

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

FÁBIO BOSSOI VICENTE

**EFEITO DO OXIGÊNIO INTERSTICIAL NO MÓDULO DE ELASTICIDADE
DE LIGAS Ti-15Mo-xZr (x= 5, 10, 15 %p)**

Bauru (SP)

2014

FÁBIO BOSSOI VICENTE

EFEITO DO OXIGÊNIO INTERSTICIAL NO MÓDULO DE ELASTICIDADE
DE LIGAS Ti-15Mo-xZr (x= 5, 10, 15%p)

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Ciência dos Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini.

Bauru (SP)

2014

Vicente, Fábio Bossoi.

Efeito do oxigênio intersticial no módulo de elasticidade de ligas Ti-15Mo-xZr (x= 5, 10, 15%p) / Fábio Bossoi Vicente, 2014

134 f.: il. CDROM.

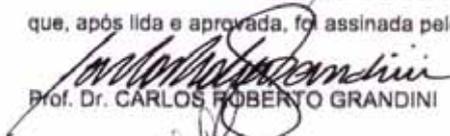
Orientador: Carlos Roberto Grandini

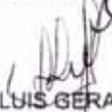
Tese (Doutorado)- Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2014

1. Ligas de Titânio. 2. Biomateriais. 3. Intersticiais. 4. Módulo Elástico. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

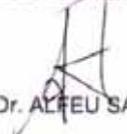
ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE FÁBIO BOSSOI VICENTE, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 29 dias do mês de agosto do ano de 2014, às 14:00 horas, no(a) Sala 03 da Pós-graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. LUIS GERALDO VAZ do(a) Departamento de Materiais Odontológicos e Prótese / Faculdade de Odontologia de Araraquara, Profa. Dra. DANIELI APARECIDA PEREIRA REIS do(a) Campus São José dos Campos / Universidade Federal de São Paulo, Prof. Dr. ALFEU SARAIVA RAMOS do(a) Instituto de Ciência e Tecnologia / Universidade Federal de Alfenas, Prof. Dr. ESTEVAO TOMOMITSU KIMPARA do(a) Departamento de Materiais Odontológicos e Prótese / Instituto de Ciência e Tecnologia, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de FÁBIO BOSSOI VICENTE, intitulado "EFEITO DE OXIGÊNIO INTERSTICIAL NO MÓDULO DE ELASTICIDADE E BIOCAMPATIBILIDADE DE LIGAS Ti-15Mo-xZr (x=5, 10, 15%p)". 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.


Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI

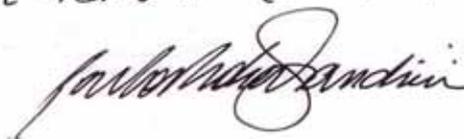

Prof. Dr. LUIS GERALDO VAZ


Profa. Dra. DANIELI APARECIDA PEREIRA REIS


Prof. Dr. ALFEU SARAIVA RAMOS


Prof. Dr. ESTEVAO TOMOMITSU KIMPARA

Por sugestão da banca, o título foi alterado para "Efeito do Oxigênio Intersticial no Módulo de Elasticidade de ligas Ti-15Mo-xZr (x=5, 10, 15 %p)"



*Dedico esse trabalho aos meus pais,
João e Sueli que priorizaram a
educação de seus filhos.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço aos meus pais, João dos Santos Vicente e Sueli Aparecida Bossoi Vicente por me guiar com paciência.

Ao meu orientador Carlos Roberto Grandini, pela orientação, amizade e confiança, me auxiliando desde a iniciação científica a superar os percalços da ciência experimental.

À minha namorada Aline, pelo carinho e companheirismo nos bons e maus momentos.

Aos meus amigos de laboratório, pelas valorosas discussões e companhia agradável. Aos meus amigos de infância, e de república que nada entendem do meu trabalho, mas mesmo assim me apoiaram sempre.

À professora Marília Afonso Rabelo Buzalaf e ao prof. Luis Rocha pelas valorosas contribuições ao trabalho. Ao técnico Willian que sempre esteve presente para os problemas corriqueiros do laboratório.

Às minhas afilhadas Livia e Maria Paula, que são dois anjinhos em minha vida.

À Capes, FAPESP, CNPq e FUNDUNESP que fomentaram as atividades realizadas neste trabalho.

"Ainda pior que a convicção do não e a incerteza do talvez
é a desilusão de um quase"

Sarah Westphal

VICENTE, F.B. Efeito do oxigênio intersticial no módulo de elasticidade de ligas Ti-15Mo-xZr (x= 5, 10, 15%p). 2014. 134f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru (SP), 2014.

RESUMO

O desenvolvimento biomateriais metálicos para uso ortopédico depende muito da região corpórea pretendida. Para próteses ortopédicas, espera-se que um biomaterial seja biocompatível, não-cancerígeno, resistente à corrosão e possua baixo desgaste. Estas propriedades são todas dependentes da superfície do material. Além destas propriedades espera-se que a prótese tenha baixo módulo de elasticidade, que é uma propriedade do “bulk” do material. Neste trabalho, ligas do sistema ternário Ti-15Mo-xZr (x= 5, 10 e 15%p) foram estudadas em função da concentração do elemento substitucional e em função do oxigênio intersticial, para a compreensão dos mecanismos metalúrgicos e subsequente redução do módulo elástico, relacionando a resposta mecânica das ligas com suas microestruturas. Para fundamentar a discussão, a qualidade das amostras foi verificada por análise química quantitativa, análise de gases e EDS. Estas análises iniciais comprovaram que a estequiometria das amostras está satisfatória e o processo de fusão produziu ligas homogêneas. Para o relacionamento entre propriedades mecânicas e microestrutura foram realizadas medidas de difração de raios X, análise pelo método de Rietveld, microscopia óptica e eletrônica de varredura, microdureza, módulo elástico e atrito interno. As ligas possuem predominantemente fase β (com estrutura cúbica de corpo centrado), com pequenas concentrações da fase martensítica α' (com estrutura hexagonal compacta) nas amostras com maiores concentrações de oxigênio em solução sólida. De modo geral a adição do oxigênio aumenta a dureza das ligas, em função da dificuldade de movimento das discordâncias, fazendo com que a dureza aumente com a concentração desse soluto. Nos ensaios realizados, não se observa alteração significativa no módulo elástico em função da concentração de oxigênio, que se mostrou mais sensível aos tratamentos termomecânicos submetidos. Mesmo assim, os módulos de elasticidade para as ligas ternárias em todas as condições possuem valores menores em relação ao Ti-cp, Ti-6Al-4V e ao Ti-15Mo, fato desejável, tornando a liga uma promissora alternativa as ligas comerciais.

Palavras-chave: Ligas de Titânio; Biomateriais; Intersticiais; Módulo Elástico.

VICENTE, F.B. Effect of interstitial oxygen on the elastic modulus of Ti-15Mo-xZr (x= 5, 10, 15 wt%) alloys. 2014. 134p. Thesis (PhD in Materials Science and Technology) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru (SP), 2014.

ABSTRACT

The development of metallic biomaterials for orthopedic applications is highly dependent on the body part under consideration. Biomaterials used in orthopedic prostheses should be biocompatible, noncarcinogenic, and corrosion resistant, with low wear rates; these properties are dependent on the surface characteristics of the materials. In addition, a prosthesis should have a low modulus of elasticity, which is a property of material bulk. In this work, the ternary Ti-15Mo-xZr (x = 5, 10, and 15 wt%) alloys are studied as a function of the concentration of substitutional and interstitial elements in order to understand the metallurgical mechanisms and subsequent reduction of the elastic modulus, relating the mechanical properties of the alloys with their microstructures. Initially, the quality of the samples was verified via quantitative chemical analysis, gas analysis, and EDS. These initial analyses showed that the stoichiometry of the samples was satisfactory and that the melting process produced homogeneous alloys without any precipitate. The following were performed in order to examine the relationship between the mechanical properties of the alloys and their microstructures: X-ray diffraction with Rietveld analysis; optical and electron scanning microscopy; and investigations of hardness, elastic modulus (using impulse excitation), and internal friction. The alloys were found to comprise predominantly β phase (with body-centered cubic structure), with small concentrations of martensitic α' phase (with hexagonal compact structure), after quenching the samples in an oxygen-controlled atmosphere. In general, an increase in oxygen concentration makes it difficult for dislocations to move, thereby increasing the hardness of the alloys. No significant change was observed in the elastic modulus as a function of oxygen concentration in the conducted tests; this property was found to be more sensitive to thermomechanical treatments. Nonetheless, the elastic moduli of the alloys under all conditions are lower than those of cp-Ti, Ti-6Al-4V, and Ti-15Mo; therefore, they are promising alternatives to commercial alloys.

Keywords: Titanium alloys; Biomaterials; Interstitials; Elastic modulus.

Lista de Figuras

Figura 1-	Alguns biomateriais segundo a definição da ANVISA (Banco de imagens do Google).....	18
Figura 2-	Balanço comercial brasileiro de próteses femorais (Adaptado de Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior)	21
Figura 3-	Modelos para as estruturas cristalinas CCC e HCP (Adaptado de ABBASCHIAN, 2009).....	26
Figura 4-	Micrografia da liga Ti-6Al-4V com as fases destacadas (Adaptado de SUGAHARA, 2008).....	26
Figura 5-	Representação dos estágios de solidificação (Adaptado de ASHBY,2007).....	29
Figura 6-	Migração dos átomos para posição de equilíbrio do reticulado (ABBASCHIAN, 2009).....	30
Figura 7-	Representação esquemática e micrografia dos grãos quando colocados em moldes frios (Adaptado de ASHBY,2007).....	31
Figura 8-	Esquema da relação cristalográfica entre as fases (SANTOS, 2008)....	32
Figura 9-	Esquema do processo de laminação (BRESCIANI FILHO, 2011).....	33
Figura 10-	Formato dos grãos após laminação. (BRESCIANI FILHO, 2011).....	34
Figura 11-	Gráficos tensão×deformação: (a) Relação entre mono e policristal; (b) Relação entre diferentes estruturas cristalinas (Adaptado de BRESCIANI FILHO, 2011).....	35
Figura 12-	Etapas do processo de gaseificação e degaseificação: (a) reação metal-oxigênio, (b) reação metal-nitrogênio (Adaptado de RODRIGUES, 1994).....	36
Figura 13-	Análise termogravimétrica de Ti-cp em atmosfera de oxigênio. (Adaptado de GEMELI, 2007)	37
Figura 14-	Tensão residual em função do tempo e temperatura de tratamento para titânio cp (Adaptado de DONACHIE, 2009).....	41
Figura 15-	Efeito de α e β estabilizadores em ligas de titânio (Adaptado de DONACHIE, 2004).....	45
Figura 16-	Micrografias em ligas de Ti-Zr nas condições: Laminada a quente (#1); homogeneizada em vácuo (#2); têmpera em atmosfera de oxigênio (#3)e segunda têmpera em atmosfera de oxigênio (#4)	46

	(VICENTE, 2014).....	
Figura 17-	Precipitados ω em: (a) Ti-35Nb (BRAMMER, 1967) e (b) Ti-20V (HICKMAN, 1968).....	47
Figura 18-	Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ti-Zr (Adaptado de LIDE, 1999).....	48
Figura 19-	Microdureza de ligas Ti-Zr em função da concentração de zircônio (Adaptado de HO, 2008; HSU, 2009; CORREA, 2014).....	49
Figura 20-	Micrografias de ligas do sistema Ti-Zr (CORREA, 2014).....	50
Figura 21-	Módulo de elasticidade de ligas do sistema Ti-Zr:(a) em várias temperaturas e (b) à temperatura corpórea (37°C)(CORREA, 2014)....	50
Figura 22-	Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ti-Mo (Adaptado de LIDE, 1999).....	52
Figura 23-	Microdureza de ligas do sistema Ti-Mo(Adaptado de HO, 1999;MARTINS JR, 2011;NOGUEIRA, 2012; ARAUJO, 2013).....	53
Figura 24-	Módulo de elasticidade de ligas do sistema Ti-Mo (Adaptado de HO, 1999;MARTINS JR, 2011;NOGUEIRA, 2012; ARAUJO, 2013).....	53
Figura 25-	Perda por erosão em ligas de titânio de alto rendimento (Adaptado de NISHIMURA, 2007).....	55
Figura 26-	Perda de massa em ambiente ácido de algumas ligas de titânio (Adaptado de NISHIMURA, 2007).....	55
Figura 27-	Espectro de atrito interno para liga binária de Ti-5Zr na condição homogeneizada (VICENTE, 2010).....	57
Figura 28-	Fluxograma das condições de processamento das amostras e suas respectivas análises.....	59
Figura 29-	Forno de fusão usado para a preparação das amostras das ligas de titânio utilizadas neste trabalho.....	61
Figura 30-	Lingotes das ligas do sistema Ti-15Mo-xZr após fusão: (a) Ti-15Mo-5Zr; (b) Ti-15Mo-10Zr; (c) Ti-15Mo-10Zr.....	62
Figura 31-	Forno de tratamento térmico e dopagens, pertencente ao Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais.....	63
Figura 32-	Laminadora FENN utilizada.....	63
Figura 33-	Corpo de prova para os ensaios mecânicos	64
Figura 34-	Temperatura em função do tempo para a homogeneização das amostras das ligas do sistema Ti-15Nb-Zr, utilizadas neste trabalho ...	65

Figura 35-	Temperatura em função do tempo para as dopagens realizadas nas amostras das ligas do sistema Ti-15Nb-Zr, utilizadas neste trabalho ...	66
Figura 36-	Pressões parciais de oxigênio em função do tempo para as dopagens realizadas	66
Figura 37-	Resumo e nomenclatura de todas as condições estudadas.....	67
Figura 38-	Padrão de difração para o titânio: (a) alfa e (b) beta (Adaptado de ICSD, 2010).....	71
Figura 39-	Diagrama esquemático de uma excitação flexional para o corpo de prova prismático.....	74
Figura 40-	Onda estacionária com extremidades livres no modo fundamental (Adaptado de ASTM, 2002).....	74
Figura 41-	Equipamento Sonelastic (a) e porta amostras (b), utilizados para os ensaios de módulo de elasticidade.....	75
Figura 42-	Fotografia do equipamento para medidas de espectroscopia mecânica.	76
Figura 43-	Mapeamento composicional para a liga Ti-15Mo-5Zr#0 para os elementos (a) titânio; (b) molibdênio; (c) zircônio e a região da análise (d).....	79
Figura 44-	Mapeamento composicional para a liga Ti-15Mo-10Zr#0 para os elementos (a) titânio; (b) molibdênio; (c) zircônio e a região da análise (d).....	79
Figura 45-	Mapeamento composicional para a liga Ti-15Mo-15Zr#0 para os elementos (a) titânio; (b) molibdênio; (c) zircônio e a região da análise (d).....	80
Figura 46-	Difratograma de raios X para as ligas do sistema Ti-15Mo-Zr após a fusão.....	81
Figura 47-	Micrografias para a liga Ti-15Mo-5Zr#0 (a) microscopia óptica com aumento de 200x; (b) microscopia óptica com aumento de 500x; (c) Microscopia eletrônica com elétrons secundários, magnitude 4000x; (d) Microscopia eletrônica com elétrons retroespalhados, com magnitude 4000x.....	82
Figura 48-	Micrografias para a liga Ti-15Mo-10Zr#0 (a) microscopia óptica com aumento de 200x; (b) microscopia óptica com aumento de 500x; (c) Microscopia eletrônica com elétrons secundários, magnitude 2000x; (d) Microscopia eletrônica com elétrons retroespalhados, com magnitude 2000x.....	83

Figura 49-	Micrografias para a liga Ti-15Mo-15Zr#0 (a) microscopia óptica com aumento de 200x; (b) microscopia óptica com aumento de 500x; (c) Microscopia eletrônica com elétrons secundários, magnitude 4000x; (d) Microscopia eletrônica com elétrons retroespalhados, com magnitude 4000x.....	84
Figura 50-	Difratogramas de raios X para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr, após o tratamento térmico de homogeneização.....	85
Figura 51-	Difratograma analisado pelo Método de Rietveld, para a amostra Ti-15Mo-5Zr#H.....	86
Figura 52-	Difratograma analisado pelo Método de Rietveld, para a amostra Ti-15Mo-10Zr#H.....	87
Figura 53-	Difratograma analisado pelo Método de Rietveld, para a amostra Ti-15Mo-15Zr#H.....	87
Figura 54-	Parâmetro de rede em função da concentração de zircônio, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr, após o tratamento térmico de homogeneização.....	88
Figura 55-	Micrografias das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr homogeneizadas (a) Ti-15Mo-5Zr#H, (b) Ti-15Mo-10Zr#H, (c) Ti-15Mo-15Zr#H.....	89
Figura 56-	Micrografias obtidas por MEV para as ligas do sistema Ti-15Mo-Zr homogeneizadas: (a) Ti-15Mo-5Zr#H por elétrons secundários; (b) Ti-15Mo-5Zr#H por elétrons retroespalhados; (c) Ti-15Mo-10Zr#H por elétrons secundários; (d) Ti-15Mo-10Zr#H por elétrons retroespalhados; (e) Ti-15Mo-15Zr#H por elétrons secundários; (f) Ti-15Mo-15Zr#H por elétrons retroespalhados.....	90
Figura 57-	Microdureza Vickers em função da concentração de zircônio para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr, após tratamento térmico de homogeneização.....	91
Figura 58-	Módulo de elasticidade dinâmico em função do teor de zircônio, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr, após tratamento térmico de homogeneização.....	92
Figura 59-	Difratogramas de raios X para as amostras da liga Ti-15Mo-5Zr, em todas as condições de processamento (a) e detalhe da amostra após a segunda dopagem com oxigênio (b)	94
Figura 60-	Difratogramas de raios X para as amostras da liga Ti-15Mo-10Zr, em todas as condições de processamento (a) e detalhe da amostra após a segunda dopagem com oxigênio (b)	95

Figura 61-	Difratogramas de raios X para as amostras da liga Ti-15Mo-15Zr, em todas as condições de processamento (a) e detalhe da amostra após a segunda dopagem com oxigênio (b)	95
Figura 62-	Parâmetro de rede em função da concentração de oxigênio para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr, em todas as condições de processamento utilizadas neste trabalho.....	97
Figura 63-	Micrografias obtidas para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr, após a laminação.....	98
Figura 64-	Micrografias obtidas por MEV para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr homogeneizadas: (a) Ti-15Mo-5Zr#L por elétrons secundários; (b) Ti-15Mo-5Zr#L por elétrons retroespalhados; (c) Ti-15Mo-10Zr#L por elétrons secundários; (d) Ti-15Mo-10Zr#L por elétrons retroespalhados; (e) Ti-15Mo-15Zr#L por elétrons secundários; (f) Ti-15Mo-15Zr#L por elétrons retroespalhados.....	100
Figura 65-	Micrografia para as amostras da liga Ti-15Mo-5Zr, após tratamento térmico e duas dopagens com oxigênio.....	101
Figura 66-	Micrografia para as amostras da liga Ti-15Mo-10Zr, após tratamento térmico e duas dopagens com oxigênio.....	102
Figura 67-	Micrografias para as amostras da liga Ti-15Mo-15Zr após tratamento térmico e duas dopagens com oxigênio.....	103
Figura 68-	Microdureza Vickers em função da concentração de oxigênio, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr: (a) Ti-15Mo-5Zr, (b) Ti-15Mo-10Zr e (c) Ti-15Mo-15Zr.....	105
Figura 69-	Módulo de elasticidade em função do teor de oxigênio, para as amostras da liga Ti-15Mo-5Zr, em todas as condições de processamento	106
Figura 70-	Módulo de elasticidade em função do teor de oxigênio, para as amostras da liga Ti-15Mo-10Zr, em todas as condições de processamento.....	107
Figura 71-	Módulo de elasticidade em função do teor de oxigênio, para as amostras da liga Ti-15Mo-15Zr, em todas as condições de processamento.....	107
Figura 72-	Módulo de elasticidade de ligas aplicáveis na área biomédica.....	109
Figura 73-	Espectro anelástico para a liga Ti-15Mo-5Zr#H, com background retirado, para várias frequências de oscilação.....	110
Figura 74-	Espectro anelástico para a liga Ti-15Mo-10Zr#H, com background	110

	retirado, para várias frequências de oscilação.....	
Figura 75-	Espectro anelástico para a liga Ti-15Mo-15Zr#H, com background retirado, para várias frequências de oscilação.....	111
Figura 76-	Coeficiente de difusão para o oxigênio intersticial em função do inverso da temperatura, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr para as condições estudadas neste trabalho.....	112
Figura A1-	Difratograma analisado pelo método de Rietveld para liga Ti-15Mo-5Zr#0	124
Figura A2-	Difratograma analisado pelo método de Rietveld para liga Ti-15Mo-5Zr#L	124
Figura A3-	Difratograma analisado pelo método de Rietveld para liga Ti-15Mo-5Zr#H	125
Figura A4-	Difratograma analisado pelo método de Rietveld para liga Ti-15Mo-5Zr#1	125
Figura A5-	Difratograma analisado pelo método de Rietveld para liga Ti-15Mo-5Zr#2	126
Figura A6-	Difratograma analisado pelo método de Rietveld para liga Ti-15Mo-10Zr#0	126
Figura A7-	Difratograma analisado pelo método de Rietveld para liga Ti-15Mo-10Zr#L.....	127
Figura A8-	Difratograma analisado pelo método de Rietveld para liga Ti-15Mo-10Zr#H.....	127
Figura A9-	Difratograma analisado pelo método de Rietveld para liga Ti-15Mo-10Zr#1.....	128
Figura A10-	Difratograma analisado pelo método de Rietveld para liga Ti-15Mo-10Zr#2.....	128
Figura A11-	Difratograma analisado pelo método de Rietveld para liga Ti-15Mo-15Zr#0.....	129
Figura A12-	Difratograma analisado pelo método de Rietveld para liga Ti-15Mo-15Zr#L.....	129
Figura A13-	Difratograma analisado pelo método de Rietveld para liga Ti-15Mo-15Zr#H.....	130
Figura A14-	Difratograma analisado pelo método de Rietveld para liga Ti-15Mo-15Zr#1.....	130
Figura A15-	Difratograma analisado pelo método de Rietveld para liga	131

	Ti-15Mo-15Zr.....	
Figura B1-	Micrografias obtidas pelo microscópio ótico para a liga Ti-15Mo-5Zr na condição homogeneizada(#H), primeira dopagem (#1) e segunda dopagem (#2).....	132
Figura B2-	Micrografias obtidas pelo microscópio ótico para a liga Ti-15Mo-10Zr na condição homogeneizada(#H), primeira dopagem (#1) e segunda dopagem (#2).....	133
Figura B3-	Micrografias obtidas pelo microscópio ótico para a liga Ti-15Mo-15Zr na condição homogeneizada(#H), primeira dopagem (#1) e segunda dopagem (#2).....	134

Lista de Tabelas

Tabela 1-	Espessura do filme óxido em tratamentos térmicos para titânio cp (DONACHIE, 2004).....	37
Tabela 2-	Propriedades físico-químicas do titânio (LIDE, 1999).....	44
Tabela 3-	Propriedades físico-químicas do zircônio (LIDE, 1999).....	48
Tabela 4-	Propriedades físico-químicas do molibdênio (LIDE, 1999).....	51
Tabela 5-	Massa dos elementos precursores utilizadas em cada liga estudada neste trabalho.....	61
Tabela 6-	Valores de densidade das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr, após a fusão.....	77
Tabela 7-	Composição química dos lingotes das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr(em %p) após a fusão.....	78
Tabela 8-	Análise química quantitativa por EDS para o sistema Ti-15Mo-xZr.....	80
Tabela 9-	Análise quantitativa de oxigênio e nitrogênio nas ligas do sistema Ti-15Mo-xZr.....	81
Tabela 10-	Concentração de oxigênio e nitrogênio nas amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr, após o tratamento térmico de homogeneização.....	85
Tabela 11-	Porcentagem de fase e parâmetros de rede das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr após o tratamento de homogeneização.....	88
Tabela 12-	Concentração de oxigênio e nitrogênio nas amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr, em cada condição de processamento.....	93
Tabela 13-	Parâmetros obtidos pelo Método de Rietveld, para as amostras do sistema Ti-15Mo-Zr, em todas as condições de processamento utilizadas neste trabalho.....	96
Tabela 14-	Microdureza Vickers e porcentagem de fase α' para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr, em todas as condições de processamento...	106
Tabela 15-	Difusividade e Energia de Ativação encontrados para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr, estudadas neste trabalho.....	113
Tabela 16-	Resumo das propriedades esperadas de um biomaterial metálico.....	113

SUMÁRIO

1	Introdução	18
2	Revisão Bibliográfica.....	25
2.1	Aspectos de Metalurgia Física.....	25
2.2	Solidificação dos metais	28
2.3	Transformações martensíticas	31
2.4	Laminação em metais	33
2.5	Gases em metais.....	35
2.6	Tratamentos térmicos em titânio	40
2.6.1	Tratamentos térmicos para alívio de tensões	40
2.6.2	Recozimento	41
2.6.3	Têmpera	43
2.7	Titânio e suas ligas	43
2.7.1	Metalurgia Física do titânio.....	43
2.7.2	O sistema Ti-Zr	47
2.7.3	O sistema Ti-Mo	51
2.7.4	O sistema Ti-Mo-Zr	54
2.7.5	Estudo da inserção do oxigênio intersticial por atrito interno	56
3	Procedimento Experimental	59
3.1	Preparação das amostras	59
3.1.1	Fusão das ligas	59
3.1.2	Homogeneização das ligas	62
3.1.3	Laminação a quente das ligas	62
3.1.4	Tratamento térmico de recozimento	64

3.1.5	Dopagem com oxigênio	65
3.1.6	Resumo das condições trabalhadas	67
3.2	Estequiometria e homogeneidade das amostras	67
3.2.1	Composição química	67
3.2.2	Análise de gases	68
3.2.3	Densidade	68
3.3	Caracterização estrutural e microestrutural	69
3.3.1	Difração de raios X	69
3.3.2	Microscopia óptica	72
3.3.3	Microscopia eletrônica de varredura	72
3.4	Caracterização mecânica	73
3.4.1	Dureza	73
3.4.2	Módulo de elasticidade dinâmico	73
3.4.3	Espectroscopia Mecânica (Atrito interno)	75
4	Resultados e Discussão	77
4.1	Composição química das amostras.....	77
4.2	Efeito de zircônio substitucional	85
4.3	Efeito de oxigênio em solução sólida	93
5	Conclusões	115
6	Sugestão para Trabalhos Futuros	116
7	Referências	117
	Apêndice A - Difratogramas analisados pelo Método de Rietveld	124
	Apêndice B - Micrografias obtidas por microscópio óptico para as amostras na condição homogeneizada, primeira e segunda dopagens	132

1 - Introdução

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), são considerados biomateriais: *instrumentos, materiais ou acessórios cujo uso ou aplicação esteja ligado à defesa e proteção da saúde individual ou coletiva, à higiene pessoal ou de ambientes, ou para fins diagnósticos e analíticos, os cosméticos e perfumes, e, ainda, os produtos dietéticos, ópticos, de acústica médica, odontológicos e veterinários* (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITÁRIA, 2013).



Figura 1 – Alguns biomateriais segundo a definição da ANVISA (Banco de imagens do Google).

Devido à grande diversidade de produtos enquadrados sob o rótulo de biomateriais, é necessária a classificação dos produtos de acordo com a relevância médica, econômica e social. A Agência Nacional de Saúde Suplementar (ANS) apresentou a seguinte classificação, baseada em suas aplicações biomédicas: equipamento de diagnóstico, equipamento de terapia, equipamentos de apoio médico hospitalar e materiais implantáveis (AGÊNCIA NACIONAL DE SAÚDE SUPLEMENTAR, 2013).

Dentre as classificações citadas, destacam-se os materiais implantáveis que são definidos como *artigos de uso médico ou odontológico, destinados a serem introduzidos total ou parcialmente no organismo humano ou em orifício do corpo, ou destinados a substituir uma superfície epitelial ou superfície do olho, através de intervenção médica, permanecendo no corpo após o procedimento por longo prazo, e podendo ser removidos unicamente por intervenção cirúrgica* (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITÁRIA, 2013).

Em linhas gerais um biomaterial implantável pode ser definido como qualquer material utilizado para fabricar aparelhos objetivando substituir ou aperfeiçoar uma parte do corpo humano ou realizar uma função do corpo de uma forma segura e confiável, de baixo custo e fisiologicamente aceitável (RATNER, 1996, 2007; PARK, 2007; WILLIAMS, 2009).

Biomateriais metálicos foram amplamente utilizados desde a primeira guerra mundial, e consolidados pelas novas técnicas metalúrgicas e novos procedimentos cirúrgicos após a segunda guerra mundial (BRANEMARK, 1983). Já em 1951 Jergensen e Leventhal relataram o uso do titânio em sua forma comercialmente pura para a confecção de próteses ortopédicas. A experiência clínica foi excelente, uma vez que houve uma mínima reações adversas nos tecidos próximos ao local do implante (LAIGN, 1979; NAVARRO, 2008).

Nos anos 70 do século passado, o conceito de osseointegração foi introduzido como sendo a ligação direta, estrutural e funcional entre osso ordenado e vivo e a superfície de um implante metálico. Com a introdução desse conceito, as pesquisas ortopédicas e odontológicas passaram a focar-se em materiais e projetos que objetivam acelerar a sua osseointegração (LAIGN, 1979; BRANEMARK, 1983).

Analisando o histórico dos biomateriais metálicos, podem-se distinguir três gerações de biomateriais. A primeira geração de biomateriais que são bioinertes, ou seja, quando aplicados evitam ao máximo reações adversas dos tecidos vivos. Nessa geração englobam ligas metálicas com resistência à corrosão otimizada. A segunda geração são os biomateriais bioativos, que estimulam a regeneração e a osseointegração. Nessa classe entram as ligas de titânio com tratamentos superficiais. A terceira e atual geração é a geração dos biomateriais inteligentes, ou biofuncionais, materiais capazes de induzir respostas celulares específicas a nível molecular. Nesta classificação entram

ligas metálicas com agentes antibióticos, evitando a infecção bacteriana na região do implante. (NAVARRO, 2008).

O desenvolvimento de novos biomateriais é um esforço interdisciplinar e que muitas vezes requer um esforço colaborativo entre médicos, pesquisadores e engenheiros. O implante além de não causar rejeição deve possuir propriedades mecânicas favoráveis e ser de preferência bioativo, ou seja, estimular a recuperação celular ao redor do implante (GEETHA, 2009).

O projeto e a seleção de biomateriais metálicos para uso ortopédico dependem muito da região corpórea pretendida (GEETHA, 2009). Este é um conceito importante a se ter em mente. Para próteses ortopédicas, espera-se que um biomaterial seja biocompatível, não-cancerígeno, resistente à corrosão, e que apresente baixo desgaste. Estas propriedades são todas dependentes da superfície do material (CHU, 2013). Além das propriedades superficiais, espera-se que a prótese tenha baixo módulo de elasticidade, que é uma propriedade do “bulk” do material (NIINOMI, 1998; GEETHA, 2001; GEETHA, 2009; BIESIEKIRSKI, 2012).

Quanto à questão social, a perda de um órgão ou de uma parte do corpo gera, além da perda da função, transtornos sociais e psicológicos. Os avanços alcançados na Medicina e Odontologia, aliados ao aumento da expectativa de vida, têm possibilitado o desenvolvimento de técnicas que geram uma melhor qualidade de vida, principalmente na implantodontia (GEETHA, 2009).

Segundo demógrafos do último censo do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) a população nacional de idosos acima de 65 anos deve passar de 14,9 milhões em 2013, para 58,4 milhões em 2060. Estima-se que daqui a 50 anos a população idosa seja de superior a 27% da população brasileira (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2010). O aumento da população idosa leva a um aumento na procura por procedimentos médicos geriátricos e por consequência, é um impulsionador científico na área de biomateriais.

Quanto à questão econômica, estima-se que o comércio mundial de biomateriais cresça dos 44 bilhões em 2012 para 88,5 bilhões em 2017, sendo que 34,2% desse valor total seja referente a ortopedia. Entre as 10 maiores empresas fornecedoras de materiais

e dispositivos implantáveis, 9 são dos Estados Unidos e uma da Europa (MARKETS AND MARKETS, 2013).

Segundo a Secretária do Comércio Exterior, existe um imenso déficit comercial entre a importação e exportação de artefatos biomédicos. Quanto ao comércio exterior de próteses femorais pode-se observar na Figura 2, que a importação vem aumentando ano a ano, enquanto a exportação se mantém estagnada nos últimos 5 anos (MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR, 2013). O produto nacional não é aceito na Comunidade Européia, limitando-se à exportação para países da América do Sul. Isso é um indício que o produto nacional não alcança qualidade e custo para entrar no mercado europeu.

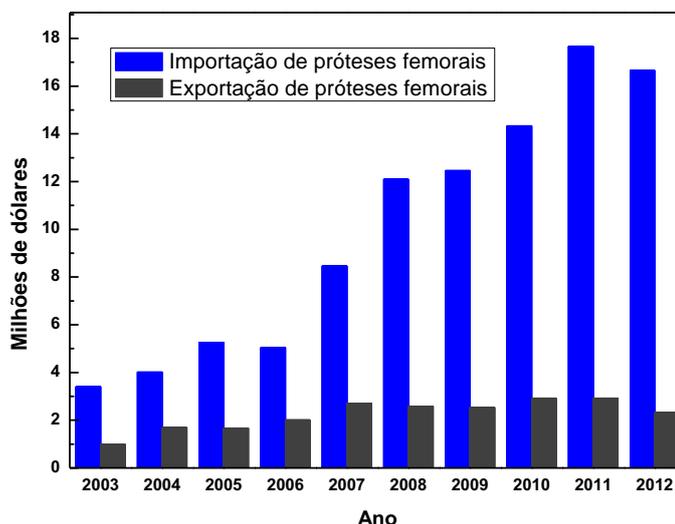


Figura 2- Balanço comercial brasileiro de próteses femorais (Adaptado de Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior).

Deste modo, o desenvolvimento da tecnologia para a produção de próteses ortopédicas é um ramo estratégico para o desenvolvimento econômico-social brasileiro, uma vez que a procura por intervenções médicas possuem uma demanda elevada.

Devido a elevada resistência à corrosão e baixo custo, os aços inoxidáveis (Aço Inox ASTM316 L, 316L VM), são amplamente utilizados em próteses permanentes e temporárias. Porém, devido ao módulo de elasticidade elevado, o implante causa

desgaste excessivo das estruturas ósseas. Este processo é conhecido como *stress shielding*. Quando o módulo de elasticidade do implante é maior do que o do osso, o implante vai assumir a tensão aplicada e o osso circundante começará a desgastar causando o afrouxamento do implante, podendo levar à sua inutilização. Quando isso acontece, é necessária uma cirurgia de revisão para substituir o implante (VENDRA, 2010).

Graças à excelente biocompatibilidade, resistência à corrosão e módulo de elasticidade inferior aos aços, as ligas de titânio têm melhor a resposta cirúrgica, tratando-se de implantes ortopédicos e odontológicos (KHAN, 1999), porém, economicamente, as ligas de titânio ainda levam desvantagem devido ao processamento custoso em relação aos aços.

Dentre as ligas de titânio utilizadas para implantes ortopédicos, uma das mais usadas é a liga Ti-6Al-4V (DONATO, 2009; MARTINS Jr, 2011). Porém, recentemente, trabalhos relatam que o vanádio é citotóxico (GEETHA, 2009; GEPREEL, 2013), enquanto o alumínio tem sido associado com desordens neurológicas, quando utilizado em longo prazo (BOYCE, 1999; GEPREEL, 2013). Um grande desafio para os pesquisadores de materiais é desenvolver novas ligas de titânio sem a presença de elementos nocivos, mantendo propriedades vantajosas como a biocompatibilidade e reduzindo o módulo de elasticidade.

Dentre as ligas estudadas, aquelas pertencentes aos sistemas Ti-Zr e Ti-Mo apresentam propriedades vantajosas como resistência a tração superior ao titânio puro, baixa densidade e boa biocompatibilidade, sendo, deste modo, potenciais para a aplicação na área odontológica e ortopédica (OLIVEIRA, 2007; HO, 2009; MARTINS Jr, 2012). O molibdênio quando acima de 15 % em peso é beta estabilizador, e ligas de titânio com predominância dessa fase possuem módulos de elasticidade baixos quando comparados com as ligas predominantemente alfa (HO, 1999; OLIVEIRA, 2007).

Assim, aliando-se as propriedades vantajosas das ligas Ti-Mo como o baixo módulo de elasticidade e boa resistência a corrosão com propriedades vantajosas da adição de zircônio como redução no ponto de fusão da liga binária (LIDE, 1999; NIINOMI, 2003), chega-se às ligas ternárias Ti-15%pMo-xZr (x= 5, 10 e 15%p), pressupondo-se que tenha propriedades ainda mais vantajosas para utilização como próteses ortopédicas e odontológicas.

A presença de elementos intersticiais (oxigênio, carbono, nitrogênio e hidrogênio), altera de maneira significativa a microestrutura do material, e por consequência suas propriedades mecânicas. A redução no módulo de elasticidade, sem prejudicar as outras boas propriedades mecânicas, e químicas do titânio é um grande desafio na área de Ciência dos Materiais, uma vez que as ligas utilizadas atualmente possuem módulos de elasticidade de 3 a 4 vezes superior ao módulo do osso humano. A adição de oxigênio intersticial influencia na resposta elástica do material, desde que não condicione a amostra a uma segunda fase. Relatos de literatura mostram a redução no módulo em ligas que possuem predominância de fase hexagonal compacta (NIEMEYER, 2006).

Em resumo, a pesquisa em biomateriais metálicos deve agrupar o que há de melhor na área social, econômica e científica. Quanto à questão socioeconômica, é necessário que o implante melhore a qualidade de vida do paciente necessitado, e que tenha baixos custos de fabricação e manuseio. Quanto à questão científica o objetivo é confeccionar uma prótese que tenha comportamento no organismo o mais semelhante possível ao osso, diminuindo o desconforto e problemas pós-operatório.

A motivação deste trabalho em pesquisar a liga ternária Ti-15Mo-xZr segue uma justificativa tripla. A primeira refere-se ao desenvolvimento de uma nova liga com potencial para aplicação ortopédica com respostas mecânicas melhores às disponíveis no mercado. Este tema é de suma importância social, pois, melhora a qualidade de vida do paciente que necessita destes implantes, melhorando a adaptação corpórea à prótese. A segunda é uma justificativa econômica, pois, o domínio da tecnologia da metalurgia e processamento de ligas de titânio pode baratear os custos de produção e melhorar a qualidade dos implantes fabricados nacionalmente, tornando a prótese nacional competitiva no mercado mundial. Finalmente a justificativa científica, pois a literatura não tem estudos detalhados sobre o sistema. Ao manter a concentração de Mo em 15%p, parte-se do pressuposto que a liga Ti-15Mo é a que possui maior potencial para aplicação biomédica atualmente. Espera-se que a adição de zircônio substitucional melhore o módulo de elasticidade e facilite na conformação das próteses.

O objetivo do trabalho foi introduzir oxigênio intersticialmente nas ligas Ti-15Mo-5Zr, Ti-15Mo-10Zr e Ti-15Mo-15Zr por intermédio de tratamentos térmicos em atmosfera controlada de oxigênio e analisar possíveis alterações estruturais e

microestruturais utilizando difração de raios X, microscopia óptica e eletrônica de varredura. Também pretendeu-se relacionar as alterações estruturais causadas a algumas propriedades mecânicas como a dureza e módulo de elasticidade, visando principalmente a redução do módulo de elasticidade das ligas ternárias.

2- Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são apresentados os aspectos básicos de Metalurgia Física, juntamente com a interação metal-gás. Esta revisão é fundamental para a compreensão da resposta mecânica em função da composição e microestrutura do material. O levantamento de resultados mecânicos como a dureza e módulo de elasticidade de ligas binárias é apresentado para situar os dados obtidos com a literatura.

2.1. Aspectos de Metalurgia Física

Metais usualmente solidificam-se na forma cristalina, ou seja, uma quantidade enorme de pequenos cristais é agregada, esses aglomerados cristalinos são conhecidos como grãos, e o conjunto desses grãos torna o material policristalino. A microestrutura do material e o formato desses grãos estão integralmente ligados com as respostas mecânicas de uma liga (ABBASCHIAN, 2009).

A célula unitária é o menor agrupamento átomos possuindo a simetria do cristal, repetida em todas as direções, formando a estrutura cristalina do grão. Para o titânio temos em geral dois tipos de estruturas estáveis, cúbica de corpo centrado (CCC) e hexagonal compacta (HCP) (ASKELAND, 2003).

O titânio puro é um metal de baixa densidade que apresenta dimorfismo, isto é, sofre uma transformação alotrópica à temperatura de 882,5 °C. Tal transformação alotrópica está associada à mudança da estrutura cristalina hexagonal compacta (fase α) para a cúbica de corpo centrado (fase β) (DONACHIE, 2004).

A estrutura cúbica de corpo centrado possui parâmetro de rede idêntico nas três direções enquanto a hexagonal possui dois parâmetros diferentes. Assim fazendo-se a razão do volume da cela unitária pela ocupação atômica chegamos ao fator de empacotamento atômico (FEA). Quanto maior o FEA, menor é o espaço intersticial, celas HCP possuem fator de empacotamento 0,74 enquanto a CCC 0,68 (ASKELAND, 2003). A Figura 3 mostra modelos para estas duas estruturas cristalinas.

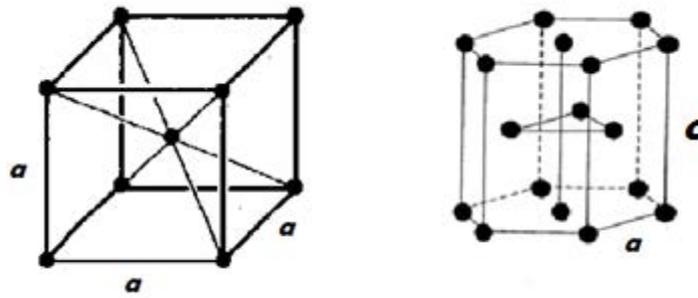


Figura 3-Modelos para as estruturas cristalinas CCC e HCP(Adaptado de ABBASCHIAN, 2009).

No caso das soluções sólidas, várias estruturas cristalinas podem coexistir formando as fases no material. Na Metalurgia Física, é considerada fase a porção de material que possui as mesmas propriedades Físicas e Químicas. Quando uma liga de dois ou mais elementos contém uma quantidade de soluto (substitucional ou intersticial) maior do que a matriz metálica pode suportar, ocasionará a formação de duas fases. As duas fases ficam unidas por *contornos de interfase*, que possuem propriedades exclusivas, mudando drasticamente as propriedades mecânicas do material (ASHBY, 2007). A Figura 4 mostra uma micrografia óptica para um sistema bifásico, a liga Ti-6Al-4V.

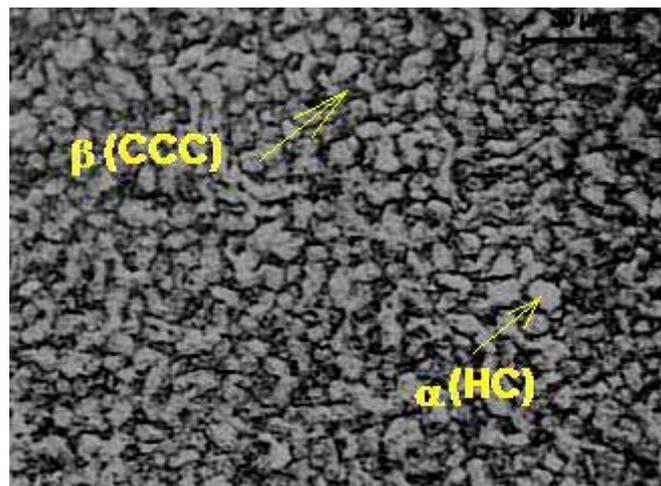


Figura 4 - Micrografia da liga Ti-6Al-4V com as fases destacadas (Adaptado de SUGAHARA, 2008).

A composição de uma liga, ou de uma fase em uma liga costuma ser mensurada em porcentagem em peso. Em uma liga ternária é calculada pela Equação 1:

$$\%P_A = \frac{P_A}{P_A + P_B + P_C} \times 100\% \quad (1)$$

onde: $\%P_A$ é a porcentagem em peso do elemento A na liga e P_A , P_B , P_C são respectivamente os pesos dos elementos A, B e C, presentes na liga, respectivamente.

Para a formação de uma solução sólida sem a presença de outra fase, a matriz e o soluto devem seguir as regras de Hume-Rothery (ASKELAND, 2003):

- A diferença entre os raios atômicos devem ser menores que 15 %;
- A eletronegatividade do soluto e solvente deve ser semelhante para evitar a formação de compostos iônicos;
- Devem possuir a mesma estrutura cristalina;
- Devem possuir valências próximas, ou seja, a diferença entre ambas não pode passar de 1 unidade.

Assim, existem grãos com os mais variados formatos, e se o material possui mais de uma fase, essa variação estrutural tem grandes efeitos sobre a liga em questão. A forma do grão é relacionada diretamente com o processamento do material. Laminação e forjamento normalmente produzem grãos alongados, enquanto que amostras homogeneizadas em tratamentos térmicos longos produzem grãos maiores e uniformes (ASHBY, 2007). Para um material policristalino qualquer, a energia superficial de um contorno de grão tende a ser minimizada nas condições de equilíbrio, os contornos são aplainados, e encontram-se em conjuntos de três, com aproximadamente 120° entre duas faces adjacentes (ABBASCHIAN, 2009).

Uma liga está na condição de equilíbrio quando a coexistência das fases presentes não tende a mudar com o tempo (ASHBY, 2007). Essa condição é mostrada nos diagramas de equilíbrio, resumindo as fases presentes para o sistema de ligas. Porém, quando a estrutura do metal muda, é porque existiu uma força motriz.

Termodinamicamente, essa força motriz depende da energia interna do material e energia fornecida externamente (ASHBY, 2007):

$$W_f = -\frac{L}{T_P} (T_P - T) \quad (2)$$

onde: W_f é o trabalho disponível para a transformação de fase, L é o calor latente de transformação de fase, T_c é a temperatura da transformação das fases que estão em equilíbrio, e T é a temperatura local.

No caso do titânio puro, a temperatura de transformação de fase α - β ocorre a 882 °C ou 1155 K, e o calor latente da transformação é -3,48 kJ/mol. Para cada 1K acima da temperatura de 1155 K é fornecida ao sistema 3,0 J/mol para a transformação de α em β (LIDE, 1999).

Outra transformação ocorre quando o material é deformado plasticamente em temperaturas inferiores a 40% ao ponto de fusão, onde existe um aumento no número de discordâncias, vacâncias e trincas. Posteriormente, o material é aquecido para eliminar as tensões internas (normalmente numa temperatura próxima a 60% do ponto de fusão), onde os grãos crescem eliminando os grãos menores e irregulares, diminuindo, deste modo, as tensões e o número de discordâncias. Esse processo térmico é conhecido como recozimento (DONACHIE, 2004).

Outro ponto importante nas mudanças estruturais dos metais é quanto à cinética destas mudanças. Existem dois tipos de mecanismo, o *difusivo*, que requer a difusão de átomos ou moléculas pelo material e o mecanismo de *deslocamento*, que ocorre em pequenos deslocamentos de átomos o redor da sua posição de equilíbrio (ASHBY, 2007).

2.2. Solidificação dos metais

Teoricamente, espera-se que a velocidade do processo seja proporcional ao trabalho livre (representado pela Equação 2). Porém o processo de solidificação em

metais é um processo difusivo, portanto os átomos devem possuir liberdade para se realocar com facilidade.

O estudo da solidificação de metais é de suma importância, pois a maioria dos produtos metálicos, exceto aqueles fabricados por eletrodeposição ou metalurgia do pó, em algum estágio do seu processamento passa do estado líquido para o estado sólido, numa forma finalizada ou semi-finalizada (ASHBY, 2007). Em geral, pode dividir-se a solidificação de um metal ou liga nas seguintes etapas: primeiro a nucleação, depois o crescimento cristalino até a formação do grão, conforme mostra a Figura 5.

Falando na interface sólido-líquido, no estado sólido os átomos de um metal oscilam em torno de posições definidas (determinadas pelo tipo de arranjo cristalino). Entretanto, no estado líquido, tais átomos, além de vibrarem, possuem movimento dentro do líquido e entram em colisão, envolvendo milhares de átomos simultaneamente (ABBASCHIAN, 2009).



Figura 5- Representação dos estágios de solidificação (Adaptado de ASHBY,2007).

Aleatoriamente, nessas colisões, surge um agrupamento momentâneo de átomos, formando um núcleo, com um dado arranjo atômico (CCC, CFC, HC, etc.). O crescimento ou dissolução desse núcleo depende da temperatura do sistema, pois o processo é difusivo, O crescimento do sólido se dá por migração de átomos do líquido para o sólido, acoplando os átomos nas posições de equilíbrio do reticulado (Figura 6).

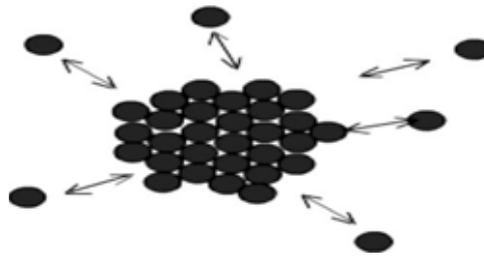


Figura 6- Migração dos átomos para posição de equilíbrio do reticulado (ABBASCHIAN, 2009).

Os mecanismos pelos quais ocorre a nucleação de partículas sólidas em um metal líquido são a *nucleação homogênea* e a *nucleação heterogênea*. A nucleação homogênea ocorre aleatoriamente em todo o sistema, ou seja, não existem sítios preferenciais para a formação de núcleo. Do ponto de vista da tecnologia de materiais, questiona-se a sua ocorrência visto que cada fase real contém algum tipo de defeito, como inclusões sólidas e impurezas (ASHBY, 2007).

A nucleação homogênea ocorre quando a própria matriz fornece os átomos para formar os núcleos. Quando um metal líquido é mantido abaixo da temperatura de fusão, T_f , criam-se vários núcleos homogêneos, por intermédio do movimento lento dos átomos que vão ligando-se uns aos outros (ASHBY, 2007).

Quanto à nucleação heterogênea, é a que ocorre no líquido quando há regiões preferenciais como discordâncias, inclusões e bolhas. Sobre as paredes do recipiente, impurezas insolúveis ou outro material presente na estrutura, diminuem a energia interfacial, favorecendo a criação dos núcleos ao redor destes. Nas operações industriais onde ocorre a fusão de metais em cadinhos ou em moldes, temos um gradiente de temperatura e deste modo, a temperatura externa do lingote é menor do que a temperatura do interior, favorecendo a nucleação de regiões mais externas (BRESCIANI FILHO, 2011).

Para que um núcleo seja estável, de modo a crescer e formar um cristal, o mesmo deve atingir um raio crítico, r^* . Assim, um agrupamento de átomos ligados uns aos outros formam um "embrião" e se o "embrião" atingir um tamanho superior que r^* , eles crescem e levam à cristalização total. Este processo é chamado de nucleação e a taxa na qual os "embriões" da fase estável aparecem é denominada taxa de nucleação (ABBASCHIAN, 2009).

Posteriormente à formação dos núcleos termodinamicamente estáveis, os núcleos crescem formando cristais, obviamente que nestes cristais os átomos estão dispostos de maneira ordenada, porém, não possuem a mesma orientação em relação ao outro núcleo. Assim, o seu crescimento inevitavelmente esbarra no crescimento do cristal "vizinho", formando-se os contornos de grão. O crescimento desses grãos se dá de duas formas: equiaxiais e colunares.

Os grãos equiaxiais ocorrem quando a nucleação e crescimento, durante a solidificação induz o crescimento dos grãos de forma equivalente em todas as direções. Quanto aos grãos colunares, estes são grãos finos e alongados, que surgem quando o metal se solidifica, na presença de um gradiente de temperatura acentuado. Estes grãos normalmente crescem perpendicularmente às paredes do molde, uma vez que, nessas direções, se verificam gradientes térmicos elevados. Na Figura 7 pode-se observar um diagrama do metal solidificado em um molde frio.

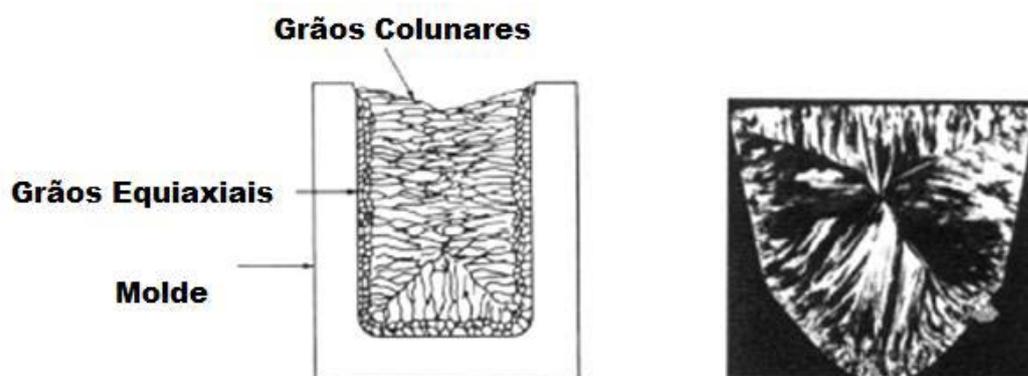


Figura 7- Representação esquemática e micrografia dos grãos quando colocados em moldes frios
(Adaptado de ASHBY,2007).

2.3. Transformações martensíticas

Metalurgistas físicos utilizam o termo “martensita” para definir a estrutura acicular formada após temperas. O titânio puro possui esse mecanismo quando resfriado rapidamente da temperatura superior a 882 °C até uma temperatura abaixo desta, ou seja, por intermédio da transformação $\beta \rightarrow \alpha$ (DONACHIE, 2004).

Ao contrario dos processos de solidificação e crescimento de grãos que são processos termicamente ativados, envolvem o movimento dos átomos de forma contínua e homogênea, resultando em uma estrutura cristalina, as transformações martensíticas não são difusivas e seguem as seguintes características (SANTOS,2008):

- Átomos se movimentam em distâncias equivalentes à dimensão interatômica, rompendo ligações atômicas por cisalhamentos na rede cristalina;
- Os átomos se movem de maneira ordenada e precisa; esta ordenação é conhecida por “transformação militar”;
- A velocidade de sua formação é relacionada à velocidade das vibrações reticulares, e se dão próximas à velocidade do som em meio sólido;
- Existe uma relação cristalográfica entre a martensita e o reticulado original, conforme mostra a Figura 8;
- A composição não se altera, pois por não ser um processo difusivo, os átomos ficam onde estão;

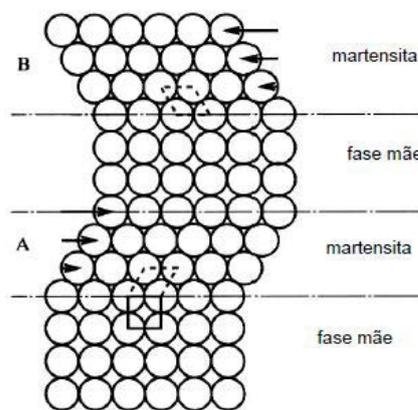


Figura 8 - Esquema da relação cristalográfica entre as fases (SANTOS, 2008).

Segundo Morris e Olson (1986), a reação martensítica é uma transformação estrutural, virtualmente não-difusional, por distorção da rede de Bravais, com mudança de forma predominantemente cisalhante e cuja morfologia e cinética são determinadas pela energia elástica da transformação (MORRIS, 1986).

2.4. Laminação em metais

Laminação é um processo de conformação que consiste na prensagem de uma peça entre duas ferramentas cilíndricas paralelas (Figura 9), girando em sentidos contrários. Como a peça inicial tem espessura inicial maior que a distancia entre os dois cilindros, o material sofre uma deformação plástica (BRESCIANI FILHO, 2011).

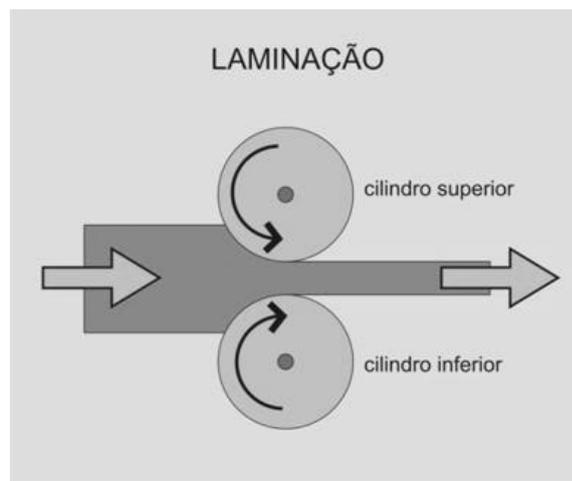


Figura 9 – Esquema do processo de laminação (BRESCIANI FILHO, 2011).

A microestrutura do metal sofre muitas alterações durante a laminação, sendo que a principal delas é no formato do grão, que se tornam mais alongados e aumentam a área total de contorno de grão. A Figura 10 apresenta um diagrama mostrando as alterações provocadas pela laminação, na estrutura interna do material. Existe, aliado ao processo de deformação do grão, um aumento no número de discordâncias (HUMPHREYS, 1977; OLIVEIRA, 2009). Estas discordâncias, quando formadas dentro dos grãos são classificadas como contornos de grão casuais (*incidental dislocation boundaries*). O aumento destas discordâncias segregam o grão posteriormente ao processo (OLIVEIRA, 2009).

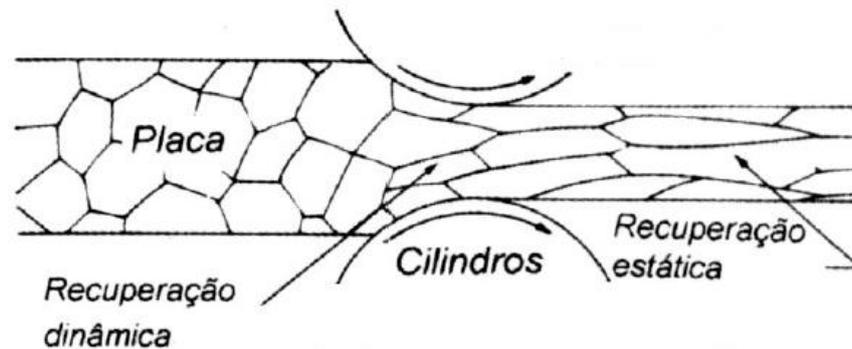


Figura 10 – Formato dos grãos após laminação. (BRESCIANI FILHO, 2011)

Cabe lembrar que as discordâncias surgidas durante o processo de laminação surgem por todo material, porém não ocorre de forma uniforme. As tensões internas que surgem no material, fazem com que suas propriedades mecânicas sejam completamente diferentes em regiões diferentes da amostra.

O metal passa por um endurecimento quando sofre um processo termomecânico que o deforma permanentemente. O endurecimento de um material causado por deformação plástica é denominado encruamento. O encruamento pode ser representado matematicamente por uma curva tensão de cisalhamento versus deformação na direção do deslizamento. Vários fatores influenciam o fenômeno do encruamento, sendo que os principais são a estrutura cristalina e a temperatura (BRESCIANI FILHO, 2011).

Um metal policristalino apresenta uma taxa de encruamento bem maior do que a de um monocristal do mesmo metal. As posições relativas das curvas tensão-deformação dependem, no entanto, da orientação do cristal em relação à direção da carga externa, e do tamanho dos grãos do agregado policristalino. O sistema cristalino cúbico possui taxas de encruamento superiores ao sistema hexagonal, pois o deslizamento na fase hexagonal ocorre de forma simplificada em somente uma família de planos, paralelos ao plano da base (BRESCIANI FILHO, 2011).

A Figura 11 mostra um gráfico tensão×deformação, comparando as condições supracitadas. Cabe lembrar que quanto mais horizontal a linha, menor é o grau de encruamento. Na parte (a) da Figura 11, temos a comparação entre um policristal e um monocristal, observando-se que um policristal possui um maior grau de encruamento.

Na parte (b), observamos o ferro com estrutura cristalina CCC, com maior encruamento, o cobre com estrutura cristalina CFC com encruamento intermediário, e o magnésio com estrutura cristalina HCP, com menor grau de encruamento entre todas representadas.

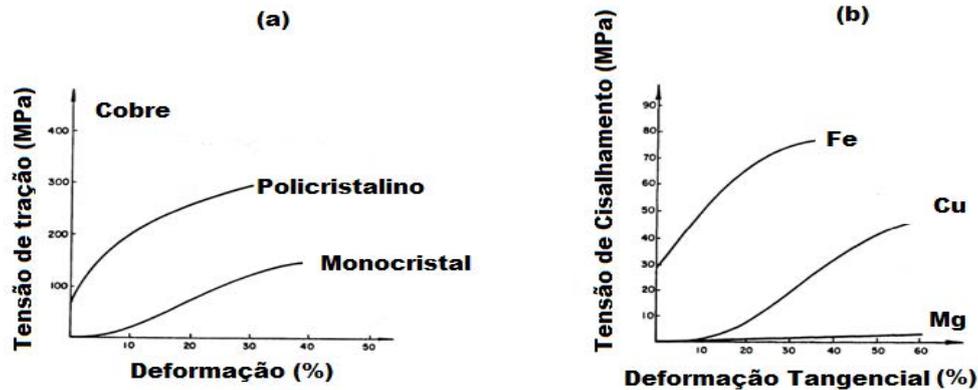
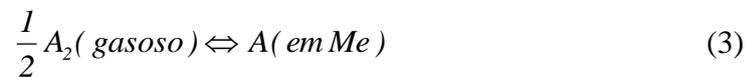


Figura 11 – Gráficos tensão×deformação: (a) Relação entre mono e policristal;(b) Relação entre diferentes estruturas cristalinas (Adaptado de BRESCIANI FILHO, 2011).

2.5. Gases em metais

A interação de um metal com gases é responsável por uma série de alterações nas propriedades físicas e químicas destes metais. Sob condições específicas e constantes de pressão e temperatura, é obtido o equilíbrio químico entre uma fase gasosa e monoatômica, como representada a seguir (RODRIGUES, 1994):



onde: A_2 representa o gás diatômico e Me representa o metal.

O processo se inicia com a adsorção de gases pela superfície do material. Este processo é usualmente rápido, pois não é necessária nenhuma energia de ativação para que o processo ocorra. Este processo é conhecido como fisissorção ou adsorção física.

A adsorção física é reversível e é favorecida quando a pressão do gás é alta ou quando a superfície do metal é grande (SMITH, 1995).

O processo seguinte é a quimissorção, que consiste na ligação química entre o elemento anteriormente gasoso e o metal. Para este mecanismo é necessário que duas condições sejam satisfeitas. A primeira é que o gás diatômico esteja em contato com o metal através de fisissorção, e a segunda é uma energia de ativação. Uma vez satisfeita as premissas, ocorre a dissociação do gás diatômico em dois átomos do elemento (SMITH, 1995).

Quando a aproximação entre uma molécula e o substrato é da ordem do diâmetro atômico, surgem forças atrativas de Van der Waals-London, reduzindo a energia de ligação, favorecendo a dissociação da molécula diatômica (A_2) para dois elementos ($2A$), ambos individualmente ligados quimicamente à superfície (SMITH, 1995).

A Figura 12 mostra as etapas de gaseificação e degaseificação com oxigênio e o nitrogênio. Pode-se verificar que a remoção do oxigênio do metal somente acontece por meio da eliminação de óxidos que se formam na superfície do metal (RODRIGUES, 1994).

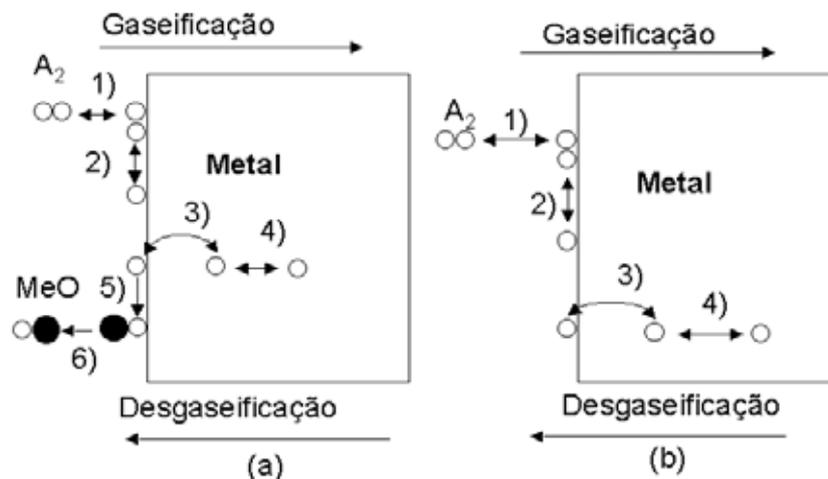


Figura 12– Etapas do processo de gaseificação e degaseificação: (a) reação metal-oxigênio, (b) reação metal-nitrogênio (Adaptado de RODRIGUES, 1994).

Verifica-se que o gás, desde que reativo com o metal, pode formar novos elementos na superfície do sólido. No caso da reação oxigênio-titânio a formação de óxidos superficiais é espontânea (RODRIGUES, 1994;DONACHIE, 2004). A Figura 13 mostra uma análise termogravimétrica, em que se pode fazer um paralelo da cinética de oxidação. Inicialmente, a oxidação é muito rápida e diminui gradualmente com o tempo, dentro dos primeiros 60 minutos. O estado estacionário é atingido após um curto período de tempo e depende da temperatura da isoterma (GEMELI, 2007).

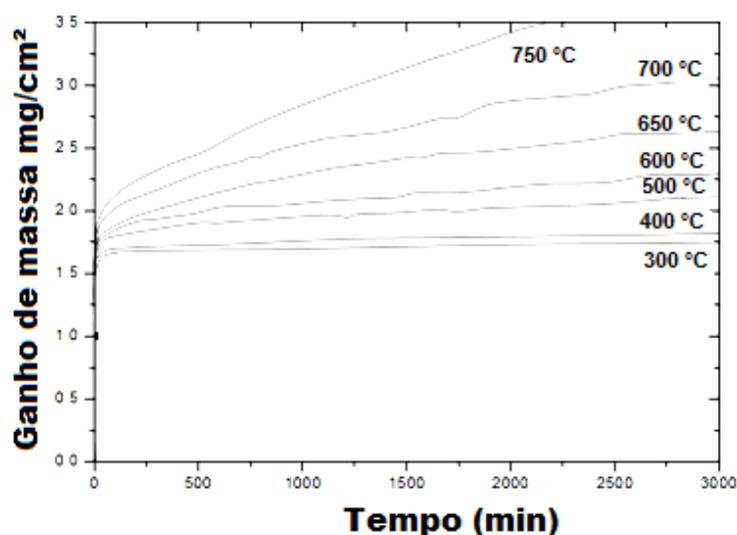


Figura 13 – Análise termogravimétrica de Ti-cp em atmosfera de oxigênio. (Adaptado de GEMELI, 2007).

A Tabela 1 mostra a espessura de oxido formado após 30 minutos de tratamento térmico em atmosfera ambiente.

Tabela 1 – Espessura do filme óxido em tratamentos térmicos para titânio cp (DONACHIE, 2004).

Temperatura (°C)	Crescimento do filme óxido (mm)
540	~ 0
650	< 0,005
705	0,005
760	0,008
815	0,025
870	0,025
925	0,050

O mecanismo no qual o gás é transportado através do sólido é chamado de difusão. O coeficiente de difusão (D) do soluto é o coeficiente de proporcionalidade entre o fluxo (J) do soluto na matriz e o gradiente de concentração do mesmo (MEHRER, 2007), ou seja:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (4)$$

onde: $\frac{dC}{dx}$ é o gradiente de concentração do soluto.

A Eq. 4 é conhecida como Primeira Lei de Fick (unidimensional). Para a difusão em critérios científicos é importante determinar a cinética do processo e deste modo, o tempo é fundamental. A equação que permite esta análise é a Segunda Lei de Fick (MEHRER, 2007):

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2} \quad (5)$$

A solução da equação diferencial com condições de contorno favoráveis é:

$$\frac{c_s - c_x}{c_s - c_0} = \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (6)$$

onde: c_s é a concentração de átomos na superfície do material; c_0 é a concentração inicial de átomos no material; c_x é a concentração de átomos localizados na posição x e erf é a função erro.

Para se atingir uma distribuição homogênea de concentração numa dada peça em forma de placa, cilindro ou esfera, a solução da Segunda Lei de Fick para a difusão leva a valores de tempo t , descritos aproximadamente por (GRANDINI, 1993):

$$t \approx \frac{L^2}{D} \quad (7)$$

onde: L é meia espessura da placa ou raio do cilindro.

De acordo com a literatura, o coeficiente de difusão pode ser obtido teoricamente por simulação computacional, ou experimentalmente pela análise da concentração do soluto ao longo do material (SONG, 2008; LIU, 2009). Para titânio com estrutura cúbica de corpo centrado, teoricamente obtém-se (SONG, 2008):

$$D = \frac{0,509}{C_0} \exp - \left(\frac{68900 \times (1 - 0,03 \times C_0)^2}{RT} \right) \quad (8)$$

onde: D é o coeficiente de difusão, C_0 é a concentração do soluto em porcentagem atômica, R é a constante dos gases (8,31 J/mol.K) e T é a temperatura do processo.

Com a Eq. 8 podemos encontrar $D = 8,48 \times 10^{-8}$ m²/s, utilizando-se os parâmetros das dopagens. Com o coeficiente de difusão, juntamente com a Eq. 7, temos um tempo mínimo para a difusão homogênea de aproximadamente 1.887 s ou 32 minutos.

A mecânica dos movimentos dos átomos nos sólidos não é tão conhecida como nos fluidos. Um átomo numa certa posição do reticulado de algum modo é transferido para uma posição adjacente e este é o passo básico no processo de difusão. Sob tal condição, os átomos se acomodam segundo suas posições de mais baixa energia entre seus vizinhos. Com o aumento da temperatura, a energia ampliada permite aos átomos a vibração no domínio das grandes e pequenas distâncias interatômicas. O aquecimento até temperaturas sucessivamente mais elevadas aumenta a energia vibracional (GRANDINI, 1993).

Os metais com estruturas CFC e HC, próximos dos seus pontos de fusão, vibram com uma frequência de vibração da ordem de um parâmetro de rede e estima-se que cada átomo muda de posição 100 milhões de vezes em um segundo. Então, a mudança de posição de um átomo no reticulado cristalino de um metal sólido é um fenômeno frequente (GRANDINI, 1993).

No mecanismo da difusão intersticial, os átomos de vários sítios intersticiais se movem simultaneamente para posições adjacentes na rede e este movimento é facilitado quanto menor for o intersticial em relação aos átomos da matriz metálica.

A movimentação de átomos pode ocorrer:

- No volume do material;
- Ao longo de defeitos lineares (discordâncias);
- Ao longo de defeitos bidimensionais (contornos de grão, superfícies externas).

Qualitativamente, a difusão ao longo dos chamados "defeitos cristalinos" (superfície e contorno de grão) é maior que no volume. Isto se justifica pela existência de uma maior disponibilidade de espaço para a movimentação atômica nas vizinhanças dos defeitos (os átomos do contorno de grão apresentam um número de coordenação menor se comparado com o dos átomos no interior dos grãos). Os mecanismos de difusão em contorno de grão e a difusão em superfície são importantes em fenômenos como a dopagem de metais.

2.6 Tratamentos térmicos em titânio

Ligas de titânio normalmente são submetidas a tratamentos térmicos com as seguintes finalidades:

- Redução das tensões internas devido a processos termomecânicos;
- Alteração de propriedades mecânicas, como a ductibilidade, dureza e módulo de elasticidade;
- Aumento da resistência mecânica, resistência à fadiga e a fraturas.

2.6.1. Tratamento térmico para alívio de tensões

Ligas de titânio podem ser tratadas termicamente para alívio de tensões sem afetar algumas propriedades como excelente resistência mecânica e ductibilidade. Este tratamento elimina as tensões internas provenientes de uma deformação plástica, ou resfriamento rápido de altas temperaturas. A remoção das tensões internas ajuda a

manter o material com propriedades uniformes, reduzindo seu módulo de elasticidade (DONACHIE, 2005).

Várias combinações de tempo e temperatura são encontradas na literatura para o alívio de tensões. As temperaturas não precisam ser superiores a temperatura de transição de fase para o tratamento ser efetivo. Normalmente, altas temperaturas realizam o alívio de tensões em um período menor de tempo. De modo geral, o alívio de tensão ocorre com maior intensidade nos primeiros minutos de tratamento (Figura 14), se estabilizando após 15 minutos. O resfriamento de forma lenta em forno é necessário para que novas tensões internas não surjam no resfriamento.

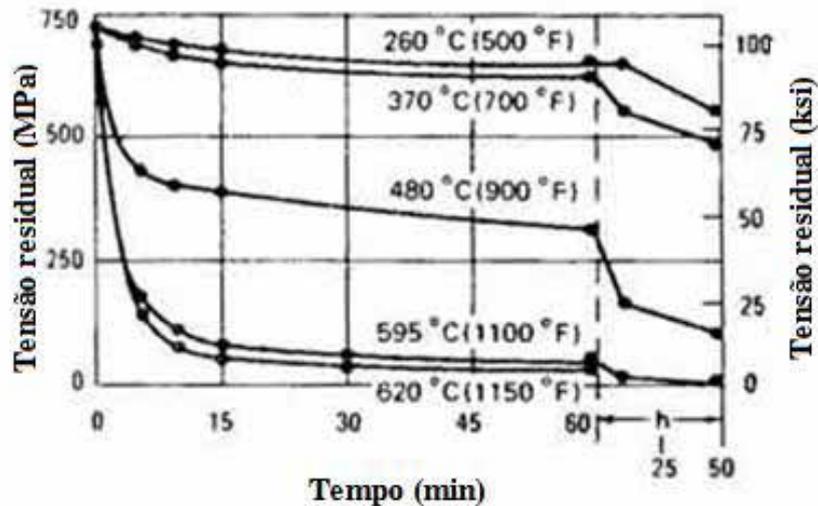


Figura 14- Tensão residual em função do tempo e temperatura de tratamento para titânio cp (Adaptado de DONACHIE, 2009).

2.6.2. Recozimento

Recozimento é um tratamento térmico realizado com o objetivo de reduzir ou eliminar os efeitos da deformação plástica sobre a estrutura de um material metálico, tem o principal papel de homogeneizar a estrutura cristalina do material. O processo consiste na eliminação de grãos deformados e no crescimento de grãos mais uniformes (ABBASHIAN, 2009).

O recozimento acontece em três etapas bem distintas: recuperação, recristalização e crescimento de grão. A recuperação é um processo de eliminação das tensões internas sem modificar a microestrutura em geral, exatamente o mesmo papel que tem o tratamento térmico de alívio de tensões (ABBASHIAN, 2009).

A *recristalização* é um processo pelo qual os grãos deformados são substituídos por um novo conjunto de grãos que formam núcleos e crescem até que os grãos originais sejam totalmente consumidos. Comparando-se a cinética do processo da recuperação e recristalização temos que em um tratamento isotérmico, a taxa em que um processo de recuperação ocorre sempre diminui com o tempo, isto é, ele começa rapidamente e prossegue a um ritmo mais lento. Por outro lado, a cinética de recristalização, começa muito lentamente, posteriormente constrói-se uma máxima velocidade de reação, e por fim o que se acaba lentamente (ABBASHIAN, 2009).

A nucleação de novos grãos ocorre principalmente nos contornos de grãos deformados. Devido à elevada energia interna presente no material gerada na deformação, os novos grãos crescem à custa da estrutura deformada, até eliminá-la completamente. Quanto menor é o tamanho do grão, maior é a área de contornos de grão e conseqüentemente aumenta o número de possíveis locais de nucleação e maior será a taxa de nucleação (ABBASHIAN, 2009).

A etapa final é o crescimento do grão, onde ocorre o aumento do volume dos grãos e conseqüente diminuição do número destes. A força motriz do processo é a energia superficial, e todo material em equilíbrio tende a permanecer no estado de menor energia possível. Podemos fazer a seguinte relação entre a tensão superficial e a área de superfície. Quanto menor o grão, maior é a razão área superficial/volume, e por conseqüência maior é a energia associada ao estado. Deste modo, por difusão os átomos presentes nesse estado de maior energia migram pra grãos maiores com menor tensão superficial (ABBASHIAN, 2009).

O crescimento do grão é dependente do tempo, e o diâmetro médio da célula serve como um parâmetro para se medir o tamanho de um grão. Para a Metalurgia Física, o termo "tamanho de grão" refere-se, em geral, para o diâmetro médio de um agregado de grãos (ASHBY, 2007).

2.6.3 *Têmpera*

A taxa de resfriamento em ligas de titânio é um parâmetro fundamental na determinação de suas propriedades mecânicas. Se a taxa de resfriamento é lenta, uma grande difusão ocorre durante o resfriamento, e a estrutura na qual se deseja que o metal fique, é alterada lentamente (DONACHIE, 2004).

A têmpera, portanto, é um tratamento térmico realizado normalmente acima da temperatura de transformação de fase, e resfriado rapidamente para manter a estrutura em um estado de não equilíbrio. Esse tratamento em aços visa aumentar sua dureza e no caso do titânio esse tratamento pode favorecer a concentração de uma fase em ligas bifásicas (DONACHIE, 2004).

No processo de dopagem com oxigênio, este procedimento é escolhido devido ao congelamento do oxigênio intersticial em sua posição, evitando a formação de óxidos ou da perda de oxigênio para o meio.

2.7. *Titânio e suas ligas*

2.7.1 *Metalurgia Física do titânio*

O titânio é o nono elemento mais abundante na Terra, porém, sua existência em concentrações que permitam uma extração economicamente viável não é frequente. O metal pode ser extraído de maneira viável no mineral rutila (TiO_2) ou ilmenita (FeO.TiO_2) (POLEMAR, 1995).

O titânio puro possui baixa densidade (aproximadamente 60% da densidade do aço), um elevado ponto de fusão e um módulo de elasticidade de 107 GPa (LIDE, 1999; DONACHIE, 2004). A resistência à corrosão em temperatura ambiente devido à formação de um filme óxido passivo em sua superfície, somadas com suas características físicas, impulsionam o uso do titânio em ambientes extremamente corrosivos como o marítimo e o petrolífero (LONG 1998). Aliando-se as propriedades

citadas acima com a excelente biocompatibilidade faz-se das ligas de titânio alternativas promissoras aos biomateriais compostos de aço (GHEETA, 2009).

O titânio puro sofre uma transformação alotrópica à temperatura de 882,5 °C. Tal transformação está associada à mudança da estrutura cristalina hexagonal compacta (fase α) estável a baixa temperatura, para a cúbica de corpo centrado (fase β) estável em alta temperatura (DONACHIE, 2004). Existem alguns elementos de liga que alteram a temperatura de transformação alotrópica.

Na Tabela 2 são listadas as principais propriedades físico-químicas do titânio comercialmente puro.

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do titânio (LIDE, 1999).

Propriedade	
Símbolo	Ti
Número Atômico	22
Peso Atômico (uma)	47,88
Densidade do Sólido, 20°C (g/cm ³)	4,51
Estrutura Cristalina a 300K	HC
Raio Atômico (nm)	0,145
Ponto de Fusão °C	1668
Transformação alotrópica	882° C

Enquanto elementos definidos como α -estabilizadores tendem a aumentar a temperatura da transformação alotrópica, outros elementos, definidos como β -estabilizadores fazem a mesma diminuir. Dentre os elementos α -estabilizadores estão os metais dos grupos IIIA e IVA (alumínio, gálio e estanho) e os elementos intersticiais hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio. Os elementos β -estabilizadores correspondem aos metais de transição vanádio, tântalo, nióbio, molibdênio, magnésio, cobre, cromo, ferro e os metais nobres (MURRAY, 1987; DONACHIE, 2004). A Figura 15 mostra algumas propriedades em função de substitucionais α e β -estabilizadores.

Além das fases no equilíbrio, temos as fases metaestáveis e martensíticas que são de suma importância em ligas de titânio, com destaque para a fase α' presente em ligas de Ti-Zr e da fase ω presente em ligas de Ti-Mo.

A fase α' é uma fase martensítica de estrutura hexagonal compacta, que ocorre quando a liga possui a fase α à temperatura ambiente, quando o material é colocado em tratamentos superiores a temperatura de transformação alotrópica e posteriormente submetidas a taxas elevadas de resfriamento. No caso do Ti-cp, ao ser submetido a uma têmpera com temperatura de patamar superior a 882°C , pequenas frações de fase β são retidas de modo metaestável, e posteriormente de modo adifusional ocorre a transformação $\beta \rightarrow \alpha'$. Pela análise micrográfica, surgem as estruturas aciculares martensíticas.

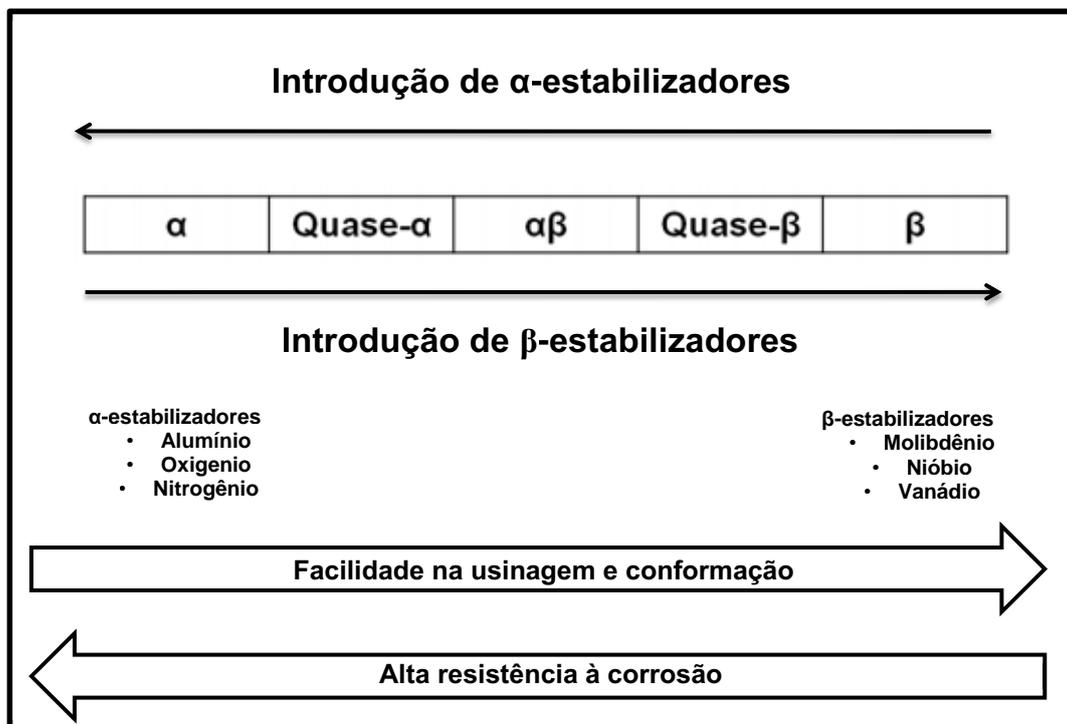


Figura 15- Efeito de α e β estabilizadores em ligas de titânio (Adaptado de DONACHIE, 2004).

A Figura 16 mostra micrografias obtidas em ligas Ti-Zr na condição após laminação a quente (#1), homogeneizada (#2), e duas têmperas em atmosfera de oxigênio (#3, #4), onde pode-se verificar a as agulhas características da fase α' .

A fase ômega (ω) é uma fase metaestável que é formada em ligas de titânio, que em alta temperatura possuem estrutura cúbica de corpo centrado, e uma estrutura modificada é retida após resfriamento rápido. Em alguns casos, é possível reter esta fase

metaestável com tratamentos termomecânicos agressivos como a laminação e conformação a frio (HICKMAN, 1968) e ainda com isotermas favoráveis (MIN, 2008).

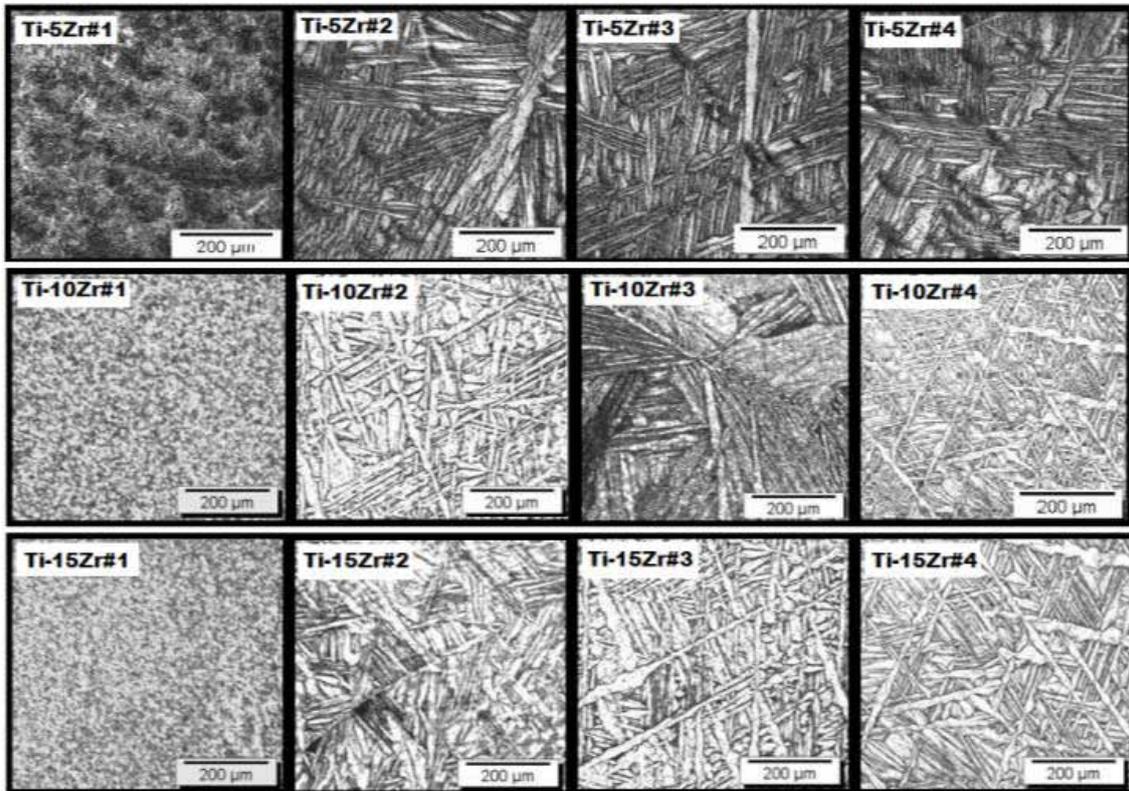


Figura 16- Micrografias em ligas de Ti-Zr nas condições: Laminada a quente (#1); homogeneizada em vácuo (#2); têmpera em atmosfera de oxigênio (#3) e segunda têmpera em atmosfera de oxigênio (#4) (VICENTE, 2014).

A fase ω possui diversas estruturas cristalinas e é fortemente dependente do elemento de liga. É encontrada com a estrutura cúbica em algumas ligas de Ti-Cr, hexagonal em Ti-16V (HICKMAN, 1968), e ortorrômbica em Ti-xNb (LEE, 2002). Por micrografias obtidas por microscópios eletrônicos de transmissão, é possível observar estruturas elípticas ou circulares referentes a essa fase.

Na Figura 17 pode-se observar micrografias em ligas de titânio, em que as estruturas circulares observadas são atribuídas a altas concentrações de fase ω .

Pequenas frações da fase ω alteram significativamente as propriedades mecânicas do material. Em ligas de titânio, a fase ω causa aumento na dureza e aumento

no módulo de elasticidade (LEE, 2002; MIN, 2008), características que não são desejadas quanto à aplicação biomédica.

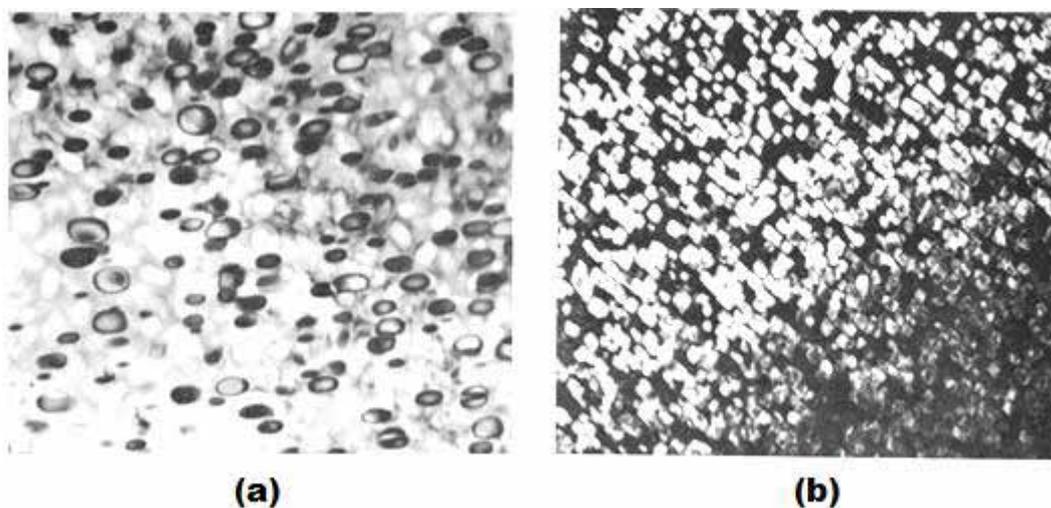


Figura 17 – Precipitados ω em: (a) Ti-35Nb (BRAMMER, 1967) e (b) Ti-20V (HICKMAN, 1968).

2.7.2 Sistema Ti-Zr

O zircônio foi amplamente empregado em revestimentos em reatores nucleares e aplicações da Engenharia Química por muitos anos (ASM, 2003). O zircônio oferece resistência à corrosão superior que a maioria das ligas ferrosas, além de boa resistência mecânica e biocompatibilidade (NIE, 2014). Estas propriedades tornam o material eficaz para construção de próteses para implantes odontológicos. Testes *in vivo* indicam que os implantes de ligas de zircônio apresentam excelente osseointegração (HSU, 2009). Na Tabela 3 são apresentadas algumas características físico-químicas do zircônio.

Tanto o titânio como o zircônio pertencem ao mesmo grupo da Tabela Periódica e possuem propriedades químicas semelhantes. Por possuírem a mesma valência e diferença de raio atômico inferior a 9% (LIDE, 1999), o sistema Ti-Zr mostra-se como uma solução completa para os sólidos da fase beta (cúbica de corpo centrado) em altas temperaturas e solução completa da fase α (hexagonal compacta) em baixas temperaturas (HSU, 2009). O diagrama de equilíbrio de fases é mostrado na Figura 18.

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas do zircônio (LIDE, 1999).

Propriedade	
Símbolo	Zr
Número Atômico	40
Peso Atômico (uma)	91,224
Densidade do Sólido, 20°C (g/cm ³)	6,50
Estrutura Cristalina a 300K	HC
Raio Atômico (nm)	0,159
Ponto de Fusão °C	1852
Transformação alotrópica	872

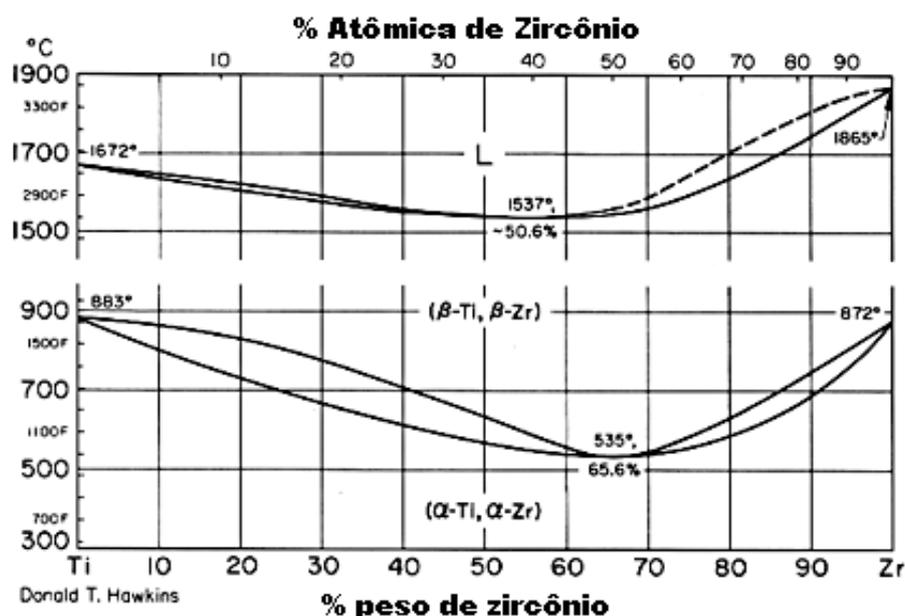


Figura 18 – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ti-Zr (Adaptado de LIDE, 1999).

Observa-se também, que a adição de zircônio até 65,6% em peso gera uma redução na temperatura de fusão da liga. As ligas do sistema Ti-Zr em temperatura ambiente, possuem estrutura hexagonal compacta. Realizando-se tratamentos térmicos em altas temperaturas, e resfriando rapidamente “congela-se” a fase β , que possui fator de empacotamento menor do que as ligas α , assim a mobilidade atômica de substitucionais e de intersticiais é facilitada. A predominância da fase β garante uma redução na dureza da liga e sua conformação mecânica é realizada com a ausência de trincas (BANERJEE, 2007). A Figura 19 mostra os valores de microdureza vickers para ligas do sistema Ti-Zr encontrados na literatura.

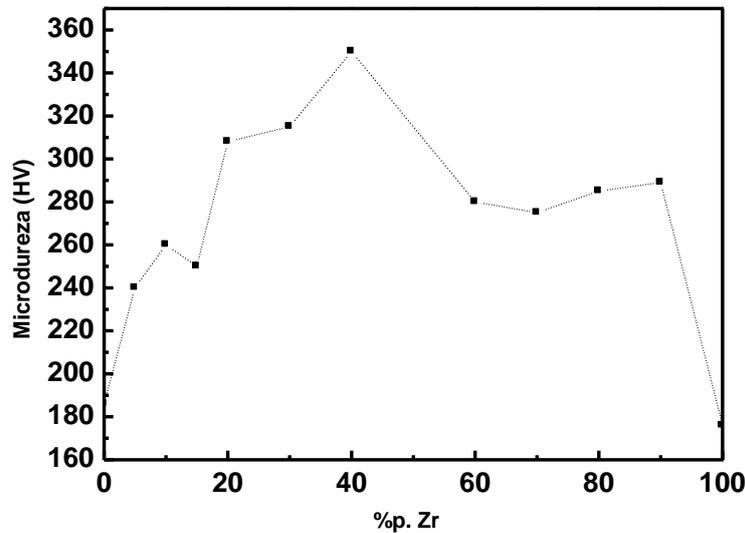


Figura 19 – Microdureza de ligas Ti-Zr em função da concentração de zircônio (Adaptado de HO, 2008; HSU, 2009; CORREA, 2014)

Entre as ligas binárias do sistema Ti-Zr apresentadas, as ligas Ti-5%pZr, Ti-10%pZr e Ti-15%pZr apresentam propriedades vantajosas como resistência à tração superiores ao titânio puro (HO, 2008) e biocompatibilidade (CORREA, 2014), deste modo, são ligas potenciais para a aplicação na área ortopédica e odontológica.

Na Figura 20 são mostradas micrografias das amostras de Ti-Zr. Com o aumento da concentração de Zr, as estruturas aciculares (estrutura martensítica) se tornam mais finas, como resultado de uma diminuição da temperatura de transformação martensítica da liga (CORREA, 2014).

O módulo de elasticidade dinâmico obtido indiretamente por medidas de espectroscopia mecânica (GRANDINI, 2002; CORREA, 2014) em ligas Ti-Zr é mostrado na Figura 21. Verifica-se ainda a redução do módulo de elasticidade com aumento da temperatura, referente ao amolecimento natural dos metais quando submetidos a temperaturas elevadas.

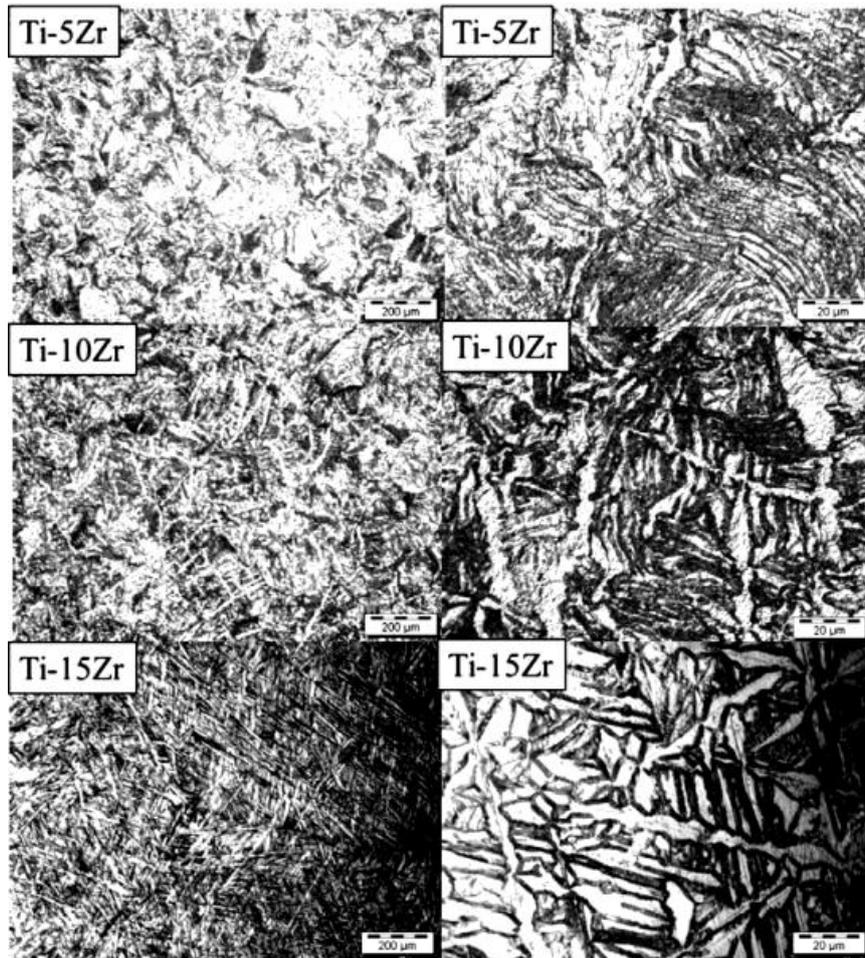


Figura 20- Micrografias de ligas do sistema Ti-Zr (CORREA, 2014)

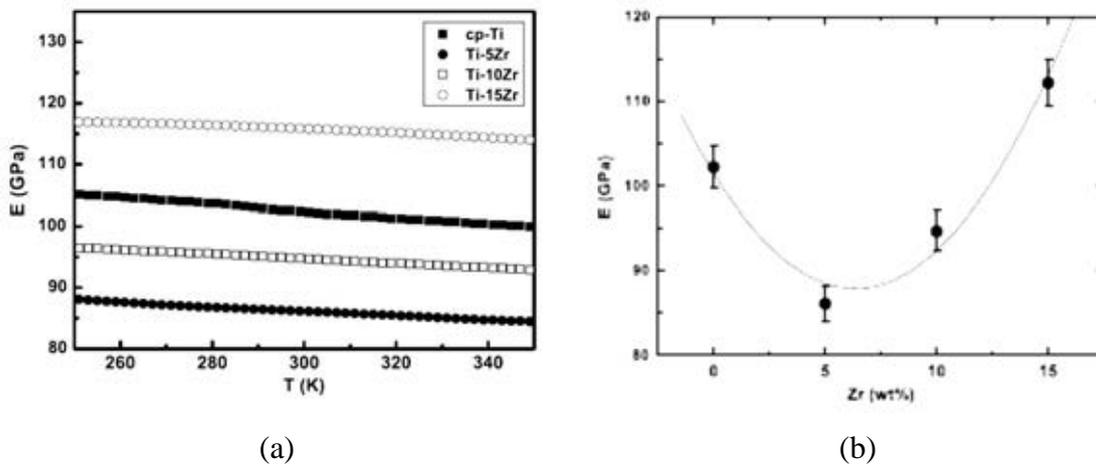


Figura 21 – Módulo de elasticidade de ligas do sistema Ti-Zr:(a) em várias temperaturas e (b) à temperatura corpórea (37°C) (CORREA, 2014).

Quanto ao módulo de elasticidade, na literatura são encontrados vários resultados, das mais diversas ligas de titânio, estejam essas ligas em equilíbrio ou em estado metaestável. De modo geral, as ligas β possuem menor módulo comparando-se com ligas α e α' (HO, 1999). Mas a generalização não é unanimidade em Ciência dos Materiais, não se pode fazer uma comparação linear entre a fase e o módulo elástico, pois essa propriedade é intrínseca do material, levando-se em consideração muitos fatores além da estrutura cristalina, entre eles a força de ligação entre átomos, e seus defeitos.

2.7.3 Sistema Ti-Mo

O molibdênio é um metal com elevado ponto de fusão. Somente o tungstênio e o tântalo possuem pontos de fusão superiores. Sua principal aplicação é como elemento de liga em aços temperados, melhorando suas propriedades mecânicas em altas temperaturas (LIDE, 1999). Algumas de suas propriedades são mostradas na Tabela 4.

O molibdênio é beta estabilizador em ligas de titânio, melhora a resistência à corrosão de suas ligas (em relação ao Ti-cp), sendo que a Ti-15Mo é, segundo a literatura, a liga mais promissora para implantes odontológicos (KUMAR, 2008).

Tabela 4- Propriedades físico-químicas do molibdênio (LIDE, 1999).

Propriedade	
Símbolo	Mo
Número Atômico	42
Peso Atômico (uma)	95,94
Densidade do Sólido, 20°C (g/cm ³)	10,23
Estrutura Cristalina	CCC
Raio Atômico (nm)	0,139
Ponto de Fusão °C	2623

Ligas binárias Ti-Mo apresentam uma variedade de fases de acordo com a concentração de molibdênio. Nas ligas que contem de 3 a 5% de molibdênio encontra-se predominantemente a estrutura martensítica α' , com estrutura cristalina hexagonal compacta. Acima de 5% até 7,5 % surge uma nova fase metaestável, a ortorrômbica α'' .

Acima de 7,5% as estruturas martensíticas vão diminuindo dando lugar à fase β do titânio (BANIA, 1994). Para concentrações superiores a 10% espera-se que sejam exclusivamente do sistema cúbico de corpo centrado, porém tratamentos térmicos e introdução de intersticiais pesados podem induzir a formação martensítica em grandes volumes (MARTINS JR, 2012). O diagrama de equilíbrio do sistema binário Ti-Mo é mostrado na Figura 22.

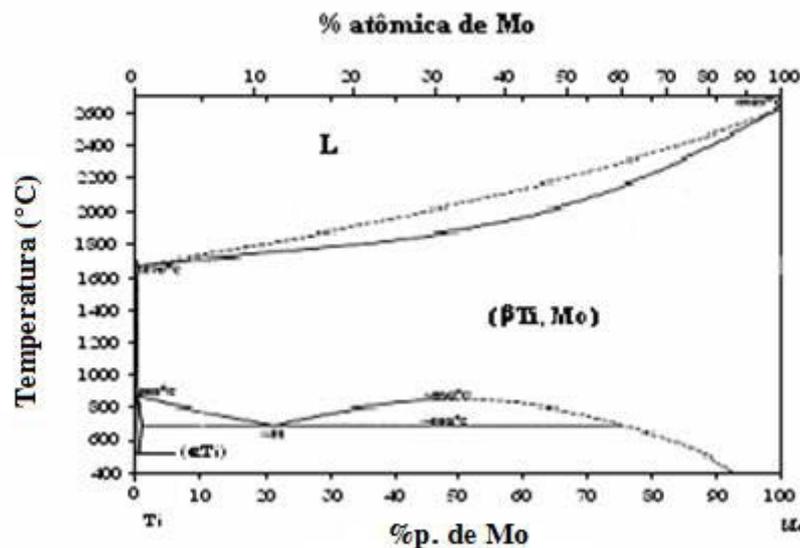


Figura 22- Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ti-Mo (Adaptado de LIDE, 1999).

Na Figura 23 são apresentados resultados de microdureza do sistema binário Ti-Mo. Observa-se um aumento da dureza com a adição de molibdênio até a concentração de 10% em peso. Este aumento é relacionado à pequena fração da fase ortorrômbica na matriz beta, dificultando o movimento de discordâncias e aumentando a dureza.

Quanto ao módulo de elasticidade, alguns dados da literatura são mostrados na Figura 24. Observa-se pelo gráfico do módulo de elasticidade em função da concentração de molibdênio que a liga que possui o menor módulo é a Ti7,5Mo devido a predominância da fase α'' , pois como o módulo está ligado a energia de ligação entre os átomos, a formação ortorrômbica possui maior espaçamento atômico (OLIVEIRA, 2007; MARTINS JR, 2012).

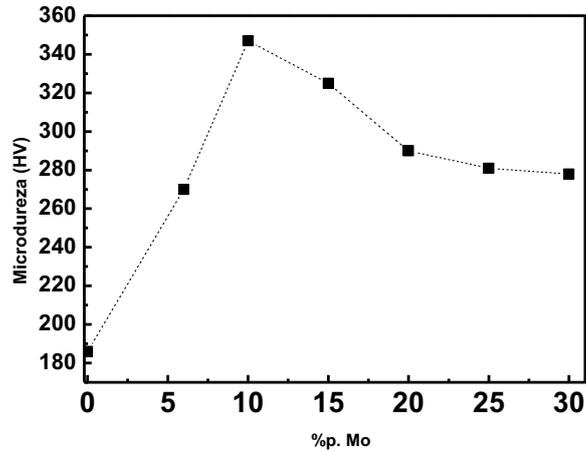


Figura 23- Microdureza de ligas do sistema Ti-Mo (Adaptado de HO, 1999; MARTINS JR, 2011; NOGUEIRA, 2012; ARAUJO, 2013)

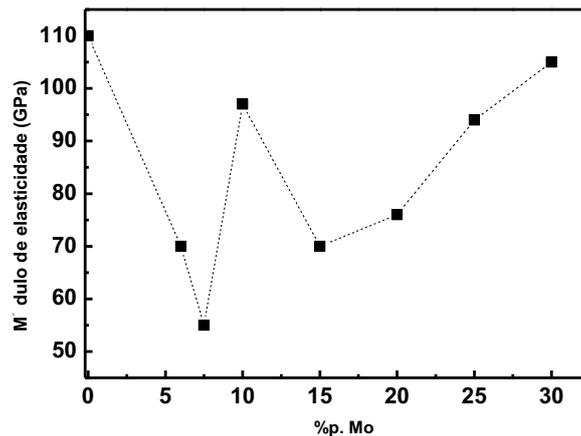


Figura 24 - Módulo de elasticidade de ligas do sistema Ti-Mo (Adaptado de HO, 1999; MARTINS JR, 2011; NOGUEIRA, 2012; ARAUJO, 2013)

A partir de 10 %p de molibdênio as ligas são predominantemente β , e temos uma queda no módulo até 15 %p e vai subindo com a concentração de molibdênio. A explicação desse mecanismo deve-se ao fato que a partir de 15%p a liga é exclusivamente β , assim a adição de molibdênio a partir dessa concentração não melhora o módulo por induzir a formação dessa fase. Por outro lado, o molibdênio possui raio atômico menor que o titânio, reduzindo assim o parâmetro de rede da liga,

reduzindo a distância interatômica e por fim aumentando o módulo de elasticidade (MARTINS JR, 2012).

A liga Ti-15Mo integra, esta nova classe de ligas à base de Ti, com baixos módulos de elasticidade e estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (NIINOMI, 2003). Esta liga oferece a possibilidade de combinar baixo módulo de elasticidade e elevada resistência à corrosão (OLIVEIRA, 2007) além de facilitar a dopagem com elementos intersticiais devido a um fator de empacotamento atômico menor do que o sistema hexagonal (ALMEIDA, 2005).

2.7.4 O sistema Ti-Mo-Zr

O sistema Ti-Mo-Zr não possui muitos relatos na literatura, porém foi descrito anteriormente que o molibdênio é um poderoso beta estabilizador e garante uma excelente resistência a corrosão em ligas de titânio. Quanto ao zircônio, além de reduzir o ponto de fusão da liga e garantir boa resistência mecânica, ainda evita a formação da fase ω , uma fase metaestável, ortorrômbica e que surge devido a resfriamentos rápidos passando pela transição $\beta \rightarrow \alpha$ em ligas de Ti-Mo (NISHIMURA, 2007).

Resultados com ligas de Zr-12Mo-xTi mostram a fase β do zircônio e módulo de elasticidade por volta de 60 GPa até 34 GPa (NIE, 2014). Porém, o zircônio é um material de custo elevado em comparação ao titânio, e ligas com elevado concentração de zircônio são inviáveis economicamente.

A única liga do sistema Ti-15Mo-xZr que possui relatos na literatura é a Ti-15Mo-5Zr, que possui módulo de elasticidade de 78 GPa, e dureza de 360 a 400 HV, dependendo do tratamento térmico (MIN, 2008). Esta liga ainda possui resistência à erosão (Figura 25), que implica em uma perda mínima de material quando exposto ao atrito extremo com fluidos, ou pequenas partículas, sendo utilizada em turbinas de alto rendimento (NISHIMURA, 2007).

A resistência à corrosão do zircônio em ambientes muito agressivos, como o ambiente corrosivo de tubulações e caldeiras de petrolíferas e o ambiente salino do mar fazem do ser deste metal o material muito aplicado em plataformas petrolíferas marítimas (ASM, 2003). A liga ternária Ti-15Mo-5Zr mostra uma excelente resistência

à corrosão em ambientes ácidos, indicando ser uma alternativa para aplicação nessa área. A Figura 26 mostra a porcentagem de perda de massa em função do tempo para ligas comercialmente aplicadas em ambientes corrosivos, indicando a boa resistência à corrosão da liga ternária.

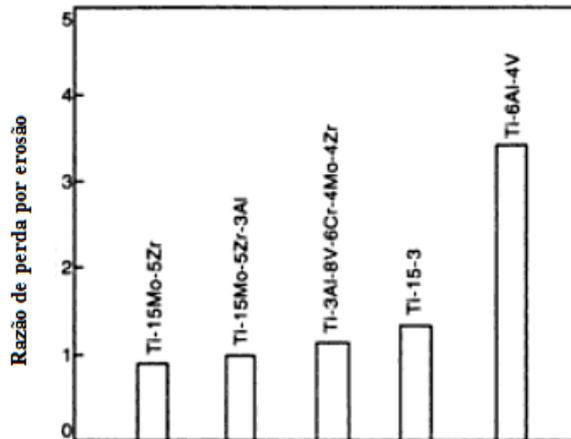


Figura 25 - Perda por erosão em ligas de titânio de alto rendimento (Adaptado de NISHIMURA, 2007).

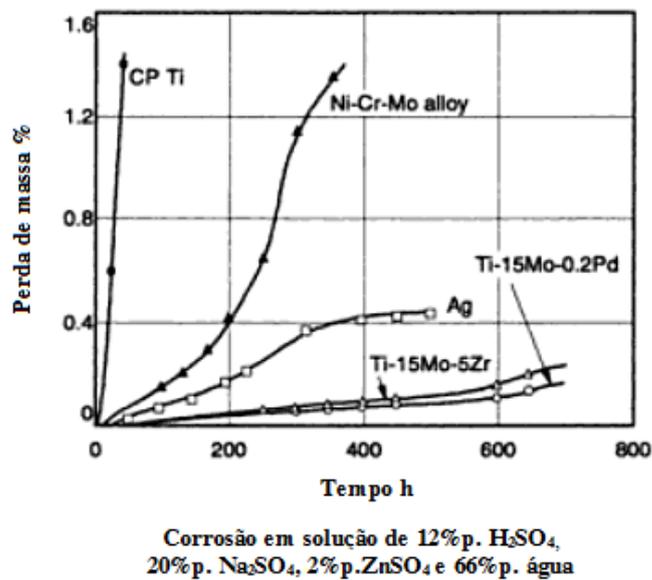


Figura 26- Perda de massa em ambiente ácido de algumas ligas de titânio (Adaptado de NISHIMURA, 2007).

2.7.5 *Estudo da inserção do oxigênio intersticial por atrito interno.*

Em materiais com estrutura cúbica de corpo centrado, sabe-se que a adição de oxigênio intersticial causa uma distorção local na simetria da rede. Assim o intersticial forma um dipolo elástico ao longo de um dos três eixos da simetria cúbica (ALMEIDA, 2004). Quando uma tensão externa é aplicada, esses dipolos se reorientam, e os átomos intersticiais são redistribuídos em nos sítios adjacentes, dissipando parte da energia, esse processo é conhecido como atrito interno (GRANDINI, 2002).

Cada espécie de átomo intersticial da origem a uma resposta diferente quanto ao espectro do atrito interno (Efeito Snoek), podendo ser observados picos de diversas intensidades e em diversas temperaturas dependendo do elemento intersticial, e da frequência de excitação inicial, pois trata-se de um processo termicamente ativado. (ALMEIDA, 2004).

Para cada intersticial podemos relacionar o efeito Snoek a picos de Debye (NOWICK, 1972). Em metais puros, com altas concentrações de um intersticial, temos um pico estreito com elevada altura referente a um processo único. Já em ligas metálicas com vários intersticiais, temos a soma de vários picos de Debye em um processo, tornando os picos mais alargados, necessitando uma análise mais complexa (WELLER, 1992; ALMEIDA, 2004).

O espectro de atrito interno composto por diversos processos de relaxação, devido à reorientação induzida por tensão de defeitos intersticiais em torno de átomos da matriz metálica ou solutos substitucionais é mostrado na Figura 27. Os pontos pretos representam o espectro encontrado para liga binária Ti-5Zr para a frequência de oscilação de 34 Hz. Em azul são os picos de Debye referentes aos processos de relaxação encontrados (NIEMEYER, 2005; ALMEIDA, 2005), e em vermelho é a resultante da soma destes picos individuais.

Os processos oriundos da reorientação induzida por tensão dos intersticiais ao redor da matriz metálica ou átomos substitucionais são termicamente ativados, e para cada processo de relaxação, o atrito interno é dado por (NOWICK, 1972) :

$$Q^{-1} = \Delta \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (9)$$

onde: Q^{-1} é o atrito interno, Δ é a intensidade de relaxação, τ é o tempo da relaxação e ω é $2\pi f$, f é a frequência de oscilação da resposta mecânica à tensão inicial.

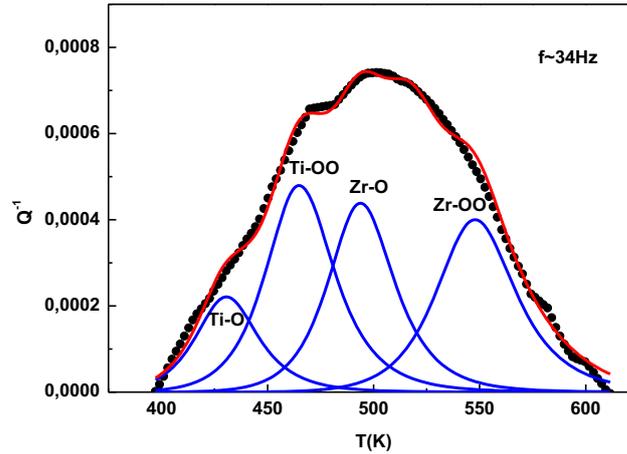


Figura 27 - Espectro de atrito interno para liga binária de Ti-5Zr na condição homogeneizada (VICENTE, 2010).

Como a relaxação induzida por tensão é termicamente ativada, esta segue a Lei de Arrhenius (NOWICK, 1972):

$$\tau = \tau_0 \exp(H / kT) \quad (10)$$

onde: τ_0 é o tempo de relaxação fundamental, H é a energia de ativação, k é a constante de Boltzmann e T é temperatura absoluta.

Deste modo, podemos tratar as equações de Debye como função da temperatura, substituindo a equação de Debye (10) na equação (9), obtendo a seguinte expressão para o atrito interno:

$$Q^{-1} = \frac{\Delta}{2} \operatorname{sech} \left[\frac{H}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right] \quad (11)$$

onde: T_m é a temperatura do máximo do pico.

Para o caso da reorientação induzida por tensão, a intensidade de relaxação deve ser inversamente proporcional à temperatura. Uma excelente aproximação matemática para constante de proporcionalidade é (NOWICK, 1972; SCHALLER, 2001):

$$\Delta = \frac{2Q_m^{-1}T_m}{T} \quad (12)$$

onde: Q_m é o atrito interno na temperatura T_m .

Substituindo Δ da equação (12) na (11) tem-se a expressão do atrito interno para cada processo de relaxação (NOWICK, 1972; SCHALLER, 2001):

$$Q^{-1} = \frac{Q_m^{-1}T_m}{T} \operatorname{sech} \left[\frac{H}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right] \quad (13)$$

O valores de H e T_m são encontrados na literatura e dependem da matriz metálica, do soluto intersticial e da estrutura cristalina.

Considerando um espectro composto por n processos de relaxação, o atrito interno é dado por (NOWICK, 1972; BLANTER, 2007; ALMEIDA, 2009):

$$Q^{-1} = \sum_{i=1}^n \frac{Q_{mi}^{-1}T_{mi}}{T} \operatorname{sech} \left[\frac{H_i}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{mi}} \right) \right] \quad (14)$$

3- Procedimento Experimental

Este Capítulo detalha aspectos desde a fusão dos precursores até o processamento da liga para obtenção dos corpos de prova. O procedimento experimental de todas as análises realizadas neste trabalho foi detalhado para garantir uma reprodutibilidade dos resultados em análises futuras. A Figura 28 mostra o fluxograma com o resumo das atividades realizadas.

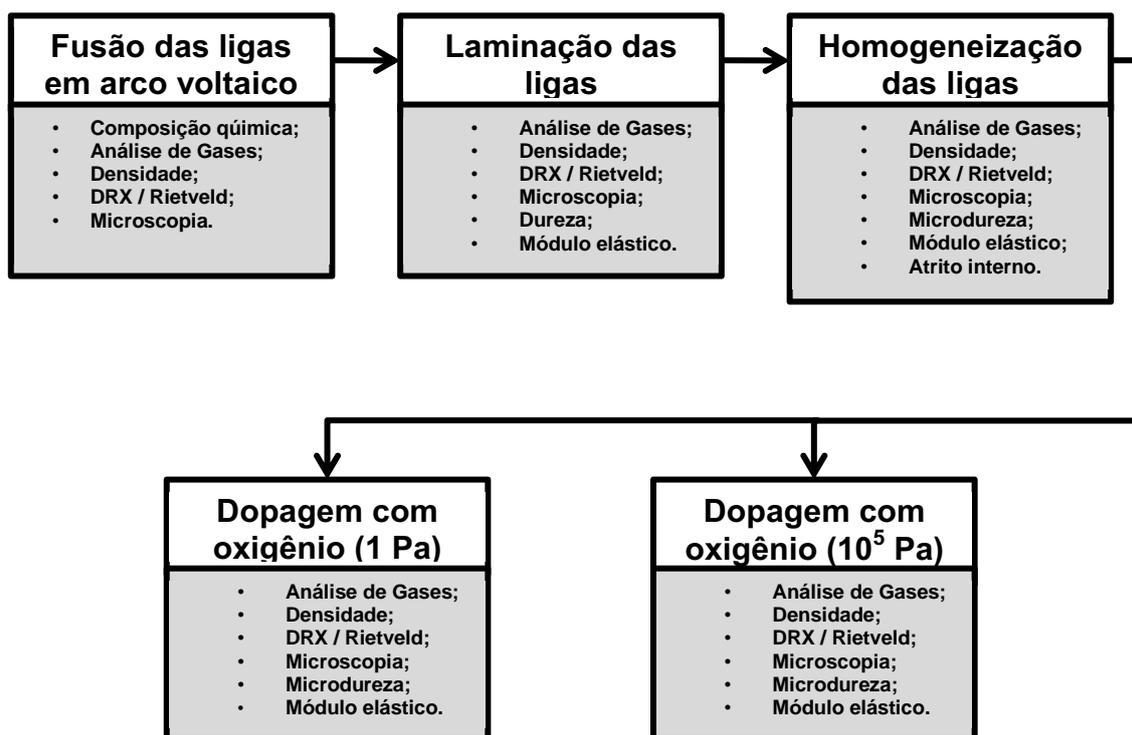


Figura 28- Fluxograma das condições de processamento das amostras e suas respectivas análises.

3.1. Preparação das amostras

3.1.1. Fusão das Ligas

Para a obtenção das amostras foram utilizadas barras cilíndricas de titânio comercialmente puro (Aldrich Inc., 99,7% de pureza), fios de molibdênio (Intercnick

EDM, 99,9% de pureza) e folhas de zircônio (Aldrich Inc., 99,8% de pureza). Foram separadas quantidades adequadas dos elementos para atingir a estequiometria desejada das ligas, isto é, Ti-15Mo-5Zr, Ti-15Mo-10Zr e Ti-15Mo-15Zr (porcentagem em peso).

Foi realizada a decapagem química dos precursores a fim de eliminar impurezas superficiais dos metais. A decapagem foi realizada utilizando uma solução de ácido nítrico, ácido fluorídrico e água na proporção de 4:1:1. Após a decapagem os metais foram imersos em um recipiente com acetona e colocados em lavadora ultra-sônica por 20 minutos. Com os precursores livres de impurezas superficiais, os mesmos foram mensurados em uma balança analítica (Ohaus, modelo Explorer), com a massa de cada elemento estimada de tal forma que fossem obtidos lingotes com aproximadamente 80 g. A Tabela 5 contém as massas dos precursores após a decapagem, utilizadas nesse estudo.

A fusão foi realizada no forno a arco voltaico do Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da Faculdade de Ciências da UNESP, Campus de Bauru. O forno (Figura 29) é composto por um eletrodo de tungstênio não consumível e cadinho de cobre refrigerado a água. A fusão foi realizada em atmosfera controlada de argônio.

Os elementos previamente pesados foram posicionados no cadinho e fez-se vácuo no interior da câmara de fusão até por volta de 1 Pa. O procedimento de purga foi realizado visando uma homogeneização da atmosfera de argônio e eliminação de outros gases no interior da câmara de fusão.

Após o procedimento de homogeneização de atmosfera, e com o auxílio de uma máscara protetora para evitar danos à visão, o arco voltaico foi criado fundindo os elementos de liga. Esperou-se um tempo até que o lingote resfriasse no interior do cadinho para invertê-lo e novamente realizar a fusão. Este procedimento de inverter o lingote e refundi-lo foi realizado cinco vezes, para garantir a formação de uma solução sólida homogênea de titânio, molibdênio e zircônio. Na Figura 30 são apresentadas as fotografias dos lingotes fundidos.

Tabela 5- Massa dos elementos precursores utilizadas em cada liga estudada neste trabalho.

	Ti (g)	Mo (g)	Zr (g)	
Ti-15Mo-5Zr	63,60	11,92	4,01	
	63,58	11,91	3,97	
	63,57	11,93	3,98	
	63,58	11,93	4,01	
	63,54	11,92	4,01	Total
Média	$63,57 \pm 0,02$	$11,92 \pm 0,01$	$4,00 \pm 0,02$	$79,49 \pm 0,03$
<hr/>				
Ti-15Mo-10Zr	59,12	11,9	7,86	
	59,13	11,91	7,87	
	59,13	11,89	7,87	
	59,14	11,87	7,86	
	59,14	11,87	7,87	Total
Média	$59,13 \pm 0,01$	$11,89 \pm 0,01$	$7,87 \pm 0,01$	$78,89 \pm 0,02$
<hr/>				
Ti-15Mo-15Zr	55,87	12,12	11,98	
	55,84	12,13	11,96	
	55,87	12,14	11,96	
	55,86	12,14	11,95	
	55,86	12,11	11,96	Total
Média	$55,86 \pm 0,01$	$12,13 \pm 0,01$	$11,96 \pm 0,01$	$79,95 \pm 0,02$



Figura 29 - Forno de fusão usado para a preparação das amostras das ligas de titânio utilizadas neste trabalho.

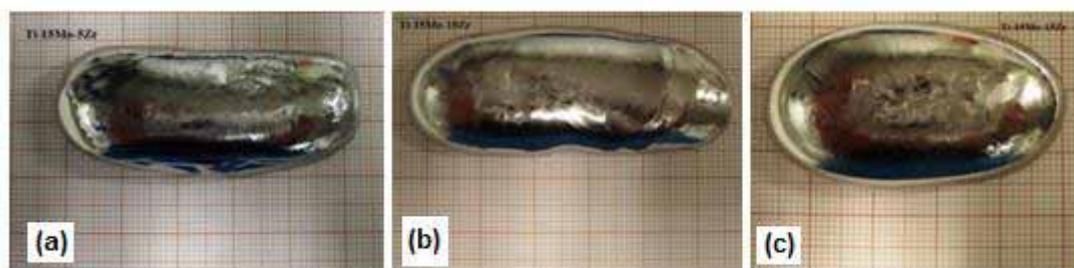


Figura 30- Lingotes das ligas do sistema $Ti-15Mo-xZr$ após fusão: (a) $Ti-15Mo-5Zr$; (b) $Ti-15Mo-10Zr$; (c) $Ti-15Mo-10Zr$;

3.1.2. Homogeneização das ligas

Após o processo de fusão foi realizado um tratamento térmico de homogeneização a temperatura de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, mantendo a temperatura máxima durante 24 h e posterior resfriamento lento em forno desligado, sendo que todo o processo foi realizado em vácuo da ordem de 10^{-5} Pa . A homogeneização foi realizada de modo que os átomos se difundam evitando a microsegregação de elementos de liga. Este tratamento também reduz a dureza das ligas tornando-as mais dúcteis evitando danos ao equipamento de laminação e microtrincas na amostra. Este tratamento foi realizado no forno de tratamentos térmicos e dopagens do Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP de Bauru, cuja fotografia é mostrada na Figura 31.

3.1.3. Laminação a quente das ligas

Após a homogeneização das ligas, as amostras foram laminadas a quente, a fim de se preparar corpos de prova para os ensaios mecânicos. A laminação foi realizada na máquina FENN (Figura 32) pertencente ao Laboratório de Fusão por Feixes de Elétrons e Tratamentos Termomecânicos da UNICAMP.

O processo de laminação consistiu em aquecer as amostras em forno mufla a temperatura de aproximadamente $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ e posterior inserção da amostra no rolo laminador para sucessivas laminações. O passo da laminação foi a redução de 1 mm de

espessura por passo, e a cada passo as amostras eram recolocadas em forno mufla para que o processo ocorresse em alta temperatura. Ao final do processo, foram obtidas placas de forma irregular com espessura fixa de 4 mm.

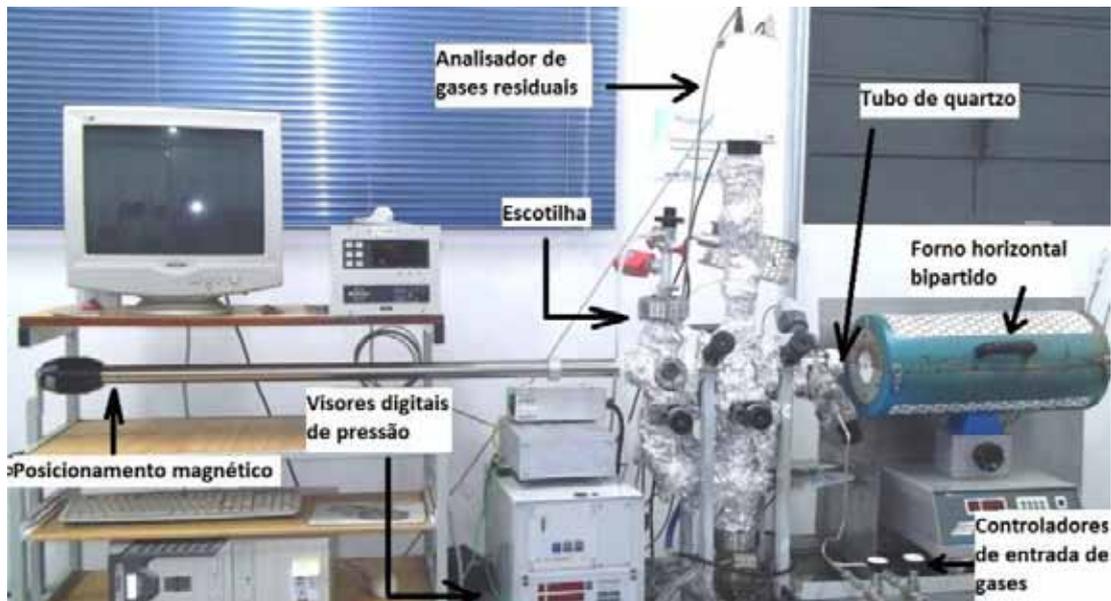


Figura 31- Forno de tratamento térmico e dopagens, pertencente ao Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais.



Figura 32- Laminadora FENN utilizada.

Durante o processo de laminação as amostras apresentaram uma grossa camada de óxido, devido ao processo de aquecimento em ar. Uma nova decapagem química foi realizada com uma solução de ácido nítrico e ácido fluorídrico na proporção 4:1, e posterior limpeza em acetona em lavadora ultrasônica durante 15 minutos.

As lâminas obtidas foram cortadas em uma máquina de corte de precisão para se obter chapas metálicas com espessura de aproximadamente 1 mm, obtendo-se assim, os corpos de prova para as análises mecânicas (Figura 33).

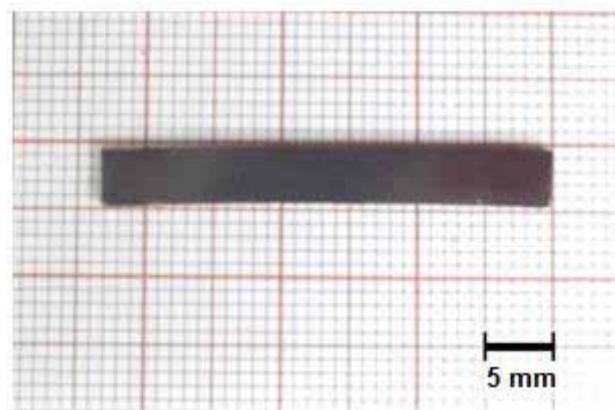


Figura 33 - Corpo de prova para os ensaios mecânicos realizados neste trabalho.

3.1.4. Tratamento Térmico de Reozimento

O tratamento térmico de reozimento serve a vários propósitos, sendo que em ligas de titânio recozidas ocorre uma melhora de sua ductilidade, alívio de tensões internas criadas pela conformação ou resfriamento irregular após a laminação a quente. O reozimento também homogeniza o tamanho do grão, tornando-os maiores e mais regulares.

O reozimento nas ligas estudadas consistiu no aquecimento com taxa de 10 °C/min até atingir o patamar de 1000 °C, o qual foi mantido durante 24 horas, sendo enfim resfriadas lentamente em forno desligado. A temperatura de 1000 °C foi escolhida para garantir um tratamento acima da transformação alotrópica de acordo com o diagrama de equilíbrio dos sistemas binários Ti-Mo e Ti-Zr (LIDE, 1999). O gráfico ilustrativo do processo de tratamento é mostrado na Figura 34.

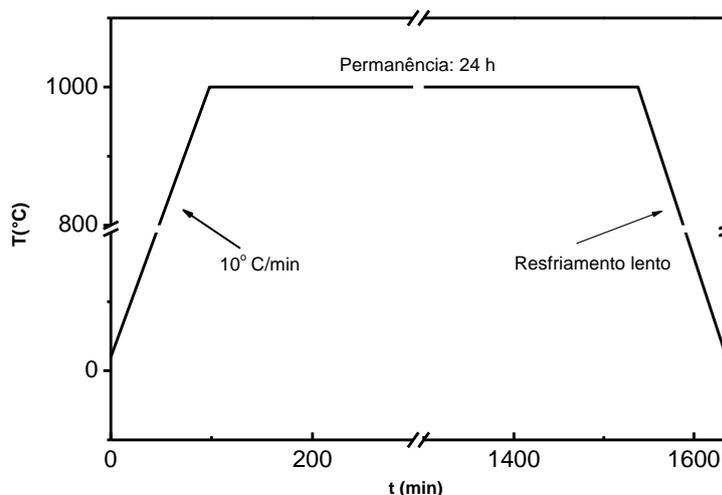


Figura 34 - Temperatura em função do tempo para a homogeneização das amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr, utilizadas neste trabalho.

3.1.5. Dopagem com oxigênio

Com o intuito de introduzir oxigênio intersticial nas ligas do sistema Ti-15Mo-xZr, foram realizados tratamentos térmico em atmosfera controlada de oxigênio. As amostras foram mantidas no interior do tubo de quartzo com vácuo de 10^{-5} Pa durante 24 horas. Após esse período iniciou-se a rampa de aquecimento com taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até atingir o patamar de $850\text{ }^{\circ}\text{C}$. Durante esta taxa de aquecimento a pressão foi monitorada, verificando-se um aumento da pressão para 10^{-3} Pa, devido ao desprendimento dos gases adsorvidos na superfície da amostra e na parede do tubo de quartzo. Quando atingiu o patamar de $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ a pressão estava novamente regularizada em 10^{-5} Pa.

Deste modo, fechou-se a válvula de isolamento do tubo, e aguardou-se 10 minutos para minimizar os efeitos do gradiente da temperatura no interior do forno. Introduziu-se o gás oxigênio até a quantidade desejada por intermédio dos controladores de entrada de gases do sistema de tratamento térmico. Após o alcance da pressão desejada fechou-se o tubo novamente e monitorou-se a pressão parcial em função do tempo. O tubo fechado com atmosfera de oxigênio foi mantido por 2 horas e após este

período a amostra sofreu resfriamento rápido com água corrente na parede externa do tubo. O diagrama na Figura 35 mostra as características resumidas da dopagem.

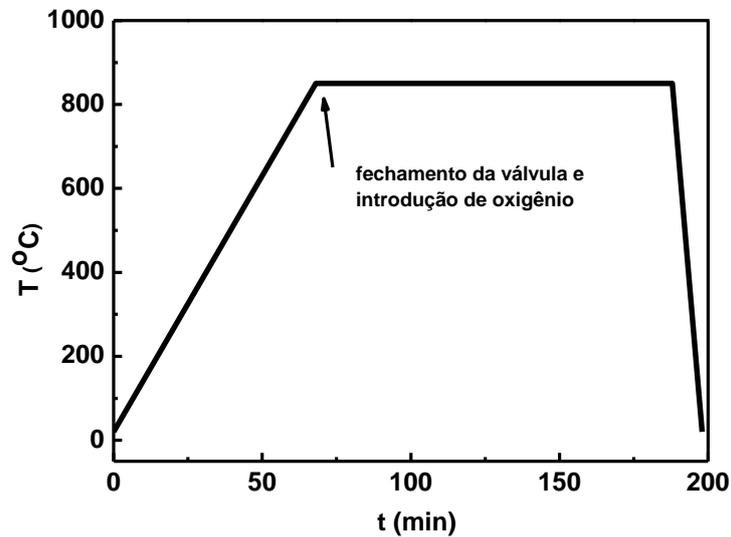


Figura 35- Temperatura em função do tempo para as dopagens realizadas nas amostras das ligas do sistema Ti-15Nb-Zr, utilizadas neste trabalho.

Foram realizadas duas dopagens com pressões iniciais da ordem de 1 Pa e 10^5 Pa. A evolução da pressão em função do tempo é mostrada na Figura 36.

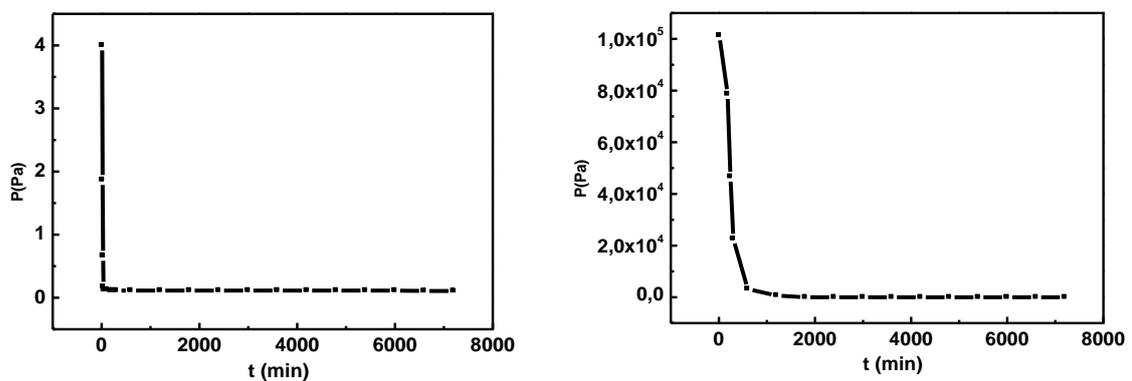


Figura 36- Pressões parciais de oxigênio em função do tempo para as dopagens realizadas.

3.1.6. Resumo das condições trabalhadas

Como o trabalho estuda a influência dos substitucionais e dos intersticiais nas propriedades mecânicas, foram separados corpos de prova em cada etapa de processamento para realização dos ensaios. O diagrama a seguir mostra um resumo das condições estudadas e as nomenclaturas adotadas.

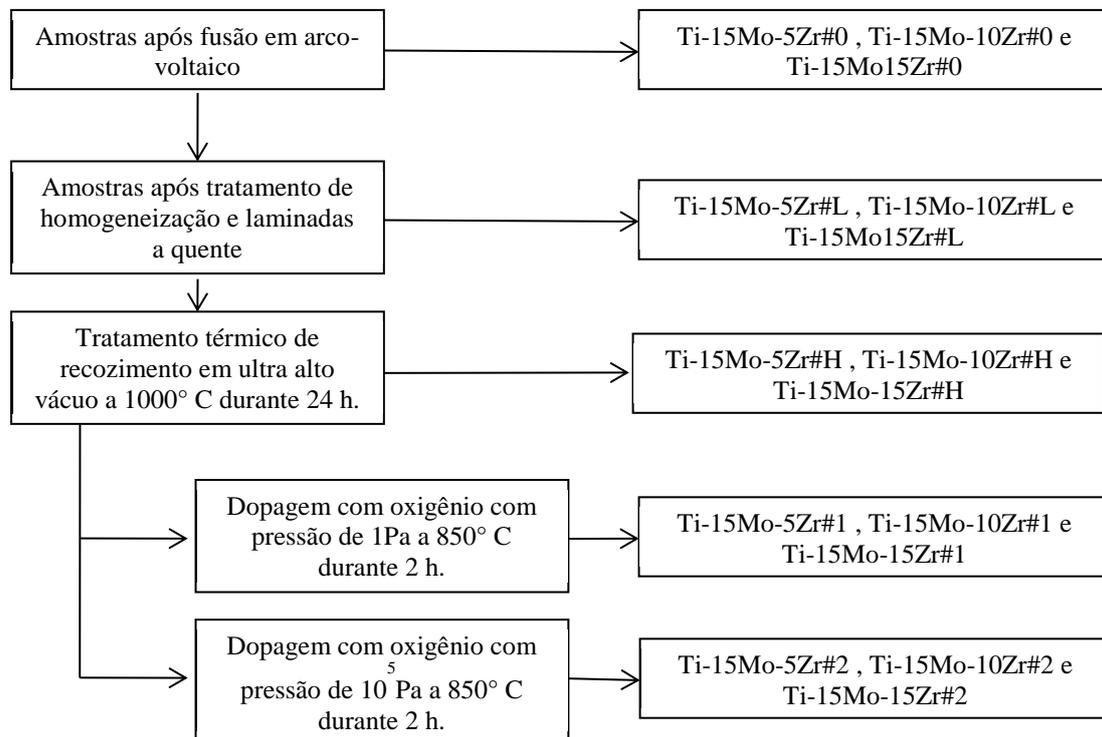


Figura 37- Resumo e nomenclatura de todas as condições estudadas.

3.2. Estequiometria e homogeneidade das amostras

3.2.1. Composição química

Para a análise química quantitativa foram separadas 5 partes do lingote fundido, de regiões diferentes e com dimensões máximas de 4 mm. Estes testes foram realizados em um espectrômetro de plasma induzido (ICP EOS) modelo VISTA, da Varian,

pertencente ao Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), na Universidade Federal de São Carlos. A determinação dos constituintes da liga se deu por intermédio da solubilização em meio ácido por meio do método *Rapid Quant*.

3.2.2 *Análise de Gases*

A análise quantitativa de oxigênio e nitrogênio presentes nas ligas foi realizada por meio da absorção de radiação infravermelha em gás inerte, no equipamento determinador de oxigênio/nitrogênio LECO modelo TC400, efetuadas no Laboratório de Metalurgia Física e Solidificação, da UNICAMP. Partes das amostras em todas as condições estudadas foram decapadas e analisadas por fusão direta em cadinhos de grafite. Estas análises fornecem a porcentagem em peso de gases presentes na matriz, e o efeito desta concentração é comparado em cada processamento. Foram realizados 5 ensaios por condição de tratamento para uma boa confiabilidade estatística.

3.2.3. *Densidade*

As medidas foram efetuadas com base no Princípio de Arquimedes, que fornece a densidade (ρ) de um corpo por intermédio de sua massa medida no ar (m), e medida em um determinado fluido (m_{liq}):

$$\rho_{amostra} = \frac{m}{(m - m_{liq})} \rho_{liq} \quad (15)$$

onde: ρ_{liq} é a densidade do fluido utilizado à temperatura que foi realizada a medida.

As medidas de densidade foram efetuadas utilizando-se uma balança analítica modelo Explorer, da Ohaus Corporation e o seu aparato de determinação de densidade. Tais medidas foram repetidas cinco vezes visando uma confiabilidade estatística. Para se obter a densidade teórica do material em função de sua concentração utilizou-se a expressão (ASKELAND, 2003):

$$\rho_{esperado} = \frac{\rho_{Ti} \left(\frac{m_{Ti}}{M_{Ti}} \right) + \rho_{Mo} \left(\frac{m_{Mo}}{M_{Mo}} \right) + \rho_{Zr} \left(\frac{m_{Zr}}{M_{Zr}} \right)}{\left(\frac{m_{Ti}}{M_{Ti}} \right) + \left(\frac{m_{Mo}}{M_{Mo}} \right) + \left(\frac{m_{Zr}}{M_{Zr}} \right)} \quad (16)$$

onde: $\rho_{esperado}$ é o valor de densidade esperado (teórico); ρ_{Ti} é a densidade do titânio; m_{Ti} é a massa nominal de titânio na amostra; M_{Ti} é o peso molecular do titânio; ρ_{Mo} é a densidade do molibdênio; m_{Mo} é a massa nominal de molibdênio na amostra; M_{Mo} é o peso molecular do molibdênio; ρ_{Zr} é a densidade do zircônio; m_{Zr} é a massa nominal de zircônio utilizada na amostra; M_{Zr} é o peso molecular do zircônio.

Assim, pode-se comparar a densidade calculada pelo método de Arquimedes com a densidade esperada como uma confirmação da estequiometria da amostra.

3.3. Caracterização estrutural e microestrutural

A caracterização estrutural das amostras foi efetuada por intermédio de medidas de difração de raios X, com a análise dos espectros pelo Método de Rietveld e a caracterização microestrutural foi realizada por intermédio de medidas de microscopia óptica e eletrônica de varredura.

3.3.1. Difração de Raios X

As medidas apresentadas nesse trabalho foram realizadas utilizando o método do pó. O pó foi obtido com o auxílio de uma lima e um ímã para retirada de componentes ferrosos proveniente do desgaste da lima. O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku, modelo D/max-2100 PC, pertencente Departamento de Física da Faculdade de Ciências da UNESP/Bauru. O equipamento é controlado por um microcomputador e os dados são coletados automaticamente. A radiação utilizada foi a $K\alpha$ do cobre com

comprimento de onda $\lambda=1,544 \text{ \AA}$ (CULLITY, 1968; SNYDER, 1992; WASEDA, 2011). O resultado é uma curva de intensidade em função da distância angular. As condições das medidas de difração de raios X foram ângulo inicial: $2\theta = 10^\circ$; ângulo final: $2\theta = 100^\circ$; modo de tempo fixo (3,6 s por ponto) e passo de $0,02^\circ$.

Os difratogramas obtidos foram analisados por intermédio do Método de Rietveld, que analisa quantitativamente as fases presentes na amostra. O método consiste no ajuste do padrão de difração experimental com os perfis calculados e radiação de fundo, obtendo-se a informação quantitativa de fases e parâmetros de rede utilizando os fatores de escala para cada fase na mistura (RIETVELD, 1966). As análises foram realizadas com o auxílio do programa GSAS e sua interface gráfica ExpGui (LARSON, 2004).

Para verificar a qualidade do refinamento utiliza-se padrões estatísticos fornecidos pelo processo iterativo. Inicialmente a análise é realizada utilizando padrões visuais, observando o resíduo do difratograma e ajustando os parâmetros de tal maneira que o resíduo fique o menor possível, sendo que posteriormente é necessário verificar os parâmetros estatísticos: R_{wp} e o χ^2 (PAIVA-SANTOS, 2009).

O R_{wp} é o fator estatístico referente ao resíduo entre os difratogramas calculado e o experimental. Sua forma simplificada é mostrada na Eq. 17 (PAIVA-SANTOS, 2009):

$$R_{wp} = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_i (I_{obs} - I_{cal})^2 \times I_{obs}^{-1}}{\sum_i I_{obs}}} \quad (17)$$

onde: I_{exp} é a intensidade obtida pelo difratograma, I_{cal} é a intensidade calculada e refinada pelo método.

O χ^2 é um fator estatístico que calcula a dispersão de duas variáveis, avaliando a correlação entre as duas. O princípio básico deste método é comparar proporções, isto é, as possíveis divergências entre as frequências observadas e esperadas, para certo evento. No Método de Rietveld, se as diferenças entre as intensidades observadas e as calculadas em cada categoria forem muito pequenas, tem-se um valor baixo para χ^2 . Esse fator é calculado da seguinte forma (PAIVA-SANTOS, 2009):

$$\chi^2 = \sum \frac{(I_{obs} - I_{cal})^2}{I_{obs}} \quad (18)$$

Segundo a literatura, valores de $\chi^2 < 5$ e $R_{wp} < 15$ são aceitos como refinamentos feitos de forma satisfatória (BANUMATHY, 2008; MARTINS JR, 2012).

Os parâmetros adicionados para o cálculo do padrão de difração foram retirados do banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). As fichas utilizadas foram a 43416-ICSD referente ao titânio alfa e a ficha 44391-ICSD referente ao titânio beta (ICSD, 2010).

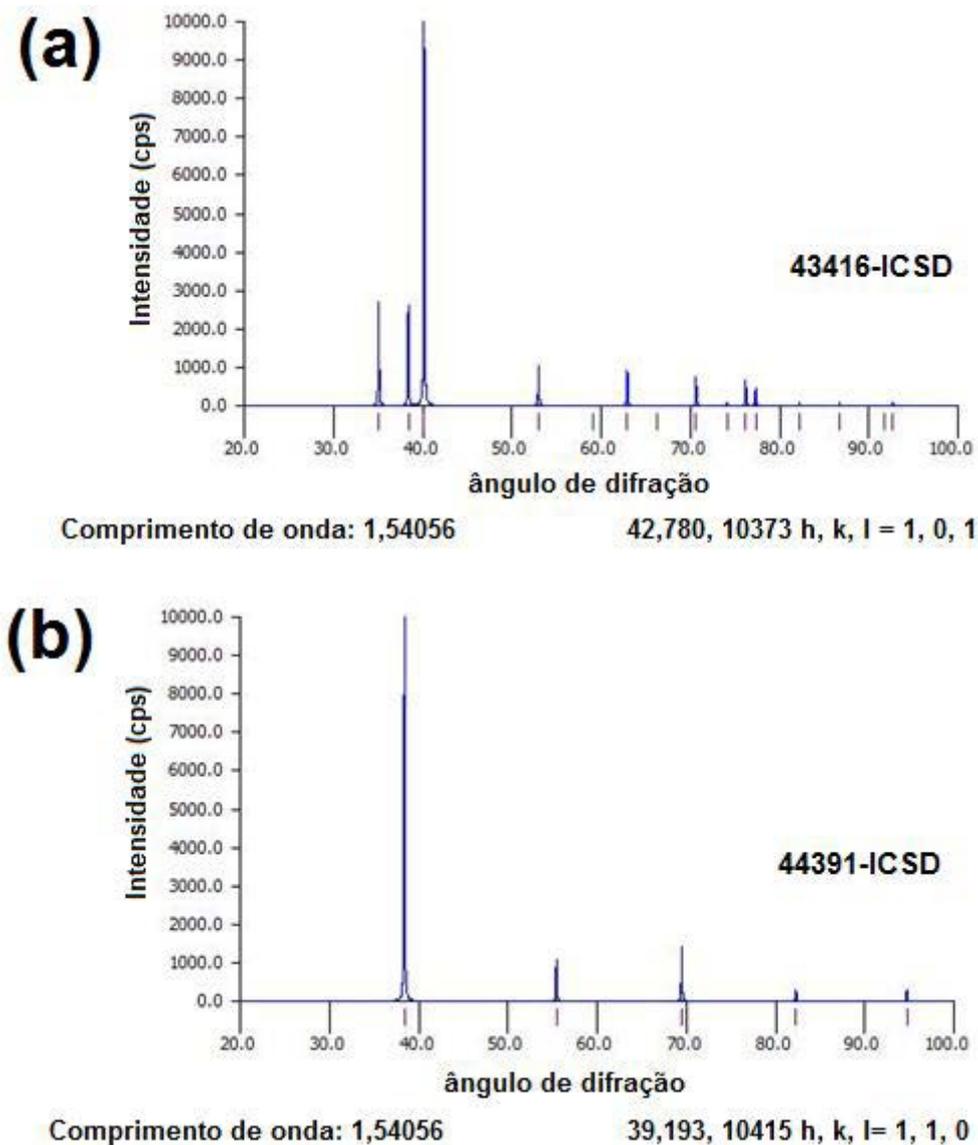


Figura 38 - Padrão de difração para o titânio: (a) alfa e (b) beta (Adaptado de ICSD, 2010).

3.3.2. *Microscopia óptica*

Para a obtenção das imagens, as amostras foram embutidas em baquelite em uma embutidora a quente Arotec, modelo PRE30Mi. Discos poliméricos de aproximadamente 40 mm de diâmetro com 10 mm de altura foram obtidos.

Posteriormente as amostras embutidas foram lixadas com lixas de granulação 150, 180, 220, 360, 400, 500, 600, 1200 e 1500 mesh, utilizando-se uma politriz automática Aropol 2V da Arotec, durante aproximadamente 10 minutos para cada granulação. Dando sequência ao polimento superficial, as amostras foram polidas com pasta de alumina em suspensão lubrificada de 1 μ m, da Buehler.

Para dar contraste à superfície das amostras, foi realizado ataque químico com HF, HNO₃ e H₂O, e na proporção 2:1:16 (Reagente de Kroll). O tempo de imersão em solução ácida foi de 10 a 30 segundos. A caracterização microestrutural foi realizada no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP em Bauru (SP), empregando um microscópio Olympus BX51M e o software Olympus AnalySIS Image Processing.

3.3.3. *Microscopia eletrônica de varredura*

Nesta análise, foram utilizadas as mesmas amostras que foram analisadas pela microscopia óptica. O único preparo adicional foi realizar o contato com tinta prata, uma vez que a baquelite é isolante, e daria o efeito de carregamento. As imagens foram obtidas em aumentos de 1000, 2000, 3000, 4000x, com o detector de elétrons retroespalhados e com o detector de elétrons secundários. Ainda foi realizada a microanálise por Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) das amostras após fusão, para identificar a estequiometria da liga e possível formação de segregados.

O equipamento utilizado para as análises foi o microscópio eletrônico de varredura Carl Zeiss, modelo EVO LS15, com detector de EDS Oxford acoplado, modelo INCA X-ACT com software INCA ANALYZER. O equipamento pertence à Faculdade de Ciências da UNESP-Bauru.

3.4. Caracterização Mecânica

A caracterização mecânica das amostras utilizadas neste trabalho foi realizada por intermédio de medidas de microdureza vickers, módulo de elasticidade dinâmico e espectroscopia mecânica (atrito interno).

3.4.1. Dureza

O ensaio de dureza Vickers (HV) é aplicável a todos materiais metálicos, desde ligas maleáveis até ligas com tratamento de endurecimento superficial (ASTM, 2012). O método segue a norma brasileira NBR-6672 (ABNT, 1981).

Os ensaios de microdureza foram realizados no Laboratório de Bioquímica da Faculdade de Odontologia da USP, Campus de Bauru, em colaboração com a Prof. Dra. Marília Afonso Rabelo Buzalaf. O durômetro utilizado foi um Shimadzu HMV-2. A medida da diagonal foi realizada por uma câmera de alta definição monocromática acoplada a um microscópio ligado a um computador com interface gráfica.

As amostras embutidas em baquelite foram preparadas de acordo com preparação metalográfica requerida para polimento de superfície (citada na seção 3.3.2.). Foram realizadas 5 indentações em regiões aleatórias por amostra para o cálculo da microdureza e do desvio padrão.

3.4.2. Módulo de Elasticidade Dinâmico

Neste método, o corpo de prova sofre um impacto e responde com a frequência natural de vibração, de acordo com as condições de contorno impostas. A excitação imposta pelo equipamento trata-se de uma excitação flexional de vibração, uma vez que este tipo de vibração é mais indicada a barras metálicas delgadas (ASTM, 2002). A Figura 39 mostra um diagrama esquemático da excitação por impulso flexional.

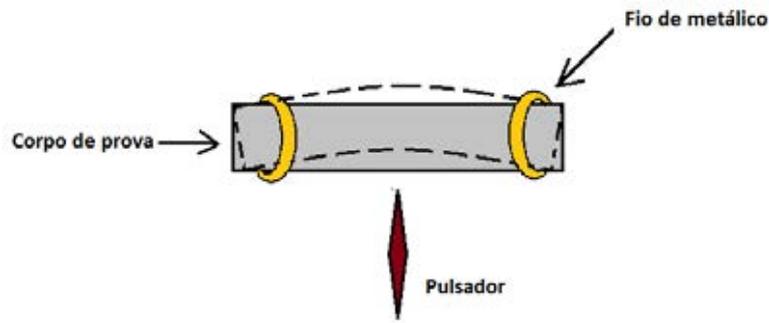


Figura 39- Diagrama esquemático de uma excitação flexional para o corpo de prova prismático.

Assim, uma vez iniciada, a vibração propaga-se pelo corpo de prova uma onda mecânica estacionaria com as extremidades livres, e como toda onda mecânica estacionaria tem-se uma série de nós e anti-nós. Na frequência fundamental de ressonância tem-se que os pontos nodais se encontram a $0,224 L$ de cada extremidade, onde L é o comprimento longitudinal do corpo de prova, e o máximo de amplitude está no centro e nas extremidades do corpo de prova como exemplificado na Figura 40.

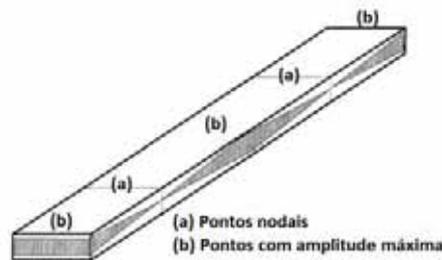


Figura 40- Onda estacionaria com extremidades livres no modo fundamental (Adaptado de ASTM,2002).

Assim, é de extrema importância que a barra deve estar apoiada sobre o ponto nodal e que o impacto seja em um ponto em que a amplitude seja máxima. A captação da vibração se dá através do som emitido. A resposta acústica é composta pelas frequências naturais de vibração do corpo que são proporcionais aos módulos elásticos e sua amplitude decai de acordo com o amortecimento do material.

Os ensaios de módulo de elasticidade foram realizados no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP-Bauru, com o equipamento Sonelastic da ATCP Engenharia Física (Figura 41). Foram realizados 10 testes, encontrando-se automaticamente o módulo e o desvio da medida. Como a análise é sensível às

dimensões da amostra mediram-se suas dimensões com paquímetro e micrometro utilizando-se o valor mais provável com o desvio médio como parâmetros dimensionais. As chapas metálicas foram apoiadas em seus pontos nodais.

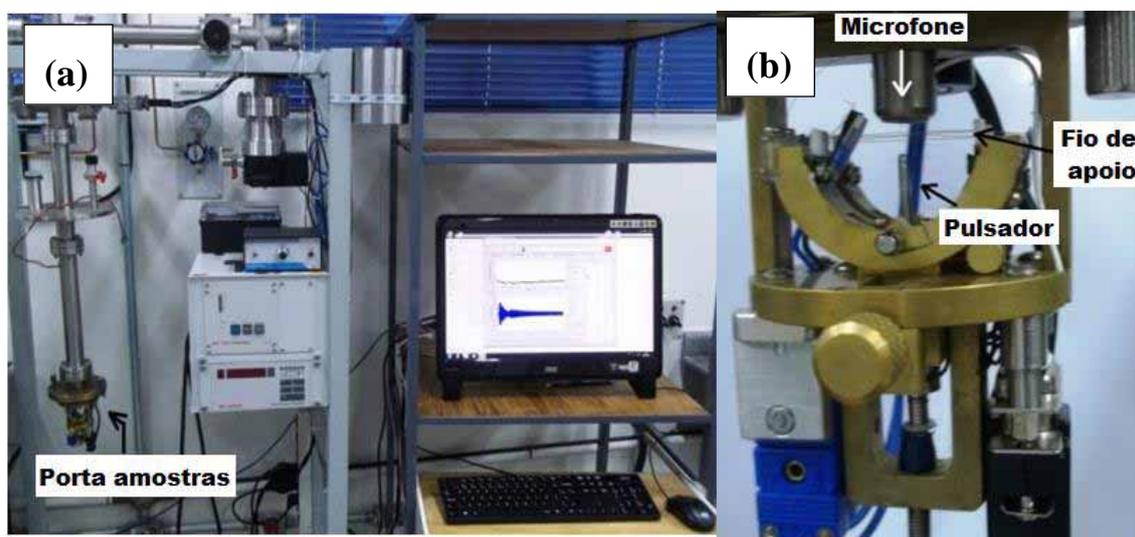


Figura 41- Equipamento Sonelastic (a) e porta amostras (b), utilizados para os ensaios de módulo de elasticidade.

3.4.3. Espectroscopia Mecânica (Atrito interno)

A análise dinâmico-mecânica (*dynamic mechanical analysis*, DMA) tem como objetivo relacionar as propriedades mecânicas às relaxações atômicas ou moleculares associadas a mudanças conformacionais. As propriedades mecânicas dos materiais são avaliadas a partir de uma tensão ou deformação inicial com o monitoramento da resposta do material (CASSU, 2005).

A medida por atrito interno consiste de modo geral em se aplicar uma tensão mecânica oscilatória, medindo-se a sua resposta sob a variação da frequência e temperatura. A resposta esperada pelo teste é o tempo de relaxação que está intimamente ligada ao atrito interno (NOWICK, 1972; SCHALLER, 2001).

Os ensaios de atrito interno foram realizados no equipamento Metravib modelo DMA25 (Figura 42), pertencente ao Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da

UNESP-Bauru. Chapas metálicas com espessura de 1 mm foram apoiadas em um mandril de 2 pontas distanciadas 22 cm para o ensaio de flexão por 3 pontas. A variação de temperatura foi da temperatura ambiente até 400 °C com taxa de aquecimento de 1 °C/min. As frequências de oscilação monitoradas foram de 1, 5 e 10 Hz. A deformação inicial aplicada pelo oscilador é constante com flexão de 0,1 mm. Todos os parâmetros da medida são configurados via software Metravib, e os ensaios são feitos simultaneamente resultando no gráfico atrito interno em função da temperatura para as 3 frequências solicitadas.



Figura 42 - Fotografia do equipamento para medidas de espectroscopia mecânica.

4 - Resultados e Discussão

Os resultados foram divididos em três partes, na primeira, denominada Composição Química das Amostras, será apresentada a verificação inicial da estequiometria, homogeneidade e concentração de gases nas amostras estudadas; a segunda, denominada Efeito do Zircônio Substitucional, será apresentado o efeito da adição de zircônio na estrutura, microestrutura e algumas propriedades mecânicas selecionadas das ligas e a terceira, denominada Efeito de Oxigênio Intersticial, será mostrado a influência da concentração do elemento intersticial oxigênio na estrutura, microestrutura e algumas propriedades mecânicas de cada liga separadamente.

4.1. Composição química das amostras

Inicialmente foram realizadas algumas medidas para averiguar a qualidade do lingote obtido, para que fosse possível dar prosseguimento ao trabalho. Foram realizadas medidas de densidade, análise química quantitativa e análise de gases, além da difração de raios X. Na Tabela 6 são mostrados os valores para a densidade das ligas produzidas.

Tabela 6- Valores de densidade das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr, após a fusão.

Amostras	Densidade experimental (g/cm ³)	Densidade teórica (g/cm ³)	Desvio (%)
Ti-15Mo-5Zr#0	(5,03 ± 0,01)	5,07	0,8
Ti-15Mo-10Zr#0	(5,15 ± 0,03)	5,15	0,1
Ti-15Mo-15Zr#0	(5,20 ± 0,02)	5,23	0,3

As densidades encontradas estão muito próximas aos valores teóricos, indicando de modo ainda inicial que a estequiometria da liga foi alcançada. Para comprovar a composição química, a análise química quantitativa (Certificado de análise CCDM: AQ12-000041) é apresentada na Tabela 7.

Tabela 7 - Composição química dos lingotes das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr(em %p) após a fusão

Elemento	Ti-15Mo-5Zr#0	Ti-15Mo-10Zr#0	Ti-15Mo-15Zr#0
Mo	15,01	14,77	15,20
Zr	5,23	9,82	14,79
Al	0,02	0,05	0,06
Fe	0,04	0,04	0,04
Cu	0,004	0,004	0,004
Cr	0,004	0,006	0,006
Ni	0,005	0,006	0,005
Ti	balanço	balanço	balanço

Observa-se uma boa concordância com o valor previsto, indicando que a composição química está próxima aos valores nominais estipulados. Segundo a literatura a variação dos substitucionais para liga Ti-15Mo-5Zr não deve passar de 1%p para o molibdênio, e não deve passar de 0,5%p. para o zircônio. Transportando o erro para todas as concentrações observa-se que a concentração dos elementos está dentro do padrão aceito pela literatura (NISHIMURA, 2007).

Os elementos alumínio, ferro, cobre, cromo e níquel são impurezas provenientes dos materiais precursores. Para o titânio comercialmente puro, ASTM grau 2 (utilizado como precursor), esses elementos somados não podem ultrapassar 0,4 %p e o ferro é a principal impureza. Segundo a norma ASTM F136, o elemento ferro não deve alcançar 0,3%p no titânio. Assim, mesmo com as impurezas as ligas ternárias alcançaram uma qualidade superior, adequada para o prosseguimento da pesquisa (DONACHIE, 2004).

Com o EDS foi possível realizar um mapeamento da distribuição dos elementos para se verificar como eles estão dispersos na liga. A análise de EDS foi realizada em regiões com vários contornos de grão, para observar a composição de vários grãos em uma mesma micrografia. Essas análises são apresentadas nas Figuras 43 a 45, onde os pontos claros são o elemento monitorado. Com esta análise é possível observar que a liga possui boa homogeneidade e não possui segregados dos elementos precursores, indicando que a fusão foi realizada satisfatoriamente.

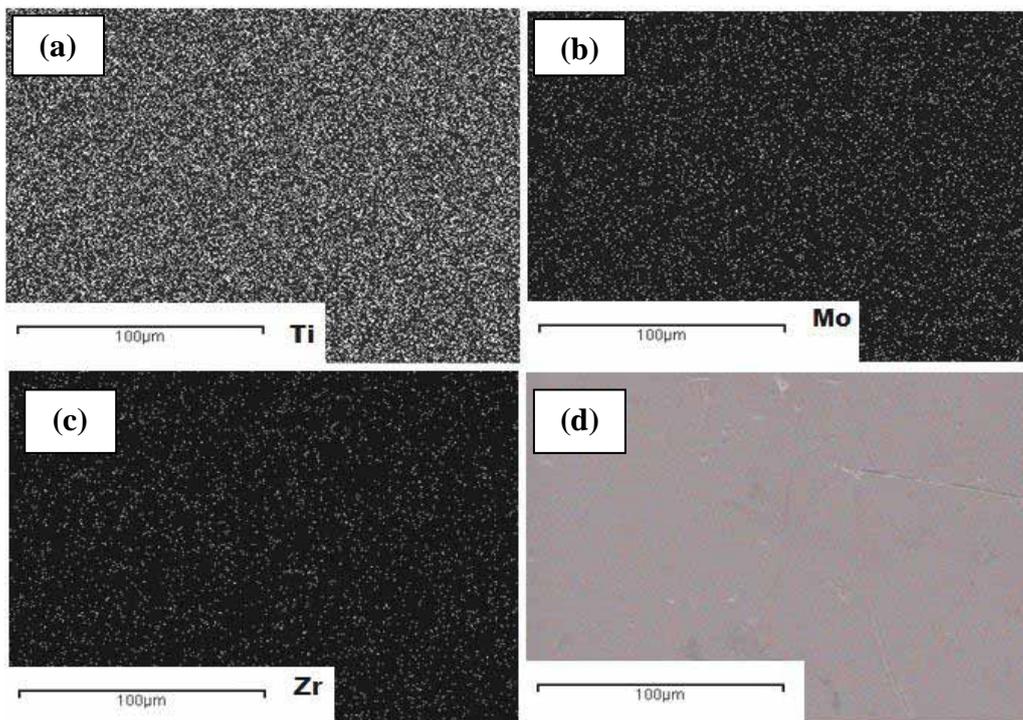


Figura 43- Mapeamento composicional para a liga Ti-15Mo-5Zr#0 para os elementos (a) titânio; (b) molibdênio; (c) zircônio e a região da análise (d).

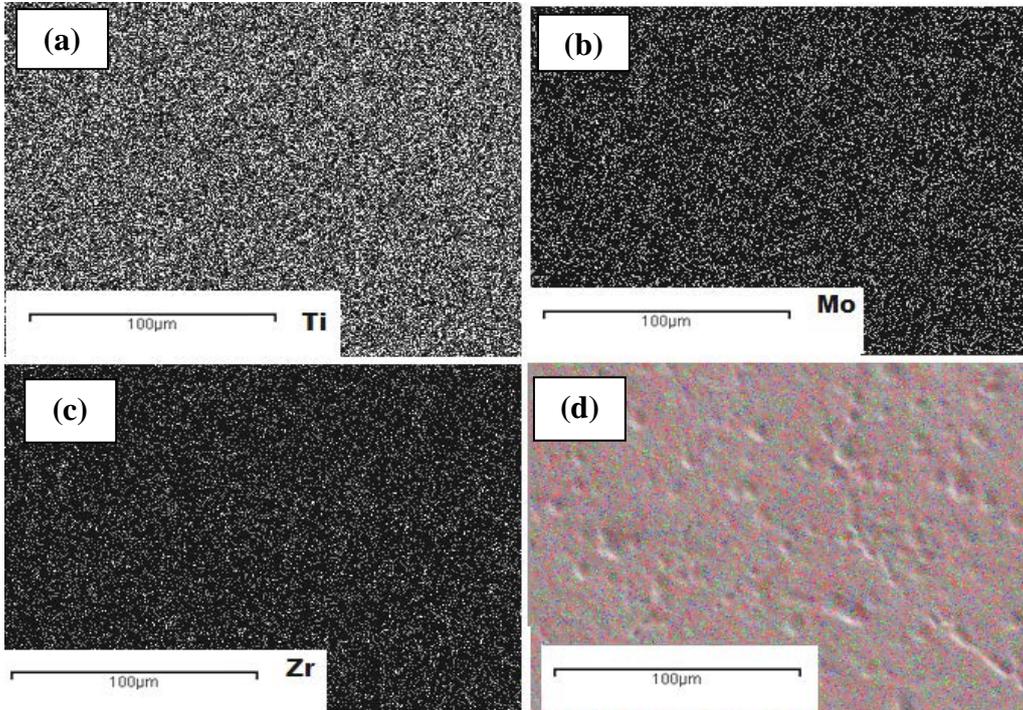


Figura 44- Mapeamento composicional para a liga Ti-15Mo-10Zr#0 para os elementos (a) titânio; (b) molibdênio; (c) zircônio e a região da análise (d).

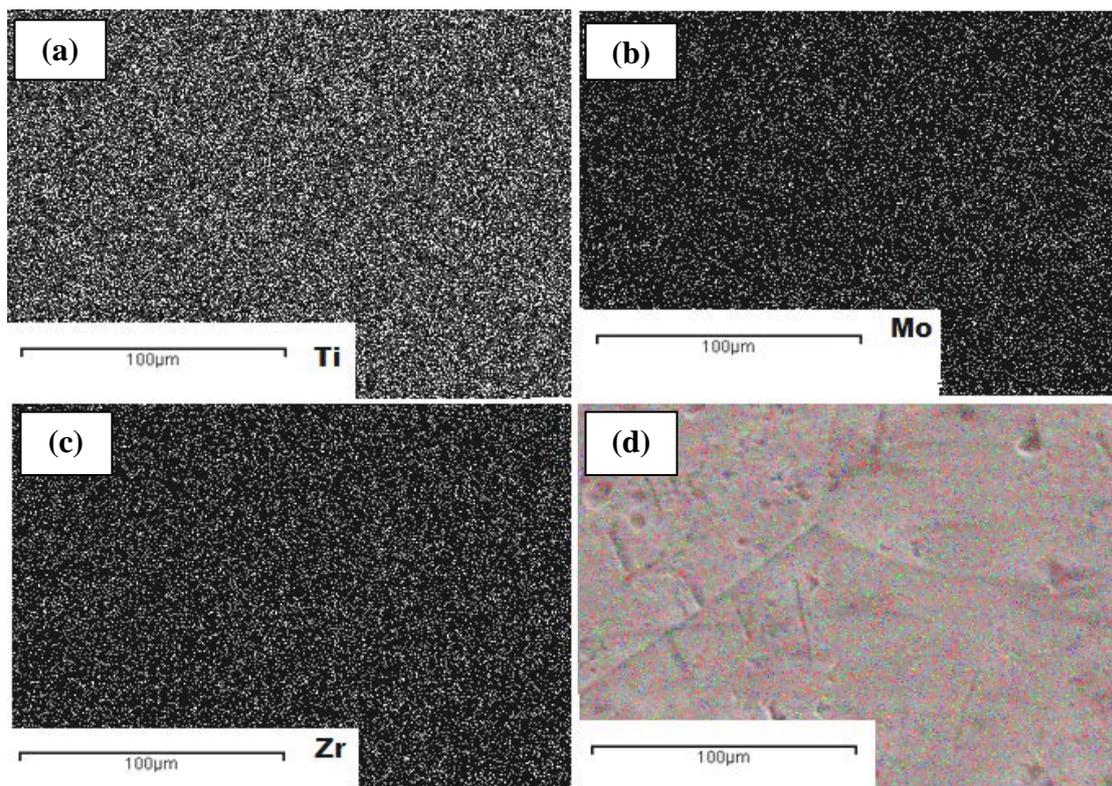


Figura 45- Mapeamento composicional para a liga Ti-15Mo-15Zr#0 para os elementos (a) titânio; (b) molibdênio; (c) zircônio e a região da análise (d).

A composição química das ligas obtida por EDS é apresentada na Tabela 8. Novamente, os valores encontrados estão próximos aos valores nominais.

Tabela 8 - Análise química quantitativa por EDS para o sistema Ti-15Mo-xZr

	Ti-15Mo-5Zr#0	Ti-15Mo-10Zr#0	Ti-15Mo-15Zr#0
Ti	(78,8 ± 0,6)	(74,1 ± 0,4)	(69,2± 0,4)
Mo	(15,7 ± 0,6)	(15,5 ± 0,4)	(15,2± 0,3)
Zr	(5,5 ± 0,5)	(10,4 ± 0,4)	(15,7± 0,3)

A análise quantitativa de gases nas amostras na condição após fusão é mostrada na Tabela 9.

Segundo Nishimura (2007) são aceitos até 0,25 %p de oxigênio nas ligas devido à alta reatividade do titânio com oxigênio em altas temperaturas, sendo praticamente impossível manter a liga longe de sua forma óxida. Quanto ao nitrogênio são aceitos

0,06%p, valores acima deste indicam que o processo foi realizado sem o controle devido da atmosfera. Como a fusão foi realizada em forno com atmosfera de argônio, acredita-se que ocorreu algum vazamento entre a câmara com atmosfera controlada ou os precursores estavam contaminados com nitrogênio.

Tabela 9 - Análise quantitativa de oxigênio e nitrogênio nas ligas do sistema Ti-15Mo-xZr

Amostras	%p O	%p N
Ti-15Mo-5Zr#0	(0,19 ± 0,02)	(0,15 ± 0,03)
Ti-15Mo-10Zr#0	(0,18 ± 0,02)	(0,13 ± 0,01)
Ti-15Mo-15Zr#0	(0,16 ± 0,02)	(0,12 ± 0,03)

O nitrogênio possui raio atômico de 71 pm enquanto o oxigênio 60,5 pm. Deste modo como o nitrogênio é pouco reativo com o titânio (somente plasma de alta energia produz altas quantidades de nitreto), sua entrada se dá preferencialmente em contornos de grão e defeitos da rede cristalina, uma vez que seu raio atômico é muito superior ao sítio intersticial (LIDE, 1999).

A Figura 46 mostra os difratogramas de raios X para as amostras das ligas Ti-15Mo-5Zr#0, Ti-15Mo-10Zr#0 e Ti-15Mo-15Zr#0.

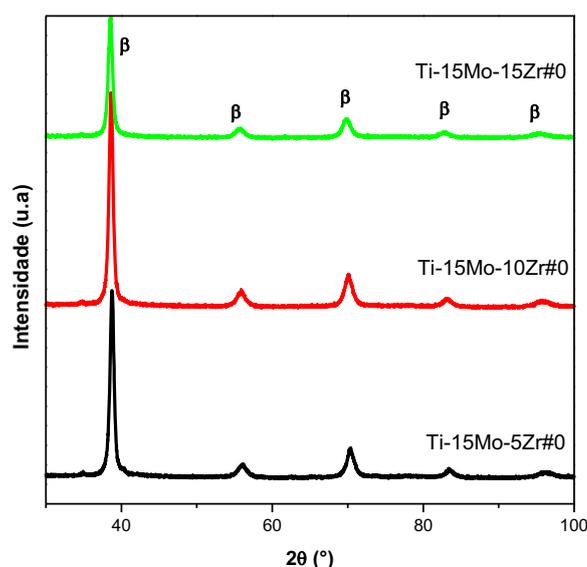


Figura 46–Difratograma de raios X para as ligas do sistema Ti-15Mo-Zr após a fusão.

Pode-se observar nas ligas estudadas que somente a fase β é encontrada, o que era esperado para as ligas nessas condições. Quanto ao parâmetro de rede, observa-se que os picos se deslocam para a esquerda com a adição de zircônio, indicando aumento no parâmetro de rede. Mais detalhes serão apresentados para o material homogeneizado.

As Figuras 47 a 49 apresentam os resultados da microscopia óptica e eletrônica de varredura para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr, após a fusão.

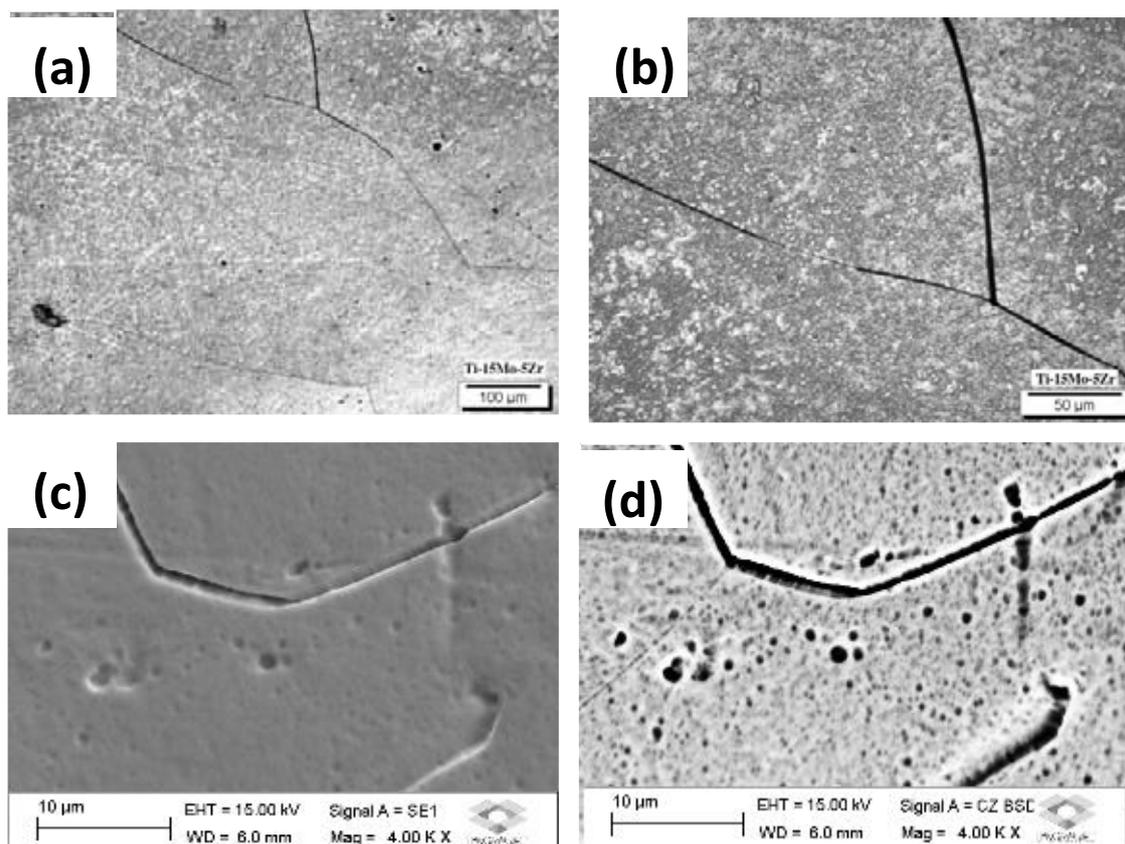


Figura 47 - Micrografias para a liga Ti-15Mo-5Zr#0 (a) microscopia óptica com aumento de 200x; (b) microscopia óptica com aumento de 500x; (c) Microscopia eletrônica com elétrons secundários, magnitude 4000x; (d) Microscopia eletrônica com elétrons retroespalhados, com magnitude 4000x.

Nas micrografias da liga Ti-15Mo-5Zr#0, observam-se os contornos de grão, característicos de ligas de titânio com predominância de fase β , porém esses grãos possuem formas irregulares, e contornos parcialmente curvos, indicando que o sistema não foi homogeneizado. As micrografias obtidas para as amostras nessa condição possuem regiões de ataque químico irregular, pontos e riscos escuros referentes a

corrosão por pites, que são pontos em que o ataque químico ocorre preferencialmente, devido a pontos com descontinuidade e tensões internas.

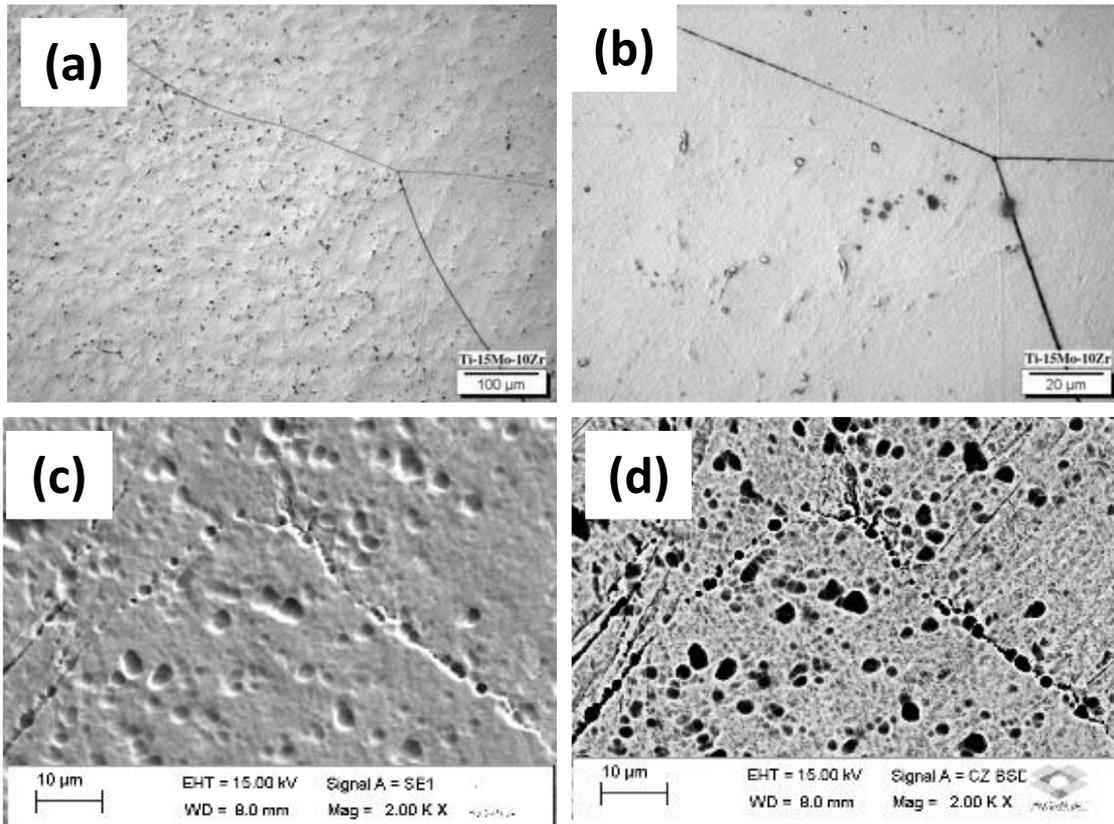


Figura 48 - Micrografias para a liga Ti-15Mo-10Zr#0 (a) microscopia óptica com aumento de 200x; (b) microscopia óptica com aumento de 500x; (c) Microscopia eletrônica com elétrons secundários, magnitude 2000x; (d) Microscopia eletrônica com elétrons retroespalhados, com magnitude 2000x.

Nas micrografias da liga Ti-15Mo-10Zr#0, também são observados os contornos de grão parcialmente curvos indicando a predominância da fase β e que a liga ainda não foi homogeneizada. A Figura 48 (c) mostra o contorno de grão parcialmente definido, enquanto que no interior do grão é possível observar um grande número de concavidades, frutos do ataque químico irregular, referentes a corrosão por pites indicando um excesso de tensões internas, o que era esperado da fusão dos materiais. Na Figura 48 (d) é melhor observado a corrosão por pites devido ao uso do detector retroespalhado, que dá um melhor contraste.

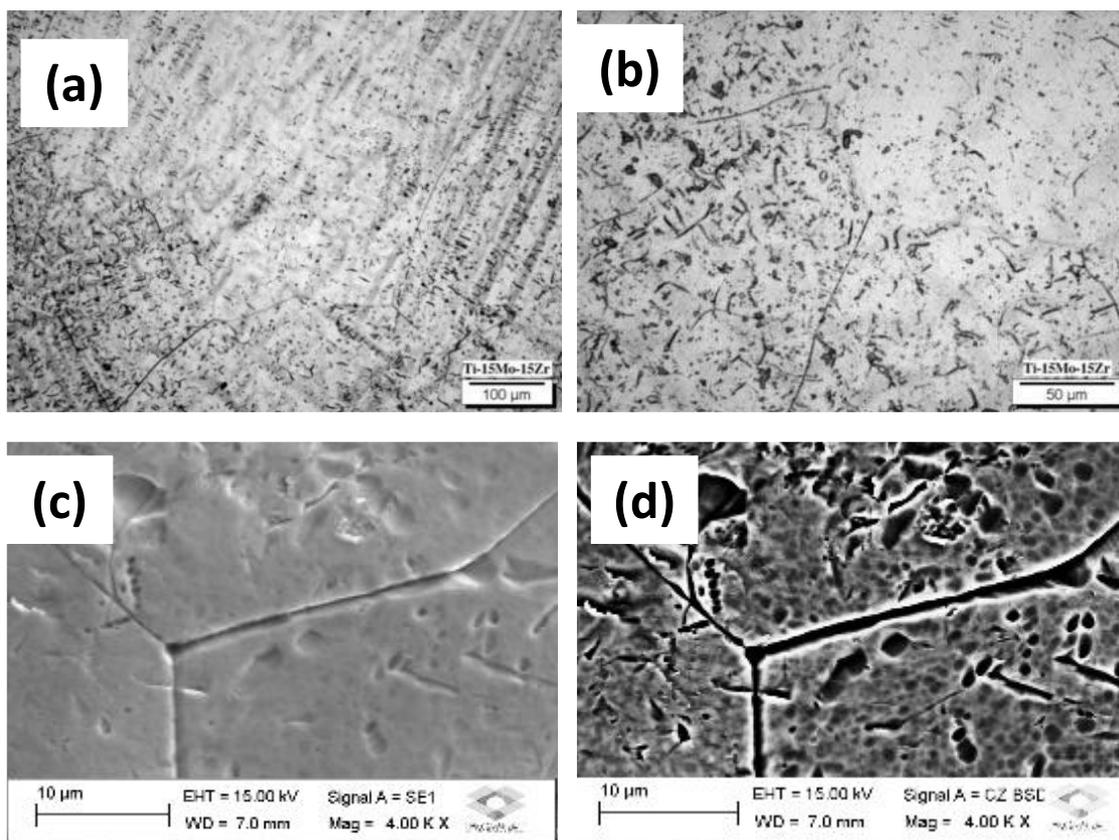


Figura 49 - Micrografias para a liga Ti-15Mo-15Zr#0 (a) microscopia óptica com aumento de 200x; (b) microscopia óptica com aumento de 500x; (c) Microscopia eletrônica com elétrons secundários, magnitude 4000x; (d) Microscopia eletrônica com elétrons retroespalhados, com magnitude 4000x.

Nas micrografias da liga Ti-15Mo-15Zr#0, só é possível observar os contornos de grão pelo MEV. Tanto pela microscopia óptica e pelo MEV é observada a corrosão por pites, devido as tensões internas.

De certo modo, pode-se afirmar, com as análises apresentadas, que as ligas produzidas por fusão a arco-voltaico (Condição #0) apresentam boa qualidade, apenas com a concentração de nitrogênio acima do esperado pela literatura (NISHIMURA, 2007). Porém, a concentração de nitrogênio ainda esta abaixo do considerado relevante para alterar a microestrutura e as propriedades mecânicas das ligas (TAHARA, 2010).

4.2. Efeito de Zircônio Substitucional

Para verificar a influência do elemento substitucional zircônio na estrutura, microestrutura e nas propriedades mecânicas do sistema Ti-15Mo-Zr, analisou-se a condição após o segundo tratamento térmico de homogeneização, realizado após a laminação, pois nesta condição, as amostras estão livres das tensões provenientes do trabalho mecânico e conforme mostra a Tabela 10, a presença de oxigênio intersticial nesta condição é praticamente a mesma para todas as ligas.

Tabela 10- Concentração de oxigênio e nitrogênio nas amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr, após o tratamento térmico de homogeneização

Elemento (%p)	Ti-15Mo-5Zr#H	Ti-15Mo-10Zr#H	Ti-15Mo-15Zr#H
Oxigênio	0,28 ± 0,02	0,27 ± 0,02	0,23 ± 0,02
Nitrogênio	0,29 ± 0,09	0,17 ± 0,01	0,18 ± 0,01

A Figura 50 mostra os difratogramas de raios X para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr, após o tratamento térmico de homogeneização.

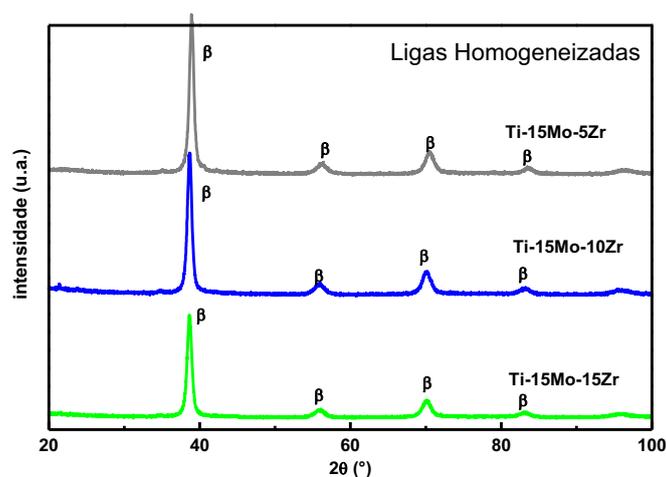


Figura 50 – Difratogramas de raios X para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr, após o tratamento térmico de homogeneização.

Analisando os difratogramas, não se verifica os picos referentes as fases α' e ω . Somente picos referentes à fase β , com estrutura cristalina cúbica de corpo centrada, são observados. Este resultado era esperado uma vez que a adição de zircônio, apesar de ser considerado um elemento neutro, quando em solução sólida com o titânio, inibe a possível formação de fase ω (MIN, 2008).

Outra característica do zircônio é que sua adição facilita a transformação adifusional, causando distorções na estrutura cristalina e ocasionando a formação martensítica com certa facilidade (HO, 2008). Pelos difratogramas, pode ser verificado que o tratamento térmico dessas ligas foi realizado de maneira eficaz, uma vez que o resfriamento foi lento o suficiente para permitir a difusão dos elementos, de modo que utilizando a técnica de raios X, não foi possível identificar a fase α' .

Nas Figuras 51 a 53 são apresentados os difratogramas de raios X analisados pelo Método de Rietveld, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr, onde a fase α' foi colocada forçosamente na análise. A linha preta é o difratograma original, em vermelho o calculado pelo método de Rietveld, em verde é a contribuição do equipamento, e em azul, a diferença entre o experimental e o calculado. Verifica-se que os fatores estatísticos estão satisfatórios segundo a literatura, mesmo com a inserção da fase α' na análise.

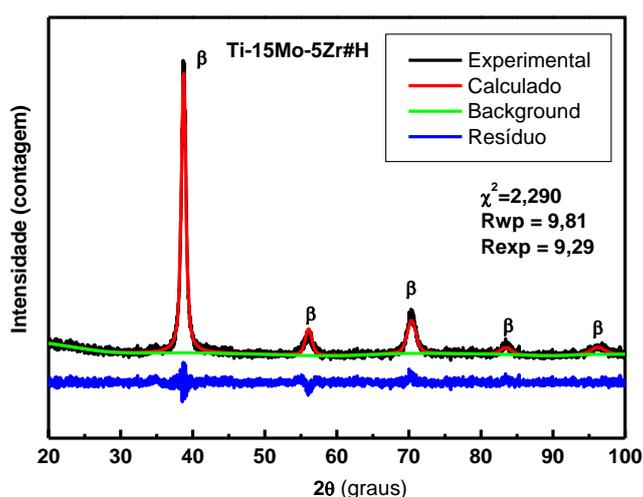


Figura 51 – Difratograma analisado pelo Método de Rietveld, para a amostra Ti-15Mo-5Zr#H.

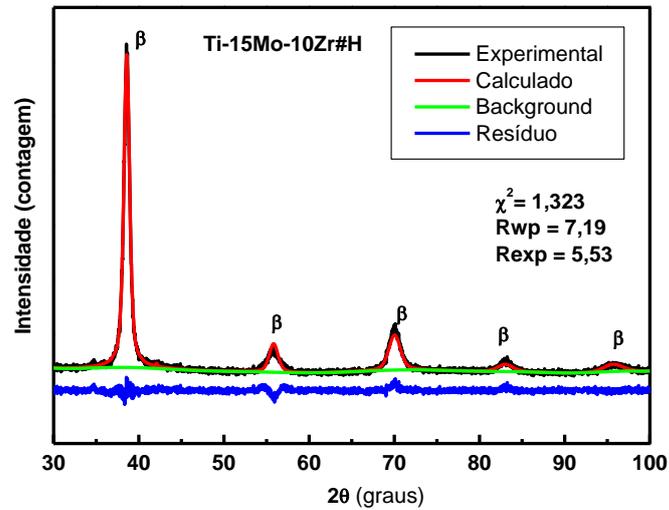


Figura 52 – Difratoograma analisado pelo Método de Rietveld, para a amostra Ti-15Mo-10Zr#H.

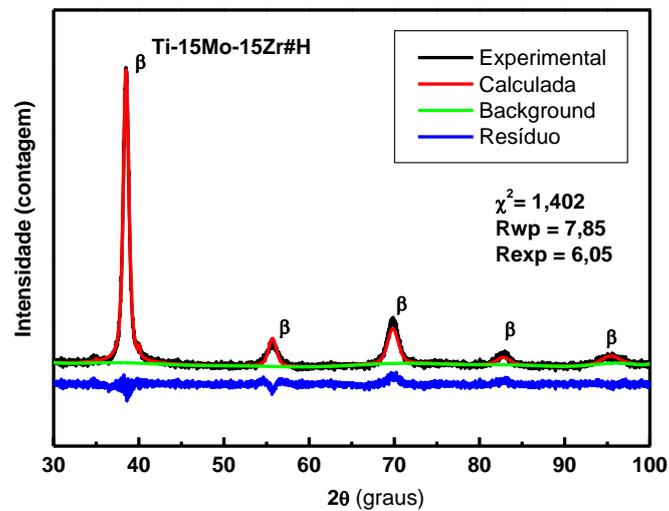


Figura 53 – Difratoograma analisado pelo Método de Rietveld, para a amostra Ti-15Mo-15Zr#H.

Na Tabela 11, são apresentados os parâmetros obtidos da análise dos difratogramas pelo Método de Rietveld, utilizando o programa GSAS – ExpGUI (LARSON, 2004).

Tabela 11 – Porcentagem de fase e parâmetros de rede das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr após o tratamento de homogeneização.

Amostra	Fase β (%p)	a=b=c (Å)	Fase α' (%p)
Ti-15Mo-5Zr#H	100	3,275(4)	0
Ti-15Mo-10Zr#H	100	3,287(5)	0
Ti-15Mo-15Zr#H	100	3,291(1)	0

O melhor ajuste visual e estatístico para o método de Rietveld ocorreu quando a porcentagem da fase α' foi 0% indicando que somente a fase β está presente. O parâmetro de Rietveld obtido pelo programa (analisando a posição dos picos e fazendo uma média de todos) mostra o aumento gradual do parâmetro de rede em função da concentração de zircônio. O gráfico mostrando o comportamento do parâmetro de rede em função do teor de zircônio, é mostrado na Figura 54.

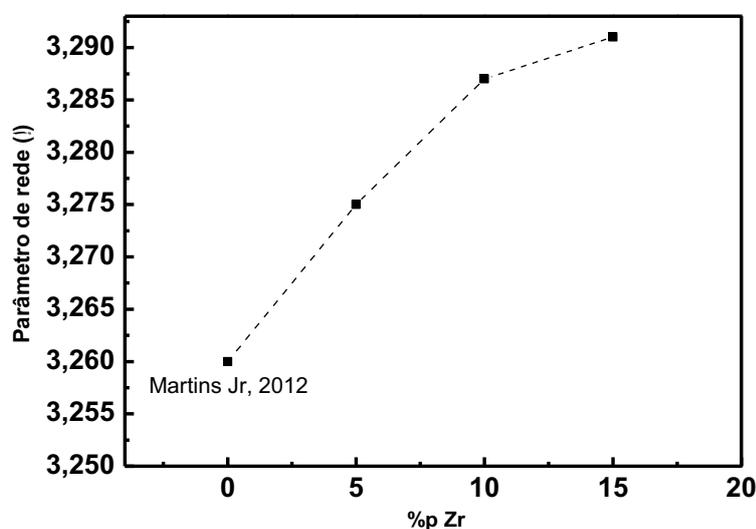


Figura 54– Parâmetro de rede em função da concentração de zircônio, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr, após o tratamento térmico de homogeneização.

O aumento no parâmetro de rede era esperado, uma vez que o zircônio possui raio atômico superior ao titânio e ao molibdênio, fazendo assim com que a célula unitária do sistema tenha um pequeno aumento de seu volume.

As micrografias obtidas pelo microscópio óptico são mostradas na Figura 55. Observa-se nas micrografias grãos grandes e bem definidos referentes a fase β . Não se observa a estrutura acicular referente a fase martensítica. Este resultado corrobora os resultados obtidos pelos difratogramas de raios X. Na Figura 55 (a), pode-se verificar um grão triangular, tratando-se de uma estrutura típica que é consumida pelos grãos vizinhos, quando ocorre o crescimento destes.

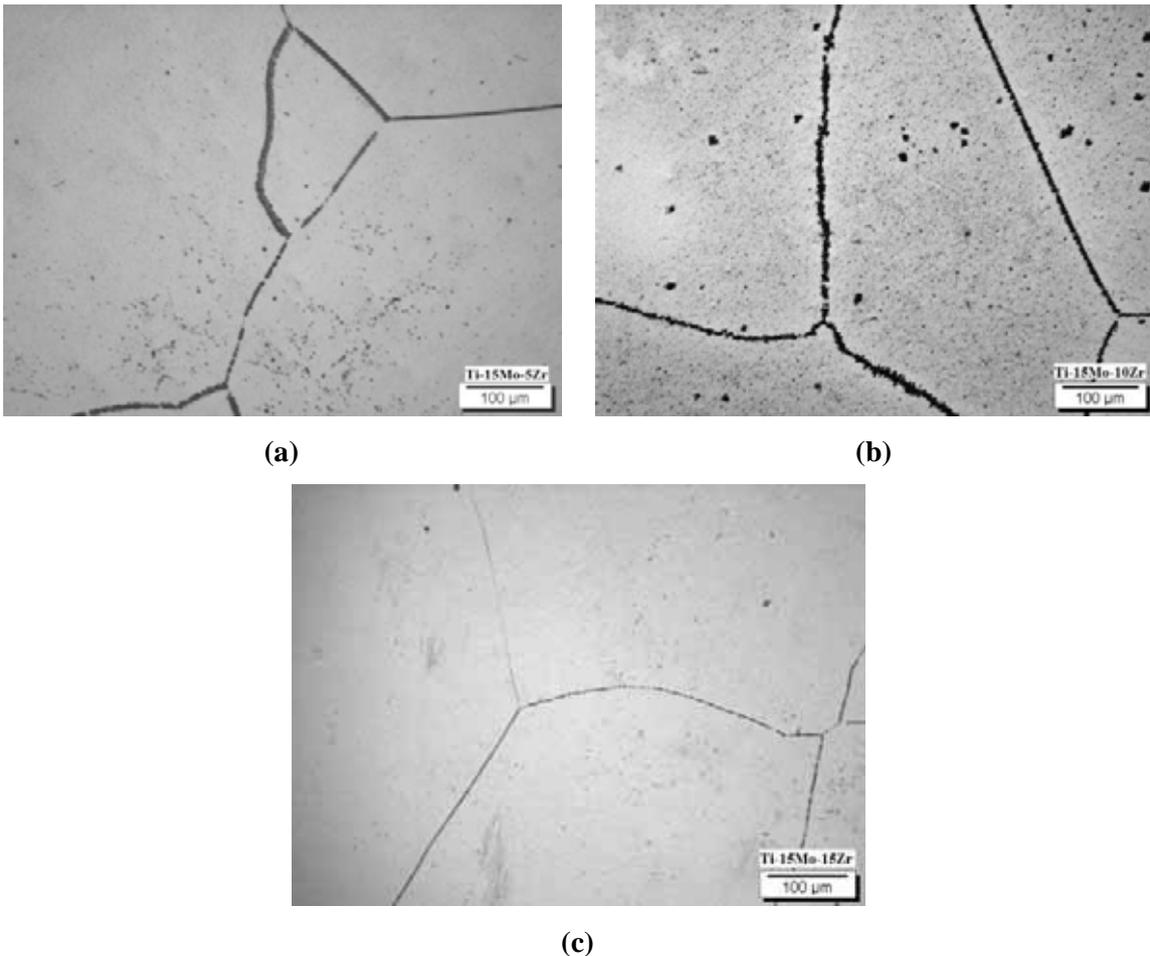


Figura 55 – Micrografias das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr homogeneizadas (a) Ti-15Mo-5Zr#H, (b) Ti-15Mo-10Zr#H, (c) Ti-15Mo-15Zr#H.

As micrografias obtidas pelo microscópio eletrônico são apresentadas na Figura 56. Nota-se a inexistência da estrutura acicular martensítica e que o ataque químico se deu de forma satisfatória, minimizando a corrosão por pites. Os grãos possuem contornos praticamente retos, indicando que houve o crescimento dos grãos em detrimento dos menores.

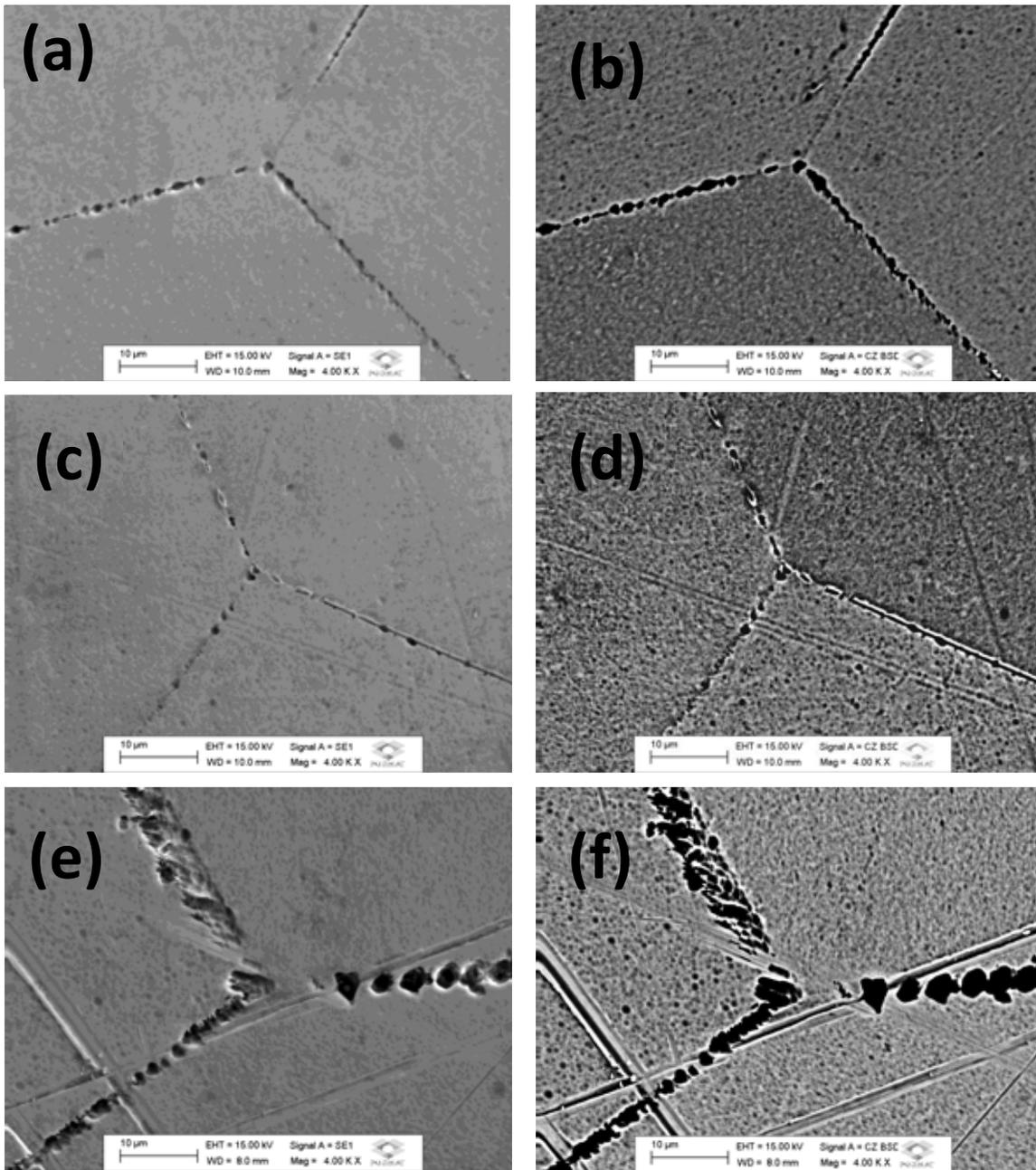


Figura 56 – Micrografias obtidas por MEV para as ligas do sistema Ti-15Mo-Zr homogeneizadas:

- (a) Ti-15Mo-5Zr#H por elétrons secundários; (b) Ti-15Mo-5Zr#H por elétrons retroespalhados;
- (c) Ti-15Mo-10Zr#H por elétrons secundários; (d) Ti-15Mo-10Zr#H por elétrons retroespalhados;
- (e) Ti-15Mo-15Zr#H por elétrons secundários; (f) Ti-15Mo-15Zr#H por elétrons retroespalhados.

Observa-se que no ponto de encontro dos três grãos os ângulos encontrados são muito próximos aos 120° , que é o valor da maior estabilidade energética entre contornos adjacentes. Este resultado indica que o tratamento térmico de homogeneização foi

realizado de forma eficaz, e o tempo de permanência e a taxa de resfriamento foi suficiente para deixar os grãos estáveis (ABBASCHIAN, 2009).

Resumindo os resultados quanto à estrutura e microestrutura, a adição de zircônio ao sistema não alterou de forma significativa a estrutura e a microestrutura das ligas, apenas aumentando o parâmetro de rede, em função de seu raio atômico maior que os outros elementos da liga.

A Figura 57 mostra um gráfico com os resultados de microdureza Vickers para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr, após o tratamento térmico de homogeneização.

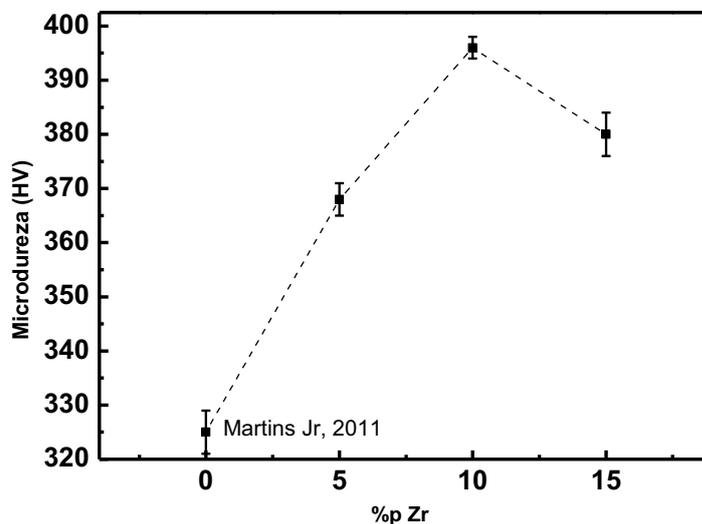


Figura 57 – Microdureza Vickers em função da concentração de zircônio para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr, após tratamento térmico de homogeneização.

Comportamento semelhante foi observado em ligas binárias Ti-Zr (CORREA, 2014; VICENTE, 2014). A adição de zircônio em ligas de titânio favorece a formação da estrutura martensítica α' , deste modo, sua adição gradativa (até 50%p) aumenta a dureza da liga. Outro fator importante é que a dureza da liga é dependente da quantidade de elementos substitucionais e quanto maior a quantidade de elementos, maior vai ser a dureza comparada ao elemento puro, isso se deve ao fato da célula unitária possuir uma variação de parâmetro de rede, gerando distorções na estrutura cristalina que dificultam o movimento de discordâncias (HO, 2008).

Assim, seria natural que a liga Ti-15Mo-15Zr apresentasse a maior dureza, porém isso não ocorreu. Provavelmente, trata-se de uma inibição total da formação da fase metaestável ω . Sabe-se que pequenas concentrações dessa fase aumentam muito a dureza do material e a adição do zircônio em ligas Ti-15Mo observado por MIN e colaboradores (2008) se torna eficaz na eliminação total desse tipo de fase. No difratogramas de raios X e nas micrografias não foi possível identificar a fase ω em nenhuma concentração.

Quanto ao módulo de elasticidade (mostrado na Figura 58 em função do teor de zircônio), verifica-se que os valores são idênticos, segundo a barra de erros, assim pode-se dizer que a concentração de zircônio nas três ligas estudadas, não alterou de forma significativa seu módulo, mas pode-se dizer que o sistema ternário possui módulo inferior ao titânio comercialmente puro, sendo um resultado promissor para o desenvolvimento de próteses ortopédicas.

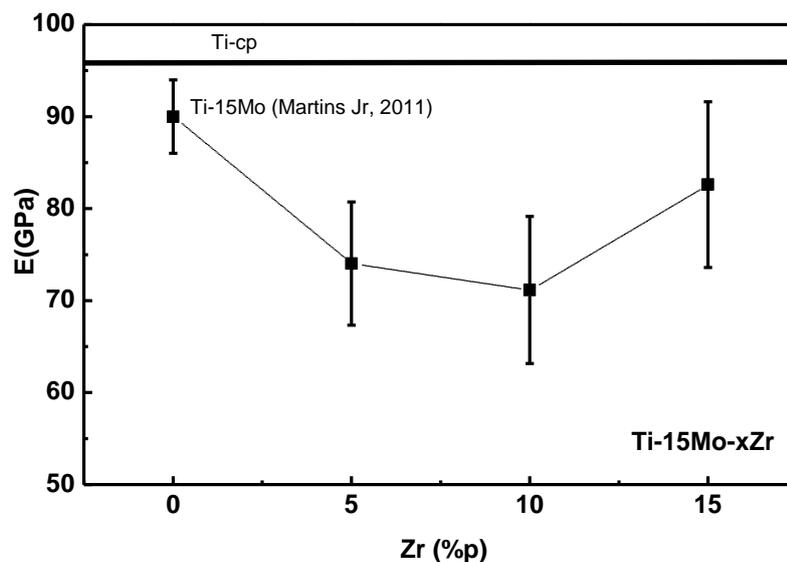


Figura 58– Módulo de elasticidade dinâmico em função do teor de zircônio, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr, após tratamento térmico de homogeneização.

Com relação ao teor de zircônio, a liga indicada como a melhor para aplicação biomédica é a Ti-15Mo-5Zr, pois ela apresenta praticamente o mesmo valor do módulo elástico que as outras concentrações, porém possui a menor dureza, facilitando sua

conformação, o que é um dos fatores fundamentais na redução de custo final do confecção da prótese. Além disso, como o zircônio tem o maior preço entre os elementos de liga, quanto menor a sua concentração, menor vai ser o custo da matéria prima básica para a confecção da prótese.

4.3. Efeito do Oxigênio em Solução Sólida

A Tabela 12 mostra a análise do teor de oxigênio e nitrogênio presente nas amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr, em todas as condições de processamento utilizadas neste trabalho.

Tabela 12 - Concentração de oxigênio e nitrogênio nas amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr, em cada condição de processamento.

Amostras		#0	#L	#H	#1	#2
Ti-15Mo-5Zr	O (%p)	0,19 ± 0,01	0,20 ± 0,02	0,28 ± 0,02	0,33 ± 0,03	0,43 ± 0,02
	N (%p)	0,15 ± 0,01	0,19 ± 0,02	0,29 ± 0,09	0,31 ± 0,08	0,25 ± 0,06
Ti-15Mo-10Zr	O (%p)	0,18 ± 0,02	0,21 ± 0,03	0,27 ± 0,02	0,32 ± 0,01	0,51 ± 0,02
	N (%p)	0,13 ± 0,02	0,14 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,13 ± 0,01
Ti-15Mo-15Zr	O (%p)	0,16 ± 0,01	0,19 ± 0,01	0,23 ± 0,02	0,34 ± 0,02	0,42 ± 0,02
	N (%p)	0,12 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,15 ± 0,03

Observa-se uma tendência de aumento da concentração de oxigênio após cada etapa de processamento realizada. Na condição #0 as amostras foram mantidas em atmosfera de argônio, portanto temos a menor concentração de oxigênio, sendo proveniente exclusivamente como impureza dos materiais precursores.

O aumento da concentração de oxigênio na condição após homogeneização em vácuo (#H) é ocasionado pelo crescimento do grão que aprisiona os átomos presentes no contorno, incorporando-os ao grão crescido. Quanto às duas dopagens, o crescimento é óbvio e esperado, pois o tratamento foi realizado em atmosfera de oxigênio. Cabe

lembrar que o oxigênio presente nas amostras está distribuído de forma homogênea, uma vez que os desvios das medidas não passaram de 0,02.

A quantidade de nitrogênio manteve-se praticamente constante, portanto os tratamentos térmicos não foram suficientes para retirar o elemento intersticial proveniente do processo de fusão. As amostras Ti-15Mo-5Zr#H, #1 e #2 possuem quantidade de nitrogênio muito superiores as demais, porém o desvio associado varia de 0,06 a 0,09. Como informado anteriormente, o nitrogênio é alocado preferencialmente em contornos de grão e discordâncias e se na seleção aleatória do material, se o corpo de prova escolhido tiver mais grãos, consequentemente maior será a quantidade de nitrogênio.

Os difratogramas de raios X para todas as condições de processamento utilizadas neste estudo são mostrados nas Figuras 59 a 61.

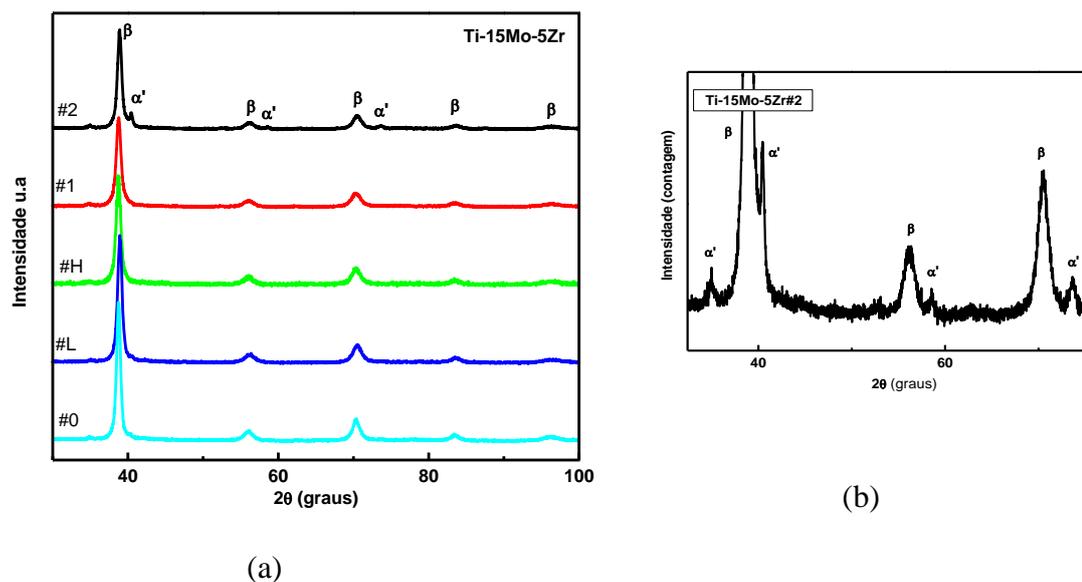


Figura 59 – Difratogramas de raios X para as amostras da liga Ti-15Mo-5Zr, em todas as condições de processamento (a) e detalhe da amostra após a segunda dopagem com oxigênio (b).

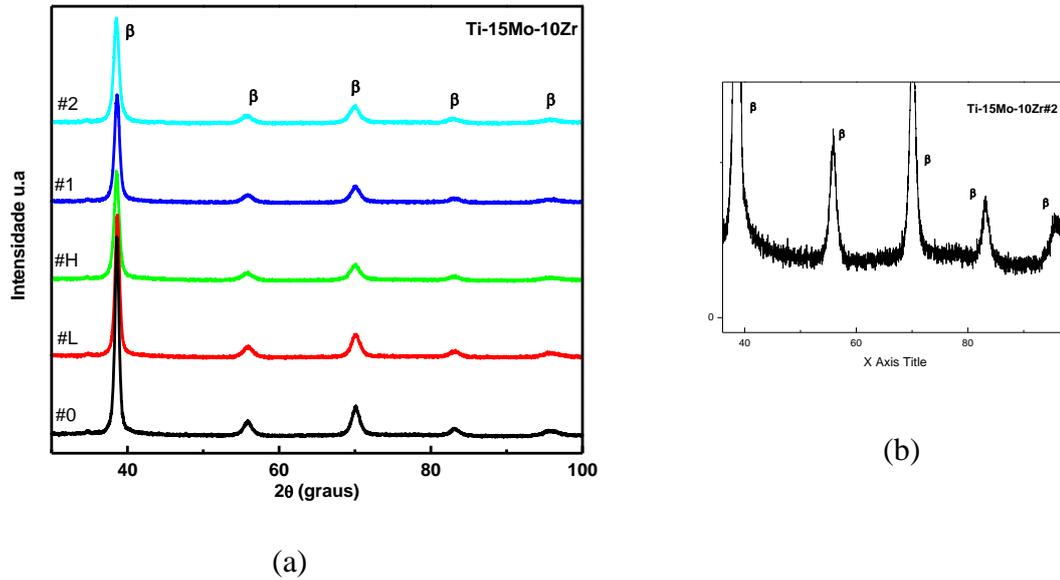


Figura 60 – Difratomogramas de raios X para as amostras da liga Ti-15Mo-10Zr, em todas as condições de processamento (a) e detalhe da amostra após a segunda dopagem com oxigênio (b).

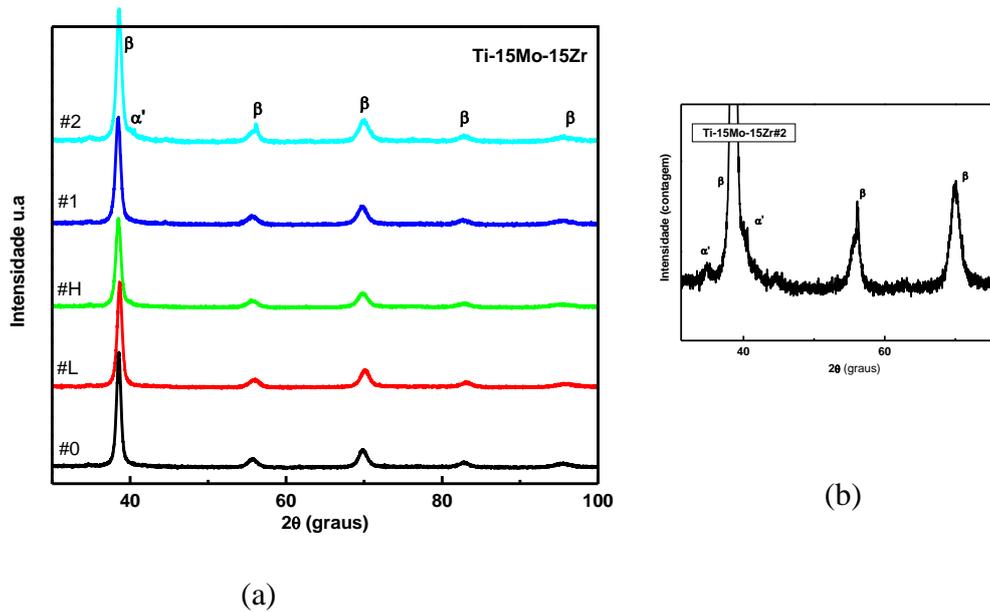


Figura 61 – Difratomogramas de raios X para as amostras da liga Ti-15Mo-15Zr, em todas as condições de processamento (a) e detalhe da amostra após a segunda dopagem com oxigênio (b).

Pelos difratogramas de raios X, visualmente, é possível verificar que a fase β está presente em todas as condições estudadas, com pequenos picos referentes a fase α' para as condições Ti-15Mo-5Zr#2 e Ti-15Mo-15Zr#2 (Em destaque nas Figuras 59b

61b). A Tabela 13 mostra os parâmetros e os coeficientes de confiabilidade obtidos pelas análises de Rietveld, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr, em todas as condições de processamento. Todos os difratogramas de raios X analisados pelo Método de Rietveld, estão mostrados no Apêndice A deste trabalho.

Inicialmente, antes de discutir os resultados obtidos, é importante observar que os fatores estatísticos estão de acordo com a literatura, lembrando-se que são satisfatórios os valores de $\chi^2 < 5$ e $Rwp < 15\%$ (BANUMATHY, 2008; MARTINS JUNIOR, 2012). Estes dados estatísticos dão confiabilidade aos parâmetros obtidos pela análise. Observa-se ainda que o índice Rwp está bem próximo ao R_{exp} em todos os casos, indicando que a análise é confiável. A fase α' foi forçosamente colocada na análise em todas as condições, mesmo que visualmente não fosse possível verificar a presença desta no difratograma. Deste modo onde aparece nula a quantidade desta fase, significa que sua concentração é menor que 0,1%.

Tabela 13– Parâmetros obtidos pelo Método de Rietveld, para as amostras do sistema Ti-15Mo-Zr, em todas as condições de processamento utilizadas neste trabalho.

Amostra	α' (%p)	β (%p)	a (Å)	χ^2	Rwp (%)	Rexp (%)
Ti-15Mo-5Zr#0	0	100	3,274(9)	1,785	7,60	5,69
Ti-15Mo-5Zr#L	0	100	3,275(7)	1,656	7,58	5,70
Ti-15Mo-5Zr#H	0	100	3,275(4)	2,290	9,81	9,29
Ti-15Mo-5Zr#1	0,5	99,5	3,276(7)	1,219	11,48	8,80
Ti-15Mo-5Zr#2	3,9	96,1	3,276(8)	1,678	8,10	7,17
Ti-15Mo-10Zr#0	0	100	3,284(7)	1,881	7,64	5,84
Ti-15Mo-10Zr#L	0	100	3,287(0)	1,690	7,69	5,86
Ti-15Mo-10Zr#H	0	100	3,287(5)	1,323	7,19	5,53
Ti-15Mo-10Zr#1	0	100	3,286(4)	1,485	7,83	5,93
Ti-15Mo-10Zr#2	0,9	99,1	3,289(6)	1,604	7,56	5,77
Ti-15Mo-15Zr#0	0	100	3,297(7)	1,499	8,05	6,19
Ti-15Mo-15Zr#L	0	100	3,296(1)	1,691	8,61	6,67
Ti-15Mo-15Zr#H	0	100	3,299(1)	1,857	6,80	5,21
Ti-15Mo-15Zr#1	0,9	99,1	3,296(9)	1,402	7,85	6,05
Ti-15Mo-15Zr#2	2,2	97,8	3,297(9)	1,662	7,17	5,59

Para uma melhor visualização da evolução do parâmetro de rede em função da concentração de oxigênio, tem-se o gráfico mostrado na Figura 62, que utiliza os dados obtidos pelo Método de Rietveld e a concentração de oxigênio obtida.

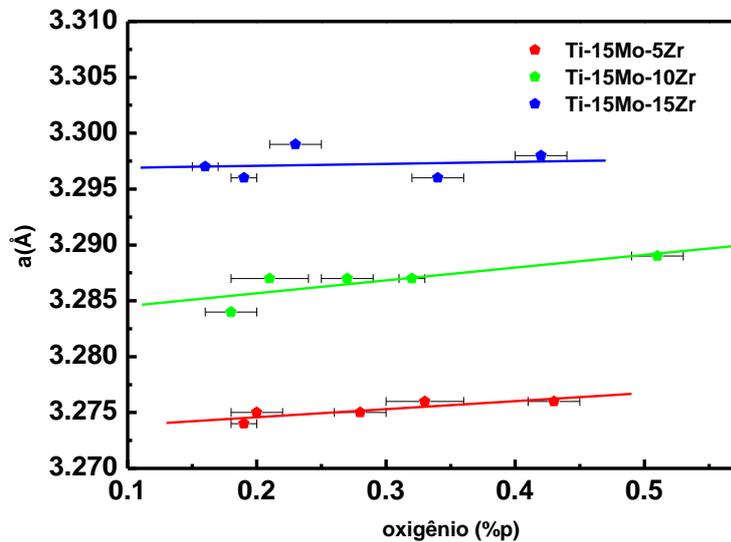


Figura 62 – Parâmetro de rede em função da concentração de oxigênio para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr, em todas as condições de processamento utilizadas neste trabalho.

Pela regressão linear realizada, pode-se verificar uma tendência de crescimento do parâmetro de rede em função do aumento da concentração de oxigênio. Para quantificar essa tendência, pode-se recorrer aos coeficientes angulares das retas, que são 0,007 para a liga com 5%p de zircônio, 0,011 para a liga com 10%p de Zr e 0,001 para a liga com 15%p de zircônio. Verifica-se que para a liga Ti-15Mo-15Zr a regressão linear é quase horizontal, isto indica que o oxigênio intersticial influencia pouco no parâmetro de rede, uma vez que a liga possui a maior concentração de zircônio, maior célula unitária, e por sua vez um espaço maior para alojamento do intersticial, diminuindo assim a distorção causada pelo oxigênio.

Quanto a presença da fase α' , observa-se que a adição de oxigênio produziu pequenas concentrações dessa fase martensítica nas amostras com 5 e 15%p de zircônio. Esperava-se que o mesmo ocorresse na amostra com 10%p com zircônio, porém, provavelmente o oxigênio, para esta liga, alojou-se em defeitos da rede cristalina e

contornos de grão, reduzindo ao máximo as distorções causadas por esse intersticial, evitando assim, a formação da fase α' . Os parâmetros de rede da célula hexagonal compacta c e a e sua respectiva razão c/a não foram obtidos devido à pequena fração encontrada em todas as amostras.

Nas Figuras 63 e 64, são mostradas as micrografias das amostras na condição após a laminação. Esta condição é avaliada separadamente devido às transformações ocorridas dependerem mais do tratamento termomecânico agressivo do que dos componentes de liga.

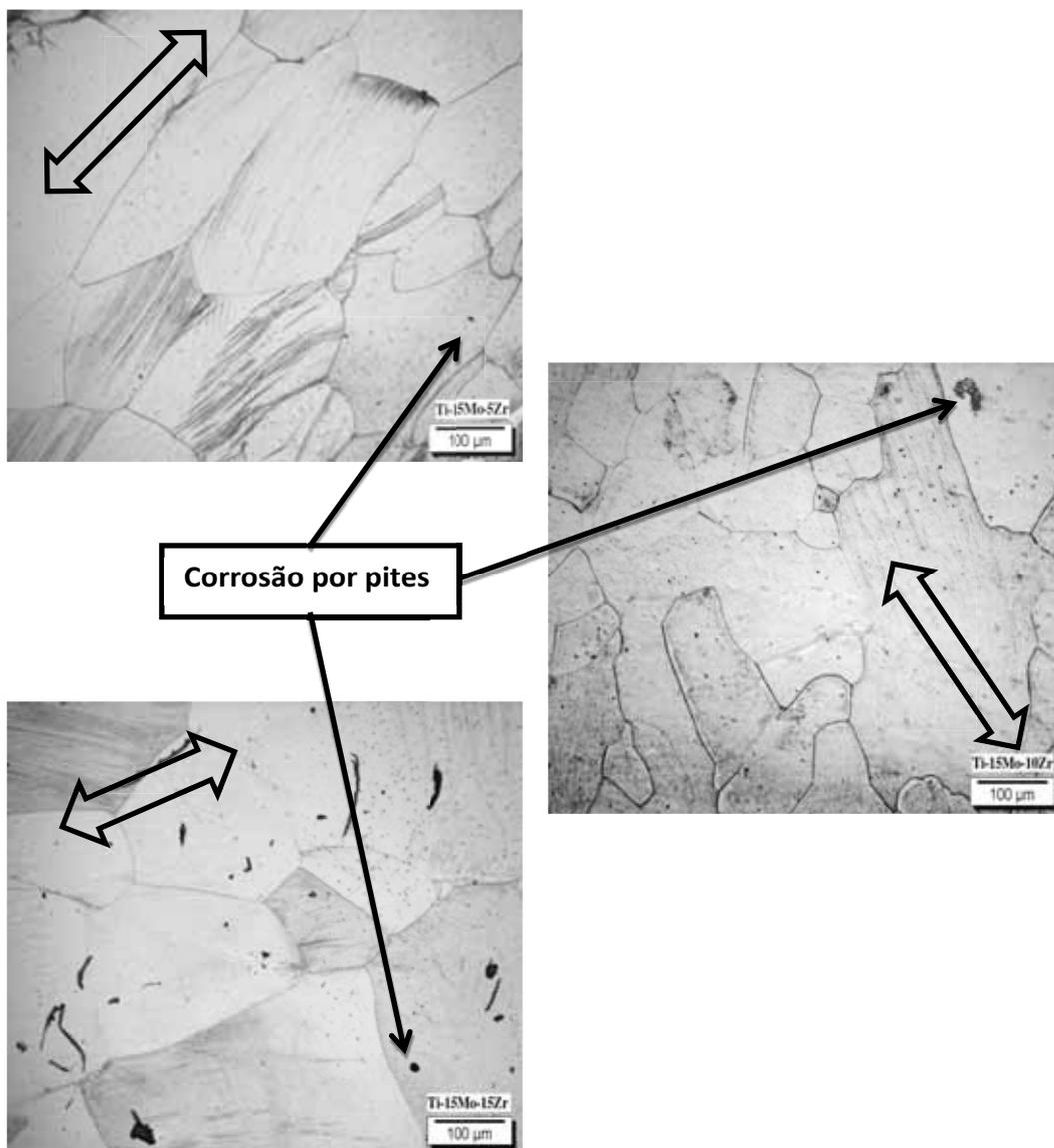


Figura 63– Micrografias obtidas para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr, após a laminação.

Pelas micrografias (Figura 63), podemos observar regiões escuras de forma irregular e alguns pontos negros referentes à corrosão por pites. Corrosões desse tipo, acontecem normalmente em ataques químicos de superfícies polidas, e são favorecidas quando existem tensões internas no material, criando regiões em que a cinética da reação do ataque ácido age com maior velocidade, “queimando” a região. Ainda é possível observar os contornos de grãos, indicando que a fase predominante é a β , e não é possível verificar as estruturas aciculares referentes a fase α' . Estes resultados confirmam a análise realizada pelo método de Rietveld. Os grãos possuem formatos irregulares, tamanhos variados e são alongados no sentido da laminação, representado pela seta de duas pontas.

Na Figura 64 pode-se observar as micrografias obtidas por microscopia eletrônica e em todas as condições, observa-se a inexistência da estrutura acicular martensítica. Nas partes (a) e (b) da Figura 64, são verificadas ranhuras próximas ao contorno de grão, estrutura comum em amostras que foram laminadas e confirma os resultados obtidos pela microscopia óptica.

Na Figura 65, são apresentadas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica para a liga Ti-15Mo-5Zr para a condição homogeneizada, primeira e segunda dopagem.

Pode-se verificar que a fase α' vai aumentando em função da concentração de oxigênio (as microscopias ópticas são apresentadas no Apêndice B deste trabalho). Na condição #1, pode-se verificar as agulhas próximas ao contorno de grão, enquanto que na condição #2 toda a superfície revelada apresenta a estrutura acicular. Em todos os casos pode-se observar os contornos de grão referentes a fase β e que todos os grãos estão crescidos quando comparado com a micrografia apresentada após a laminação. Estes resultados corroboram o que foi obtido pelo método de Rietveld, uma vez que a amostra Ti-15Mo-5Zr#H possui 0% de fase α' , a amostra Ti-15Mo-5Zr#1 possui 0,5% de α' e a amostra Ti-15Mo-5Zr#2 possui 3,9%.

Na Figura 66, são apresentadas as micrografias para as amostras da liga Ti-15Mo-10Zr após o tratamento térmico de homogeneização, primeira e segunda dopagem com oxigênio.

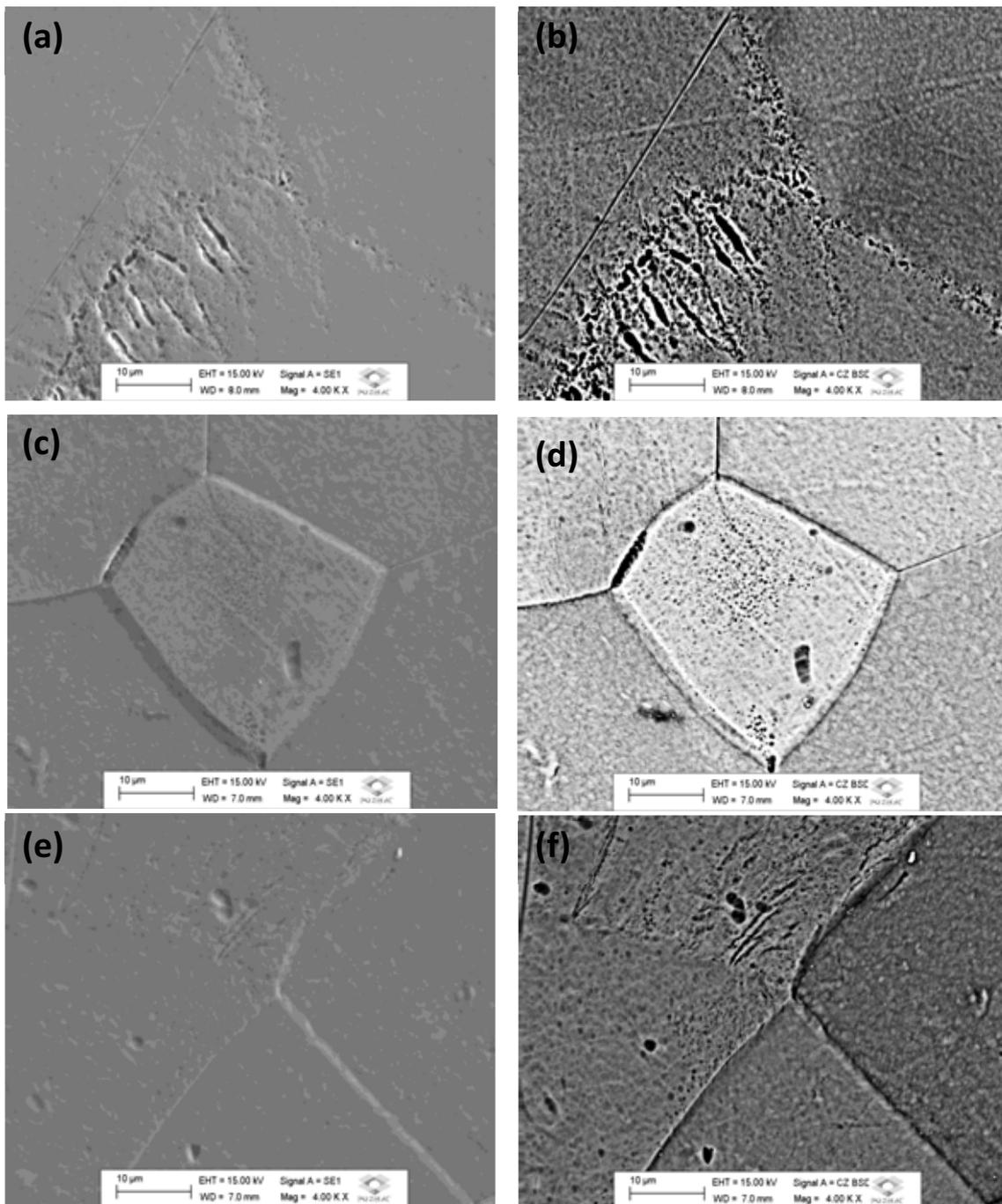


Figura 64 – Micrografias obtidas por MEV para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr homogeneizadas: (a) Ti-15Mo-5Zr#L por elétrons secundários; (b) Ti-15Mo-5Zr#L por elétrons retroespalhados; (c) Ti-15Mo-10Zr#L por elétrons secundários; (d) Ti-15Mo-10Zr#L por elétrons retroespalhados; (e) Ti-15Mo-15Zr#L por elétrons secundários; (f) Ti-15Mo-15Zr#L por elétrons retroespalhados.

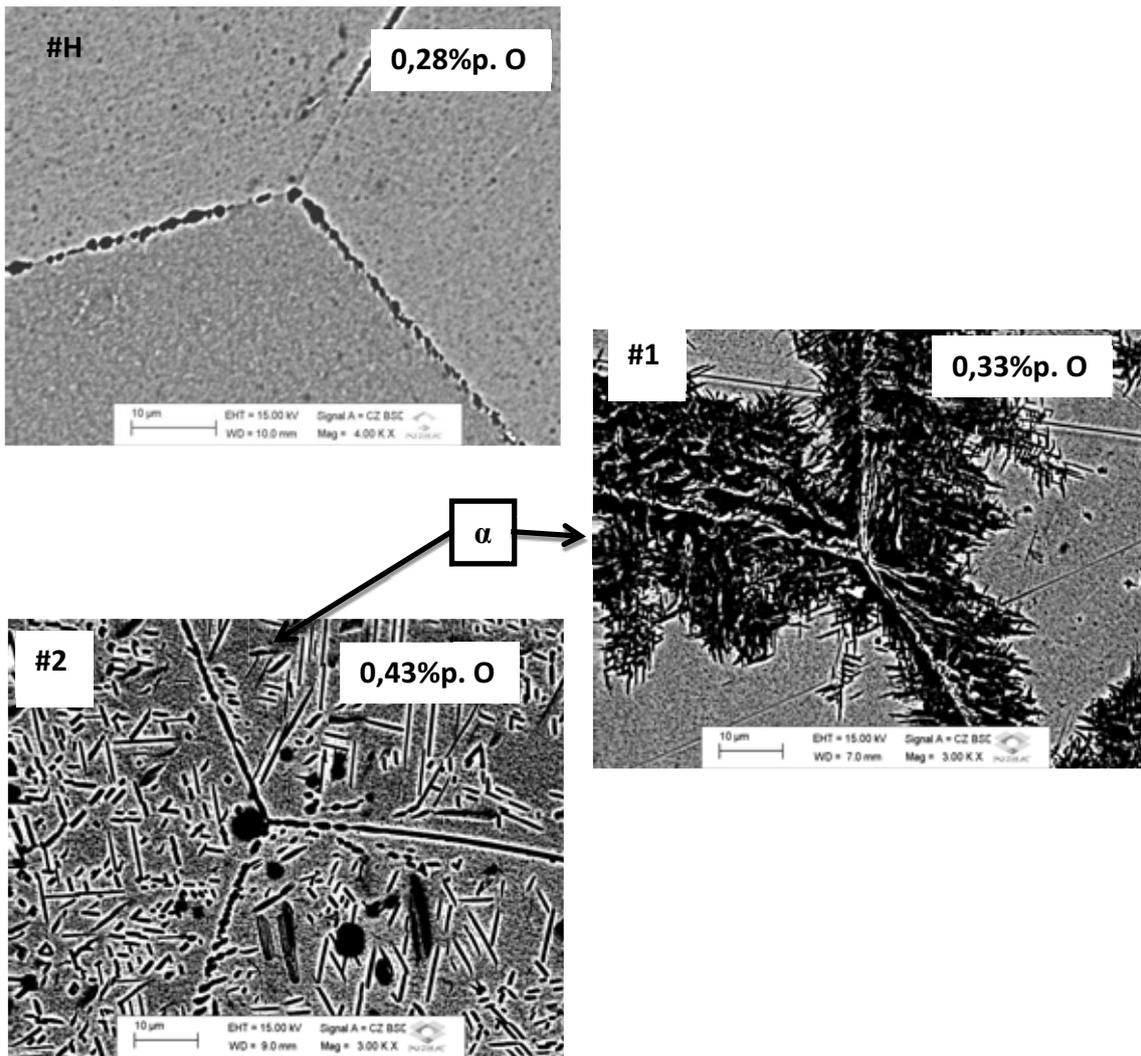


Figura 65 - Micrografia para as amostras da liga Ti-15Mo-5Zr, após tratamento térmico e duas dopagens com oxigênio.

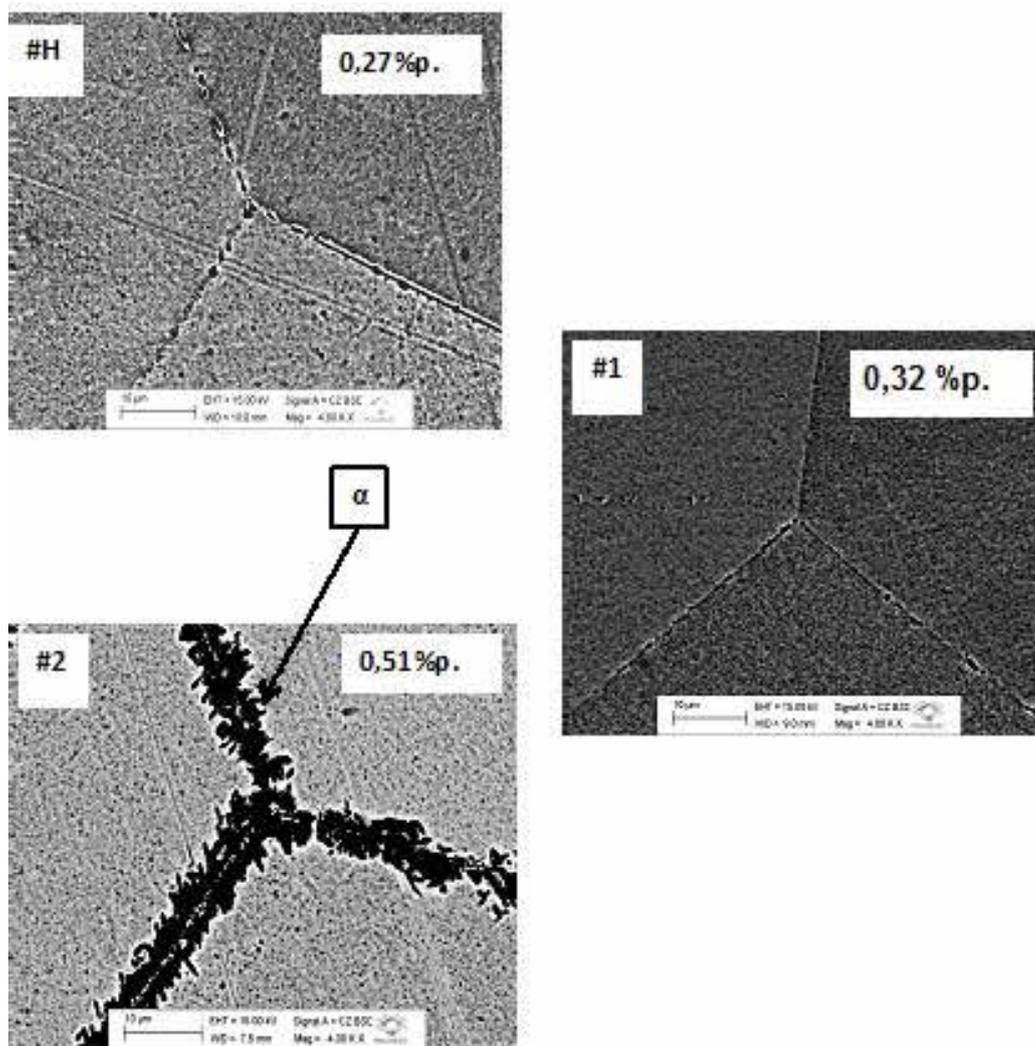


Figura 66- Micrografia para as amostras da liga Ti-15Mo-10Zr, após tratamento térmico e duas dopagens com oxigênio.

Na Figura 66, pode-se observar os grãos característicos da fase β em todas as condições e grãos maiores quando comparado com a condição laminada. Agulhas referentes a fase α' estão presentes próximas ao contorno de grão da amostra na condição #2, condição com maior concentração de oxigênio de todas as amostras estudadas e 0,9% de fase α' , segunda a análise dos difratogramas de raios X pelo Método de Rietveld.

Na Figura 67 são apresentadas as micrografias para as amostras da liga Ti-15Mo-15Zr após o tratamento térmico de homogeneização, primeira e segunda dopagem com oxigênio. Neste caso, a fase α' foi observada apenas na condição #2

corroborando com os resultados obtidos pelo método de Rietveld, indicando 2,2 %p de α' para a liga condicionada a segunda dopagem.

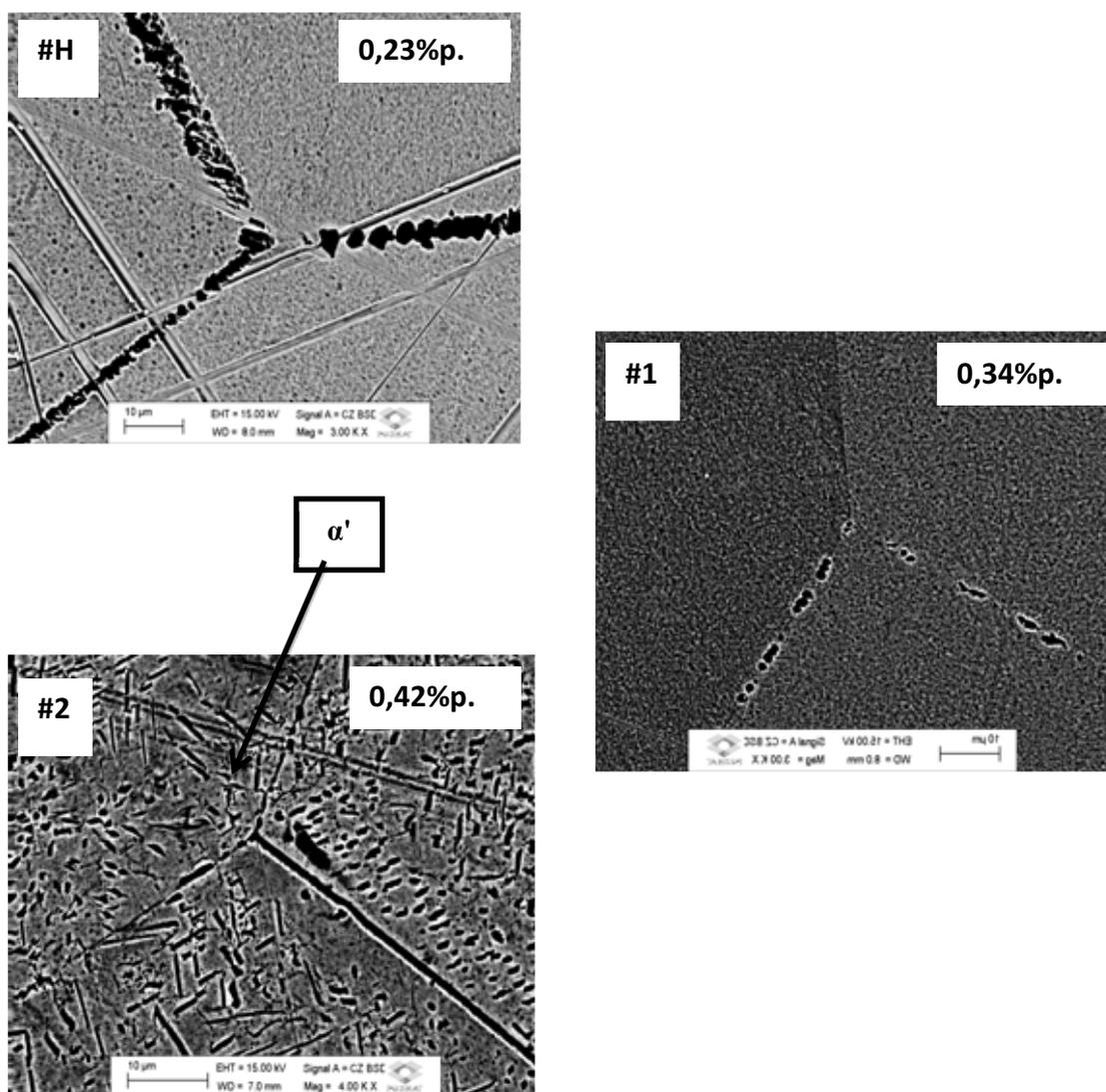


Figura 67 - Micrografias para as amostras da liga Ti-15Mo-15Zr após tratamento térmico e duas dopagens com oxigênio.

Os resultados das análises de microscopia óptica e eletrônica de varredura corroboram os resultados anteriores obtidos pela análise dos difratogramas de raios X pelo método de Rietveld, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr, em cada condição estudada.

Resumindo, quanto à caracterização estrutural pelo método de Rietveld juntamente com as microscopias, podemos dizer que a adição de oxigênio em solução sólida induz a formação da fase α' , o que era esperado pelo diagrama de equilíbrio de fases entre o titânio e o oxigênio (DONACHIE, 2004). Porém pela análise visual, é possível observar que a estrutura acicular é mais intensa na amostra com 5%p de zircônio, o que se deve ao fato do parâmetro de rede dessa liga ser o menor de todas as ligas estudadas. Assim, o empacotamento atômico desta liga é menor, diminuindo o espaço intersticial para o alojamento do oxigênio. Uma vez introduzido neste sítio intersticial, o oxigênio produz uma microdeformação, favorecendo a formação da fase α' . Para saber se realmente o oxigênio foi introduzido intersticialmente, medidas de atrito interno serão apresentadas mais adiante.

Quanto às propriedades mecânicas, os resultados de dureza em função da concentração de oxigênio são apresentados na Figura 68. Em todas as condições, verificam-se comportamentos semelhantes, com o aumento da dureza em função da concentração de oxigênio de uma forma não linear.

Verificou-se ainda, a dependência da formação martensítica com a concentração de oxigênio, e como a presença da fase α' aumenta a dureza das ligas β , esse comportamento era esperado. Dois pontos destoam dessa tendência, que são as amostras a Ti-15Mo-5Zr#1 e Ti-15Mo-10Zr#1, onde a maior parte do oxigênio introduzido provavelmente alojou-se em vacâncias e contornos de grãos.

A Tabela 14 mostra os valores da microdureza em todas as condições estudadas e a porcentagem volumétrica da fase α' .

Propriedades como a dureza, não podem ser assumidas por simples média ou balanço das misturas de propriedades dos elementos de liga. Mas de modo geral pode-se dizer de acordo com os resultados obtidos que a introdução de um novo elemento intersticial ou uma nova fase aumenta a dureza do material dificultando o deslocamento atômico.

A falta de mobilidade atômica está diretamente relacionada com a dureza dos materiais, uma vez que a indentação provoca uma série de deslocamentos na matriz metálica, quando este deslocamento é prejudicado o material se torna mais rígido.

Assim, é natural que ligas de titânio possuam valores de dureza superiores ao titânio comercialmente puro (187 HV) (VICENTE, 2014).

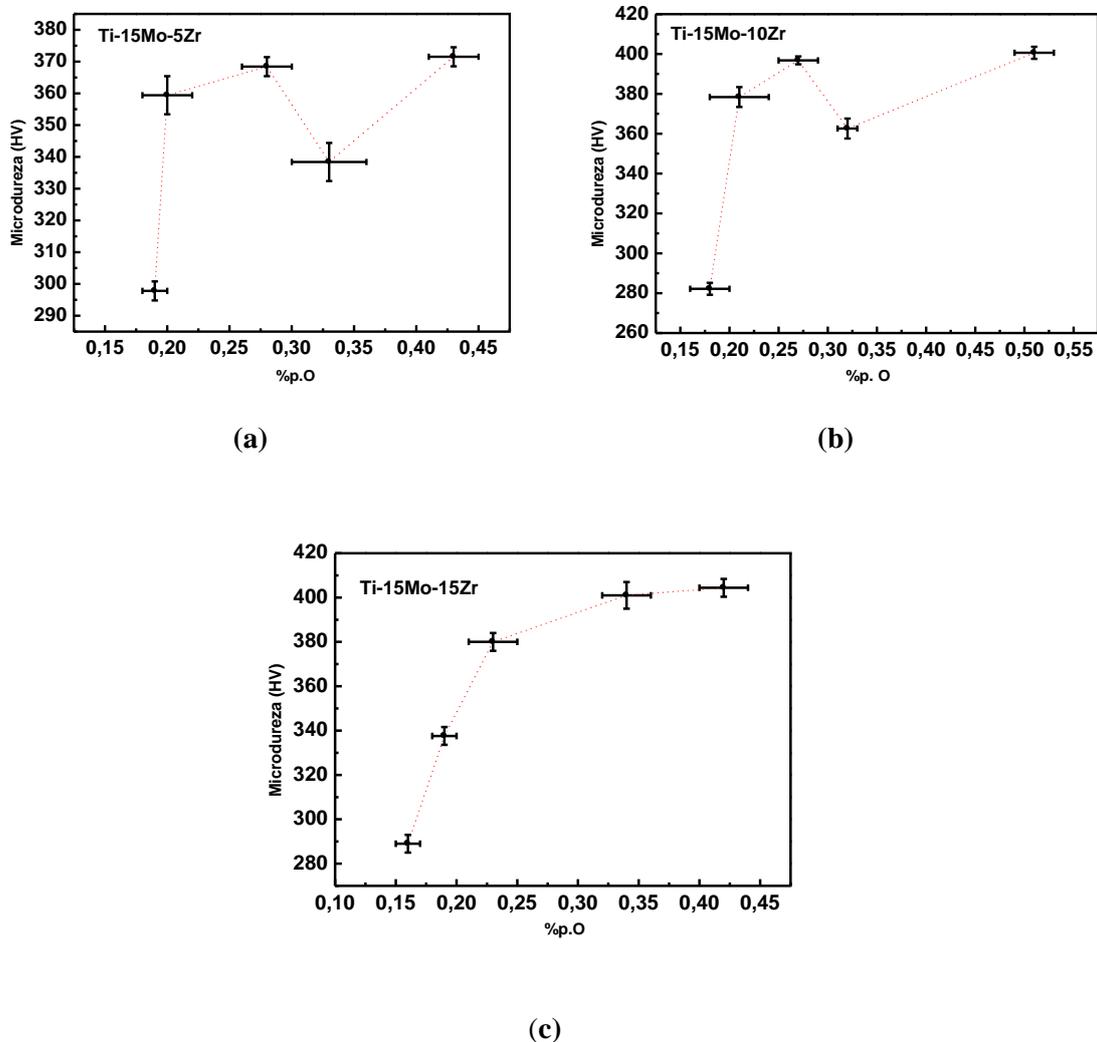


Figura 68- Microdureza Vickers em função da concentração de oxigênio, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr: (a) Ti-15Mo-5Zr, (b) Ti-15Mo-10Zr e (c) Ti-15Mo-15Zr.

Quanto ao módulo de elasticidade, os valores são mostrados nas Figuras 69-71, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr, em todas as condições de processamento, exceto para a condição após fusão, devido ao corpo de prova produzido (Figura 29) não ter faces paralelas e impossibilitar o ensaio de excitação por impulso.

Tabela 14– Microdureza Vickers e porcentagem de fase α' para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr, em todas as condições de processamento.

Amostra	Microdureza (HV)	% α'
Ti-15Mo-5Zr#0	(297,8 ± 2,9)	0
Ti-15Mo-5Zr#L	(359,4 ± 5,3)	0
Ti-15Mo-5Zr#H	(368,4 ± 2,5)	0
Ti-15Mo-5Zr#1	(338,4 ± 5,1)	0,5
Ti-15Mo-5Zr#2	(371,5 ± 4,1)	3,9
Ti-15Mo-10Zr#0	(282,2 ± 2,8)	0
Ti-15Mo-10Zr#L	(378,4 ± 4,3)	0
Ti-15Mo-10Zr#H	(396,8 ± 1,9)	0
Ti-15Mo-10Zr#1	(362,6 ± 4,3)	0
Ti-15Mo-10Zr#2	(400,6 ± 2,9)	0,9
Ti-15Mo-15Zr#0	(289 ± 4,0)	0
Ti-15Mo-15Zr#L	(337,6 ± 3,8)	0
Ti-15Mo-15Zr#H	(407 ± 4,4)	0
Ti-15Mo-15Zr#1	(380,4 ± 6,1)	0,9
Ti-15Mo-15Zr#2	(404,4 ± 3,9)	2,2

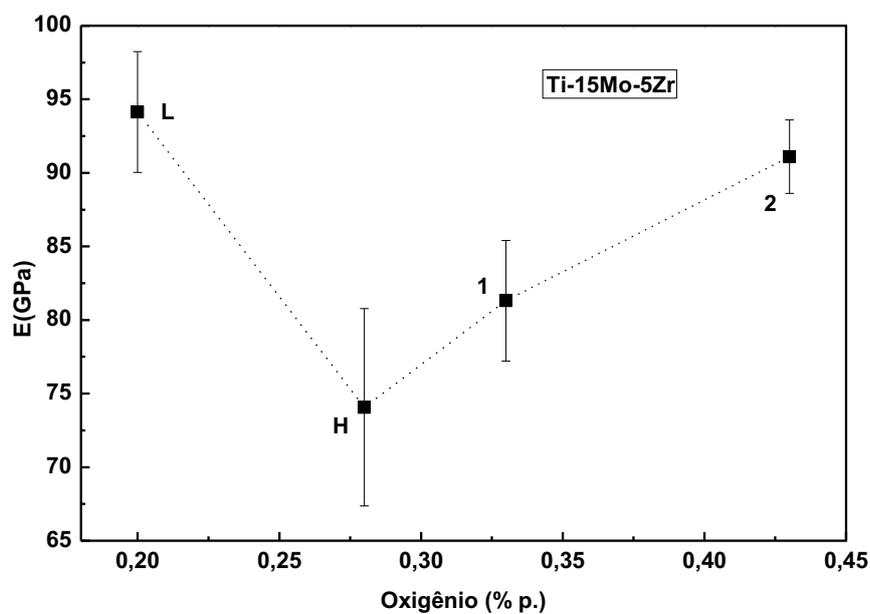


Figura 69 – Módulo de elasticidade em função do teor de oxigênio, para as amostras da liga Ti-15Mo-5Zr, em todas as condições de processamento.

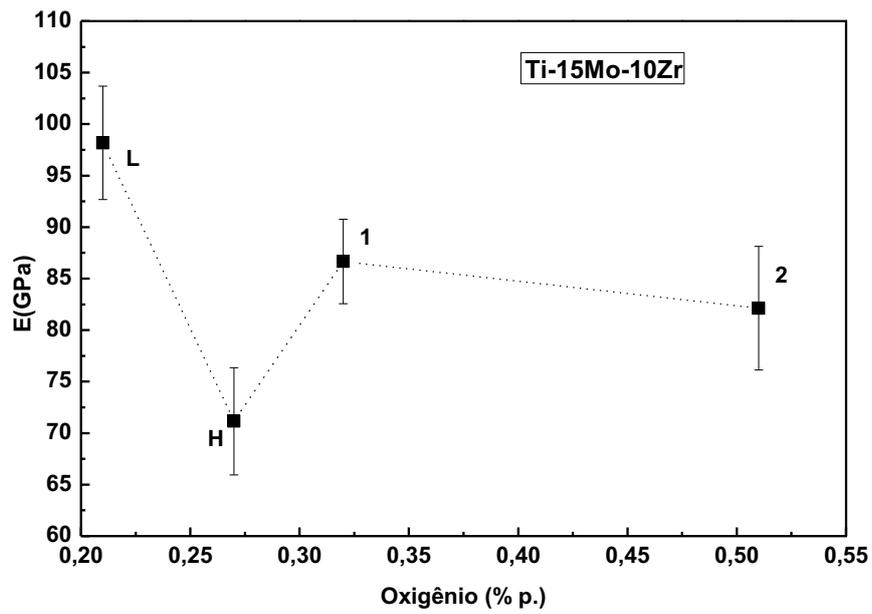


Figura 70 - Módulo de elasticidade em função do teor de oxigênio, para as amostras da liga Ti-10Mo-10Zr, em todas as condições de processamento.

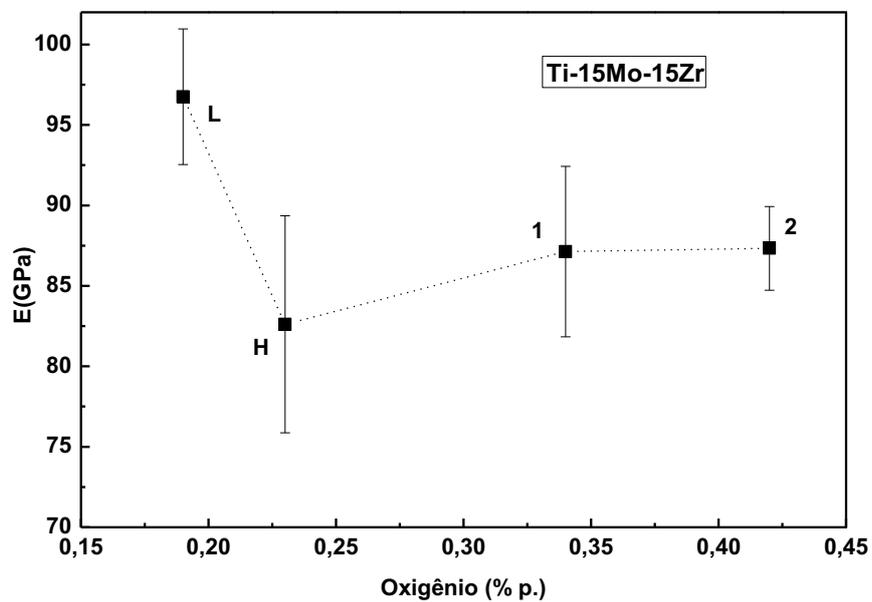


Figura 71 - Módulo de elasticidade em função do teor de oxigênio, para as amostras da liga Ti-15Mo-15Zr, em todas as condições de processamento.

Pode-se verificar que em todas as ligas estudadas, o módulo de elasticidade na condição laminada possui os maiores valores. Este comportamento é relacionado às tensões internas provenientes do tratamento termomecânico agressivo. Sabe-se que a laminação a quente não tem o controle de temperatura ao longo do processo, e ocorre o encruamento da peça, porém, ainda assim são menores que o titânio comercialmente puro na mesma condição ($E_{Ti-cp} = 110\text{GPa}$).

Após o tratamento térmico de homogeneização, os módulos elásticos diminuíram, devido ao alívio de tensões do processo anterior. Pela análise da concentração de oxigênio, esperava-se que o módulo fosse superior, porém o alívio de tensões tem um fator predominante sobre o intersticial nessa etapa do processamento.

Com a realização das dopagens em oxigênio, observa-se uma tendência ao aumento do módulo de elasticidade, porém pela barra de erros experimental do ensaio, não se pode afirmar que realmente o oxigênio aumentou o módulo da liga. Quanto a estes resultados, pode-se dizer que os tratamentos térmicos em si, produzem mais efeitos no módulo do que o elemento intersticial.

Analisando as propriedades mecânicas estudadas neste trabalho, constata-se que o oxigênio influenciou diretamente na dureza da liga, pois sua presença causou distorções na rede cristalina e a formação da fase α' , dificultando o movimento de discordâncias e aumentando a dureza do material. Quanto à influência do oxigênio no módulo elástico, esta foi menos efetiva, devido à baixa porcentagem da fase α' não ser suficiente para aumentar o módulo elástico das ligas. O módulo elástico foi mais sensível ao tratamento térmico de homogeneização. Na Figura 72, é apresentado o módulo de elasticidade de algumas ligas de titânio com potencial para uso em próteses ortopédicas.

Cabe ressaltar que os dados obtidos na literatura são todos na condição fundida em arco voltaico e posterior tratamento térmico para alívio de tensões, e não se tem a quantidade de oxigênio intersticial em nenhuma delas. Porém, comparando-se com os valores encontrados, pode-se observar algumas boas qualidades do sistema Ti-15Mo-Zr.

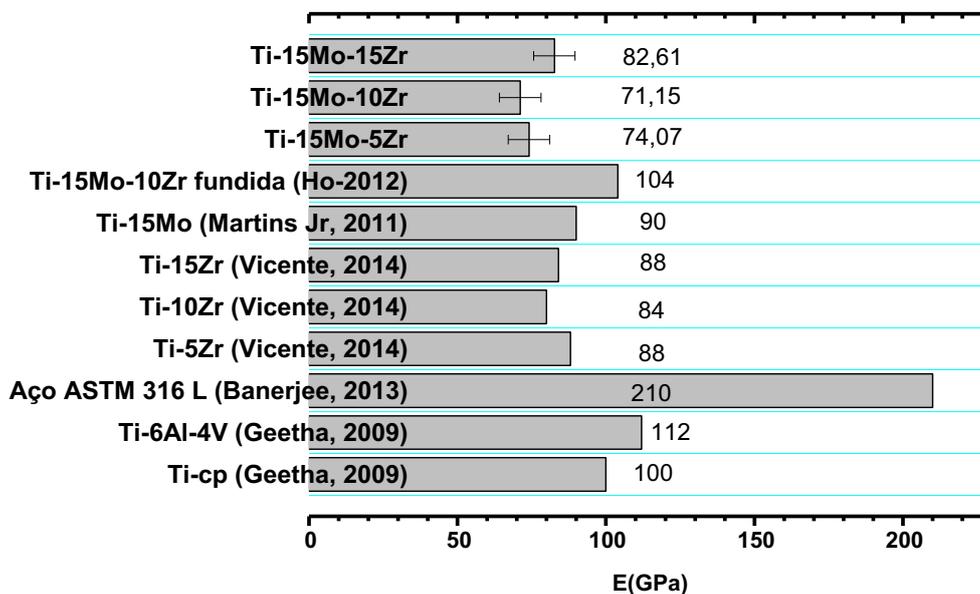


Figura 72 - Módulo de elasticidade de ligas aplicáveis na área biomédica.

Um ponto extremamente animador é que este sistema ternário possui módulos menores que as ligas comercialmente utilizadas em próteses ortopédicas (Ti-cp, Ti-6Al-4V e aço 316L) e valores semelhantes às binárias Ti-Mo e Ti-Zr. Deste modo as ligas ternárias estudadas são uma alternativa quanto à redução de módulo de próteses.

Porém, os valores de módulo ainda são cerca de três vezes superior ao osso humano (30 GPa), e para sua aplicação são necessários cuidados para que não ocorra o remodelamento do osso proximal, também conhecido como *stress shielding*. O osso em contato com a prótese recebe uma carga excessiva, deforma-se e aumentando a densidade local para suprir o desgaste adicional (BOSCHIN, 2007).

A seguir são apresentados resultados de espectroscopia mecânica (atrito interno), ensaio fundamental para analisar a mobilidade do elemento intersticial na matriz. As Figuras 73 a 75 mostram os espectros de atrito interno obtidos para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr, na condição homogeneizada, com frequências diferentes e com a contribuição do equipamento (*background*) retirado. Pode-se verificar que a estrutura de relaxação move-se para altas temperaturas enquanto a frequência de oscilação aumenta, denotando que o processo é termicamente ativado. Estes picos são

característicos de movimento de elementos intersticiais no interior da matriz metálica (BLANTER, 2007).

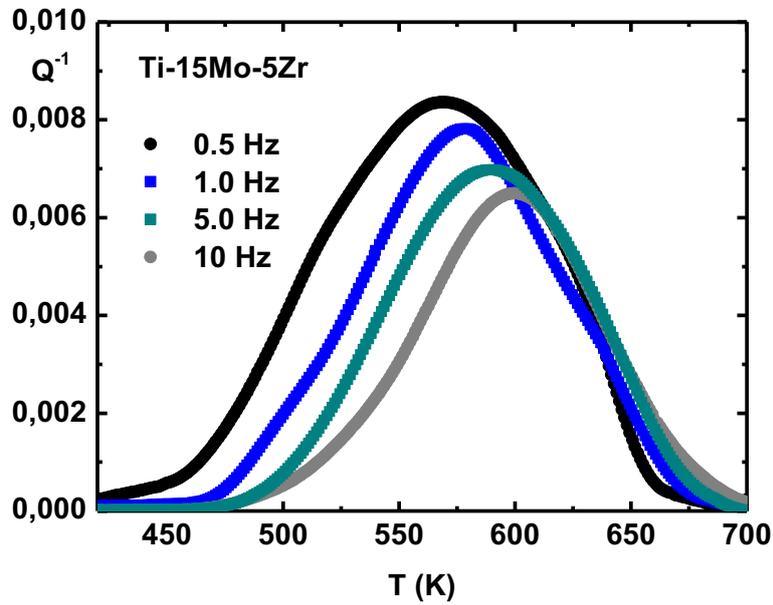


Figura 73- Espectro anelástico para a liga Ti-15Mo-5Zr#H, com background retirado, para várias frequências de oscilação.

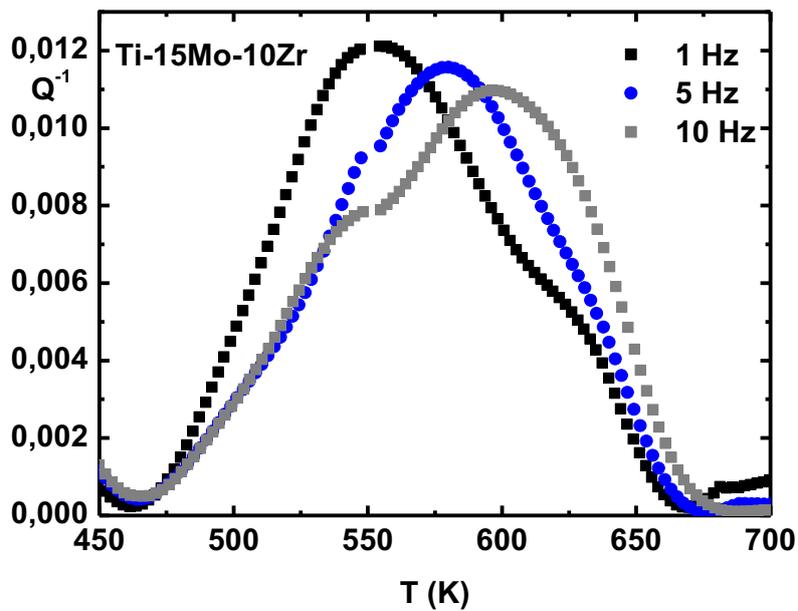


Figura 74- Espectro anelástico para a liga Ti-15Mo-10Zr#H, com background retirado, para várias frequências de oscilação.

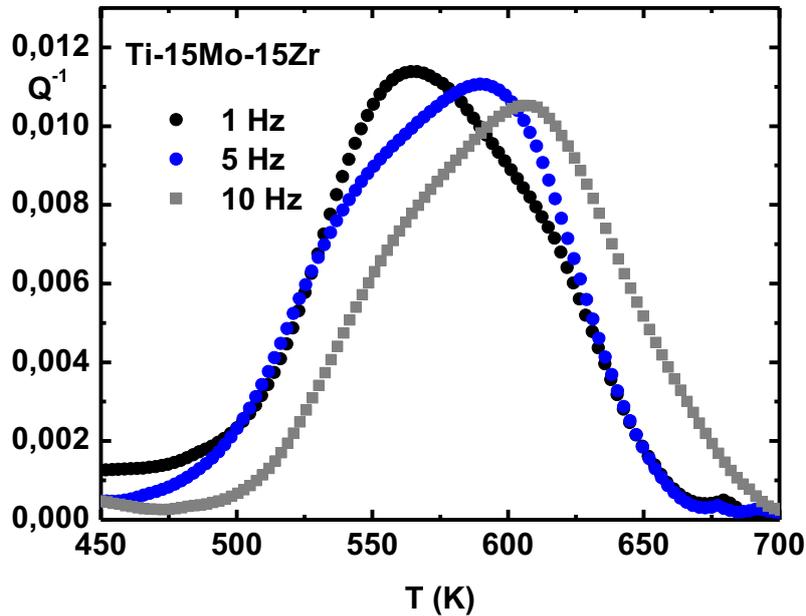


Figura 75- Espectro anelástico para a liga Ti-15Mo-15Zr#H, com background retirado, para várias frequências de oscilação.

Outro dado importante é o fato das estruturas de relaxação apresentadas nas Figuras 74 e 75 evidenciam picos assimétricos, mostrando que o espectro é formado por uma composição de relaxações simples. De fato, estas estruturas são sobreposições de interações defeitos-matriz e defeitos-soluto e seu estudo é dado pela sobreposição de picos de Debye (BLANTER, 2007; ALMEIDA, 2009).

Para um material predominantemente β , a migração (difusão) dos intersticiais se dá por meio de saltos através dos sítios octaédricos e tetraédricos da estrutura cúbica de corpo centrado. No caso do oxigênio, os saltos ocorrem nos sítios octaédricos e seguem a seguinte equação (NOGUEIRA, 2008; MARTINS JR, 2012):

$$D = \frac{a^2}{36\tau} \quad (19)$$

onde: D é o coeficiente de difusão, a é o parâmetro de rede, e τ é o tempo de relaxação.

Para a obtenção do tempo de relaxação, recorre-se à Lei de Arrhenius (Eq. 10) e uma análise matemática do pico de relaxação (Eq. 9). Substituindo a Eq. (10) na Eq. (9) e resolvendo para τ , o tempo de relaxação pode ser escrito como (WELLER, 1981):

$$\tau = \frac{1}{\omega} \left[\frac{Q_p^{-1} T_p}{Q^{-1} T} \pm \sqrt{\left(\frac{Q_p^{-1} T_p}{Q^{-1} T} \right)^2 - 1} \right] \quad (20)$$

O atrito interno e a frequência, medidos nas proximidades do pico como uma função da temperatura, fornecem a energia de ativação e o fator pré-exponencial τ_0 do processo de relaxação, de acordo com a Lei de Arrhenius. Então, usando os dados apresentados nas Figuras 73 a 75 e a Eq. (20), uma linha reta pode ser obtida fazendo um gráfico do logaritmo de τ em função do inverso da temperatura. Usando o tempo de relaxação, é possível obter o coeficiente de difusão pela Eq. (19).

O coeficiente de difusão do oxigênio em função do inverso da temperatura é mostrado na Figura 76.

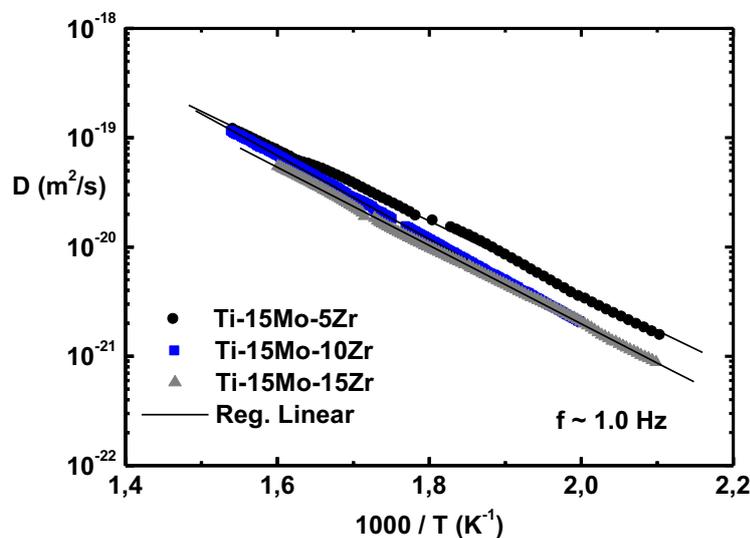


Figura 76- Coeficiente de difusão para o oxigênio intersticial em função do inverso da temperatura, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr para as condições estudadas neste trabalho.

Por intermédio da Figura 76, obtém-se a difusividade (D_0) e a energia de ativação (E) do processo de difusão por salto do intersticial nas ligas estudadas. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 15 (VICENTE, 2014).

Tabela 15- Difusividade e Energia de Ativação encontrados para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-Zr, estudadas neste trabalho.

Amostra	O(%p)	E (eV)	Do (10^{-4} cm ² /s)
Ti-15Mo-5Zr#H	0.20 ± 0.01	(0.76 ± 0.01)	(10.0 ± 0.1)
Ti-15Mo-10Zr#H	0.31 ± 0.01	(0.71 ± 0.07)	(17.2 ± 0.5)
Ti-15Mo-15Zr#H	0.48 ± 0.01	(0.66 ± 0.04)	(34.4 ± 0.3)

Em estudos semelhantes em ligas de Ti-10Mo, Ti-15Mo e Ti-20Mo, onde investigou-se o oxigênio intersticial, obteve-se 1,46 eV para energia de ativação e difusividade variando da ordem de 10^{-3} e 10^{-4} cm²/s (NOGUEIRA, 2008; MARTINS Jr, 2012). A difusão de oxigênio em ligas de titânio varia muito de acordo com os elementos de liga, principalmente pelo fato de novas fases surgirem ou pelas distorções no parâmetro de rede (MEHRER, 2007). É esperado que as ligas ternárias tenham valores de energia de ativação menores uma vez que o parâmetro de rede da liga ternária é maior, facilitando o deslocamento intersticial.

Assim, quanto às análises realizadas nesse trabalho, espera-se que uma liga com potencial de aplicação ortopédica possua baixa densidade, baixo módulo de elasticidade, baixa dureza e possua unicamente estrutura cúbica de corpo centrado, facilitando assim a conformação e menor custo de materiais precursores. Desta forma, para facilitar a observação destas propriedades em cada uma das ligas é apresentada a Tabela 16 indicando os três melhores resultados entre as ligas estudadas.

Tabela 16 – Resumo das propriedades esperadas de um biomaterial metálico.

	Densidade	Módulo	Dureza	Somente fase β	Custo
Ti-15Mo-5Zr#H	x	x	x	x	x
Ti-15Mo-5Zr#1	x	x			x
Ti-15Mo-5Zr#2	x				x
Ti-15Mo-10Zr#H		x	x	x	
Ti-15Mo-5Zr#1					
Ti-15Mo-5Zr#2					
Ti-15Mo-15Zr#H			x	x	
Ti-15Mo-15Zr#1					
Ti-15Mo-15Zr#2					

Foram assinalados os três melhores resultados em cada propriedade, e pode-se verificar que a liga Ti-15Mo-5Zr#H apresenta o melhor resultado quanto as

propriedades desejáveis para aplicação biomédica. A liga Ti-15Mo-10Zr#H também possui resultado satisfatório, não atingindo excelência na densidade e no custo, uma vez que o zircônio é o material mais caro dentre os precursores utilizados.

5 - Conclusões

As ligas produzidas por fusão à arco-voltaico e laminadas a quente atingiram um ótimo nível de qualidade quanto à estequiometria, comprovada por análise química quantitativa e densidade. A inserção de oxigênio na liga foi verificada na análise de gases, indicando que as dopagens foram efetivas.

As ligas ternárias apresentaram predominantemente fase β , com pequenas concentrações da fase α' quando os materiais foram submetidos à tempera em atmosfera de oxigênio. A liga Ti-15Mo-5Zr apresentou concentração de 3,9 %p da fase α' após o tratamento em oxigênio, enquanto a Ti-15Mo-10Zr apresentou 0,9%p e a Ti-15Mo-15Zr apresentou 2,2%p. A presença desta fase aumenta a dureza da liga, inicialmente com durezas entre 280 a 300 HV e após os tratamentos em oxigênio 370 a 400 HV.

Quanto ao módulo de elasticidade, este não foi substancialmente alterado, após o aumento da concentração de oxigênio e consequente aumento da fase α' . Deste modo tem-se que o módulo elástico é mais sensível aos tratamentos termomecânicos do que a concentração de oxigênio. As ligas laminadas apresentaram os maiores valores de módulos elásticos, variando de 94 a 98 GPa, indicando que o processamento termomecânico agressivo aumentou o módulo elástico da liga.

As ligas na condição homogeneizadas, Ti-15Mo-5Zr, Ti-15Mo-10Zr e Ti-15Mo-15Zr possuem módulos de 82,61 GPa, 71,15 GPa e 74,04 GPa, respectivamente, inferiores aos materiais utilizados comercialmente (100-210 GPa), sendo uma alternativa promissora para aplicação em próteses ortopédicas.

Dentre as ligas estudadas, a que apresentou melhores resultados quanto as análises realizadas neste trabalho foi a liga Ti-15Mo-5ZR#H.

6 -Sugestão para Trabalhos Futuros

Uma das sugestões para trabalhos futuros seria analisar outras propriedades mecânicas como fadiga e resistência à tração para estas ligas, a fim de verificar se a adição dos elementos substitucionais e intersticiais não interferiram negativamente nestas propriedades supracitadas. Estas medidas são de fundamental importância para verificar em qual região corpórea a liga é mais apropriada.

Também seria interessante estudar a resistência à corrosão da liga, uma vez que um biomaterial está em contato com fluidos corpóreos e sua resposta a estes fluidos está diretamente relacionados a longevidade do implante.

Para trabalhos futuros pode-se analisar o aspecto da biocompatibilidade. Ensaio de citotoxicidade *in vitro* para uma posterior análise de sua viabilidade para implantodontia em vivo é um estudo interessante, pois une as propriedades mecânicas com a resposta biológica.

7 - Referências

- ABBASCHIAN, R.; ABBASCHIAN L.; REED-HILL, R. E.; **Physical Metallurgy Principles**, 4 ed., Cengage Learning, 2009.
- ABNT 6672:1981 Determinação da dureza Vickers de materiais metálicos, 1981.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA), <www.anvisa.gov.br>, visitado em 30/06/2013.
- AGÊNCIA NACIONAL DE SAÚDE SUPLEMENTAR (ANS), <www.ans.gov.br>, visitado em 30/06/2013.
- ALMEIDA, L. H, et al Anelastic relaxation processes due oxygen in Nb–3.1 at.% Ti alloys, **Materials Science and Engineering A** v. 370, p. 96–99 ,2004.
- ALMEIDA, L. H, et al Stress induced ordering due interstitials in Nb-4.7at%Ta **Materials Science & Engineering A** v. 412, p. 230-234, 2005.
- ALMEIDA, L.H. GRANDINI, C. R. CARAM, R. Anelastic spectroscopy in a Ti alloy used as biomaterial, **Materials Science and Engineering A** 521–522, 59–62, 2009.
- ARAUJO, R.O. **Efeito de oxigênio em solução sólida nas propriedades mecânicas e biocompatibilidade de ligas do sistema Ti-Mo**.2013. Dissertação (Mestrado em Ciencia e Tecnologia de Materiais), UNESP-Bauru, 2013.
- ASHBY, M. F. JONES, D. R. H. **Engenharia de Materiais**, v.2, Ed. Campus, 2007.
- ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P., **The Science and Engineering of Materials**, 4ª Ed, Brooks/Cole-Thomson Learning, Califórnia, 2003.
- ASM Internarional, Data **Worldwide Metals and Alloys – Alloy Digest**, 2003.
- ASTM E384-11 Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials, 2012.
- ASTM E1876 Standard Test Method for Dynamic Young’s Modulus, Shear Modulus, and Poisson’s Ratio by Impulse Excitation of Vibration, 2002.
- BANERJEE, D. MUKHOPADHYAY, P. **Phase transformations, Examples from Titanium and zirconium alloys**, Elsevier, Oxford (UK), 2007.
- BANERJEE, D. WILLIAMS, J.C. Perspectives on titanium science and technology, **Acta Materialia**, v.61, p 844-879, 2013
- BANIA, P.J. Beta titanium alloys and their role in the titanium industry. **Journal of metals** v.46, n.7, p16-19, 1994.

- BANUMATHY, M. SINGH, J. Structure of orthorhombic martensitic phase in binary Ti-Nb alloys. **Journal of Applied Physics**, v.106, 2008.
- BIESIEKIRSKI, A. et al. Review- A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys, **Acta Biomaterialia**, v 8, p 1661-1669, 2012.
- BLANTER, M.S. et al. **Internal friction in metallic materials: Handbook**, Heidelberg Springer-Verlag, 2007.
- BOSCHIN, L.C.; ALENCAR, P.R.C. Stress shielding: avaliação radiográfica após seguimento a longo prazo, **Revista Brasileira de Ortopedia**, v.42, n.9, 2007.
- BOYCE, B.F. et al. Histological and electron microprobe studies of mineralization in aluminium-related osteomalacia. **Journal of Clinical Pathology** v. 45, p. 502–508, 1992.
- BRANEMARK, P.I., Osseointegration and its experimental background. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v 50, n 3, p 399-410, 1983.
- BRESCIANI FILHO, E et al, **Conformação Plástica dos Metais**, 6ª Ed, versão digital, 2011.
- CASSU, S.N. FELISBERTI, M.I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas - revisão, **Química Nova**, V. 28, n. 2, p. 255-263, 2005.
- CHEN, X.B.; NOURI, A.; HODGSON, P.D.; WEN, C.E. **Advanced Materials Research**, p 15–17, 2007.89–94.
- CHU, P.K. Surface engineering and modification of biomaterials, **Thin Solid Films**, v 528, p 93-105, 2013.
- CORREA, D.R.N., et al. The effect of the solute on the structure, selected mechanical properties, and biocompatibility on Ti-Zr system alloys for dental applications, **Materials Science and Engineering C**, 34, p 354-359, (2014).
- CULLITY, B.D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Amsterdam : Addison-Wesley Publishing Company Inc, 1978.
- DONACHIE JR, M. J., **Titanium – A technical guide**, 2ª Ed., ASM Internacional, 2004.
- DONATO, T.A.G. et al. Cytotoxicity study of some Ti alloys used as biomaterial, **Materials Science and Engineering C**, v. 29, p. 1365-1369, 2009.
- FLORÊNCIO, O.; SILVA Jr, P.S.; GRANDINI C.R. Anelastic Relaxation due to Interstitial Solute Diffusion in Nb and Nb-1 wt% Zr. **Defect and Diffusion Forum**, v258, p 137, 2006.

- GEETHA, M.; SINGH, A. K.; MURALEEDHARAN, K.; GOGIA, A. K.; ASOKAMANI, R. Effect of thermomechanical processing on microstructure of aTi–13Nb–13Zr alloy **Journal of Alloys and Compounds**, v.329, p.264-271, 2001
- GEETHA, M.; SINGH, A.K.; ASOKAMAMI, R.; GOGIA, A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. **Progress in Materials Science**, v 54, p 397-125, 2009.
- GEMELI, E.; CAMARGO, N.H.A. Oxidation kinetics of commercially pure titanium, **Revista Matéria**, v. 12, p. 525-531, 2007.
- GEPREEL, M. A.H, NIINOMI, M. Biocompatibility of Ti-alloys for long term implantation, **Journal of mechanical behavior of biomedical materials**, v. 20, 407-415, 2013.
- GRANDINI, C.R., **Difusão e Relaxação Anelástica Devido ao Hidrogênio em Solução Sólida em Ligas Nióbio-Titânio e Nióbio-Zircônio**. Tese (doutorado em Física Básica) Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1993.
- GRANDINI, C.R. A Low Cost Automatic System for Relaxation Measurements, **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 21, n. 1-2, p. 13-16, 2002.
- GRANDINI, C.R. et al Diffusion of Nitrogen in Ti-13V-11Cr-3Al Alloys, **Defect and Diffusion Forum** Vols. 283-286, pp 38-44, 2009.
- HO, W.F. et al. Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys. **Biomaterials**, v.20, n.22, p.2115-2122, 1999.
- HO, W.F.; CHEN, W.K.; WU, S.C.; Structure, mechanical properties, and grindability of dental Ti–Zr alloys, **Journal of materials science: Materials in medicine**, v 19, p 3179-3186, 2008.
- HO, W.F. et. al. Structure, mechanical properties and grindability of dental Ti–10Zr–X alloys, **Materials Science and Engineering C**, v. 29, p. 36-43, 2009.
- HO, W.F. et al. Effects of molybdenum content on the structure and mechanical properties Ti-10Zr based alloys for biomedical applications, **Materials Science and Engineering C**, v. 32, p. 517-522, 2012.
- HSU, H.C.; WU, S.C.; SUNG, Y.C, HO, W.F. The structure and mechanical properties of as-cast Zr-Ti alloys, **Journal of alloys and Compounds**, v 488, p 279-283, 2009.

HUMPHREYS, F. J.; HATHERLY, M., **Recrystallization and Related Annaling Phenomena**, Oxford, 1995.

Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) in: www.portaldapesquisa.com.br/databases/sites visitado em: 10/09/2013,2010.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE), <www.ibge.gov.br>, visitado em 21/05/2013.

KHAN, M.A.; WILLIAMS, R.L.; WILLIAMS, D.F. In: Vitro corrosion and wear of titanium alloys in the biological environment. **Biomateriais**. V 17, p 2117-2126, 1999.

KUMAR, S. NARAYANAN, T.S.N.S. Corrosion behavior of Ti-15Mo alloy for dental implant applications. **Journal of Dentistry**, v.36, p500-507, 2008.

LAING, P. G., Corrosion and degradation of implant materials, In: **ASTM STP 684**, B.C. Syrett e A.Archaia, EDS, Philadelphia, 1979.

LARSON, A. C.; DREELE, R. B., **General Structure Analysis System (GSAS)**, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 2004.

LIDE, D. R., **Handbook of Chemistry and Physics**.80th ed. CRC Press. 1999.

LIU, Y.; ZHANG, L.; YU, L. Computational study of mobilities and diffusivities in bcc Ti-Zr and bcc Ti-Mo Alloys, **Journal of Phase Equilibria and Diffusion** Vol. 30 No. 4 2009.

LONG, M.; RACK, H. J. Titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective **Biomaterials**, v19, p.1621-1639. 1998.

MARKETS AND MARKETS, **Biomaterials Market by Products & Applications - Global Forecasts to 2017**, disponível em: <www.marketsandmarkets.com> , visitado em 16/07/2014, 2013.

MARTINS JUNIOR, J. R. S., et al. Preparation and characterization of Ti-15Mo alloy used as Biomaterial, **Materials Research**, v. 14, p. 107-112, 2011.

MARTINS JUNIOR, J.R.S.; GRANDINI, C.R., Structural characterization of Ti-15Mo alloy used as biomaterial by Rietveld method. **Journal of Applied Physics**, v. 111, 2012.

MEHRER, H. **Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes**, Springer-Verlag, Berlin, 2007.

MIN,X.H., et al, Effect of Fe and Zr additions on ω phase formation in β type Ti-Mo alloys, **Materials Science and Engineering A**, v.497, p 74-78, 2008.

MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO INDUSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR,
aliceweb - Sistema de análise das informações do comercio exterior,
<<http://aliceweb.mdic.gov.br/>> visitado em: 13/09/2013.

MORRIS, C., OLSON, G.B.. **Dislocation Theory of Martensitic Transformations in Dislocations in Solids**. Elsevier Science Publishers B. V., 1986.

MURRAY, J. L., **American Society of Metals**, Metals Park, Ohio, p. 345, 1987.

NAVARRO, M. et al. Review - Biomaterials in a orthopaedics, **Journal of the Royal Society Interface**, v 5, p 1137-1158, 2008.

NIEMEYER, T.C. et al. Stress-induced ordering due heavy interstitial atoms in Nb–0.3 wt.% Ti alloys **Materials Science & Engineering. A**. v 396, p 285-289, 2005.

NIEMEYER T.C.; GRANDINI C.R.; SCHNEIDER, S.G.Low-Frequency High-Temperature Internal Friction in Ti-13Nb-13Zr Alloy, **Key Engineering Materials**,v 319, p 103, 2006.

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

NIINOMI, M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods, **Science and Technology of Advanced Materials**, v.4,p. 445–454, 2003.

NISHIMURA, T. In: **Materials properties handbook. Titanium alloys**, ASM International, 2007.

NOGUEIRA, R.A.; GRANDINI, C.R. ; CLARO, A. P. R. A.Oxygen diffusion in Ti–10Mo alloys measured by mechanical spectroscopy, **Journal of Materials Science**, 43, p. 5977-5981, 2008.

NOGUEIRA, R.A. **Preparação e caracterização de ligas do sistema Ti-Mo contendo oxigênio intersticial para aplicações biomédicas**. 2012. Tese (Doutorado em ciência e tecnologia de materiais)- UNESP-Bauru, 2012.

NOWICK, A.S.; BERRY, B.S., **Anelastic Relaxation in Crystalline Solids**, Academic Press, 1972.

OLIVEIRA, J. C. P. T. Evolução da microestrutura e da textura durante laminação a frio e a recristalização de alumínio com diferentes níveis de pureza, Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica de Materiais, disponível em: <www.teses.usp.br>, 2009.

- OLIVEIRA, N.T.C. et al. Development of Ti–Mo alloys for biomedical applications: Microstructure and electrochemical characterization, **Materials Science and Engineering A**, p.727–731, 2007.
- Paiva-Santos, C. *O. Aplicações do Método de Rietveld e Potencialidades do Método de Scarlett-Madsen*. 2009.
- PARK, J.; LAKES, R. S., **Biomaterials – An Introduction**, Springer, 3^a Ed, 2007.
- POLEMAR, I.J., **Light Alloys, Metallurgy of the Light Metals**, 3^a Ed., Arnould, Great Britain, 1995.
- RATNER, B. D., Biomaterials Science: An Interdisciplinary Endeavor, In: RATNER, B. D., et al. **Biomaterials Science**, Academic Press, 1996.
- RATNER, B. D. et al. **Biomaterial Science: An introduction to materials in medicine**, Elsevier Academic Press, London, 2004.
- RIETVELD, H. M. The crystal structure of some alkaline earth metal uranates of the type M_3UO_6 **Acta Crystallographica**, 20, 508, 1966.
- RODRIGUES, J.A. Fundamentos da reação metal-gás In: Miranda, P.E.V., Rodrigues, J.A., **Gases em Metais e Ligas**, EDC, Rio de Janeiro, 1994.
- SANTOS, C.N. dos, **Aspectos cristalográficos da transformação martensítica de uma liga Fe-27%Ni**. Tese. Doutorado em Ciencia dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2008.
- SCHALLER, R.; FANTOZZI, G; GREMAUD, G. **Mechanical Spectroscopy Q-1**, TTP, Switzerland, 2001.
- SMITH, D.L. Thin Film Deposition: Principles and Praticce, Ed. Mcgraw-Hill, 1995.
- SNYDER, R.L. **X-Ray Diffraction. In: Materials Science and Technology**. New York : VHC, 1992.
- SOARES, G. A., Biomateriais, **Fórum de Biotecnologia e Biomateriais da Universidade Federal do Rio de Janeiro**, Agencia Nacional de Biosegurança, 2005 disponível em: <www.anbio.org.br>, visitado em 30/11/2009.
- SONG, M. H.; HAN, S. M.; MIN, D. J.; CHOI, G. S.; PARK, J. H. Diffusion of oxygen in β -titanium. **Scripta Materialia**, v. 59, p. 623-626, 2008.
- SUGAHARA, T. et al. Caracterização mecânica e microstrutural da liga Ti-6Al4V tratada termicamente, **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 27, n. 4, 195-199, 2008.

TAHARA, M. et al. Effect of nitrogen addition and annealing temperature on superelastic properties of Ti—Nb-ZR-Ta alloys, **Materials Science and Engineering A**, v.527, p. 6844-6852, 2010.

VENDRA, L. RABIEI, A. Evaluation of modulus of elasticity of composite metal foams by experimental and numerical techniques, **Materials Science and Engineering A**, v. 527, p. 1784-1790, 2010.

VICENTE, F. B. et al. The Influence of Small Quantities of Oxygen in the Structure, Microstructure, Hardness, Elasticity Modulus and Cytocompatibility of Ti-Zr Alloys for Dental Applications, **Materials**, v.7, p. 542-553, 2014.

VICENTE, F.B., GRANDINI, F.B., Diffusion of Oxygen in Ti-15Mo-xZr Alloys Studied by Anelastic Spectroscopy, **Defect and Diffusion Forum** Vol. 354, p. 159-165, 2014.

WASEDA, Y., MATSUBARA, E. e SHIMODA, K. **X-Ray Diffraction Crystallography**. New York : Springer, 2011.

WELLER, et al. Accurate determination of activation enthalpies associated with the stress-induced migration of Oxygen or Nitrogen in Tantalum and Niobium, **Acta Metallurgica**, v.29, p.1047-1054, 1981.

WELLER, M; HANCECZOCK, G. DIEHL, J. **Physica Status Solidi (b)**, v. 172, p.145, 1992.

WILLIAMS, D. F., On the nature of biomaterials, **Biomaterials** ,v.30, p. 5897-5909, 2009.

Apêndice A- Difratogramas analisados pelo Método de Rietveld

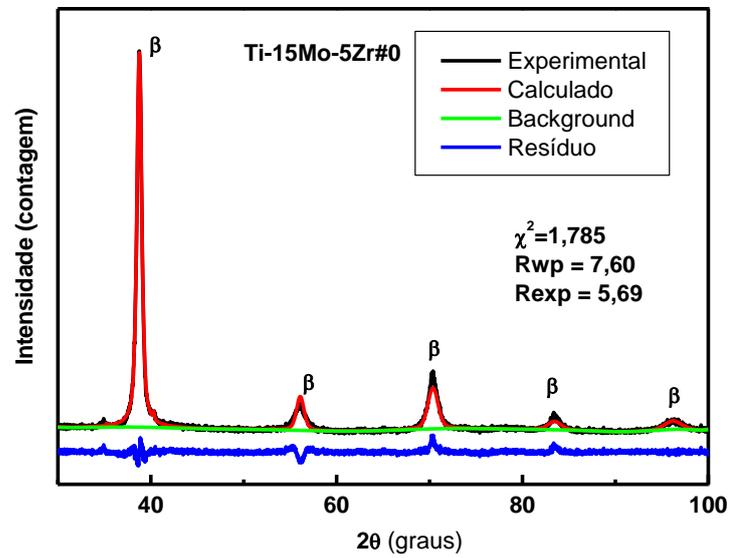


Figura A1- Difratograma analisado pelo método de Rietveld para liga Ti-15Mo-5Zr#0.

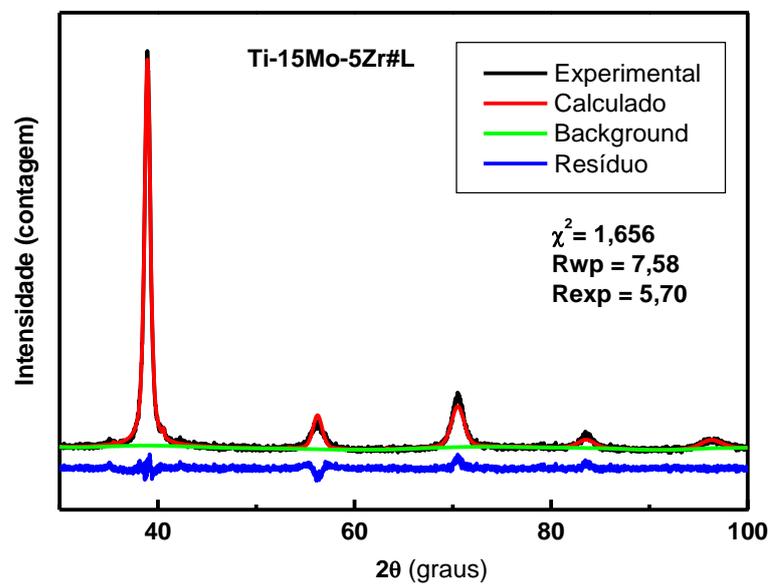


Figura A2- Difratograma analisado pelo método de Rietveld para liga Ti-15Mo-5Zr#L.

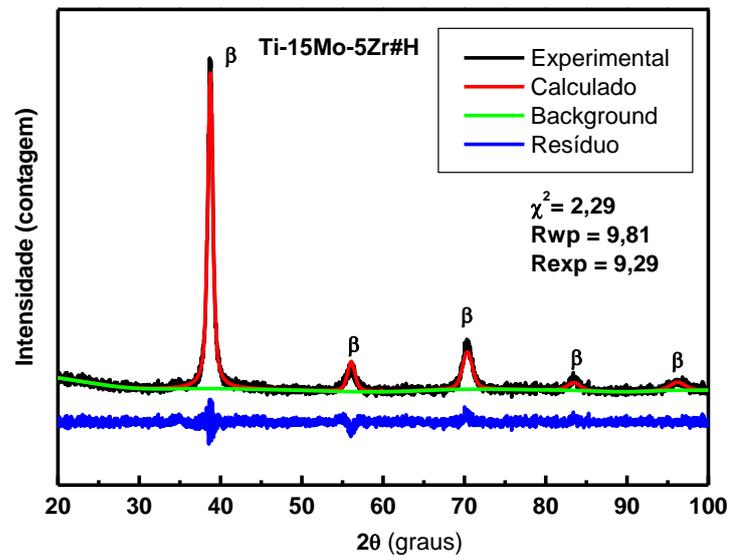


Figura A3- Difratoograma analisado pelo método de Rietveld para liga Ti-15Mo-5Zr#H

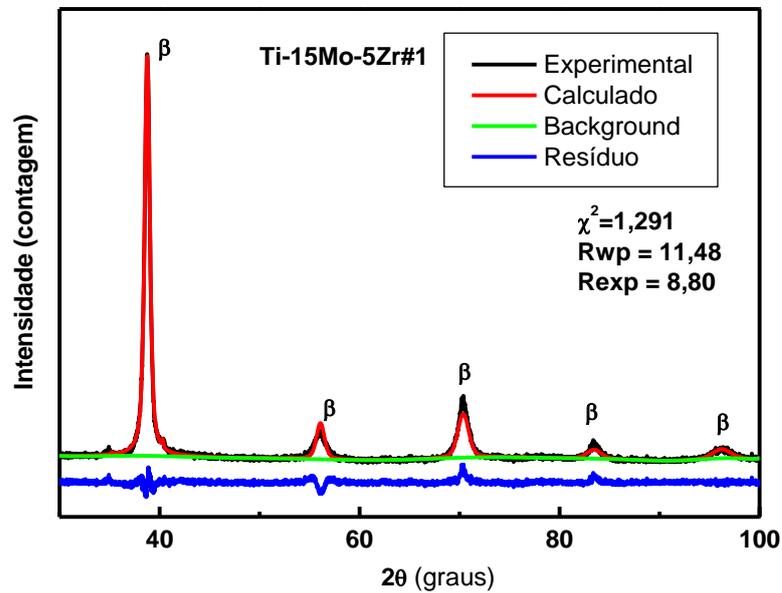


Figura A4- Difratoograma analisado pelo método de Rietveld para liga Ti-15Mo-5Zr#1.

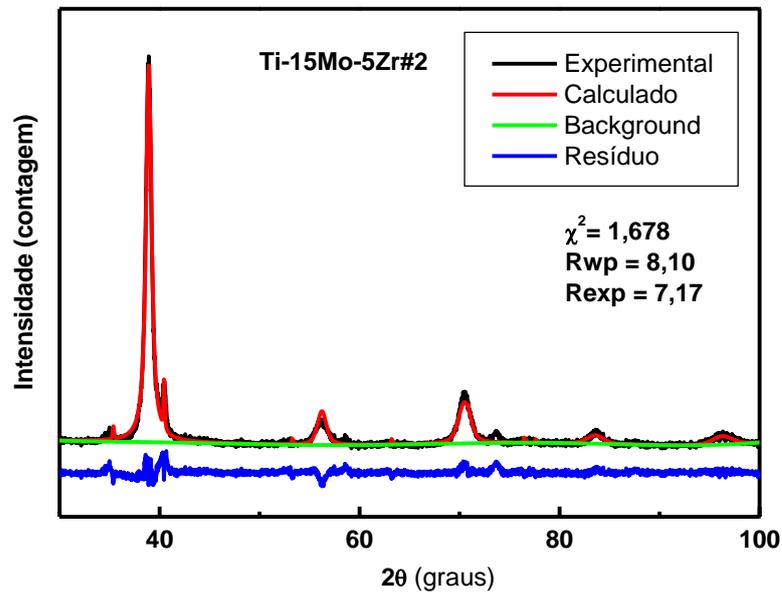


Figura A5- Difratoograma analisado pelo método de Rietveld para liga Ti-15Mo-5Zr#2.

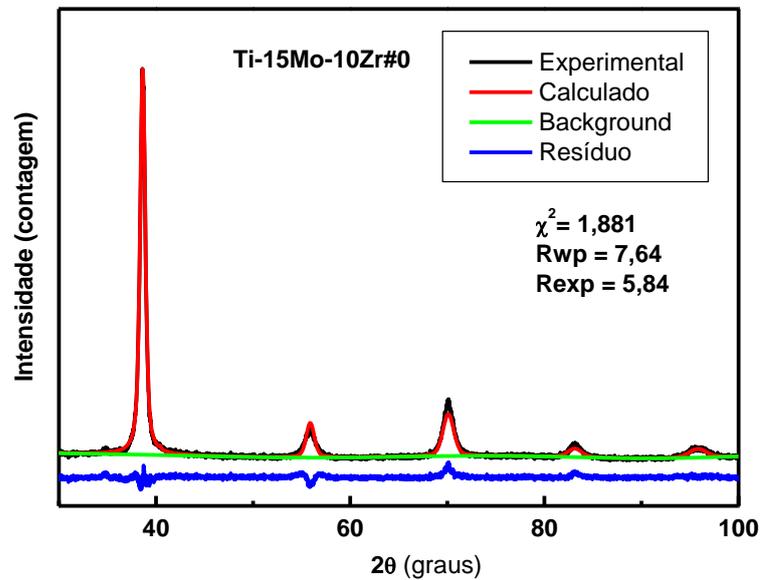


Figura A6- Difratoograma analisado pelo método de Rietveld para liga Ti-15Mo-10Zr#0.

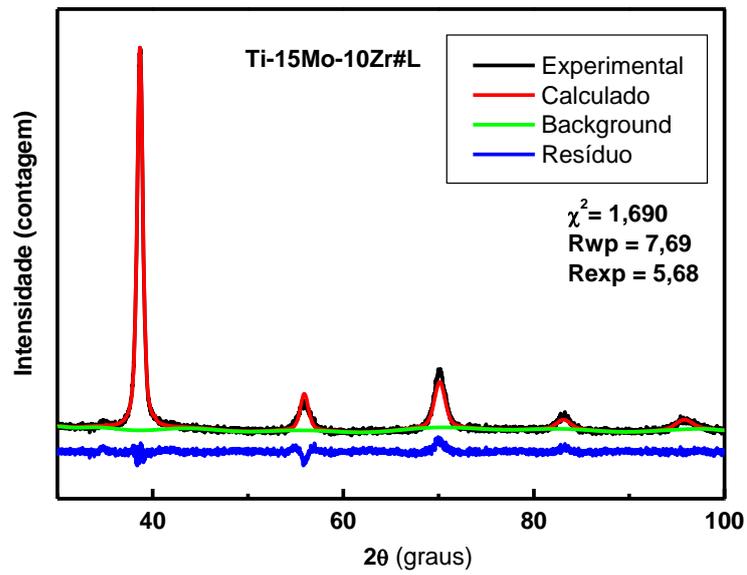


Figura A7- Difratoograma analisado pelo método de Rietveld para liga Ti-15Mo-10Zr#L.

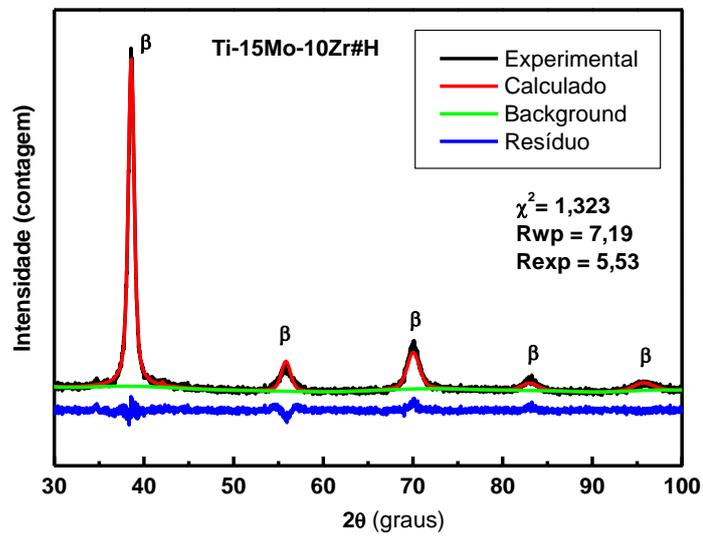


Figura A8- Difratoograma analisado pelo método de Rietveld para liga Ti-15Mo-10Zr#H.

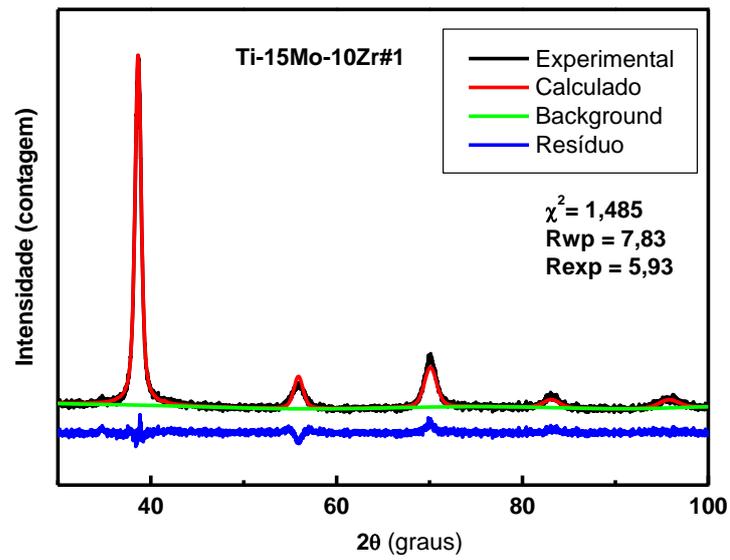


Figura A9- Difratoograma analisado pelo método de Rietveld para liga Ti-15Mo-10Zr#1.

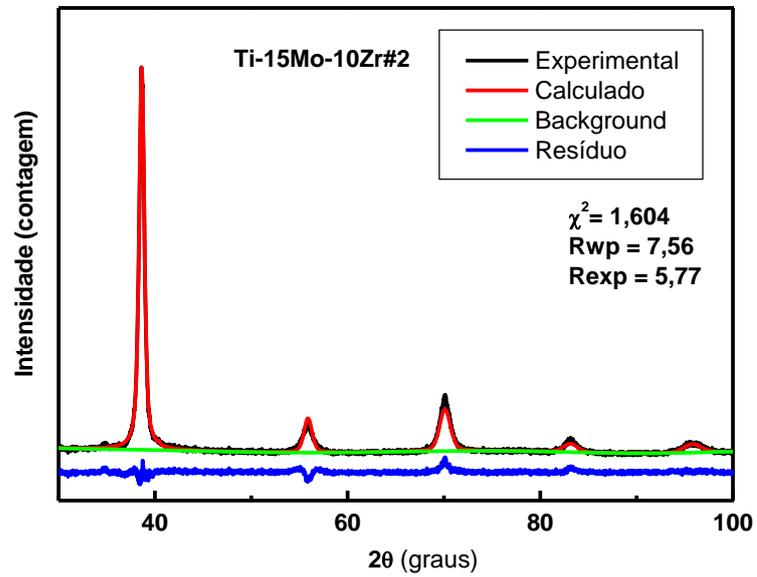


Figura A10- Difratoograma analisado pelo método de Rietveld para liga Ti-15Mo-10Zr#2.

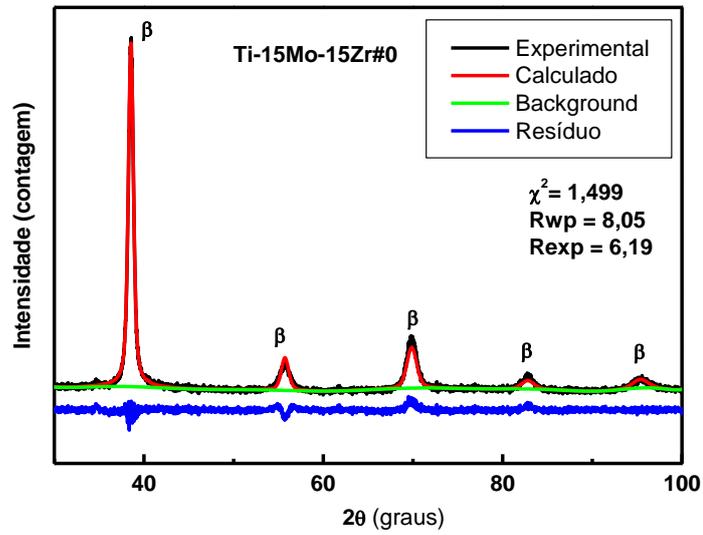


Figura A11- Difratoograma analisado pelo método de Rietveld para liga Ti-15Mo-15Zr#0.

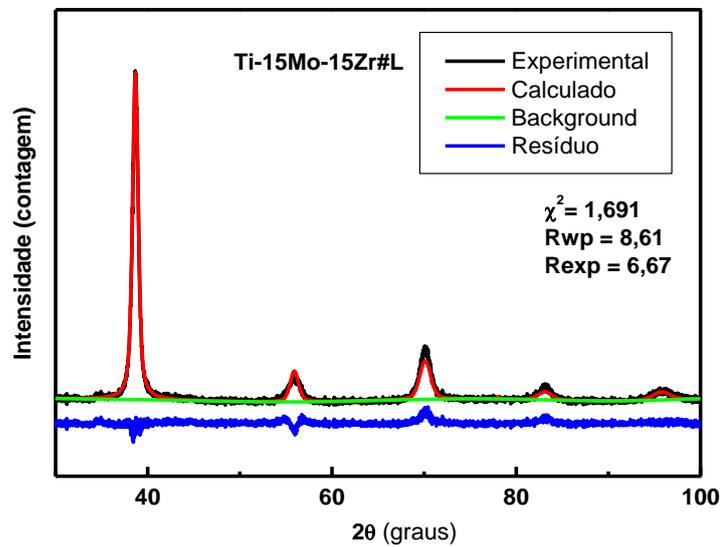


Figura A12- Difratoograma analisado pelo método de Rietveld para liga Ti-15Mo-15Zr#L.

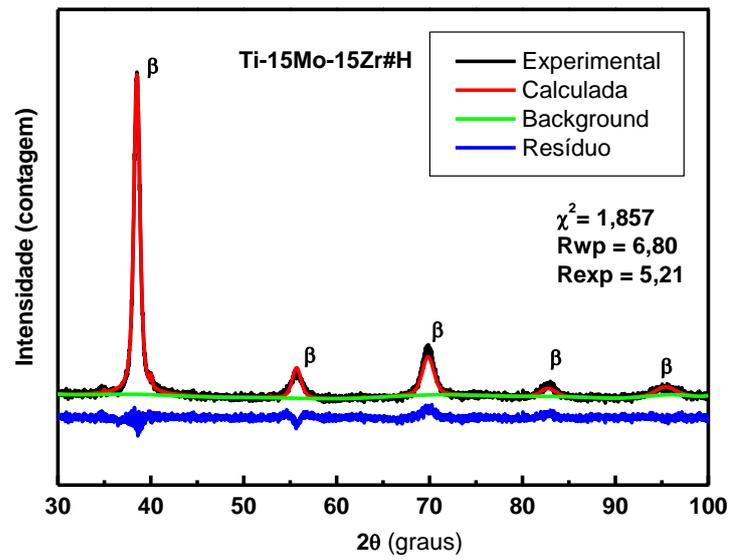


Figura A13- Difratoograma analisado pelo método de Rietveld para liga Ti-15Mo-15Zr#H.

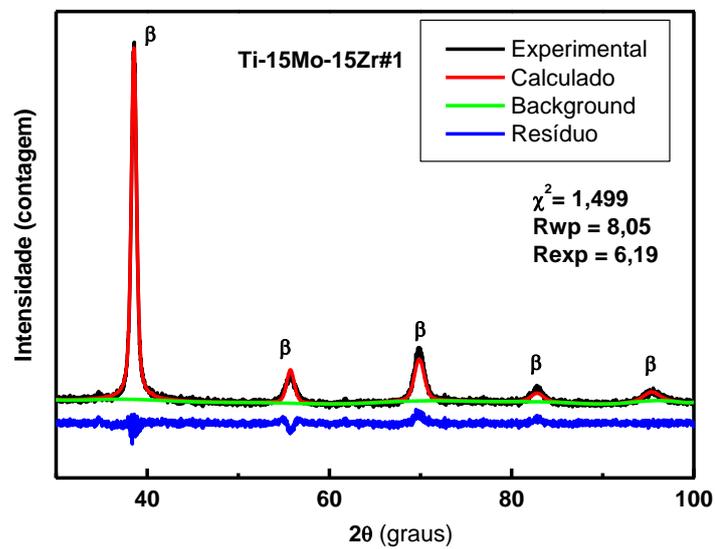


Figura A14- Difratoograma analisado pelo método de Rietveld para liga Ti-15Mo-15Zr#1.

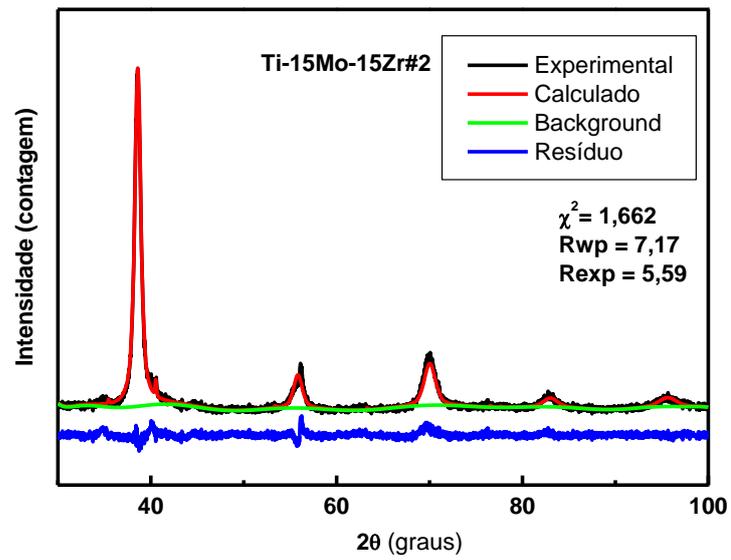


Figura A15- Difratoograma analisado pelo método de Rietveld para liga Ti-15Mo-15Zr#2.

Apêndice B - Micrografias obtidas por microscópio óptico para as amostras na condição homogeneizada, primeira e segunda dopagens.

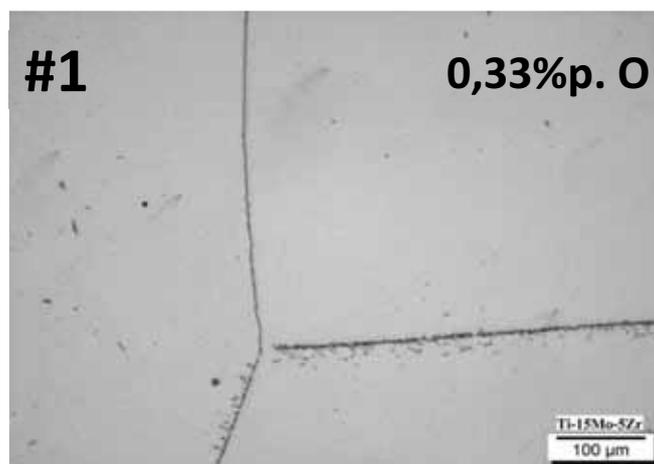
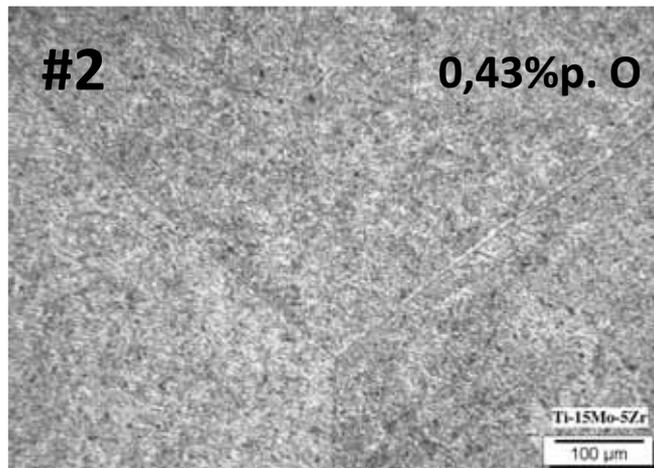
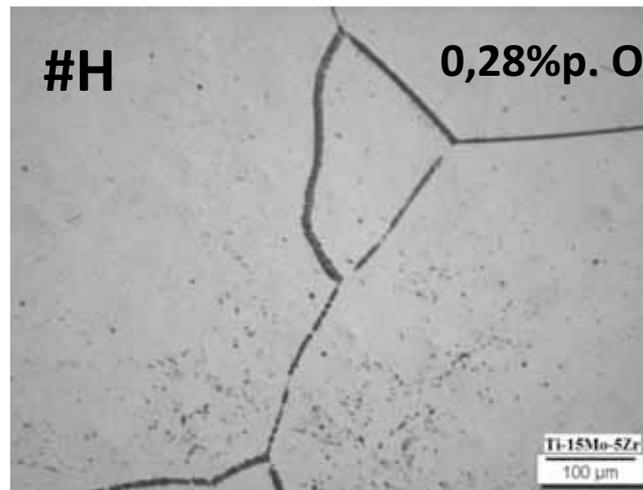


Figura B1 - Micrografias obtidas pelo microscópio óptico para a liga Ti-15Mo-5Zr na condição homogeneizada(#H), primeira dopagem (#1) e segunda dopagem (#2).

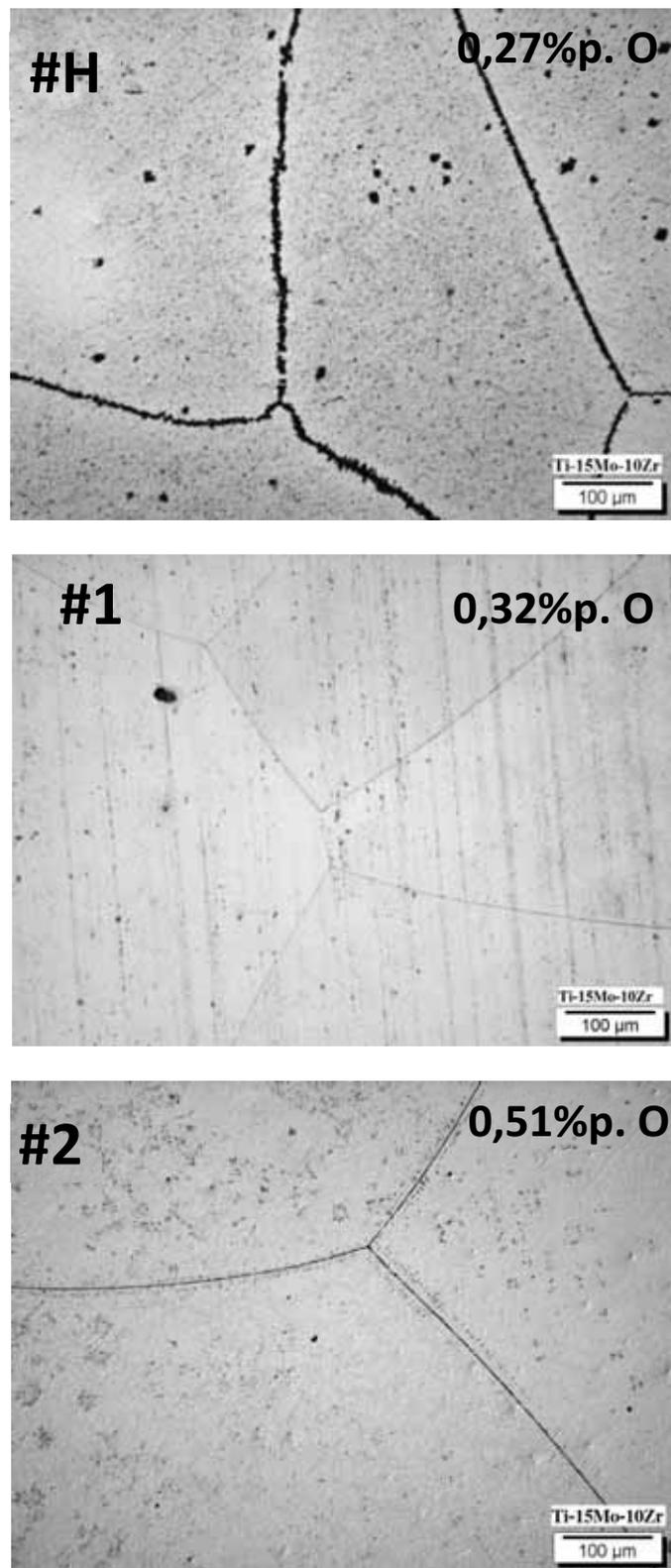


Figura B2 - Micrografias obtidas pelo microscópio ótico para a liga Ti-15Mo-10Zr na condição homogeneizada(#H), primeira dopagem (#1) e segunda dopagem (#2)

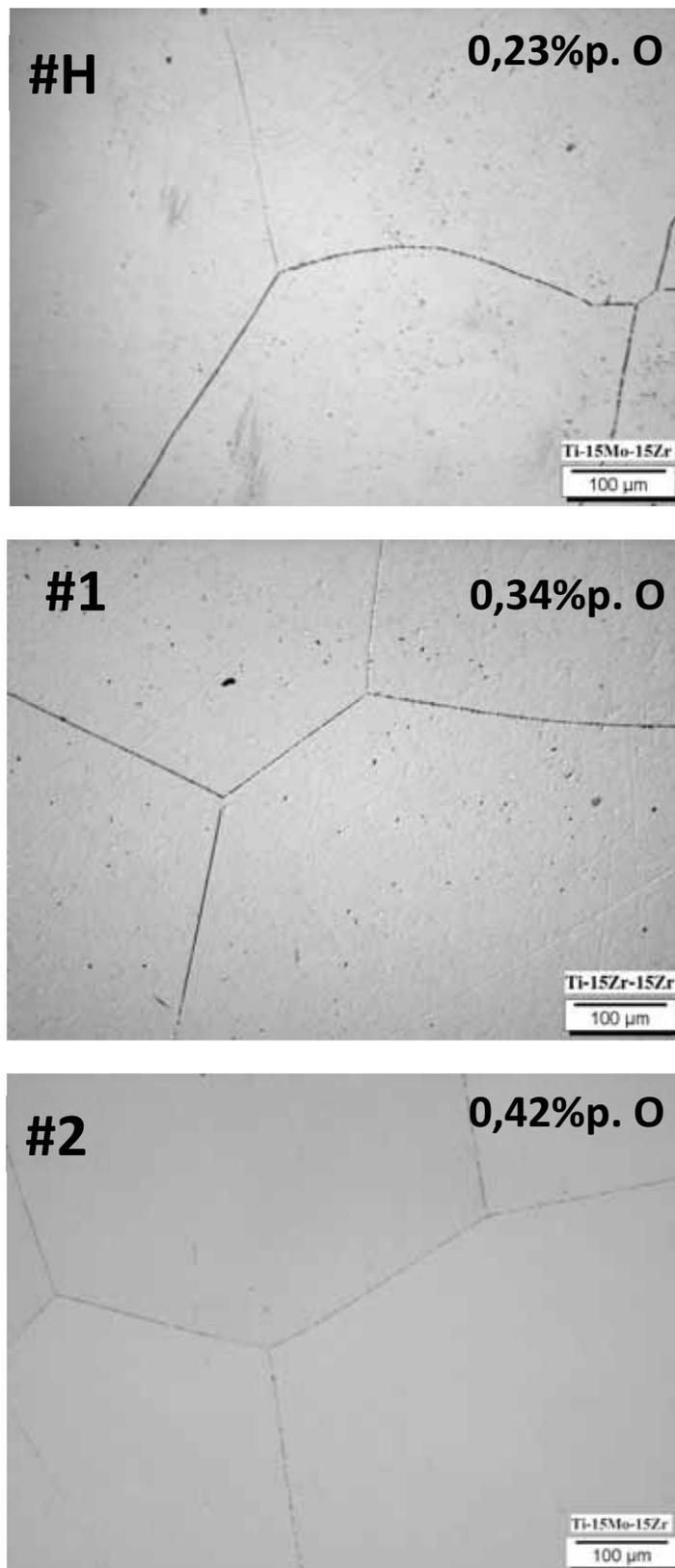


Figura B3 - Micrografias obtidas pelo microscópio óptico para a liga Ti-15Mo-15Zr na condição homogeneizada(#H), primeira dopagem (#1) e segunda dopagem (#2).