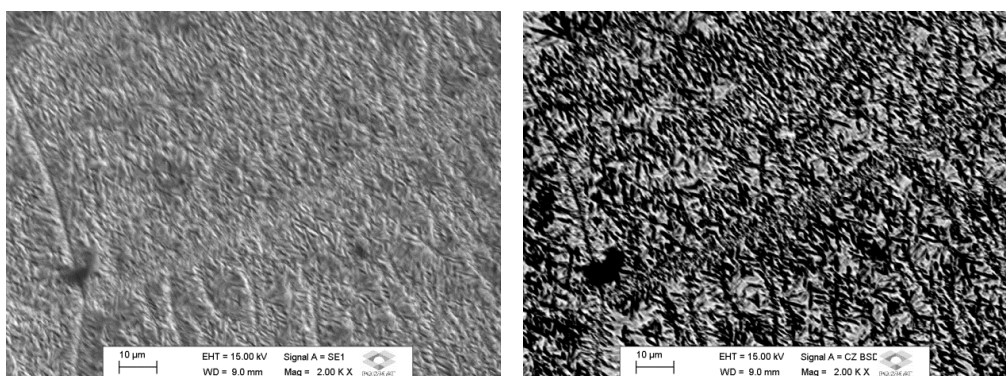
Figura 46 - Microscopia eletrônica de varredura para as amostras da liga Ti-15Zr-10Mo nas condições: a) Bruta de fusão, b) 600°C/6h, c) 600 °C/12h e d) 600 °C/24h.



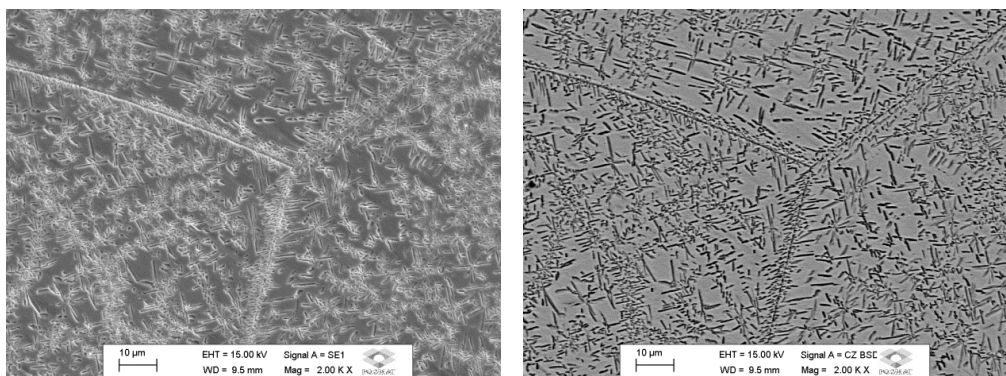
a)



b)



c)



d)

Figura 47 - Microscopia eletrônica de varredura para as amostras da liga Ti-15Zr-15Mo nas condições: a) Bruta de fusão, b) 600°C/6h, c) 600 °C/12h e d) 600 °C/24h.

A partir da Figura 48 é possível comparar os valores de dureza obtidos entre as ligas e os tratamentos térmicos realizados. Para as ligas na condição bruta de fusão, houve um aumento da dureza com o aumento do teor de fase β , sendo que, a liga Ti-15Zr-15Mo apresentou um valor menor comparado com a Ti-15Zr-10Mo. Tal efeito, pode estar relacionado com o fato de que a liga Ti-15Zr-10Mo é propensa a formar pequenas quantidades de fase ω (CORREA et al, 2016). Os tratamentos térmicos também foram sensíveis à quantidade de molibdênio na liga. As amostras na condição bruta de fusão estão representadas pela linha preta, o tratamento térmico de 600 °C/6h corresponde a linha vermelha, o de 600 °C/12h pela linha azul e o tratamento de 600 °C/24h pela linha de cor verde.

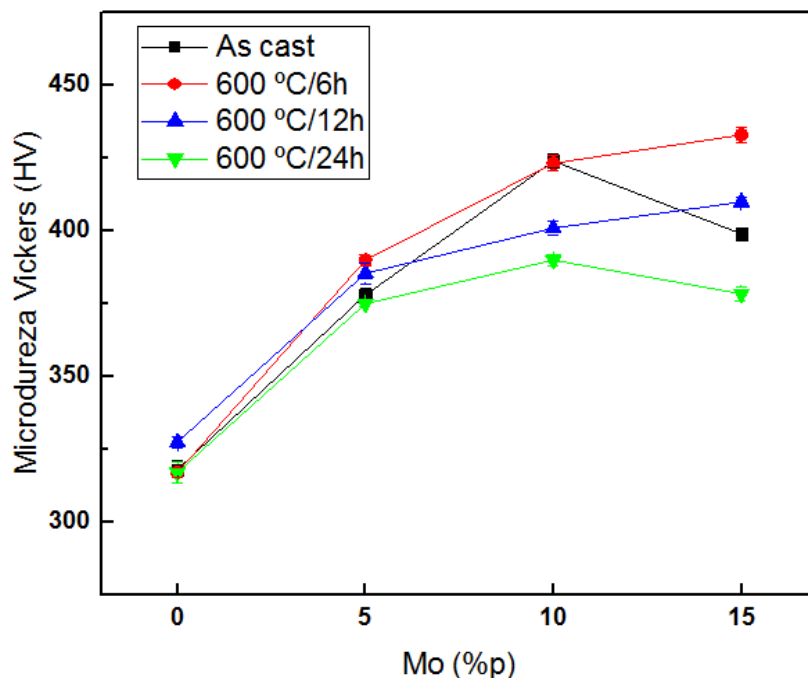


Figura 48 - Relação entre os valores de dureza obtidos para as amostras após a fusão e tratadas termicamente a 600°C.

Observa-se que com o aumento do tempo do tratamento térmico a 600°C, há uma diminuição no valor na microdureza em relação ao aumento de fase α na liga. Sendo que, para os tratamentos térmicos de 6h e 12h, esses valores são maiores do que na condição bruta de fusão e para o tratamento de 24h, menores. Tal efeito, pode estar relacionado ao alívio de stress com o aumento do tempo de tratamento térmico juntamente com a maior quantidade de fase α na liga. Para a liga Ti-15Zr-10Mo, percebe-se que há uma diminuição dos valores de microdureza, o que pode representar uma supressão da fase ω na liga. De fato, alguns estudos revelam que para as ligas de Ti, a fase ω pode atuar como um sítio de nucleação para a fase α ,

conduzindo a uma estrutura acicular fina e dispersa na superfície da amostra. Consequentemente, existe uma diminuição da dureza em função da duração no tratamento térmico (PRIMA et al, 2006).

5.3.2. Tratamentos térmicos à 900°C e 1000°C

Os tratamentos térmicos de 900°C e 1000°C foram realizados com o mesmo patamar de 8 horas, mas variando a taxa de resfriamento em resfriamento lento (5°C.min⁻¹) e resfriamento rápido ao ar (119 °C.min⁻¹ e 128°C.min⁻¹). Devido aos resultados obtidos anteriormente, para as ligas Ti-15Zr e Ti-15Zr-5Mo, que não apresentarem mudança significativa em sua estrutura e propriedades mecânicas, para essas ligas foram realizadas apenas análises microestruturais e de microdureza. Para as ligas Ti-15Zr-10Mo e Ti-15Zr-15Mo, por terem apresentado mudanças mais significativas, foram realizadas as análises estruturais por DRX, microestruturais, Refinamento Rietveld e em termos de sua microdureza.

Para a liga Ti-15Zr, observa-se pela Figura 49 apenas uma estrutura acicular lamelar para todas as condições de tratamentos térmico. Para a condição tratada a 1000°C e resfriada lentamente, percebe-se um tamanho maior dessas estruturas lamelares, quando comparadas com as outras condições estudadas.

Para o caso da liga Ti-15Zr-5Mo, observa-se através da Figura 50 que os tratamentos térmicos com resfriamento rápido apresentaram uma microestrutura bifásica composta por contornos de grão característicos de fase β e estruturas aciculares nos contornos do grão e intragranulares. Por outro lado, os tratamentos térmicos resfriados lentamente exibem uma microestrutura homogênea composta somente por estruturas aciculares.

A Figura 51 apresenta os difratogramas e as micrografias da liga Ti-15Zr-10Mo. É possível observar que os difratogramas obtidos apresentam um aumento na intensidade dos picos característicos da fase β para os tratamentos resfriados rapidamente e um aumento nos picos característicos da fase α para os resfriados lentamente.

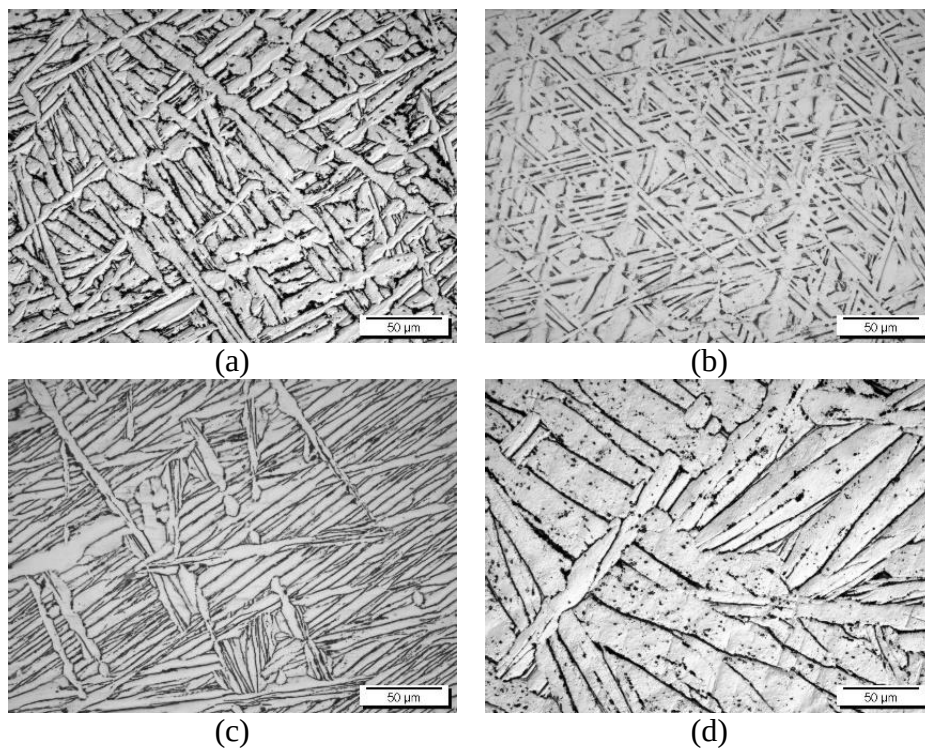


Figura 49 - Microscopia óptica para as amostras da liga Ti-15Zr nas condições: a) 900°C/8h - AC, b) 900°C/8h - SC, c) 1000°C/8h - AC e d) 1000°C/8h - SC.

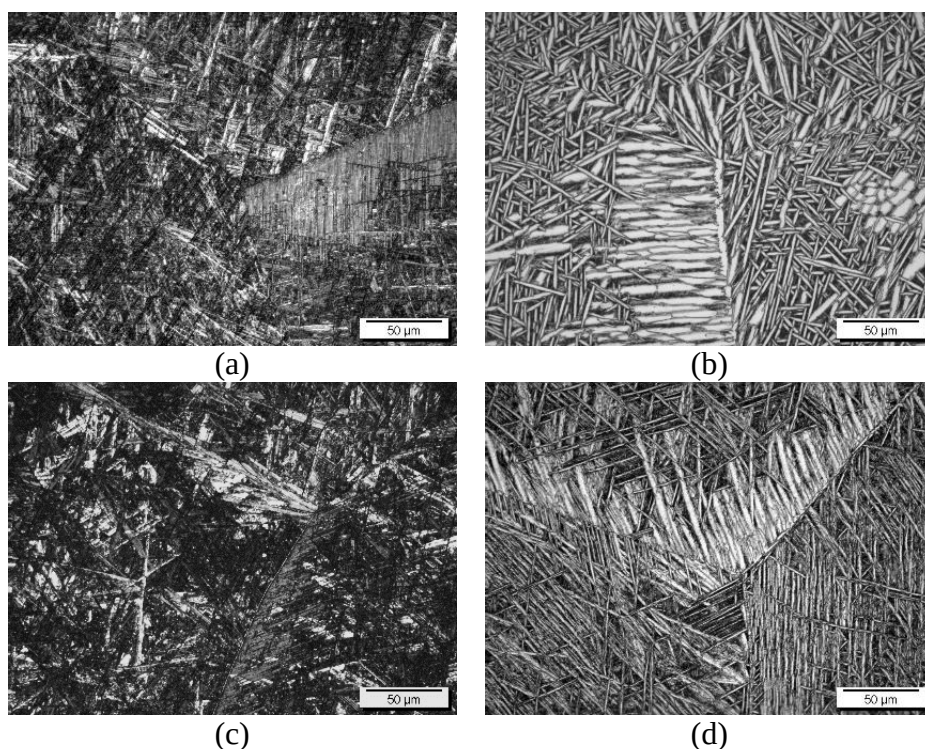


Figura 50 - Microscopia óptica para as amostras da liga Ti-15Zr-5Mo nas condições: a) 900°C/8h - AC, b) 900°C/8h - SC, c) 1000°C/8h - AC e d) 1000°C/8h - SC.

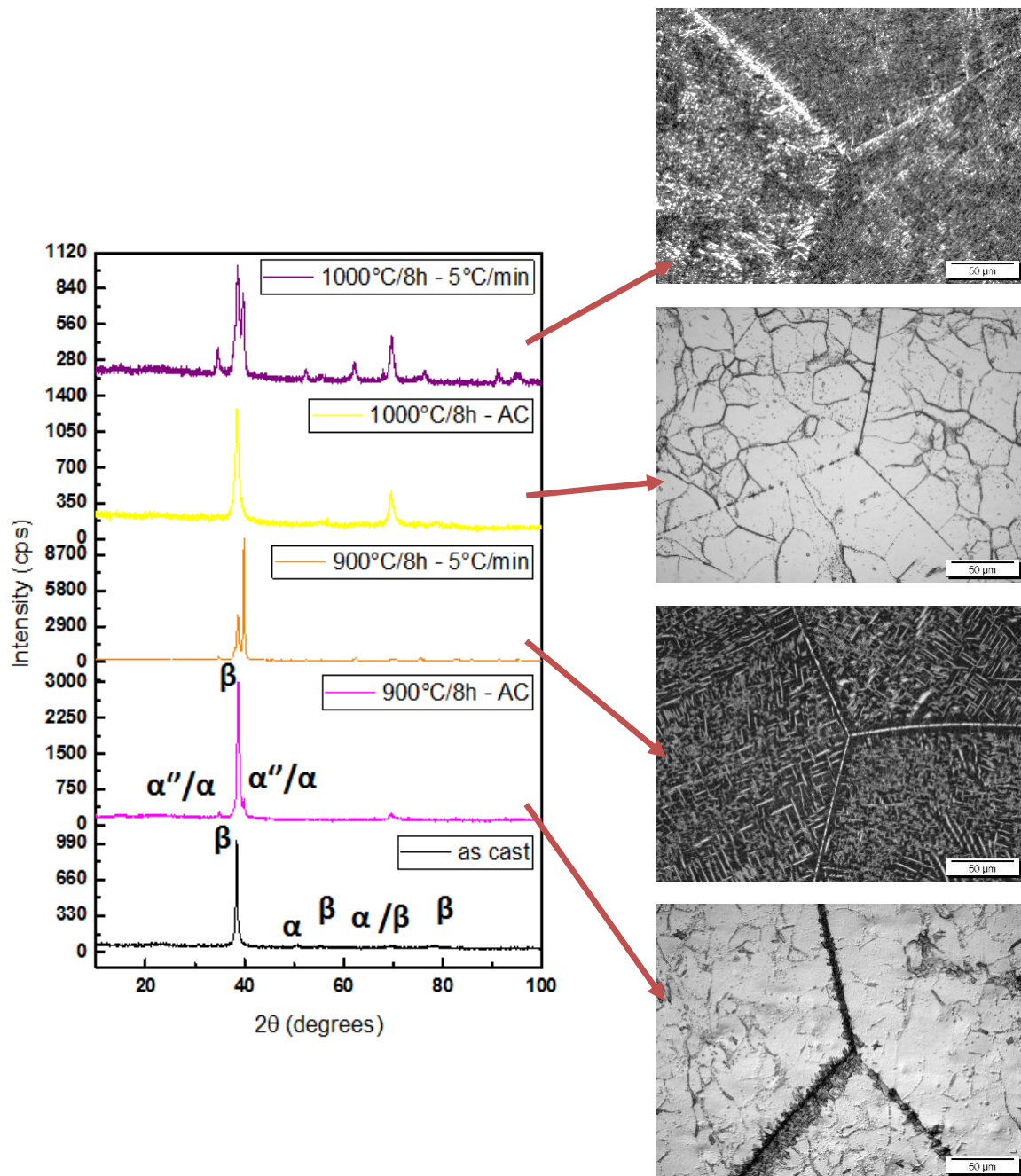


Figura 51 - Difratoograma e microscopias ópticas para as amostras da ligas Ti-15Zr-10Mo nas condições bruta de fusão e após os tratamentos térmicos.

As micrografias apresentaram contornos de grão característicos da fase β para as condições resfriadas rapidamente, sendo que, para o tratamento térmico a 900°C é possível observar uma estrutura acicular fina nos contornos de grão, característicos de fase α . Os tratamentos térmicos resfriados lentamente a 5°C.min⁻¹, exibem uma microestrutura semelhante as amostras da liga Ti-15Zr-5Mo resfriadas ao ar, composta por grãos do tipo beta e uma estrutura acicular nos contornos de grão e intragranular.

A Figura 52 apresenta os parâmetros de rede e a quantidade de fase β na liga em relação com o tratamento térmico efetuado. Para a liga Ti-15Zr-10Mo, sendo predominantemente β após sua fusão com 99% dessa fase, os tratamentos térmicos exibiram um comportamento consistente com o tipo de resfriamento realizado. Sendo que, para os tratamentos térmicos resfriados ao ar (AC), há uma maior quantidade de fase β na liga, com 100% e 99% para os tratamentos de 900°C/8h e 1000°C/8, respectivamente. Por outro lado, para os tratamentos térmicos resfriados lentamente a 5°C.min⁻¹ (SC), há uma diminuição da fase β e consequentemente um aumento de fase α na liga, apresentando 72% e 70% de fase β para os tratamentos de 900°C/8h e 1000°C/8 respectivamente. O tratamento térmico acima da temperatura β -transus associado com um resfriamento rápido é capaz de reter uma maior concentração de fase β , já o resfriamento lento permite uma maior nucleação de fase α na liga (ZHU et al, 2012; TIAN et al, 2014; GAO et al, 2017). Em relação aos parâmetros de rede da fase β , percebe-se que, em geral, não há grandes mudanças, apenas o tratamento térmico de 900°C/8h resfriado ao ar que apresentou um valor elevado comparado aos demais.

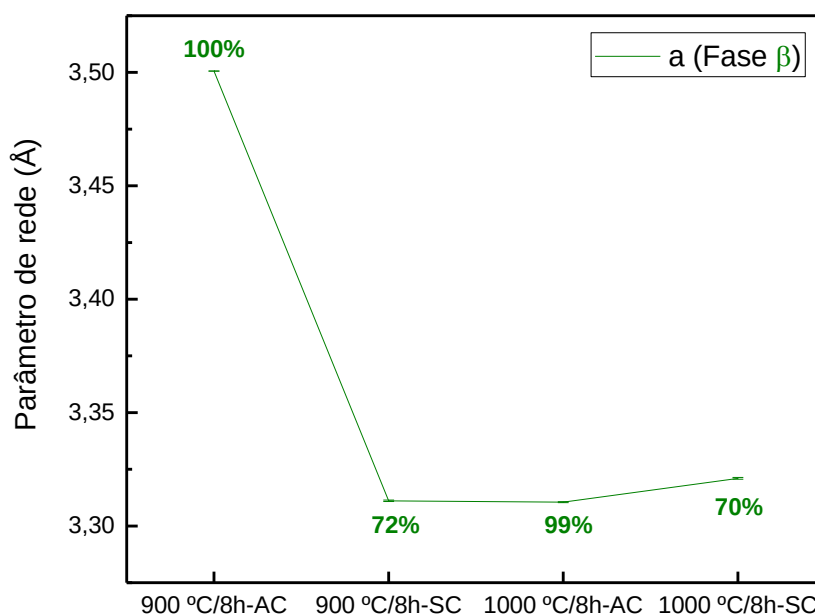


Figura 52 - Análise da porcentagem de fase β e do seu parâmetros de rede para a liga Ti-15Zr-10Mo, nas condições bruta de fusão e tratadas termicamente.

Através da Figura 53 é possível analisar o efeito da porção volumétrica de fase β na liga em relação à microdureza Vickers de acordo com o tratamento térmico efetuado. A curva em preto representa o valor da microdureza e a curva em verde a porcentagem de fase β na amostra.

Pode-se perceber, que a dureza da liga está relacionada com a quantidade de fase β na mesma. Para os tratamentos térmicos com resfriamento rápido, há uma maior porcentagem de fase β , aumentando a dureza do material. Quando o tratamento térmico é resfriado lentamente, a precipitação e nucleação de fase α no material diminui o seu valor de dureza.

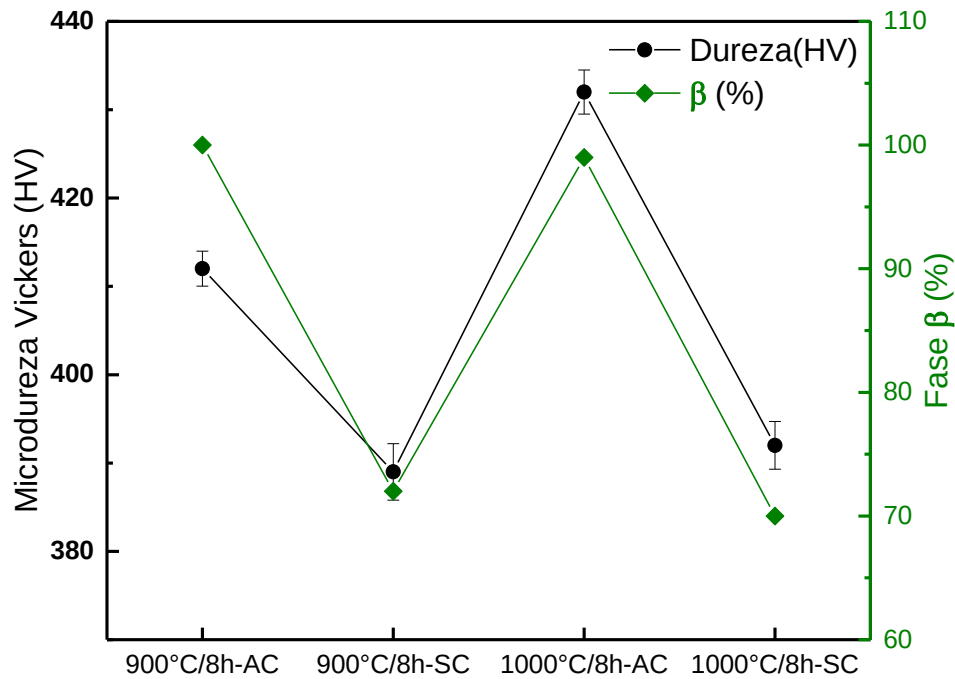


Figura 53 - Análise de microdureza Vickers em relação a quantidade de fase β da liga Ti-15Zr-10Mo, nas condições tratadas termicamente.

Na Figura 54, observa-se o difratograma de raios x para a liga Ti-15Zr-15Mo juntamente com as microscopias ópticas nas condições tratadas termicamente a 900°C/8h e 1000°C/8h, variando a taxa de resfriamento. A partir do difratograma, percebe-se que para a liga que anteriormente possuía apenas picos característicos de fase β , os tratamentos térmicos também apresentaram picos característicos da fase ortorrômbica α'' quando resfriados rapidamente e picos característicos da fase α quando resfriados lentamente.

Através das micrografias, observa-se uma microestrutura composta por contornos de grão do tipo β e uma estrutura acicular de agulhas finas para ambos os tratamentos térmicos de 900°C/8h (resfriado lentamente e rapidamente) e para o tratamento de 1000°C/8h resfriado lentamente à 5°C.min⁻¹. Porém, o tratamento térmico a 1000°C/8h resfriado rapidamente à 128°C.min⁻¹, exibe apenas contornos de grão da fase β .

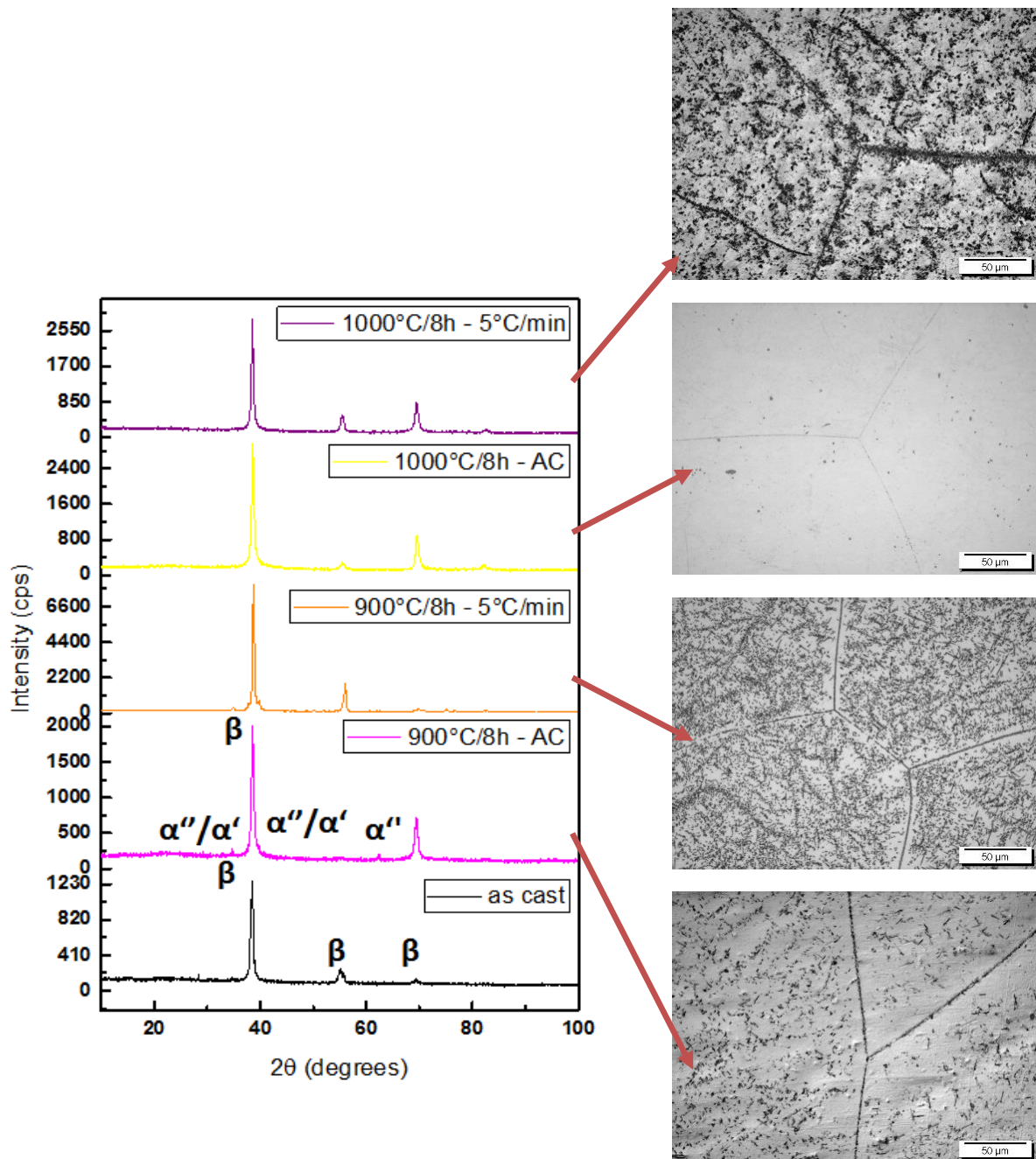


Figure 54 - Difratoograma e microscopias ópticas para as amostras da liga Ti-15Zr-15Mo nas condições bruta de fusão e após os tratamentos térmicos.

Na Figura 55, observa-se que os parâmetros de rede da fase β também não apresentaram variações significativas. Percebe-se apenas uma diminuição nos parâmetros para o tratamento térmico de 900°C/8h resfriado lentamente. A liga Ti-15Zr-15Mo, também não apresentou grandes mudanças em suas porcentagens de fase, variando entre 100% e 95% de fase β apenas.

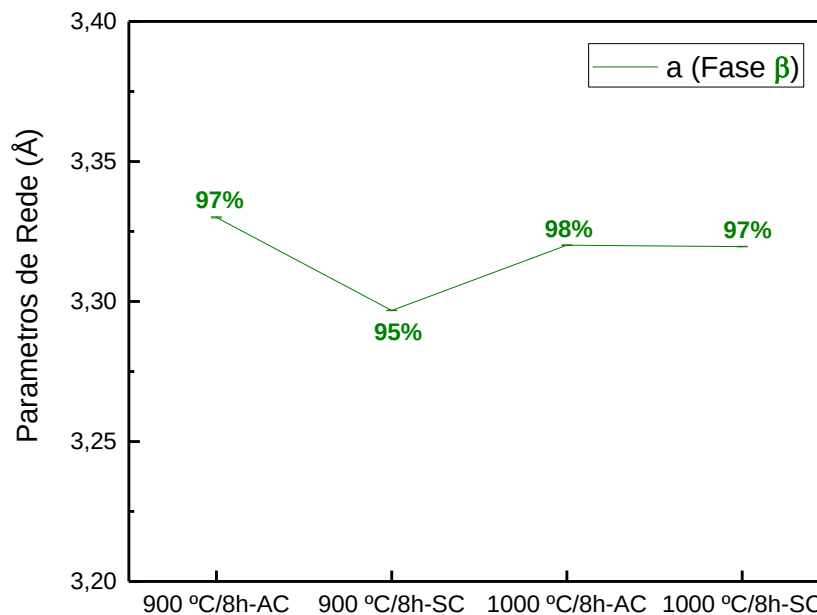


Figura 55 - Análise da porcentagem de fase β e do seu parâmetros de rede para a liga Ti-15Zr-15Mo, nas condições bruta de fusão e tratadas termicamente.

Na Figura 56, pode-se analisar o efeito da microdureza para os tratamentos térmicos realizados. Pelo gráfico, percebe-se uma relação entre a porcentagem de fase β com a variação na microdureza da liga, exceto para o tratamento térmico de 1000°C/8h resfriado lentamente à 5°C.min⁻¹. A condição em questão, apresentou valor de dureza maior do que as outras amostras da liga, mesmo com a maior presença de fase α . É possível analisar tal efeito pela presença da fase α'' para as ligas resfriadas rapidamente e da fase α para as ligas resfriadas lentamente (ver Figura 57), sendo que a fase α'' apresenta valores menores de microdureza do que estruturas com fase α (STELLA et al, 2013). Observa-se que devido as porcentagens de fase β serem muito próximas, entre 95-98%, a variação na microdureza pode estar mais relacionada com a presença da fase α ou α'' na liga.

Pelo gráfico de porcentagem de fases da Figura 57, percebe-se que para a liga Ti-15Zr-10Mo, os tratamentos térmicos resfriados ao ar promoveram fase β na liga, sendo que, a condição tratada à 1000°C apresentou uma certa quantidade de fase ortorrômbica α'' . Por outro lado, os tratamentos resfriados lentamente foram responsáveis pelo crescimento de fase α na liga, composta por uma estrutura acicular nos contornos do grão e intragranular. Para a liga Ti-15Zr-15Mo, apesar de ainda ser predominantemente β , os tratamentos térmicos com razão de resfriamento elevada exibiram uma pequena porção da fase ortorrômbica α'' . Enquanto que, os tratamentos térmicos com razão de resfriamento baixa, promoveram um pequeno crescimento de fase α na liga.

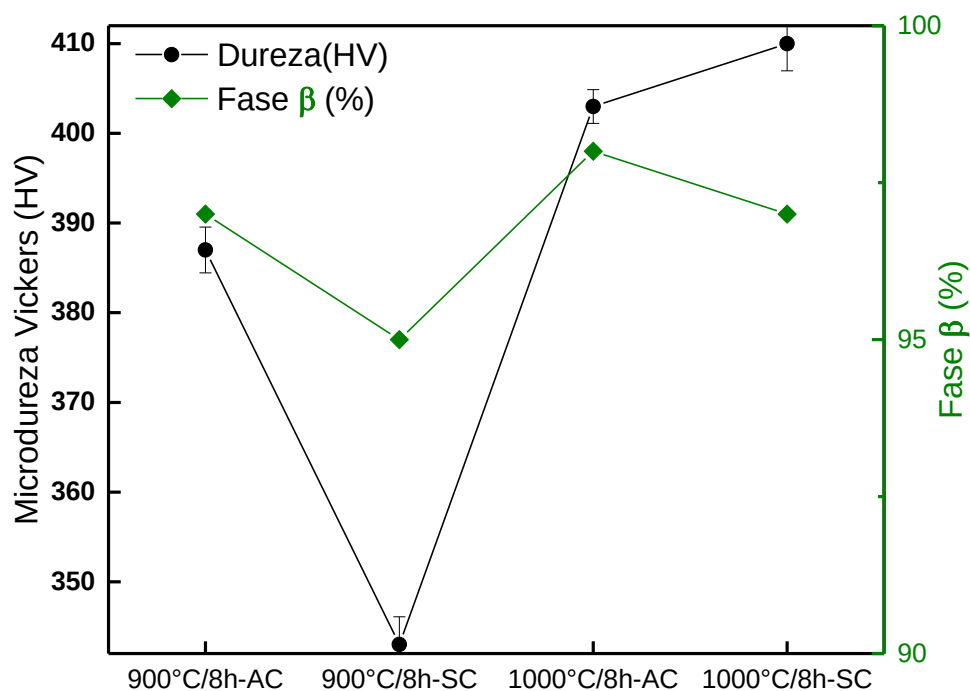


Figura 56 - Análise de microdureza Vickers em relação a quantidade de fase β da liga Ti-15Zr-15Mo, nas condições tratadas termicamente.

Através da Figura 58, apresenta-se um gráfico comparando todos os valores de microdureza obtidos para cada condição de tratamentos térmico das ligas do sistema Ti-15Zr-xMo. A curva em preto representa os valores para a condição bruta de fusão, já curva em vermelho, azul e verde está para os tratamentos térmicos de 600°C/6h, 12h e 24h, respectivamente. Os tratamentos térmicos realizados a 900°C/8h estão representados pela curva de cor rosa, para o resfriamento rápido, e pela curva laranja, para o resfriamento lento. Por fim, o tratamento térmico de 1000°C/8h apresenta a curva de cor amarela e roxa, para o resfriamento rápido e lento, nessa ordem. Percebe-se que de modo geral, a dureza aumenta com a adição de molibdênio na liga, onde os tratamentos térmicos foram capazes de alterar a microdureza do material de acordo com a condição estudada. Para a liga Ti-15Zr, os valores de microdureza obtidos foram de 282 à 327 HV. A liga Ti-15Zr-5Mo, apresentou valores de microdureza entre 331 à 390 HV. Já as ligas do tipo β , apresentaram os maiores valores de dureza, onde a Ti-15Zr-10Mo exibiu valores entre 389 à 432 HV e a Ti-15Zr-15Mo de 343 à 433 HV.

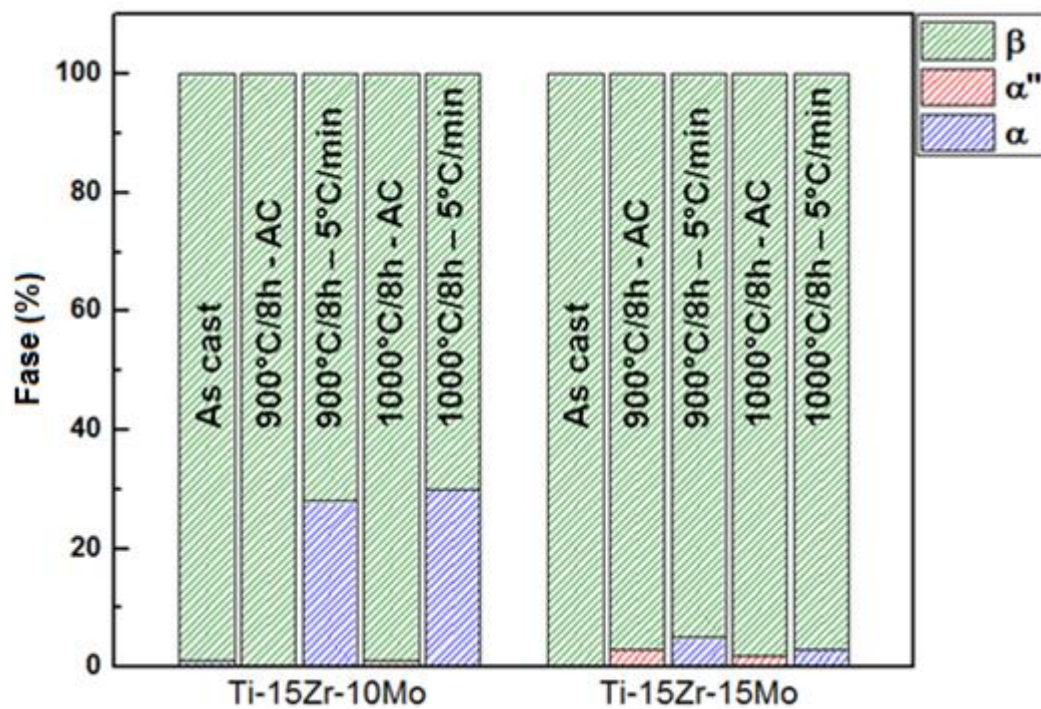


Figura 57 – Porcentagem de fases para os tratamentos térmicos de 900°C/8 e 1000°C/8h das ligas Ti-15Zr-10Mo e Ti-15Zr-15Mo.

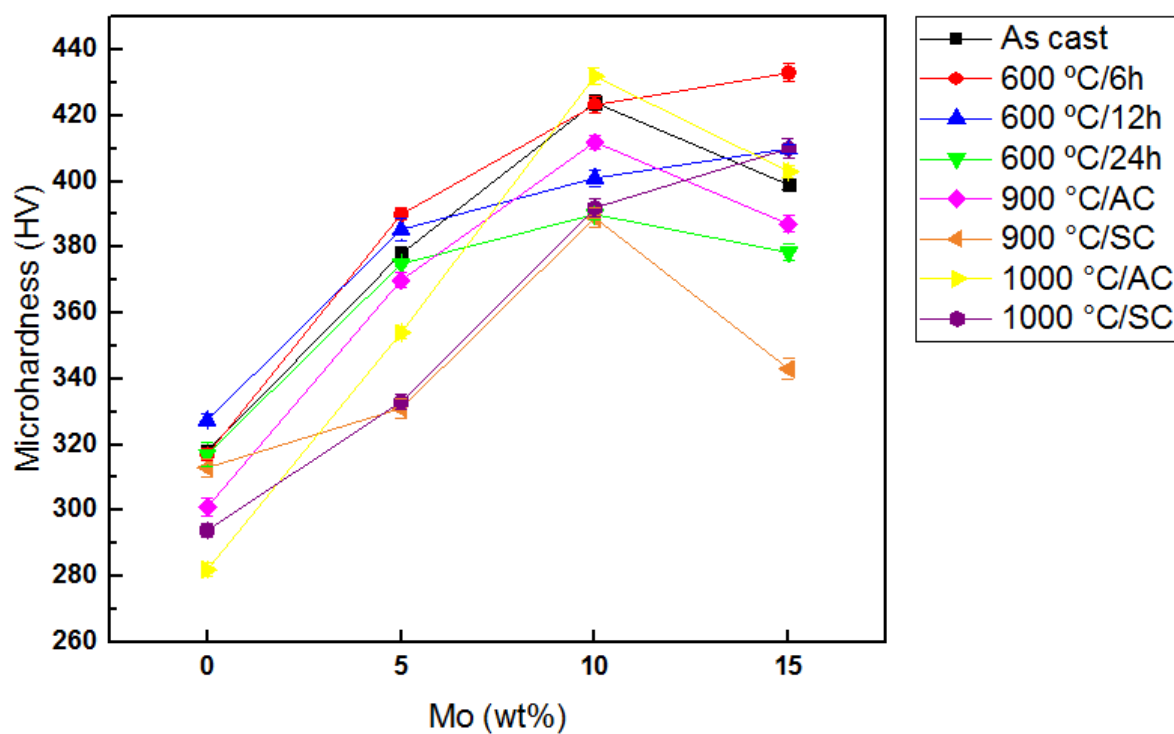


Figura 58 - Relação entre os valores de dureza obtidos para todas as condições das ligas do sistema Ti-15Zr-xMo.

A Figura 59, localizada na próxima página, compara os resultados obtidos de dureza com outras ligas da literatura. Observa-se que as ligas produzidas nesse trabalho apresentaram um valor maior de dureza do que outras ligas conhecidas por sua aplicação como biomateriais. Na figura, as colunas cinzas correspondem à dados de ligas utilizadas como biomateriais na literatura, as colunas de cor marrom representam as ligas do trabalho após a fusão, as colunas de cor vermelha, azul e verde, exibem os resultados de dureza para as ligas tratadas termicamente a 600 °C por 6, 12 e 24 horas respectivamente. Os tratamentos térmicos de 900°C/8h resfriados rapidamente (AC) estão representados pela coluna de cor rosa e os resfriados lentamente (SC) pela coluna de cor laranja. Por fim, os tratamentos de 1000°C/8h são apresentados pela coluna amarela e roxa, para os resfriamentos rápidos (AC) e lentos (SC), nesta ordem.

A liga Ti-15Zr-15Mo tratada termicamente com 600 °C por 6 horas, foi a que apresentou maior valor, sendo este, praticamente igual à Ti-15Zr-10Mo na condição de tratamento de 1000°C/8h com resfriamento ao ar. Por outro lado, a liga Ti-15Zr tratada por 1000°C/8h resfriada ao ar obteve o menor valor de dureza, ficando entre as ligas conhecidas da literatura. As ligas nas demais condições apresentaram valores de dureza intermediários.

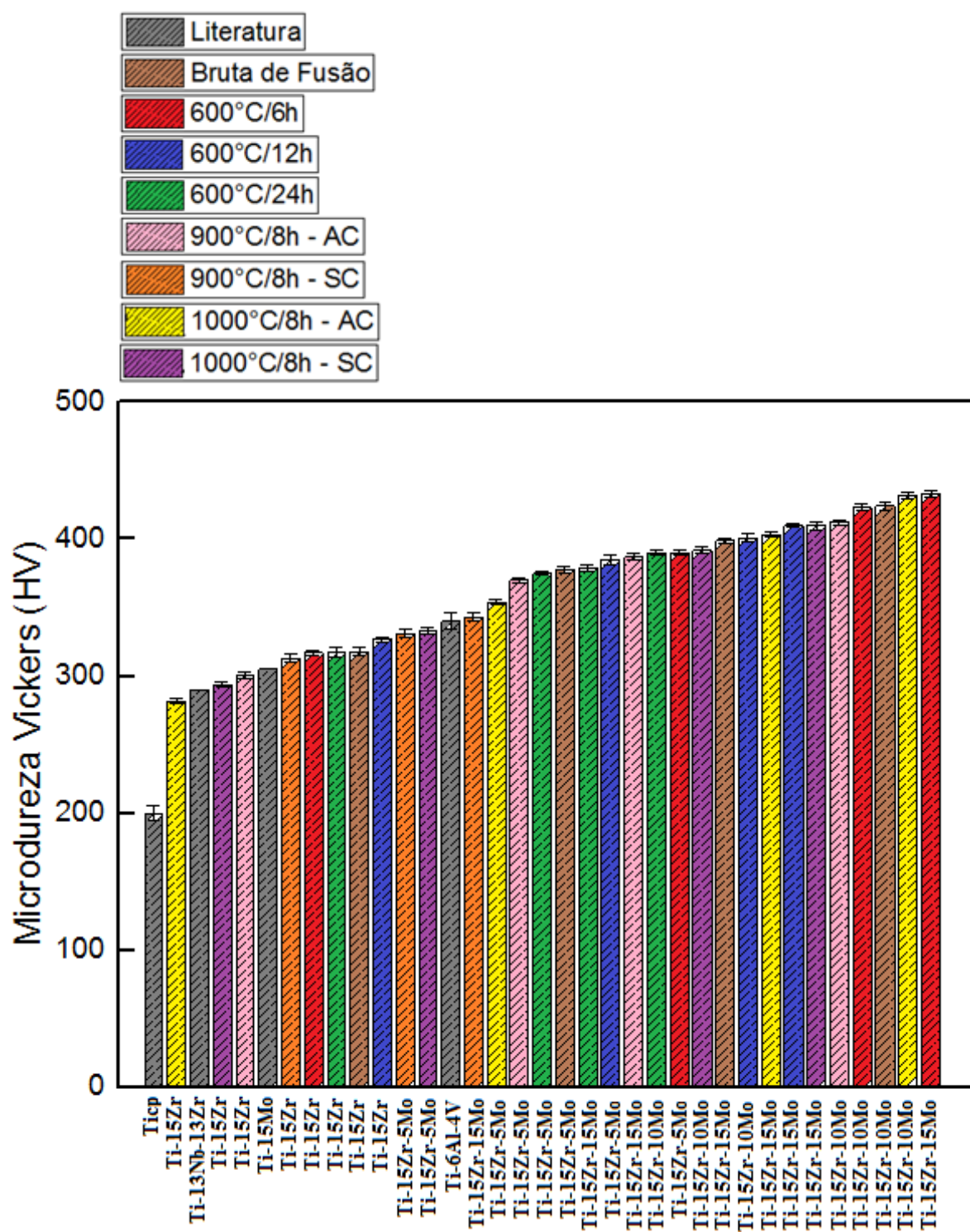


Figura 59 - Comparação entre os valores obtidos para a dureza com outras ligas da literatura.

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos conclui-se que:

- As ligas foram produzidas de forma eficaz e com qualidade, sendo que as caracterizações iniciais das amostras exibiram densidade e composição química próximos dos valores nominais. Além disso, o mapeamento químico verificou uma distribuição homogênea dos elementos de liga, sem a presença de aglomerados, segregados ou porosidade.

- O molibdênio apresentou um comportamento beta estabilizador, onde as ligas fundidas exibiram microestrutura α , $\alpha+\beta$ e β , conforme era desejado.

- Para as amostras na condição bruta de fusão, as microscopias óptica e eletrônica de varredura, corroboraram os resultados obtidos pelo refinamento Rietveld, podendo-se observar: a presença de uma estrutura lamelar α na liga Ti-15Zr; finas agulhas em contornos de grão e intragranular, compondo as fases α , α'' e β na liga Ti-15Zr-5Mo; e apenas contornos de grão característicos da fase β nas ligas Ti-15Zr-10Mo e Ti-15Zr-15Mo.

- Os tratamentos térmicos de 600°C/6h, 12h e 24h propiciaram um crescimento de fase α nas ligas, sendo que, as ligas com predominância de fase β (Ti-15Zr-10Mo e Ti-15Zr-15Mo) relevaram fase α após os tratamentos, conforme observado por microscopia óptica e pelo refinamento Rietveld. Portanto, para os tratamentos térmicos de 600°C há um aumento de fase α na liga com o aumento da duração do tratamento térmico.

- Os tratamentos térmicos realizados à 900°C/8h e 1000°C/8h foram investigados mais a fundo apenas para as ligas do tipo β . A liga Ti-15Zr-10Mo exibiu uma microestrutura composta por contornos de grão do tipo β ou uma estrutura bimodal com a presença da fase α intragranular e nos contornos de grão, dependendo do tipo de resfriamento realizado. Por fim, para a liga Ti-15Zr-15Mo, observa-se uma predominância da fase β com a presença da fase ortorrômbica α'' quando resfriada rapidamente (AC) e um leve acréscimo da fase α quando resfriado à 5°C.min⁻¹ (SC). Para tais tratamento, ficou claro que o tipo de resfriamento utilizado influencia na microestrutura do material e, conseqüentemente, em sua microdureza.

- A análise da microdureza apresentou valores altos em relação a outras ligas da literatura, manifestando grandes alterações de acordo com o tratamento térmico executado. De modo geral, houve um aumento na dureza conforme a adição de molibdênio na liga, sendo que a liga Ti-15Zr apresentou valores de microdureza entre 282 e 327 HV; para a liga Ti-15Zr-5Mo entre 331 a 390 HV; já a Ti-15Zr-10Mo exibiu valores de 389 a 432 HV e a liga Ti-15Zr-15Mo indicou dureza entre 343 e 433 HV.

7. REFERÊNCIAS

AITASALO, K. M.; PELTOLA, M. J. Bioactive glass hydroxyapatite in fronto-orbital defect reconstruction. **Plast. Reconstr. Surg.**, v. 120, n. 7, p. 1963-1972, 2007.

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

ASM HANDBOOK. **Alloy phase diagrams**. v, 3, ASM International: EUA. 2005.

ASM HANDBOOK. **Heat treatment**. v, 4, ASM International: EUA. 2005.

ASM HANDBOOK. **Powder metal technologies and applications**. v, 7, ASM International: EUA. 2005.

ASM HANDBOOK. **Metallography and Microstructure**. v, 9, ASM International: EUA. 2005.

ASM HANDBOOK. **Forming and Forging**. v, 14, ASM International: EUA. 2005.

ASTM E384-11. Standard test method of knop and Vickers hardness of materials. ASTM International: EUA, 2009.

ASTM F2066-11. Standard specification for wrought titanium-15 molybdenum alloy for surgical implant applications. Philadelphia (USA): ASTM, p. 1-5, 2008.

ASTM E92-82. Standard Test Methods for Hardness of Metallic Materials, , In: *Annual Book of ASTM Standards*, Philadelphia, 1992.

ATTALLAH, M. M. et al. Comparative determination of the α/β phase fraction in $\alpha + \beta$ -titanium alloys using X-ray diffraction and electron microscopy. **Materials Characterization**, v. 60, n. 11, p. 1248-1256, 2009.

BABILAS, D. et al Plasma electrolytic oxidation of a Ti-15Mo alloy in silicate solutions. **Materials Letters**, v. 100, p. 252-256, 2013.

BANERJEE, D.; WILLIAMS, J. C. Perspectives on titanium science and technology. **Acta Materialia**, v. 61, p. 844-879, 2013.

BANUMATHY, S.; MANDAL, R. K.; SINGH, A. K. Structure of orthorhombic martensitic phase in binary Ti-Nb alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 106, 6 p., 2009.

BRANEMARK, P. I. et al. Regeneration of bone marrow. **Acta Anat.**, v.59, p.1-46, 1964.

CALLISTER Jr., W. D., **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais**, uma abordagem integrada. 2 ed. LTC. Rio de Janeiro. 2006.

CARDOSO, F. F. et al. Ti–Mo alloys employed as biomaterials: effects of composition and aging heat treatment on microstructure and mechanical behavior. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 32, p. 31-38, 2014.

CHARNLEY, J. Anchorage of the femoral head prosthesis to the shaft of the femur. **J. Bone Joint Surg.**, v. 42B, p. 28-30, 1960.

CHEN, J.; LI, C.; LI, W.; HE, J. J.; QIU, W.; REN, Y. J.; CHEN, J. L.; CHEN, J. H. Study on the relationship between microstructure and mechanical property in a metastable β titanium alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 627, p. 222-230, 2014.

CHEN, X. B.; NOURI, A.; HODGSON, P. D.; WEN, C. E. Advanced Materials. Research, p. 15-17, 2007.

CHEN, Y. Y.; XU, L. J.; LIU, Z. G.; KONG, F. T.; CHEN, Z. Y. Microstructures and properties of titanium alloys Ti-Mo for dental use. **Trans. Nonferrous Me-t. Soc. China**, v. 16, p. 824-828, 2006.

CHIAVERINI, V. *Aços e ferros fundidos*. 7ª Edição. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM, 2005. 599 p.

COLLINGS, E. W. The Physical Metallurgy of titanium Alloys. Ohio: American Society for Metals. **Metals Park**, p. 261, 1984.

CORREA, D. R. N., Kuroda, P. A. B., Grandini, C. R., Rocha, L. A., Oliveira, F. G. M., Alves, A. C., & Toptan, F. (2016). Tribocorrosion behavior of β -type Ti-15Zr-based alloys. *Materials Letters*, 179(C), 118–121. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.05.045>

CORREA, D. R. N.; VICENTE, F. B.; DONATO, T. A. G.; ARANA-CHAVEZ, V. E.; BUZALAF, M. A. R.; GRANDINI, C. R. The effect of the solute on the structure, selected mechanical properties, and biocompatibility of Ti–Zr system alloys for dental applications. **Materials Science and Engineering: C**, v.34, p.354-359, 2014.

COSTA E MEI, A. L. V.; MEI, P. R. Aços ferramenta, inoxidáveis e ligas especiais. *Aços e Ligas Especiais*. Editora Blucher, 2010.

CORTEZ, L. D.; REIS, D. A. P.; BRIGUENTE, L. A. N. S.; NETO, C. M. Tratamentos térmicos da liga Ti-6Al-4V para realização de ensaio de fluência. In: ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E PÓS-GRADUAÇÃO DO ITA, 13., 2007, São José dos Campos. *Anais...* São José dos Campos: Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2007. p. 8.

DAVIS, J. R. Handbook of materials for medical devices. 1st ed. Ohio: ASM International; 2003.

DONACHIE JR, M. J., **Titanium – A technical guide**, 2 ed., ASM Internacional, 2002.

EHTEMAM-HAGHIGHI, S.; LIU, Y.; CAO, G.; ZHANG, L. Phase transition, microstructural evolution and mechanical properties of Ti-Nb-Fe alloys induced by Fe addition. **Materials and Design**, v. 97, p. 279-286, 2016.

GAO, X. et al. A study of epitaxial growth behaviors of equiaxed alpha phase at different cooling rates in near alpha titanium alloy. **Acta Materialia**, v. 122, p. 298-309, 2017.

GEETHA, M.; SINGH, A. K.; ASOKAMANI, R.; GOGIA, A. K. Ti based biomaterial, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. **Progress in Materials Science**, v. 54, p. 397–425, 2009.

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

GUASTALDI, A. C.; APARECIDA, A. H. Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos. **Quim Nova**, v. 33, n. 6, p. 1352-1358, 2010.

GUO, Q.; ZHAN, Y.; MO, H.; ZHANG, G. Aging response of the Ti-Nb system biomaterials with β -stabilizing elements. **Materials and Design**, v. 31, p. 4842-4846, 2010.

GUO, S.; ZHANG, J.; CHENG, X.; ZHAO, X. A metastable β -type Ti-Nb binary alloy with low modulus and high strength. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 644, p.411-415, 2015.

HAN, M.; HWANG, M.; YANG, M.; YANG, H.; SONG, H.; PARK, Y. Effect of zirconium content on the microstructure, physical properties and corrosion behavior of Ti alloys. **Material Science and Engineering A**, v. 616, p. 268-274, 2014.

HAO, Y.L.; SUN, S.J. Li, S.Y.; YANG, R. **Mater. Sci. Eng. A**, v. 441, p. 112–118, 2006.

HANAWA, T. In vivo metallic biomaterials and surface modification. **Materials Science and Engineering A**, v. 267, p. 260-266, 1999.

HO, W. F. et al. Structure, mechanical properties and grindability of dental Ti-Zr alloys. **Journal Mat. Sci.: Materials in Medicine**, v. 19, p. 3179-3186, 2008.

HO, W. F.;JU, C. P.; CHERN LIN, J. H. Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys. **Biomaterials**, v. 20, p. 2115-2122, 1999.

INORGANIC STRUCTURE CRYSTAL DATABASE (ICSD). Disponível em: <http://icsd.ill.eu/icsd/index.php>. Acesso em: 22 de março de 2016.

KIM, S. E.; LIM, J. H.; LEE, S. C.; NAM, S. C.; KANG, H. G.; CHOI, J. Anodically nanostructured titanium oxides for implant applications. **Electrochimica Acta.**, v. 53, p. 4846-4851, 2008.

KURODA, P. A. B. **Efeito do molibdênio substitucional na estrutura, microestrutura e alguma propriedades mecânicas de ligas do sistema Ti-20Zr-Mo.** 2015. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Materiais) UNESP, Bauru, 2015.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. “**General Structure Analysis System (GSAS)**”, Los Alamos National Laboratory Reporty LAUR 86-748, 1994.

LAUSMAA, J. Surface Spectroscopic characterization of titanium implant materials. **J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.**, v. 81, n. 3, p. 343-361, 1996.

LEYENS, C.; PETERS, M. *Titanium and Titanium Alloys: fundamentals and Applications.* Alemanha: WILEY-VCH, 2003. 513 p.

LI, M. Q.; WANG, K. Effects of heat treatment and hot deformation on the secondary α phas evolution of TC8 titanium alloy. **Materials Science & Engineering A**, v. 613, p. 209-216, 2014.

LIDE, D. R. Handbook of Chemistry and Psysics. 80 ed. CRC Press: New York, 2005.

LIMA, P. M. Caracterização de revestimentos de hidroxiapatita depositados por aspersão térmica a plasma sobre a liga Ti-13Nb-13Zr para aplicação em implantes dentários. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas. Campinas.

LIN, C. et al. Analysis of the effect of alloy elements on allotropic transformation in titanium alloys with the use of cohesive energy. **Computational Materials Science**, v. 111, p. 41-46, 2016.

LIU, X.; CHU, P.; DING, C. Surface modification of titanium alloys, and related materials for biomedical applications, **Materials Science and Engineering**, v. 47, p. 49-121, 2004.

LOPES, E. S. N. Correlação entre transformações de fases e comportamento mecânico de ligas Ti-Nb-Sn e sua aplicação na concepção de implantes ortopédicos com propriedades otimizadas. 2009, 169f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas. Campinas.

LOPES, J. F. S. C. Avaliação de Processos de Deformação Plástica, Recristalização e Envelhecimento de Ligas Ti-Nb. 2010, 131f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas. Campinas.

LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. *Titanium: Engineering Materials and Processes.* 2ª Edição. Nova York: Springer, 2007. 442 p.

MACÊDO, H. R. A. Efeito do tratamento térmico do titânio sobre a proliferação de células pré-osteoblásticas. 2008, 82f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)

Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

MASSAR, C. Comparative investigation of the surface properties of commercial titanium dental implants. Part I: chemical composition. **J. Mater. Sci. Mater. Med.**, v. 13, n. 6, p. 535-548, 2002.

MARTINS JR, J. R. S.; NOGUEIRA, R. A.; ARAUJO, R. O.; DONATO, T. A. G.; ARANA-CHAVES, V. E.; CLARO, A. P. R. A.; MORAES, J. C. S.; BUZALAF, M. A. R.; GRANDINI, C. R. Preparation and characterization of Ti-15Mo alloy used as biomaterial. **Materials Research**, v. 14, p. 107-112, 2011.

MELLO, G. M. R.; LIMA, C. R. P.; CHAVES, R. R.; CARAM, R. Desenvolvimento de ligas de titânio do tipo β para aplicações em próteses totais de quadril. In: CONAMET/SAM, 03, 2003, Bariloche. *Anais...* Bariloche. 2003.

MELLO, G. M. R. Transformações de fases e características microestruturais de ligas Ti-Al e Ti-Nb. 2000, 136f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas. Campinas.

MORAIS, L. S.; GUIMARÃES, G. S.; ELIAS, C. N. Liberação de íons por biomateriais metálicos. **Rev. Dent. Press Ortodon. Ortopedi. Facial**, v.12, n.6, p.48-53, 2007.

MORENO, J.M.C.; VASILESCU, E.; DROB, P.; OSICEAU, P.; VASILESCU, C.; DROB, S.L., POPA, M. Surface analysis and electrochemical behavior of Ti-20Zr alloy in simulated physiological fluids. **Materials Science and Engineering: B**, v. 178, p. 1195- 1204, 2010.

MORINAGA, M.; YUKAWA, H. Alloy design with the aid of molecular orbital method. **Bulletin of Materials Science**, v. 20, n. 6, p. 805-815, 1997.

OLIVEIRA, L. S. A. F. et al. **Biomateriais com aplicação na regeneração óssea – método de análise e perspectivas futuras.** **Rev. Ciênc. Méd. Biol.**, Salvador, v. 9, Supl.1, p. 37-44, 2010.

OLIVEIRA, S. M. et al. Engineering Endochondral Bone: In Vivo Studies. **Tissue Eng. Part A**, v. 15, n. 3, p. 635-643, 2009.

PADILHA, A. F.; SICILIANO Jr., F. **Encruamento, Recristalização, Crescimento de Grão e Textura.** São Paulo: ABM, 2005. 232 p.

PRIMA, F., VERMAUT, P., TEXIER, G., ANSEL, D., & GLORANT, T. (2006). Evidence of α -nanophase heterogeneous nucleation from ω particles in a β -metastable Ti-based alloy by high-resolution electron microscopy. *Scripta materialia*, 54(4), 645-648. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.10.024>

RAABE, D.; SANDER, B. Texture inhomogeneity in a Ti-Nb-based β -titanium alloy after warm rolling and recrystallization. **Materials Science and Engineering A**, v. 479, p. 236-247, 2008.

RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J. **Biomaterials science. An introduction to materials in medicine**. 2ed. Amsterdam, The Netherlands/ New York, NY: Elsevier/Academic Press, 2004.

ROGERS, G. F.; GREENE, A. K. Autogenous bone graft: basic science and clinical implications. **J. Craniofac. Surg.**, v. 23, n. 1, p. 323-327, 2012.

SCHNEIDER, S. G.; MACEDO, B. Z.; OTUBO, J.; SCHNEIDER, S. Influência do tratamento térmico de envelhecimento nas propriedades mecânicas da liga Ti-35Nb-7Zr. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE ORGÃOS ARTIFICIAIS E BIOMATERIAIS, 2012.

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

SILVA, H. M.; SCHNEIDER, S. G.; MOURA NETO, C. Study of nontoxic aluminum and vanadium-free titanium alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 24, p. 679-682, 2004.

SILVER, F.; DOILLON, C. Interactions of biological and implantable materials. 1st ed. New Jersey: John Wiley & Sons Inc; 1989.

SINHORETI, M. A. C.; VITTI, R. P.; CORRER-SOBRINHO, L. Biomateriais na Odontologia: panorama atual e perspectivas futuras. **Rev. Assoc. Paul. Cir. Dent.**, v. 67, n. 3, p. 178-186, 2013.

SRIDHAR, B. R.; DEVANANDA, G.; RAMACHANDRA, K.; BHAT, R. Effect of machining parameters and heat treatment on the residual stress distribution in titanium alloy IMI-834. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 139, p. 628-634, 2003.

STAHL, K. Powder Diffraction and the rietveld method. Denmark, 2008.

STELLA, Piergiorgio et al. Microstructure and microhardness of heat-treated Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 567, p. 134-140, 2013.

TIAN, X. J.; ZHANG, S. Q.; WANG, H. M. The influences of anneal temperature and cooling rate on microstructure and tensile properties of laser deposited Ti-4Al-1.5 Mn titanium alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 608, p. 95-101, 2014.

THOMSEN P.; LARSSON, C.; ERICSON, L.E.; SENNERBY, L.; LAUSMAA, J.; KASEMO, B. Structure of the interface between rabbit cortica bone and implants of gold, zirconium and titanium. **J. Mater. Sci. Mater. Med.**, v. 8, n.11, p. 653-665, 1997.

TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *Journal Applied Crystallograohy*, n. 34, p. 210-213, 2001.

WILL, G. **Powder diffraction: the Rietveld method and the Two-Stage method**. Springer: Alemanha, 2006.

YOUNG, R. A. **The Rietveld method**. School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, 1995.

ZHU, Shuai et al. Effect of cooling rate on microstructure evolution during α/β heat treatment of TA15 titanium alloy. **Materials Characterization**, v. 70, p. 101-110, 2012.

8. ANEXOS

8.1. Resultados do Refinamento Rietveld

Tabela 7 - Parâmetros de mérito para o refinamento Rietveld dos difratogramas de raios X, para a amostra de liga Ti-15Zr na condição bruta de fusão e tratada termicamente.

Ti-15Zr	χ^2	RF ² (%)
Bruta de fusão	5,470	30,79
600 °C/6h	4,441	17,42
600 °C/12h	5,481	46,36
600 °C/24h	8,813	41,02

Tabela 8 - Análise qualitativa da porcentagem de fases e dos parâmetros de rede para a liga Ti-15Zr, nas condições bruta de fusão e tratadas termicamente.

	Fase (%)	Parâmetro de rede (Å)		
Ti-15Zr	α'	a	b	c
	β			
Bruta de fusão	100	2,9858 (1)	2,9858 (1)	4,7346 (3)
	0	-	-	-
600 °C/6h	100	2,9952 (7)	2,9952 (7)	4,746 (1)
	0	-	-	-
600 °C/12h	100	2,9652 (5)	2,9652 (5)	4,6996 (9)
	0	-	-	-
600 °C/24h	100	2,9858 (5)	2,9858 (5)	4,7434 (9)
	0	-	-	-

Tabela 9 - Parâmetros de mérito para o refinamento Rietveld dos difratogramas de raios X, para a amostra de liga Ti-15Zr-5Mo na condição bruta de fusão e tratada termicamente.

Ti-15Zr-5Mo	χ^2	RF ² (%)
Bruta de fusão	4,238	23,02
600 °C/6h	3,929	16,78
600 °C/12h	3,313	20,17
600 °C/24h	3,276	18,09

Tabela 10 - Análise qualitativa da porcentagem de fases e dos parâmetros de rede para a liga Ti-15Zr-5Mo, nas condições bruta de fusão e tratadas termicamente.

	Fase (%)	Parâmetro de rede (Å)		
Ti-15Zr-5Mo	α'	a	b	c
	β			
Bruta de fusão	57	2,9841 (2)	2,9841 (2)	4,7287 (7)
	18	3,3112 (5)	3,3112 (5)	3,3112 (5)
600 °C/6h	72	3,0070 (4)	3,0070 (4)	4,740 (2)
	28	3,331 (8)	3,331 (8)	3,331 (8)
600 °C/12h	70	2,9825 (5)	2,9825 (5)	4,7390 (9)
	30	3,313 (7)	3,313 (7)	3,313 (7)
600 °C/24h	78	2,9535 (1)	2,9535 (1)	4,6681 (7)
	13	3,2973 (4)	3,2973 (4)	3,2973 (4)

Tabela 11 - Parâmetros de mérito para o refinamento Rietveld dos difratogramas de raios X, para a amostra de liga Ti-15Zr-10Mo na condição bruta de fusão e tratada termicamente.

Ti-15Zr-10Mo	χ^2	RF ² (%)
Bruta de fusão	1,462	40,55
600 °C/6h	4,625	47,72
600 °C/12h	2,572	49,83
600 °C/24h	2,982	40,86
900 °C/8h - AC	2,521	47,51
900 °C/8h – SC	5,923	42,68
1000 °C/8h – AC	2,233	38,90
1000 °C/8h – SC	2,703	31,43

Tabela 12 - Análise qualitativa da porcentagem de fases e dos parâmetros de rede para a liga Ti-15Zr-10Mo, nas condições bruta de fusão e tratadas termicamente.

	Fase (%)	Parâmetro de rede (Å)		
		a	b	c
Ti-15Zr-10Mo	α			
	β			
Bruta de fusão	1	2,425 (3)	2,425 (3)	3,570 (2)
	99	3,3306 (2)	3,3306 (2)	3,3306 (2)
600 °C/6h	7	2,9853 (2)	2,9853 (2)	4,7581 (5)
	93	3,2965 (1)	3,2965 (1)	3,2965 (1)
600 °C/12h	20	3,0283 (4)	3,0283 (4)	4,733 (1)
	80	3,3163 (3)	3,3163 (3)	3,3163 (3)
600 °C/24h	36	2,9794 (6)	2,9794 (6)	4,751 (1)
	64	3,2966(7)	3,2966(7)	3,2966(7)
900 °C/8h - AC	0	-	-	-
	100	3,5006 (1)	3,5006 (1)	3,5006 (1)
900 °C/8h - SC	28	2,9591 (4)	2,9591 (4)	4,6424 (1)
	72	3,3111 (3)	3,3111 (3)	3,3111 (3)
1000 °C/8h - AC	0	-	-	-
	99	3,3105 (2)	3,3105 (2)	3,3105 (2)
1000 °C/8h - SC	30	2,9915 (4)	2,9915 (4)	4,737 (1)
	70	3,3210 (4)	3,3210 (4)	3,3210 (4)

Tabela 13 - Parâmetros de mérito para o refinamento Rietveld dos difratogramas de raios X, para a amostra de liga Ti-15Zr-15Mo na condição bruta de fusão e tratada termicamente.

Ti-15Zr-15Mo	χ^2	RF ² (%)
Bruta de fusão	1,094	20,59
600 °C/6h	1,572	22,46
600 °C/12h	1,737	35,23
600 °C/24h	5,243	27,69
900 °C/8h - AC	4,646	58,66
900 °C/8h – SC	5,856	31,95
1000 °C/8h – AC	2,895	28,13
1000 °C/8h – SC	3,695	42,35

Tabela 14 - Análise qualitativa da porcentagem de fases e dos parâmetros de rede para a liga Ti-15Zr-15Mo, nas condições bruta de fusão e tratadas termicamente.

	Fase (%)	Parâmetro de rede (Å)		
		a	b	c
Ti-15Zr-15Mo	α			
	β			
Bruta de fusão	0	-	-	-
600 °C/6h	100	3,333 (1)	3,333 (1)	3,333 (1)
	6	2,9858 (2)	2,9858 (2)	4,7688 (5)
	94	3,3265 (8)	3,3265 (8)	3,3265 (8)
600 °C/12h	7	2,9863 (2)	2,9863 (2)	4,7716 (6)
	91	3,3109 (1)	3,3109 (1)	3,3109 (1)
600 °C/24h	76	2,9834 (6)	2,9834 (6)	4,761 (2)
900 °C/8h - AC	24	3,2502 (1)	3,2502 (1)	3,2502 (1)
	0	-	-	-
	97	3,3300 (2)	3,3300 (2)	3,3300 (2)
900 °C/8h - SC	5	2,9773 (9)	2,9773 (9)	4,770 (2)
	95	3,2968 (1)	3,2968 (1)	3,2968 (1)
1000 °C/8h - AC	0	-	-	-
	98	3,3201 (1)	3,3201 (1)	3,3201 (1)
1000 °C/8h - SC	3	2,990 (6)	2,990 (6)	4,824 (9)
	97	3,3196 (1)	3,3196 (1)	3,3196 (1)

8.2. Artigo

O artigo abaixo foi submetido no periódico *Journal of Alloys and Compounds*.

Low temperature heat treatments on Ti-15Zr-xMo alloys

Caio Castanho Xavier^{1,2}, Diego Rafael Nespeque Correa^{1,2}, Carlos Roberto Grandini^{1,2}, Luís Augusto Rocha^{1,2,3}

¹UNESP - Univ Estadual Paulista, Faculdade de Ciências de Bauru, Bauru, SP, Brazil.

²IBTN/Br, Brazilian Branch of the Institute of Biomaterials, Tribocorrosion and Nanomedicine, Bauru, SP, Brazil.

³MEMS-UMinho, Center MicroElectroMechanical Systems, Universidade do Minho, Campus de Azurém, Guimarães, Portugal.
e-mail: caiocast@fc.unesp.br

Abstract: This paper regards the study of the effect of heat treatments on the microstructure and microhardness of Ti-15Zr-xMo alloys aimed to biomedical applications. The alloys were melted in an arc-furnace, with four different compositions in order to obtain samples with α' , $\alpha'+\beta$ and β phase microstructures. The as-cast alloys exhibited a full lamellar structure for the Ti-15Zr, a bimodal structure composed by β phase grains along with an α phase acicular structure at the grain boundaries for the Ti-15Zr-5Mo, predominant β phase for the Ti-15Zr-10Mo and only β phase for the Ti-15Zr-15Mo. Results showed that both microstructure and mechanical properties of the studied alloys can be tailored by relatively low temperature heat treatments, as they resulted in the growth of the α' phase in all alloys.

Keywords: titanium, alloys, heat treatment, biomaterials.

1. Introduction

Titanium and its alloys have been already consolidated as biomaterials, due to their excellent properties regarding corrosion resistance, Young's modulus, density and biocompatibility. Also, with the increase in the life expectancy and the growing age of general population, the research for new biomaterials and/or the improvement in its performance is utter required [1-3].

In equilibrium conditions, upon heating, titanium undergo an allotropic transformation at 882.5°C where its microstructure shifts from a hexagonal compact (hcp) structure, also called α phase, to a body centered cubic (bcc) structure, called β phase (β *transus* transformation) [2-4]. This allotropic transformation provides a possibility for controlling the mechanical properties of the alloy, through heat treatment. The β *transus*, also bears great influence from

the alloying elements added to pure titanium, which can be categorized as α -stabilizers and β -stabilizers, depending on the their effects on the increase of the stability range of α and β phases, respectively. As well, through heat or thermomechanical treatments, metastable structures may appear [5,6]. The orthorhombic phase (α'') is characterized by a fine acicular structure and can be obtained with high cooling rates or being mechanically induced [7-8]. The addition of a β -stabilizer element, such as molybdenum, may provide better mechanical properties, of interest for biomedical applications, namely a lower elastic modulus [9,10].

Shi et al [11], studied the evolution of the microstructure and tensile properties of an $\alpha + \beta$ Ti alloy (Ti-47Zr-5Al-3V) as a function of cold deformation and heat treatment. The processing route consisted of a cold deformation followed by α/β and β thermal annealing at 650-800°C/1h and air cooling to room temperature, with a subsequent aging treatment at 450°C/2h followed by air cooling. The increase of the annealing temperature resulted in a greater amount of α phase, while aging leads to a further precipitation of this fine needle like structure.

Qin et al [12], in their study of the formation of a bimodal microstructure of a Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr-0.4Si (Ti-5553s) alloy, correlated the α phase precipitation inside β grains and at its boundaries with the aging temperature (600 °C, 700 °C, 750 °C and 800 °C/8h followed by water quenching). It was observed that the volume fraction of α phase increased with the decrease in the aging temperature.

Investigating an $\alpha + \beta$ Ti-6Al-4V alloy, Wu et al [13], carried out heat treatments in the temperature range from 300-1020°C, followed by water quenching. It was reported that up to 500°C, an acicular morphology is noticeable resulting in the increase of the microhardness. Above this temperature, they observed a decrease in the microhardness of the alloy due to the increase of platelets of α phase and β grains until 900°C. From 900-1020°C, there is a fully equiaxed β grains formation with an increase of the microhardness.

As referred, different processing routes, i.e. heat treatments, mechanical or thermomechanical processes, have a great influence in the microstructure and mechanical properties of Ti alloys.

In summary, $\alpha+\beta$ type titanium alloys generally present good mechanical properties with different processing routes. The heat treatment has great impact on the microstructure and mechanical properties, providing lamellar, equiaxed or bimodal microstructures which offer alternative mechanical properties [11-14]. This paper proposes, for the first time, to investigate low temperature heat treatments and its effects concerning the α phase precipitation on the microstructure and microhardness (HV) of Ti-15Zr-xMo alloys system, with potential for biomaterial applications.

2. Experimental Procedure

The alloys were melted in an arc-furnace, with four different compositions: Ti-15Zr, Ti-15Zr-5Mo, Ti-15Zr-10Mo and Ti-15Zr-15Mo, allowing samples with α , $\alpha+\beta$ and β phase microstructures to be obtained. The furnace was composed of a non-consumable tungsten electrode and a water-cooled copper crucible, where the raw materials could be melted within an argon atmosphere. After melting, the chemical composition of the samples was obtained by Energy Dispersive X-Ray (EDX) analysis, using an EVO LS-15 Carl Zeiss microscope with Oxford Inca x-act probe. The heat treatments were performed at a relatively low temperature

(600°C) with holding times of 6h, 12h and 24h, in order to study the effect of the α phase growth in the alloy. The heat treatment conditions are shown in Table 1. The heat-treated samples were characterized in terms of their microstructure, through optical microscopy, x-ray diffraction (XRD) with Rietveld's Refinement and, Vickers microhardness.

The microstructural analysis was performed using an Olympus BX51M microscope. Samples were previously prepared by standard grinding with SiC waterproof papers until #1200 grit followed by a final polishing in a colloidal alumina suspension. Before the microstructural analysis in the optical microscope, the samples were chemically etched with H₂O, HNO₃ and HF in the 80:15:5 proportion.

The XRD measurements were carried out in a Rigaku model D/Max 2100/PC diffractometer, using Cu-K α radiation (1.544Å wavelength) and the data were collected with 0.02° steps, through 10° and 100° range, with 3.2s of fixed time.

Vickers microhardness measurements were done in microhardness tester Shimadzu HMV-2 model, with 20 indentations, 60s each, and a load of 250g.

Density was evaluated through Archimedes' principle in an Ohaus analytical balance, with 0.0001 g precision.

Table 1 -

Heat treatment conditions.

Temperature	Time	Cooling rate	Reference of sample
600°C	6h	10°C/min	600°C/6h/10°C.min ⁻¹
	12h		600°C/12h/10°C.min ⁻¹
	24h		600°C/24h/10°C.min ⁻¹

3. Results and Discussions

3.1. Characterization of the as-cast samples

The chemical composition of the as-cast samples is presented in Table 2. As observed, the chemical composition for all samples is within their nominal composition. In Figure 1, the evolution of the density of the samples as a function of the molybdenum content is shown. As seen, the density of the alloys increase linearly with the amount of molybdenum because this element possesses a higher atomic weight (10.23 g/cm³) when compared with titanium or zirconium (4.51 and 6.51 g/cm³, respectively).

Table 2 –

EDX chemical analysis for the Ti-15Zr-xMo alloy composition.

Alloy	Ti (wt.%)	Zr (wt.%)	Mo (wt.%)
Ti-15Zr	84.17 $\pm$ 0.23	15.83 $\pm$ 0.23	-
Ti-15Zr-5Mo	79.05 $\pm$ 0.20	15.67 $\pm$ 0.17	5.28 $\pm$ 0.03
Ti-15Zr-10Mo	73.61 $\pm$ 0.16	15.89 $\pm$ 0.11	10.50 $\pm$ 0.16
Ti-15Zr-15Mo	68.51 $\pm$ 0.24	15.81 $\pm$ 0.16	15.68 $\pm$ 0.12

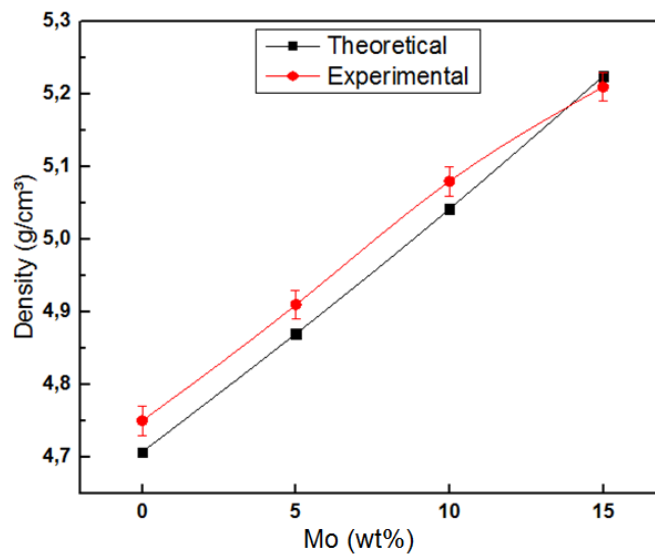


Figure 1: Density for the as-cast Ti-15Zr-xMo alloys.

Figure 2 shows representative optical micrographs of the as-cast alloys, while in Figure 3, representative XRD spectra of those samples are presented.

The first remark is that all samples appear to be homogeneous, as no agglomeration or segregation of elements or phases were observed. Also, samples were found to be free of porosity.

Regarding the Ti-15Zr alloy (Figure 2a), it is possible to observe the presence of a lamellar structure identified by XRD as α' phase (see Figure 3a). The addition of 5 wt% of molybdenum (Ti-15Zr-5Mo alloy) resulted in the appearance of a β phase matrix with fine needles of α' phase at the grain boundaries (Figure 2b and 3b). A further increase in the molybdenum amount (Ti-15Zr-10Mo and Ti-15Zr-15Mo alloys) resulted in a fully β structure (Figure 2c, 3c, 2d and 3d).

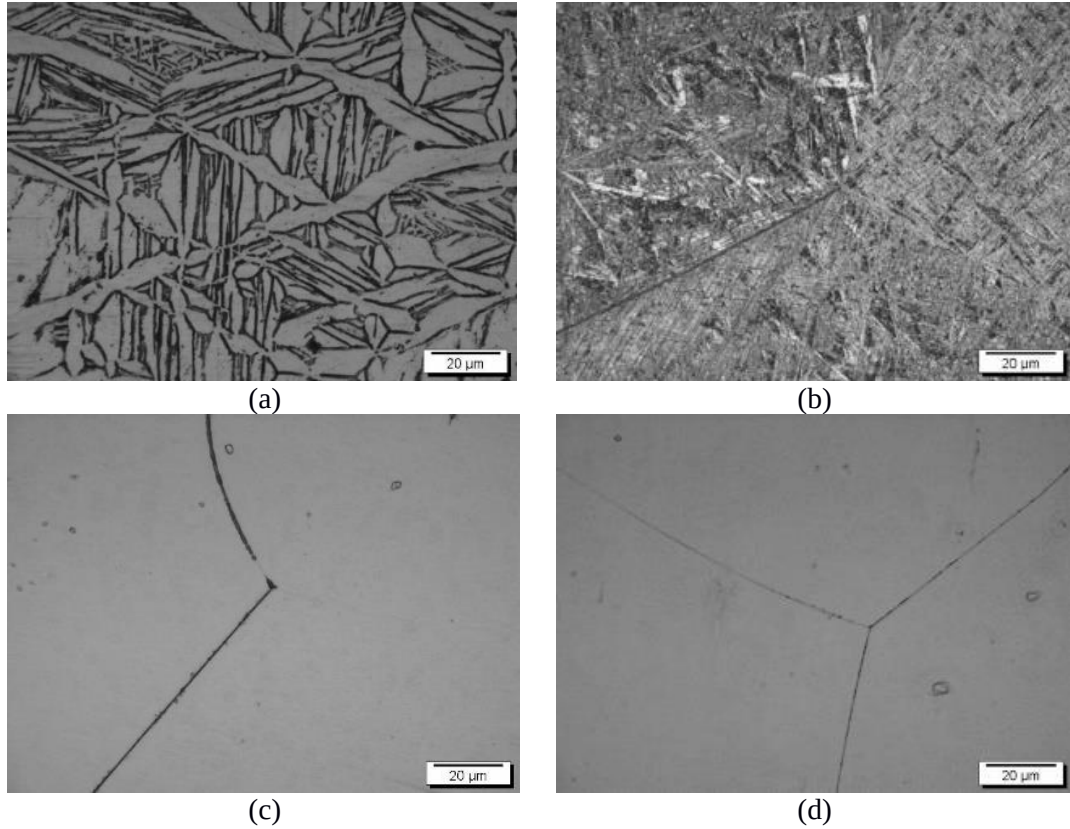


Figure 2: Optical micrographs of the as-cast Ti-15Zr-xMo alloys. (a) Ti-15Zr; (b) Ti-15Zr-5Mo; (c) Ti-15Zr-10Mo; (d) Ti-15Zr-15Mo.

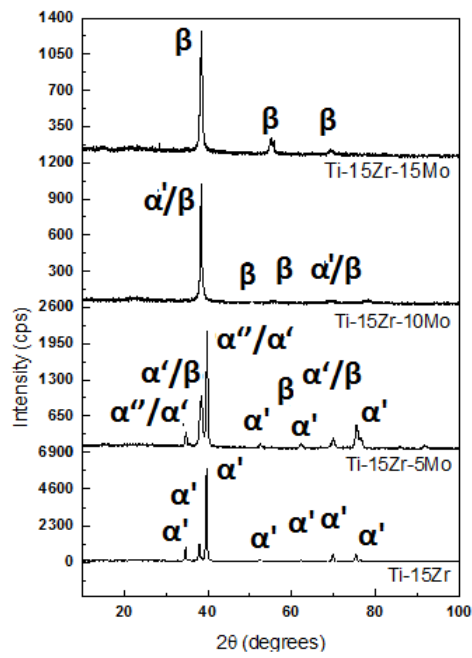


Figure 3: XRD of the as-cast Ti-15Zr-xMo alloys: a) Ti-15Zr; b) Ti-15Zr-5Mo; c) Ti-15Zr-10Mo; d) Ti-15Zr-15Mo.

3.2. 600°C Heat Treatments

As referred, the heat treatments were carried out at 600°C with holding times of 6h, 12h and 24h, with all samples being cooled at 10°C/min⁻¹. For the structural and microstructural analysis, optical micrographs and XRD spectra were obtained. The XRD and Rietveld results are summarized in Figure 4 in terms of the phase percentage as a function of the amount of molybdenum and heat treatment conditions. Also, in Figure 5, the evolution of the microhardness for each treatment as a function of the molybdenum content is presented.

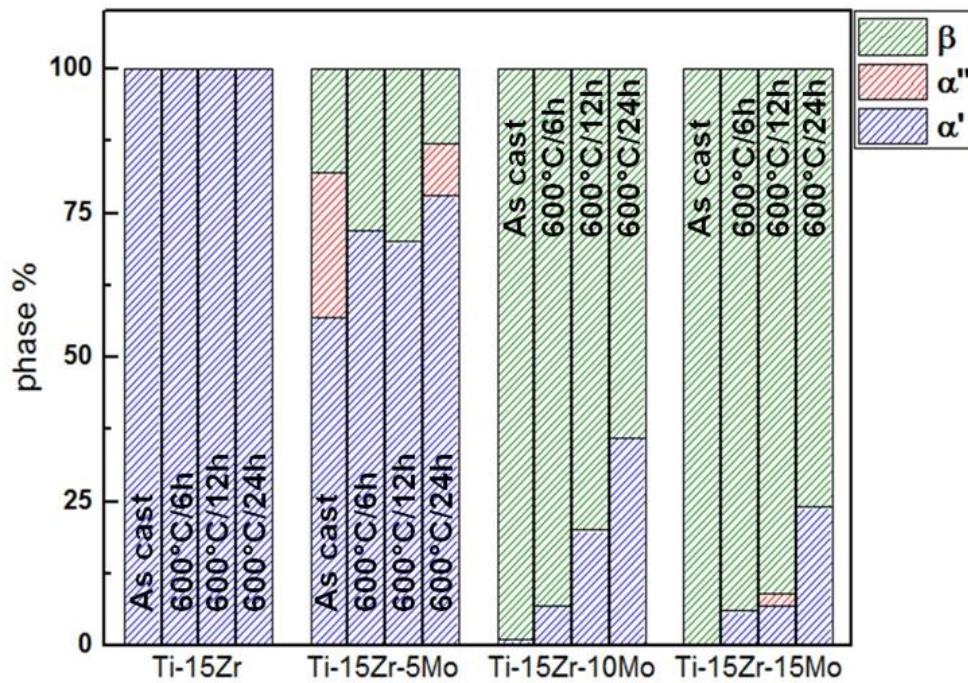


Figure 4: Phase quantities of the 600°C heat treatment conditions for the Ti15Zr-xMo alloys: a) Ti-15Zr; b) Ti-15Zr-5Mo; c) Ti-15Zr-10Mo and d) Ti-15Zr-15Mo.

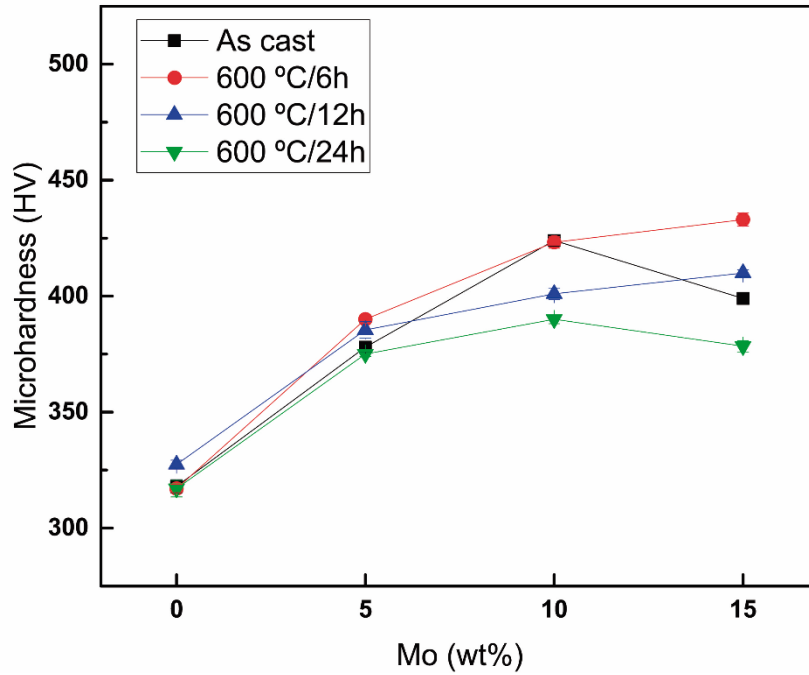


Figure 5: Microhardness (HV) values of Ti-15Zr-xMo alloys for the 600°C heat treatment conditions, compared with the as-cast alloys.

As it can be observed in Fig. 4, for the Ti-15Zr and Ti-15Zr-5Mo alloys, no significant changes were observed in terms of phase constituents. The Ti-15Zr alloy remain with a fully α' lamellar structure while the amount of β phase keeps among 13% and 30% in the Ti-15Zr-5Mo alloy, with just a slight increase in the α' introduced by longer heat treatments. Therefore, no significant variations in the microhardness could be observed for these two alloys, as depicted from Fig. 5. In fact, the microhardness of the Ti-15Zr alloy is around 317 and 327 HV₂₅₀, while it is in the range 375 and 390 HV₂₅₀, for the Ti-15Zr-5Mo alloy.

Although the Ti-15Zr-10Mo (Fig. 2c) and Ti-15Zr-15Mo (Fig. 2d) as-cast alloys exhibited mainly β phase (with just a small amount of α' phase in the alloy containing 10wt% of molybdenum) heat treatments allowed α' phase nucleation and growth as summarized in Fig. 4. In Figs. 6 and 7, representative micrographs of the heat-treated samples as a function of the heat treatment time are presented for the Ti-15Zr-10Mo and Ti-15Zr-15Mo, respectively. As observed in Figs. 6 and 7 an acicular structure becomes well apparent inside the β phase grains. In fact, Rietveld analysis shows a significant increase in the α' content introduced by the heat treatment time for the Ti-15Zr-10Mo alloy. However, for the Ti-15Zr-15Mo the increase of the α' phase is less pronounced, although for longer heat treatments (24h) a relatively higher amount of α' phase is observed. The consequences in terms of microhardness were therefore higher for these two alloys, as shown in Fig. 5, and discussed below.

In fact, analysis of Fig. 5 indicates that, in general, the hardness of the alloys increased with the molybdenum addition reflecting its beta stabilizer effect. For these two alloys, the hardness decreases with the increase of the heat treatment time, in accordance with the increase in the

amount of α' phase. An effect of the thermal stress-relieving, arising from the processing of the samples may also contribute to the observed decrease in hardness. Anyhow, at 600°C the time of treatment is apparently favoring the nucleation and growth of the α' phase. Also, the Ti-15Zr-15Mo have shown greater microhardness compared with the other alloys for the 600°C/6h and 600°C/12h heat treatment conditions. Again, this event can be related with the β phase content of the alloy, higher in the Ti-15Zr-15Mo, as shown in Fig. 4.

Regarding Ti-15Zr-10Mo alloy, it presented the higher value of microhardness in the as-cast condition, as shown in Fig. 5. This could be related with the fact that the Ti-15Zr-10Mo is known to be prone to form small amounts of ω phase (a hard phase that introduces brittleness), which is not detected by XRD, but only by transmission electron microscopy [15]. The heat treatments carried out at 600°C could be responsible for the suppression of the ω phase. In fact, some studies suggest that in Ti-based alloys the ω phase can act as a nucleation site for the α' phase, leading to a fine and dispersed acicular structure at the β - ω interface. Consequently, there is a decrease in hardness as a function of the duration in the heat treatment as the ω phase starts to disappear [16,17] [18,19]. Nevertheless, as shown in Fig. 8 that correlates the microhardness as a function of the amount of β phase, the decrease in hardness attributed to the formation of the α' phase (i.e. less β phase), is much less pronounced in Ti-15Zr-10Mo alloy, when compared to Ti-15Zr-15Mo alloy, which might indicate that the ω phase is still present. Further work will be carried out in order to investigate in more detail these softening mechanisms.

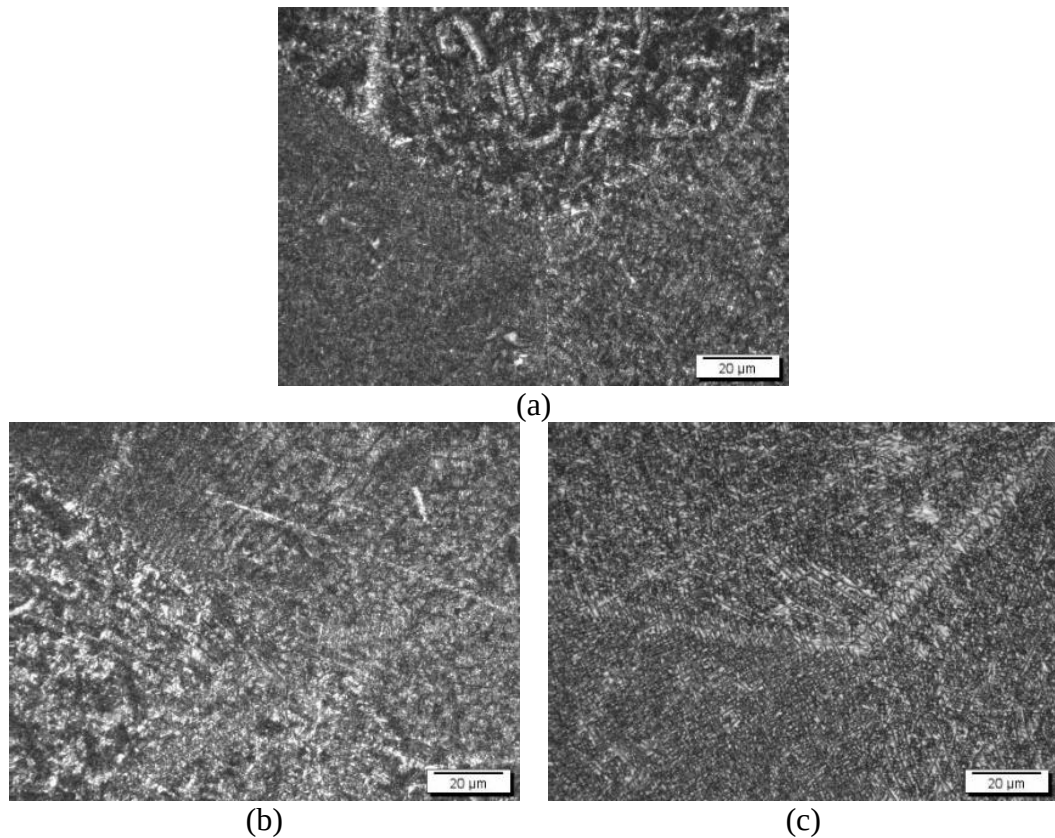


Figure 6 - Optical microscopy of the Ti-15Zr-10Mo heat treated alloy: (a) 600°C/6h; (b) 600°C/12h; (c) 600°C/24h.

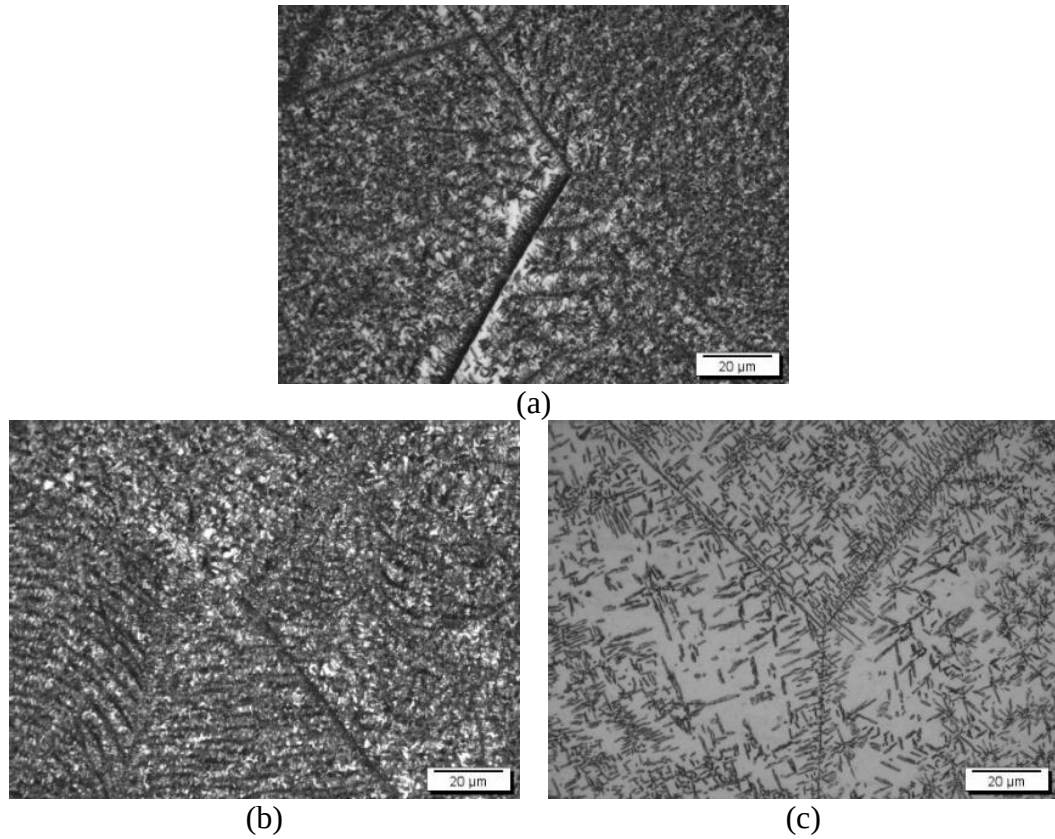


Figure 7 - Optical microscopy of the Ti-15Zr-15Mo heat treated alloy: (a) 600°C/6h; (b) 600°C/12h; (c) 600°C/24h.

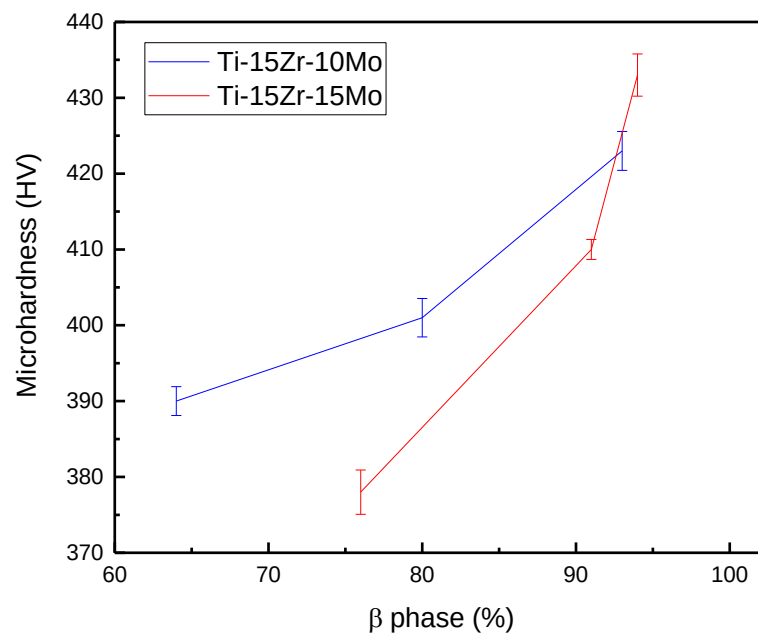


Figure 8 - Correlation between β phase amount and microhardness evolution for the Ti-15Zr-10Mo and Ti-15Zr-15Mo heat-treated alloys.

4. Conclusions

In this paper a first insight on the effect of relatively low temperature heat treatments (600°C) on the microstructure and microhardness of Ti-15Zr-xMo alloys was made. The main conclusions are:

- The molybdenum presented a beta stabilizer behavior and the as-cast alloys exhibited microstructures with α' , $\alpha' + \beta$ and β phases, as the amount of molybdenum was increased;
- However, heat treatments performed at 600°C in the β alloys induced the nucleation and growth of the α' phase, which was more pronounced in the alloy containing 10% of molybdenum;
- Nevertheless, the decrease in hardness due to the formation of the α' phase is less steep in the 10% of molybdenum alloy suggesting some eventual influence of the ω phase, which should be investigated in more detail in further studies.

5. Acknowledgements

The authors thanks Brazilian agencies Capes (grant #99999.008666/2014-08), CNPq (grants #490761/2013-5, #481313/2012-5 and #307.279/2013-8) and FAPESP (grant #2010/20440-7) for their financial support. Also, thanks the colleague Pedro A. B. Kuroda for the helping hand along this work.

6. References

- [1] Geetha, M., Singh, A. K., Asokamani, R., & Gogia, A. K. (2009). Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—a review. *Progress in materials science*, 54(3), 397-425. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>
- [2] Li, Y., Yang, C., Zhao, H., Qu, S., Li, X., & Li, Y. (2014). New developments of Ti-based alloys for biomedical applications. *Materials*, 7(3), 1709-1800. <http://dx.doi.org/10.3390/ma7031709>
- [3] Correa, D. R. N., Vicente, F. B., Araújo, R. O., Lourenço, M. L., Kuroda, P. A. B., Buzalaf, M. A. R., & Grandini, C. R. (2015). Effect of the substitutional elements on the microstructure of the Ti-15Mo-Zr and Ti-15Zr-Mo systems alloys. *Journal of Materials Research and Technology*, 4(2), 180-185. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2015.02.007>
- [4] Leyens, C., & Peters, M. (2003). *Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
- [5] Banerjee, D., & Williams, J. C. (2013). Perspectives on titanium science and technology. *Acta Materialia*, 61(3), 844-879. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2012.10.043>
- [6] Lütjering, G., & Williams, J. C. (2003). *Titanium* (Vol. 2). Berlin: Springer.

- [7] Pathak, A., Banumathy, S., Sankarasubramanian, R., & Singh, A. K. (2014). Orthorhombic martensitic phase in Ti–Nb alloys: A first principles study. *Computational Materials Science*, 83, 222–228. <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.10.035>
- [8] Banumathy, S., Mandal, R. K., & Singh, A. K. (2009). Structure of orthorhombic martensitic phase in binary Ti–Nb alloys. *Journal of Applied Physics*, 106(9), 093518. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3255966>
- [9] Ho, W. F., Wu, S. C., Hsu, S. K., Li, Y. C., & Hsu, H. C. (2012). Effects of molybdenum content on the structure and mechanical properties of as-cast Ti–10Zr-based alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*, 32(3), 517–522. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2011.12.003>
- [10] Vicente, F. B., Correa, D., Donato, T. A., Arana-Chavez, V. E., Buzalaf, M. A., & Grandini, C. R. (2014). The influence of small quantities of oxygen in the structure, microstructure, hardness, elasticity modulus and cytocompatibility of Ti–Zr alloys for dental applications. *Materials*, 7(1), 542–553. <http://dx.doi.org/10.3390/ma7010542>
- [11] Shi, Y., Zhang, G., Li, M., Guo, D., Zhang, Z., Wei, B., ... & Zhang, X. (2016). Effect of heat treatment on the microstructure and tensile properties of deformed α/β Ti–47Zr–5Al–3V alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 665, 1–6. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.023>
- [12] Qin, D., Lu, Y., Guo, D., Zheng, L., Liu, Q., & Zhou, L. (2014). On preparation of bimodal Ti–5Al–5V–5Mo–3Cr–0.4 Si (Ti–5553s) alloy: $\alpha + \beta$ forging and heat treatment. *Materials Science and Engineering: A*, 609, 42–52. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2014.04.056>
- [13] Wu, S. Q., Lu, Y. J., Gan, Y. L., Huang, T. T., Zhao, C. Q., Lin, J. J., ... & Lin, J. X. (2016). Microstructural evolution and microhardness of a selective-laser-melted Ti–6Al–4V alloy after post heat treatments. *Journal of Alloys and Compounds*, 672, 643–652. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.183>
- [14] Chen, Y., Du, Z., Xiao, S., Xu, L., & Tian, J. (2014). Effect of aging heat treatment on microstructure and tensile properties of a new β high strength titanium alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 586, 588–592. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.096>
- [15] Correa, D. R. N., Kuroda, P. A. B., Grandini, C. R., Rocha, L. A., Oliveira, F. G. M., Alves, A. C., & Toptan, F. (2016). Tribocorrosion behavior of β -type Ti–15Zr-based alloys. *Materials Letters*, 179(C), 118–121. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.05.045>
- [16] Gabriel, S. B., de Almeida, L. H., Nunes, C. A., Dille, J., & Soares, G. A. (2013). Maximisation of the ratio of microhardness to the Young's modulus of Ti–12Mo–13Nb alloy through microstructure changes. *Materials Science and Engineering: C*, 33(6), 3319–3324. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2013.04.015>
- [17] Prima, F., Vermaut, P., Texier, G., Ansel, D., & Gloriant, T. (2006). Evidence of α -nanophase heterogeneous nucleation from ω particles in a β -metastable Ti-based alloy by high-

resolution electron microscopy. *Scripta materialia*, 54(4), 645-648.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.10.024>

[18] Ho, W. F. (2008). A comparison of tensile properties and corrosion behavior of cast Ti–7.5 Mo with cp Ti, Ti–15Mo and Ti–6Al–4V alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 464(1), 580-583. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.10.054>

[19] Min, X. H., Emura, S., Zhang, L., & Tsuzaki, K. (2008). Effect of Fe and Zr additions on ω phase formation in β -type Ti–Mo alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 497(1), 74-78. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2008.06.018>