



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE BAURU  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**VANDERLEI GUILHERME DE MACEDO FILHO**

**CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DE LIGAS DO SISTEMA Ti-Zr PARA  
APLICAÇÃO EM IMPLANTES DENTÁRIOS**

Bauru – SP  
2022



VANDERLEI GUILHERME DE MACEDO FILHO

CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DE LIGAS DO SISTEMA Ti-Zr PARA  
APLICAÇÃO EM IMPLANTES DENTÁRIOS

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia  
Mecânica da Universidade Estadual Paulista  
Câmpus de Bauru para obtenção do título de  
Doutor em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Processos de fabricação

Orientador: Prof. Dr. Cesar Renato Foschini

Co-orientador: Prof. Dr. Gilberto de Magalhães  
Bento Gonçalves

Bauru  
2022

Macedo Filho, Vanderlei Guilherme de

Caracterização mecânica de ligas do sistema Ti-Zr para aplicação em implantes dentários / Vanderlei Guilherme de Macedo Filho, 2022.

95 f.: il.

Orientador: Cesar Renato Foschini.

Co-orientador: Gilberto de Magalhães Bento Gonçalves.

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia, Bauru, 2022.

1. Caracterização mecânica. 2. Caracterização microestrutural. 3. Biomateriais. 4. Ligas de titânio-zircônio. I. Universidade Estadual paulista. Faculdade de Engenharia. II. Título.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE VANDERLEI GUILHERME DE MACEDO FILHO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA, DA FACULDADE DE ENGENHARIA - CÂMPUS DE BAURU.**

Aos 04 dias do mês de março do ano de 2022, às 09:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de VANDERLEI GUILHERME DE MACEDO FILHO, intitulada **CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E MICROESTRUTURAL DAS LIGAS DO SISTEMA TIZR PARA APLICAÇÕES EM IMPLANTES DENTÁRIOS**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. GILBERTO DE MAGALHÃES BENTO GONÇALVES (Co-orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / FEB/UNESP/Bauru, Pós-doutorando SAMUEL JOSÉ CASARIN (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Bauru - UNESP, Prof. Dr. EDUARDO CARLOS BIANCHI (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Bauru - UNESP, Prof. Dr. DURVAL RODRIGUES JÚNIOR (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia de Materiais / Universidade de São Paulo/ Escola de Engenharia de Lorena, Prof. Dr. RODRIGO HENRIQUES LOPES DA SILVA (Participação Virtual) do(a) Departamento Acadêmico de Engenharia Mecânica / Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Após a exposição pelo doutorando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: Aprovado \_\_\_\_\_ . Nada mais havendo,-foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.



Prof. Dr. GILBERTO DE MAGALHÃES BENTO GONÇALVES

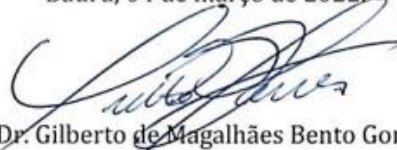
## PROPOSTA DE ALTERAÇÃO DO TÍTULO

A BANCA EXAMINADORA PROPÕE A ALTERAÇÃO DO TÍTULO DO TRABALHO DO ALUNO:  
VANDERLEI GUILHERME DE MACEDO FILHO

DE: "CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E MICROESTRUTURAL DAS LIGAS DO SISTEMA TI-ZR PARA  
APLICAÇÕES EM IMPLANTES DENTÁRIOS".

PARA: \_ CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E MICROESTRUTURAL DE LIGAS DO SISTEMA TI-ZR PARA  
APLICAÇÕES EM IMPLANTES DENTÁRIOS".

Bauru, 04 de março de 2022.



Prof. Dr. Gilberto de Magalhães Bento Gonçalves  
Có-orientador

## **AGRADECIMENTOS**

Ao professor Orientador prof. Dr. César Renato Foschini da FEB-UNESP-Bauru e seus alunos do grupo TECMAV pela grande e essencial motivação,

Ao professor Co-orientador Dr. Gilberto de Magalhães Bento Gonçalves da FEB-UNESP-Bauru, pelo determinante perfeccionismo,

Ao prof. Dr. Carlos Roberto Grandini e sua equipe do laboratório de Relaxações Anelásticas da FC-UNESP-Bauru em especial à sua aluna Fernanda de Freitas Quadros, pelo empenho em fornecer as ligas fundidas e ceder o uso dos laboratórios,

Ao prof. Dr. Durval Rodrigues Jr. e sua equipe do laboratório de Oficina Mecânica do DEMAR da EEL-USP-Lorena em especial ao responsável pelas oficinas Sr. Carlos Roberto Dainese, pelo empenho em ceder o uso das oficinas,

À prof. Mestre Nádia Marcuz e sua equipe do laboratório de Ensaios e Metalografia da FATEC-Tatuí, pelo empenho em ceder o uso dos laboratórios,

Cada um a seu modo, contribuiu de maneira efetiva para a conclusão desse trabalho.

Muito obrigado a todos.



## RESUMO

MACEDO FILHO, V. G. de. **Caracterização mecânica de ligas do sistema Ti-Zr para aplicação em implantes dentários**. 95 pags. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade estadual Paulista, Câmpus de Bauru, 2022

Ligas de titânio são empregadas na fabricação de implantes na área biomédica devido suas propriedades como biocompatibilidade e resistência à corrosão em fluidos corpóreos, também boa resistência mecânica e baixo módulo de elasticidade. As ligas mais adequadas contém elementos em solução sólida que melhoram suas propriedades, além de diminuir sua temperatura de transformação de fase. O Zircônio quando adicionado ao Titânio, incrementa suas propriedades e atua como elemento estabilizador, além da vantagem de ser considerado neutro. Neste trabalho foram produzidas amostras de Ti-Zr com respectivamente 25, 50 e 75% em massa de Zr visando aplicações biomédicas. As ligas foram produzidas por fusão a arco em atmosfera inerte, conformadas mecanicamente por “Cold Swaging” e homogeneizadas. A caracterização de composição química e estrutural foram feitas por Espectroscopia de Energia Dispersiva e por ensaio de Difração de Raios X. As caracterizações Microestrutural e Mecânica foram realizadas por meio de Microscopia Ótica, Microscopia Eletrônica de Varredura e ensaio normalizado de Microdureza e Tração Uniaxial. Os resultados obtidos comprovam boa estequiometria e homogeneidade da liga. A análise estrutural indica a coexistência das fases  $\alpha$  e  $\alpha'$  com estrutura cristalina hexagonal compacta. Os resultados obtidos indicam que concentrações de Zr até cerca de 50% em massa proporcionam aumento na resistência mecânica e pequena diminuição no módulo de elasticidade. A partir de 50% em massa, o Zr diminui a resistência mecânica do sistema e aumenta levemente o módulo de elasticidade. Para a concentração de 75% em massa não foi observado escoamento na ruptura. O módulo de elasticidade na amostra Ti-25Zr ficou em 101,5GPa, valor satisfatório para a aplicação em implantes.

Palavras chaves: Ligas Titânio Zircônio, Conformação mecânica, “cold swaging”, forjamento rotativo, implantes dentários



## ABSTRACT

MACEDO FILHO, V. G. de. **Mechanical characterization of the Ti-Zr alloy for application in dental implants.** 95 pags. Doctoral Thesis - Faculty of Mechanical Engineering, Paulista State University, Bauru campus, 2022.

Titanium alloys are used in the manufacture of implants in the biomedical area due to their properties such as biocompatibility and corrosion resistance in body fluids, as well as good mechanical strength and low elastic modulus. The most suitable alloys contain elements in solid solution that improve their properties, in addition to lowering their phase transformation temperature. Zirconium, when added to Titanium, increases its properties and acts as a stabilizing element, in addition to the advantage of being considered neutral. In this work Ti-Zr samples were produced with respectively 25, 50 and 75% by mass of Zr aiming biomedical applications. The alloys were produced by arc melting in an inert atmosphere, mechanically formed by “Cold Swaging” and homogenized. The characterization of chemical and structural composition were performed by Energy Dispersive Spectroscopy and by X-Ray Diffraction test. The Microstructural and Mechanical characterizations were performed by means of Optical Microscopy, Scanning Electron Microscopy and standardized test of Microhardness and Uniaxial Traction. The results obtained show good stoichiometry and homogeneity of the alloy. The structural analysis indicates the coexistence of the  $\alpha$  and  $\alpha'$  phases with a hexagonal compact crystal structure. The results obtained indicate that concentrations of Zr up to about 50% by mass provide an increase in mechanical strength and a small decrease in the modulus of elasticity. From 50% by mass, Zr decreases the mechanical resistance of the system and slightly increases the modulus of elasticity. For the concentration of 75% by mass, no flow at rupture was observed. The modulus of elasticity in the Ti-25Zr sample was 101.5GPa, a satisfactory value for application in implants.

Key words: Titanium Zirconium alloys, Mechanical forming, “cold swaging”, rotary forging, dental implants.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Representação das etapas de solidificação.....	26
Figura 2-	Relação cristalográfica entre as fases.....	28
Figura 3-	Ilustração esquemática do processo de forjamento rotativo.....	29
Figura 4-	Esquema do processo do Forjamento rotativo.....	29
Figura 5-	Módulo de elasticidade de alguns materiais.....	33
Figura 6-	Estrutura cristalina do Titânio.....	34
Figura 7-	Influência dos elementos de liga na transformação de fase do Titânio.....	35
Figura 8-	Diagrama de fases (Pseudo binário) para as ligas de Titânio " $M_s / M_f$ " (Linha de transformação martensítica).....	35
Figura 9-	Efeito dos estabilizadores "alfa" e "beta" em ligas de Titânio...	37
Figura 10-	Diagrama de fases Ti-Zr.....	38
Figura 11-	Microdureza Vickers das ligas do sistema Ti-Zr em função da % em peso de Zr.....	39
Figura 12-	Micrografias de ligas do sistema Ti-Zr.....	40
Figura 13-	Fabricação das ligas.....	43
Figura 14-	Lingotes fundidos brutos. Ti-25Zr, Ti-50Zr, Ti-75Zr.....	44
Figura 15-	Preparação dos lingotes fundidos para o processo de forjamento rotativo.....	45
Figura 16-	Processo de forjamento rotativo.....	46
Figura 17-	Processo de tratamento térmico de homogeneização das ligas...	47
Figura 18-	Fluxograma mostrando o plano de ensaios para caracterizações	48
Figura 19-	Obtenção da amostra embutida.....	50
Figura 20-	Processo de microscopia ótica.....	51
Figura 21-	Processo de microscopia eletrônica de varredura.....	51
Figura 22-	Aspectos do ensaio de tração.....	53
Figura 23-	EDS para a amostras fundidas.....	57
Figura 24-	EDS para a amostras forjadas.....	57
Figura 25-	EDS para a amostras homogeneizadas.....	57
Figura 26-	Mapeamento EDS da amostra Ti-25Zr.....	58
Figura 27-	Mapeamento EDS da amostra Ti-50Zr.....	58
Figura 28-	Mapeamento EDS da amostra Ti-75Zr.....	59
Figura 29-	Difratogramas obtidos para a liga Ti-25Zr e identificação de fases.....	60
Figura 30-	Parâmetros de forma das células do Ti-metálico, Zr metálico e sistema Ti-Zr com as distorções.....	61
Figura 31-	Deformações estruturais após intensa conformação mecânica...	62
Figura 32-	Difratogramas obtidos para a liga Ti-50Zr e identificação de fases.....	63
Figura 33-	Difratogramas obtidos para a liga Ti-75Zr e identificação de fases.....	65
Figura 34-	Imagens de microscopia ótica para as amostras Ti-25Zr.....	68
Figura 35-	Imagens de MEV para as amostras Ti-25Zr.....	68
Figura 36-	Imagens de microscopia ótica para as amostras Ti-50Zr.....	69
Figura 37-	Imagens de MEV para as amostras Ti-50Zr.....	70
Figura 38-	Imagens de microscopia ótica para as amostras Ti-75Zr.....	71

Figura 39-	Imagens de MEV para as amostras Ti-75Zr.....	72
Figura 40-	Padrões de difração característicos encontrados para as amostras fundidas e forjadas.....	74
Figura 41-	Comparativo entre as durezas obtidas e a dureza da literatura para diversas ligas do sistema Ti-Zr.....	75
Figura 42-	Aspecto da curva tensão x deformação para as amostras Ti-25Zr fundidas e homogeneizadas.....	76
Figura 43-	Aspecto da curva tensão x deformação para as amostras Ti-50Zr fundidas e homogeneizadas.....	78
Figura 44-	Aspecto da curva tensão x deformação para as amostras Ti-75Zr fundidas e homogeneizadas.....	79
Figura 45-	Limites de resistência ao escoamento obtidos no ensaio de tração convencional.....	80
Figura 46-	Limites de resistência à ruptura obtidos no ensaio de tração convencional.....	81
Figura 47-	Módulos de elasticidade obtidos no ensaio de tração convencional.....	82
Figura 48-	Comparativo entre os módulos de elasticidade obtidos e os diversos módulos de elasticidade da literatura.....	83

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Discrepância entre valores do Módulo de Young ( $E_c$ e $E_s$ ) para mandíbula cortical (c) e esponjosa (s) encontrados na literatura....	25
Tabela 2-	Propriedades físico-químicas do Titânio.....	32
Tabela 3-	Propriedades físico-químicas do Zircônio.....	37
Tabela 4-	Relação da composição e estrutura para o sistema Ti-Zr nas condições fundida e homogeneizada.....	41
Tabela 5-	Seqüência de matrizes padronizadas utilizadas no forjamento.....	46
Tabela 6-	Identificação das amostras obtidas após fusão, forjamento e tratamento.....	48
Tabela 7-	Forjamento rotativo à frio. Reduções efetivas no diâmetro e grau de encruamento aparente e verdadeiro.....	55
Tabela 8-	Composição química obtida por EDS.....	56
Tabela 9-	Valores de Dureza Vickers para amostras fundidas.....	73
Tabela 10-	Valores de Dureza Vickers para amostras forjadas.....	73
Tabela 11-	Valores de Lim. de Escoamento, Lim. de Resistência e Módulo de Elasticidade obtidos para amostras Ti-25Zr.....	77
Tabela 12-	Valores de Lim. de Escoamento, Lim. de Resistência e Módulo de Elasticidade obtidos para amostras Ti-50Zr.....	78
Tabela 13-	Valores de Lim. de Escoamento, Lim. de Resistência e Módulo de Elasticidade obtidos para amostras Ti-75Zr.....	79



## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	19
1.1	Objetivo.....	20
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	21
2.1	Biomateriais – Histórico.....	21
2.2	Tecido ósseo.....	23
2.3	Metalurgia física.....	25
2.3.1	Solidificação dos materiais.....	25
2.3.2	Transformação martensítica.....	27
2.3.3	Forjamento rotativo a frio “ <i>Cold swaging</i> ”.....	28
2.4	Titânio e suas ligas.....	31
2.4.1	Titânio.....	31
2.4.2	Ligas de Titânio.....	33
2.4.3	Sistema Ti-Zr.....	37
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
3.1	Obtenção das ligas.....	43
3.2	Forjamento rotativo a frio.....	44
3.3	Tratamento térmico de homogeneização.....	47
3.4	Caracterização das amostras.....	49
3.4.1	Caracterização química.....	49
3.4.2	Caracterização estrutural.....	49
3.4.3	Caracterização microestrutural.....	50
3.4.4	Caracterização mecânica.....	52
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.1	Caracterização química.....	56
4.1.1	Composição química por EDS.....	56
4.2	Caracterização estrutural.....	59
4.2.1	Difração de raios X.....	59
4.3	Caracterização microestrutural.....	67
4.3.1	Microscopia ótica e Microscopia Eletrônica de Varredura.....	67
4.4	Caracterização mecânica.....	72
4.4.1	Microdureza.....	72
4.4.2	Limites de escoamento e Ruptura e Módulo de Elasticidade.....	75
5	CONCLUSÕES.....	85
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	87
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89



## 1-INTRODUÇÃO

Em aplicações biomédicas de implantes, a liga Ti-6Al-4V é comercialmente bem aceita devido ao seu baixo módulo de elasticidade (~110 GPa) e boa resistência mecânica (LOPEZ et al, 2002 e NINOMI, 2003), no entanto pesquisas indicam que o Al e o V podem causar efeitos citotóxicos. O V pode causar reações adversas em alguns tecidos enquanto o Al pode causar distúrbios neurológicos. (MORANT, LÓPEZ et al, 2003; OKAZAKI e GOTOHB, 2005).

A busca por elementos de liga alternativos, assim como novos processos termomecânicos tem motivado muitos pesquisadores no desenvolvimento de novas ligas de titânio para aplicações biomédicas. As ligas biomédicas do tipo  $\beta$  com Zr, por exemplo, não causam efeito tóxico ao organismo, possuem baixo módulo de elasticidade, boa usinabilidade à frio e resistência mecânica semelhante às demais ligas.

A microestrutura, assim como as propriedades mecânicas dessas ligas estão diretamente relacionadas ao processamento termomecânico empregado durante a fabricação dos implantes. A fase  $\beta$  metaestável pode tornar-se dura e frágil, enquanto a fase  $\beta$  estável pode ser mais dúctil (FURUHARA et al, 2001; KARASEVSKAYA et al 2003). O tratamento térmico de homogeneização pode melhorar as propriedades por meio do crescimento de grãos, no entanto dependendo da composição e da taxa de resfriamento, podem surgir precipitados alfa durante esse processo (SAUER e LUETJERING, 2001; WEISS e SEMIATIN, 1998).

Por muito tempo o zircônio foi utilizado em revestimentos de reatores nucleares e outras aplicações em engenharia química (ASM, 2003). É característica do zircônio, além da boa resistência mecânica e biocompatibilidade, a excelente resistência à corrosão, superior à maioria das ligas ferrosas. Essas características tornam o zircônio adequado para fabricação de próteses para implantes odontológicos.

O zircônio, assim como o titânio, é um metal de transição do grupo IVB, que possui propriedades químicas semelhantes às do titânio e, principalmente, facilidade em formar soluções sólidas em ambas as fases do titânio. Devido possuir a mesma valência e diferença de raio atômico inferior a 9% (LIDE, 1999). Como elemento de liga, o zircônio pode melhorar tanto a resistência mecânica quanto à corrosão e ainda a biocompatibilidade. Metalurgicamente, o zircônio pode diminuir a temperatura de início da transformação da fase martensítica  $\alpha'$  (" $M_s$ ") e também um pouco da temperatura de fusão, facilitando o processamento mecânico. (LEYENS e PETERS, 2003; HO et al, 2009).

A demanda por implantes dentários no Brasil e no mundo está relacionado com o envelhecimento da população. O acesso aos implantes está mais democratizado, hoje um implante custa praticamente 1/5 do valor de 25 anos atrás. Segundo o CFO, conselho federal de odontologia, o número de profissionais especialistas na realização do procedimento de implantes dentários cresceu cerca de 260% ao ano no período entre 2004

e 2008 e tem sido a área que mais cresce na odontologia. O setor cresce em média 15% ao ano, sendo que o Brasil, hoje, é o segundo mercado mundial de implante atrás apenas dos EUA. ( <https://saudedigitalnews.com.br/01/02/2021>).

Já conforme a TRANSPARENCY MARKET RESEARCH (2018), a Europa lidera o mercado mundial de implantes seguida pelo EUA, e o crescimento maior ocorre na região Ásia – Pacífico. Os implantes de titânio e de zircônio são considerados dois segmentos chaves nesse mercado com um crescimento anual de 7,9% até 2024 e um valor total de mercado de 8,18 mil milhões de dólares. (<http://www.apcd.org.br4> ,01/02/2021).

Neste contexto, essa pesquisa se fundamentará na produção de amostras de Ti-Zr com respectivamente 25, 50 e 75% em massa de Zr visando aplicações biomédicas. As ligas serão produzidas por fusão a arco, conformadas mecanicamente por “*Cold Swaging*” e homogeneizadas.

A caracterização de composição química e estrutural será feita por Espectroscopia de Energia Dispersiva e por ensaio de Difração de Raios X. As caracterizações Microestrutural e Mecânica serão realizadas por meio de Microscopia Ótica, Microscopia Eletrônica de Varredura e ensaio normalizado de Microdureza e Tração Uniaxial.

Espera-se que os resultados comprovem boa homogeneidade nas liga produzidas. A análise estrutural terá por objetivo caracterizar as fases presentes e será investigado como as concentrações de Zr em massa influem na resistência mecânica e no módulo de elasticidade. Por fim, em tese, a conclusão sobre a viabilidade da aplicação de ligas do sistema Ti-Zr em aplicação de implantes dentários será avaliada, em essência, sobre os resultados das caracterizações mecânicas, estrutural e microestrutural obtidos.

## 1.1-Objetivo

Dentre os processos de conformação mecânica que podem ser adotados na fabricação em escala comercial dos implantes dentários, merece atenção o processo de “*cold swaging*”, ou forjamento rotativo à frio. Por meio de sucessivas conformações, esse processo confere ao material alterações microestruturais que refletem no aumento da resistência mecânica. As ligas com maior teor de Zr não têm sido amplamente investigadas. Por isso para o presente trabalho foram selecionadas 3 ligas do sistema binário Ti-Zr, especificamente as ligas Ti-25Zr, Ti-50Zr e Ti-75Zr, que apresentam maior teor de Zr e abrangem mais amplamente o Sistema Ti-Zr.

Trata-se de pesquisa de investigação científica, que por meio da caracterização estrutural, microestrutural e mecânica objetiva comprovar a viabilidade dessas ligas em aplicações biomédicas de implantes dentários.

## 2-REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1-Biomateriais – histórico

Biomateriais são tão antigos quanto a própria história do homem. Registros revelam a utilização de materiais para sutura já a 4000 a.C. Placas metálicas para reparos em lesões no crânio ou na substituição de membros foram utilizadas pelos egípcios e também por todo o império Romano até a idade média. (SILVER 1989; RIUS 1999).

Entretanto, a falta de conhecimentos conceituais relativos à infecções e reações biológicas foram determinantes para o fracasso dos primeiros implantes médicos. (RATNER, 2004). O primeiro reparo de ossos fraturados com a utilização de fios de ferro em 1775 causou polêmica devido às infecções causadas pelo implante. A tolerância dos tecidos aos fios metálicos de diversos materiais foi estudada em 1829 por J. Levert que identificou, dentre os materiais disponíveis à época, o fio de platina como o de melhor tolerância. (LAING, 1979).

A distinção entre inflamação devido à infecção e reação aos implantes inaugurou a era da moderna cirurgia asséptica em 1880 quando J. Lister suturou patas fraturadas com fios de prata e métodos de cirurgia antiséptica. Placas de metal e parafusos para a reparação de ossos fraturados foram relatados por H. Hansmann em 1886. Pregos de aço revestidos com ouro passaram a ser utilizados na Alemanha por volta de 1900. O princípio do conceito de biocompatibilidade teve início quando A. Lambotte, após estudar materiais nobres, recomendou o uso desses pregos para implantes devido sua resistência mecânica e à corrosão. O termo biocompatibilidade passou a ser usado mais tarde. (LAING, 1979).

Ainda, conforme Laing (1979), o relato de A. A. Zierold sobre implantes metálicos em cachorros em 1924 foi determinante para o início da moderna ciência dos biomateriais. O desenvolvimento de uma liga de Cromo-Cobalto-Molibdênio para uso dental denominada Vitallium por Charles S. Venable e Walter G. Stuck em 1947, marcou um importante avanço nas próteses parciais removíveis devido sua boa resistência à corrosão e biocompatibilidade.

Já Branemark (1983) destaca que muitas tecnologias metalúrgicas tiveram forte impulso durante a primeira guerra mundial com o surgimento de novas ligas metálicas, entretanto nenhuma delas apresentava biocompatibilidade adequadas. A descoberta da biocompatibilidade de ligas de cromo-cobalto-molibdênio e titânio, assim como avanços nas tecnologias de fabricação metalúrgica ocorreram durante o período da segunda guerra mundial.

Navarro (2008) cita que o relato do sucesso do emprego do titânio comercialmente puro (cp) na manufatura de placas e parafusos por Jersen e Leventhal em 1951 deu início ao uso do titânio na Inglaterra e Estados Unidos na manufatura de moldes ortopédicos, placas e parafusos. A experiência clínica demonstrou excelente resistência à corrosão e boa biocompatibilidade.

Park e Bronzino (2003) explicam que qualquer substância de origem natural ou sintética que possa ser utilizada na reparação, substituição ou aumento de parte de um tecido ou órgão pode ser definido como biomaterial e, biofuncionalidade são as propriedades mecânicas, físicas e químicas do biomaterial compatíveis com a região biológica; enquanto, biocompatibilidade pode ser definida como a interação do implante com a região biológica de modo que o biomaterial não cause danos ao meio biológico ou induza reação alérgica ou adversa. Os implantes biomédicos osseointegráveis foram definidos por Per-Ingvar Branemark que na segunda metade do século XX demonstrou a interação estável e funcional de materiais com o tecido ósseo (RATNER et al, 2004)

Park e Bronzino (2003) dividem os biomateriais em quatro grupos: 1º: Metais preciosos, como ouro e prata; 2º: Bronze, utilizado desde a antiguidade na substituição de partes do corpo. 3º: Aços inoxidáveis e as ligas de cobalto-cromo que no século XX passaram a ser utilizados como implantes devido à sua boa resistência mecânica e à corrosão, porém com elevado módulo de elasticidade e a provável liberação de íons tóxicos (LI et al, 2014; RATNER et al 2004) e, por fim, 4º: As ligas de titânio, que após a segunda metade do século XX despontaram como alternativa em função de suas propriedades como boa resistência mecânica, excelente resistência à corrosão e ao desgaste, módulo de elasticidade relativamente baixo assim como biocompatibilidade comprovada (NINOMI 2003; GEETHA et al 2009).

De fato, Navarro (2008) observa que ao estudar o histórico dos biomateriais, identificam-se 3 gerações de biomateriais metálicos: Na primeira geração, os Bioinertes que minimizam ao máximo reações adversas nos tecidos vivos, são as ligas metálicas com excelente resistência à corrosão. Na segunda geração, os bioativos que estimulam a regeneração e a osseointegração. Na terceira e atual geração, os biofuncionais, aqueles que induzem respostas celulares específicas a nível molecular, são as ligas metálicas com agentes antibióticos.

No Brasil, mais recentemente, a agência nacional de Vigilância sanitária -ANVISA (2020) define amplamente biomaterial como:

*”instrumentos, materiais ou acessórios cujo uso ou aplicação esteja ligado a 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, óticos, de acústica médica, odontológicos e veterinários”.*

Já a agência nacional de saúde suplementar – ANS (2020) define biomaterial em função das aplicações biomédicas: equipamentos de diagnóstico, equipamentos de terapia, equipamentos de apoio médico hospitalar e materiais implantáveis. Segundo a própria ANS, por materiais implantáveis entende-se:

*“artigos de uso médico ou odontológicos 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 removido unicamente por intervenção cirúrgica”.*

É notável a expansão do mercado de biomateriais. Em 2008 foram movimentados US\$25,6 bilhões no mundo, sendo 43% nos EUA e 33% na Europa, 3% na Ásia e Pacífico, 2% no Brasil e 19% ao redor do mundo. Globalmente o segmento mais representativo é o de implantes ortopédicos. No Brasil, em 2010, o mercado de biomateriais foi de US\$690 milhões. (Pires et al, 2015)

Conforme a ABIMO (Associação brasileira da indústria de artigos e equipamentos médicos e odontológicos), (2020) a área da odontologia movimentou cerca de R\$850 milhões em 2019, estima-se que em 2019 foram comercializados 2,7 milhões de implantes no Brasil (<https://saudedigitalnews.com.br> , 2021).

## **2.2-Tecido Ósseo**

O osso apresenta propriedades mecânicas essenciais para desempenhar as funções de sustentação e proteção. A matriz colágena mineralizada do tecido ósseo, a qual possui uma disposição trabeculada ou compacta característica, confere as propriedades mecânicas necessárias ao organismo (FRATZ et al, 2004; CURREY, 2002). O osso absorve as cargas geradas por forças externas ao organismo por meio de deformações elásticas próprias dessa configuração (CURREY, 2002).

As células osteócitos, que ficam nas lacunas ou cavidades no interior da matriz; osteoblastos, que ficam na periferia e osteoclastos, juntamente com a matriz óssea, compõem o tecido ósseo dividido em orgânico e inorgânico. A parte orgânica responde pela resistência do tecido e, é formada por fibras colágenas, aproximadamente 95%, e por substância amorfa, aproximadamente 5%. A parte inorgânica responde pela dureza e, é formada por fosfato de cálcio, 58% do peso, e por carbonato de cálcio, fluoreto de cálcio, fosfato e magnésio e cloreto de sódio. (JUNQUEIRA e CARNEIRO, 2008; ROSS, 1989)

Complementarmente, Dalmolin et al (2013) em estudo sobre fundamentos teóricos em biomecânica óssea e ensaios biomecânicos, trazem importantes conceitos de

biomecânica: A função de sustentar cargas aplicadas pelo deslocamento fisiológico está relacionada às propriedades de material e geometria estrutural do tecido ósseo. Devido à essas funções, os ossos são submetidos à esforços semelhantes às estruturas de engenharia. A biomecânica, junto com o estudo dos ossos normais intactos e dos fraturados, assim como a mecânica dos implantes, viabiliza avanços nos implantes e restaurações ósseas. Na área da biomecânica três aspectos são importantes: a composição e propriedades do material, sua geometria e força atuante.

A relação entre tensão e deformação é dada por  $Tensão = E \times deformação$ , onde  $E$  é o módulo de Elasticidade, ou de Young, a primeira e mais importante característica de um material, e a *deformação* é dada em %. Ossos são considerados viscoelásticos, já que suas propriedades de tensão-deformação e resistência dependem da velocidade de deformação aplicada, com o passar do tempo perdem um pouco dessa propriedade. (DALMOLIN et al, 2013).

O osso apresenta um comportamento de ductilidade e fragilidade, onde a porção orgânica (35% da matriz extracelular) responde pela resistência à fratura, tração e compressão conferindo ductilidade sem a perda da dureza. Já os componentes inorgânicos (65% da matriz) respondem pela resistência à deformação conferindo a fragilidade (CASTRO JR et al, 2008).

Anisotropia define que as propriedades mecânicas não são iguais em todas as direções. Ossos corticais são mais resistentes no sentido longitudinal do que no tangencial ou radial, ou seja, são anisotrópicos. Essa característica se deve principalmente aos osteons estarem orientados e justapostos ao longo do eixo longitudinal do osso (CORDEY, 2000; HUISKES, VAN RIETBERGEN, 2005)

Testes biomecânicos podem ser realizados para testar a resistência de diferentes implantes (MESQUITA et al, 2010). As análises biomecânicas usualmente utilizam modelos computacionais (Elementos Finitos) ou modelos in vitro ou in vivo que são utilizados para validar os modelos computacionais (PRENDERGAST et al, 2005)

Odin et al (2012) no estudo “*Determinação do Módulo de Young do osso mandibular usando análise inversa*”, ao proporem um modelo utilizando o método de elementos finitos (FEM), relatam as dificuldades para a determinação de um valor para o módulo de Young em tecido ósseo. A determinação das propriedades mecânicas de tecidos vivos tem sido um desafio. A literatura apresenta uma vasta gama de valores para o módulo de Young de ossos humanos em contrapartida aos numerosos estudos sobre o comportamento mecânico de implantes de titânio.

Dependendo do teste biomecânico empregado, o valor do módulo de Young pode oscilar muito, devido a fatores como a anisotropia do tecido ósseo e aos próprios parâmetros de ensaio. Conforme Bosisio et al apud Odin et al (2012), O módulo de Young obtido por ensaios biomecânicos pode variar entre 8 e 22,8 GPa no eixo médio de ossos longos, para grande número de amostras.

Recentemente, Dutta et al (2020) ao investigarem o efeito do tumor odontogênico especificamente na transferência de carga de uma mandíbula durante um ciclo de mastigação, usando técnicas de tomografia computadorizada e modelos de elementos finitos tridimensionais, relatam que foram observadas tensões de 25 a 30 MPa e deformações em torno de 700  $\mu\text{m}$  na mandíbula hígida, saudável, durante a mordida do molar direito.

A Tabela 1 a seguir apresenta o resultado de alguns estudos sobre ossos maxilares usando três tipos distintos de ensaios mecânicos: testes de compressão, método de flexão em três pontos, e microscopia acústica de varredura (SAM). HARA et al, 1998; LETTRY et al, 2003; SCHWARTZ-DABNEY et al 2003; TAMATSU et al 1996 , apud Odin et al, (2012) consideraram a anisotropia do tecido ósseo.

Tabela 1: Discrepância entre valores do Módulo de Young ( $E_c$  e  $E_s$ ) para mandíbula cortical (c) e esponjosa (s) encontrados na literatura.

Ref.	Ensaio mecânico	Local da amostra	Tipo de osso	$E_c$ [GPa] Min.	$E_c$ [GPa] Máx.	$E_s$ [GPa] Min.	$E_c$ [GPa] Máx.
Nakajima et all 1984	Compressão	Mandibula	cortical	1,5	15		
Tamatsu et all 1996	Dobra	Mandibula	cortical	12,6	21		
Hara et all 1998	Dobra	Mandibula	cortical	5,4	17,8		
Mish et all 1999	Compressão	Mandibula	esponjoso			3,52	240
Schwartz-Dabney et all 2003	SAM	Mandibula	cortical	10	29,9		
Lettry et all 2003	Dobra	Mandibula	corticalc	4,7	16		
Nomura et all 2003	SAM	Mandibula	ortical	18,4	46,1		
Stoppie et all 2006	Compressão	Mandibula	Cortical/ esponjoso			22	950

Fonte: Adaptado de Odin et al (2012).

## 2.3-Metalurgia Física

### 2.3.1-Solidificação dos metais

Em muitos processos metalúrgicos de fabricação, o metal passa do estado líquido para o estado sólido, numa forma acabada ou semi-acabada, por isso o estudo da solidificação dos metais é importante (ASHBY, 2007). O processo de solidificação de um

metal ou liga, em geral, compreende 3 fases: nucleação, crescimento cristalino e formação do grão. Conforme mostra a Figura 1 seguinte.

Figura 1: representação das etapas de solidificação.



Fonte: adaptado de ASBHY (2007).

Abbashian (2009) explica que, diferentemente do estado sólido, onde os átomos vibram em torno de posições definidas; no estado líquido, eles vibram aleatoriamente e acabam por entrar em colisão simultânea. Essas colisões originam um agrupamento momentâneo, surgindo um núcleo que pode se arranjar sob a forma CCC, CFC, HC, etc. A temperatura do sistema é determinante no crescimento ou dissolução desse núcleo, já que o processo ocorre por difusão. Os átomos quando migram do líquido para o núcleo se alojam nas posições de equilíbrio do reticulado, promovendo assim seu crescimento.

Conforme Ashby (2007), durante o processo, a nucleação de partículas sólidas no líquido pode ocorrer de forma homogênea ou heterogênea. A ocorrência da nucleação homogênea independe de pontos preferenciais e ocorre aleatoriamente. Nesse caso, a própria matriz fornece os átomos para a formação dos núcleos. Os átomos ligam-se uns aos outros lentamente, num processo que ocorre abaixo da temperatura de fusão.

Já a nucleação heterogênea, conforme Bresciani Filho (2011), ocorre quando existe no líquido regiões preferenciais como discordâncias, inclusões ou bolhas, pois impurezas insolúveis ou outros materiais estranhos à estrutura diminuem a energia interfacial, favorecendo o surgimento dos núcleos ao seu redor.

É o que ocorre nos processos industriais, quando os metais são fundidos em cadinhos ou moldes, nesse caso, a nucleação dos grãos se inicia pela região de interface com o cadinho ou molde, devido ao gradiente de temperatura.

O processo de cristalização ocorre a partir de núcleos estáveis, ou seja, núcleos que tenham crescido à um tamanho tal que apresentem um raio  $r$ , chamado raio crítico. Em seguida, tais núcleos chamados de embriões, crescem e levam a cristalização total. Assim a chamada taxa de nucleação se refere à taxa na qual surgem os embriões estáveis. (ABBASCHIAN, 2009)

### 2.3.2-Transformação martensítica

Conforme Morris e Olson (1986):

*“A reação martensítica é uma transformação estrutural, virtualmente não difusional, por distorção da rede, com mudança de forma predominantemente cisalhante e cuja morfologia e cinética são determinadas pela energia elástica da transformação”.*

“

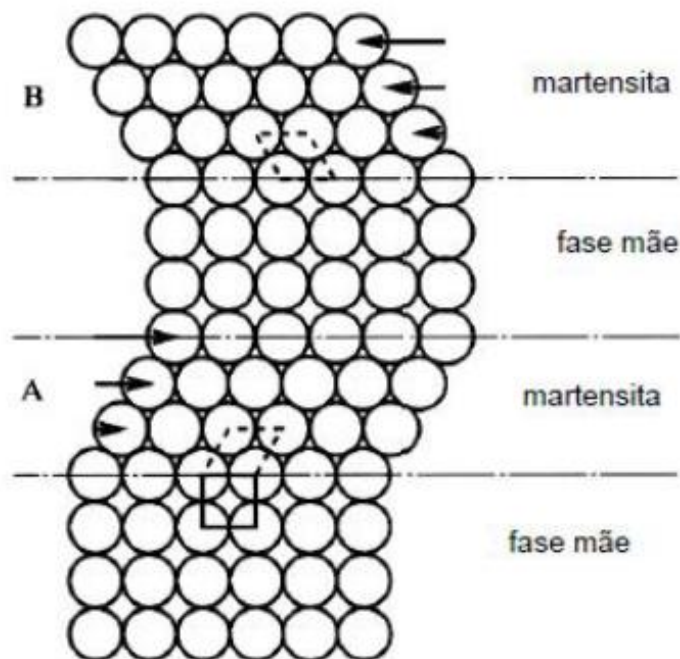
Donachie (2004) explica que o termo martensita define a estrutura acicular formada após a têmpera. No titânio puro, a transformação da fase  $\alpha$  para a fase  $\beta$  ocorre por meio desse mecanismo e se dá quando é resfriado rapidamente de temperaturas superiores à 882,50°C até temperaturas ambientes.

Ainda conforme Santos (2008), durante a transformação martensítica, a estrutura cristalina é formada pelo movimento dos átomos que ocorre de forma homogênea e continuamente de forma não difusiva. Já nos processos de solidificação e crescimento de grãos a estrutura cristalina resulta de processos termicamente ativados.

São características da transformação martensítica a movimentação dos átomos por meio do cisalhamento das ligações atômicas na rede cristalina e em distâncias equivalentes à dimensão interatômica, assim como o movimento preciso e ordenado dos átomos, chamado “movimento militar”.

A velocidade das vibrações no reticulado determina a velocidade da transformação martensítica, e, em meio sólido, ocorre próximo à velocidade do som. Não há alteração da composição, pois por não ser um processo difusivo, os átomos mantêm sua posição relativa. A Figura 2 a seguir mostra esquematicamente a relação cristalográfica entre as fases.

Figura 2: Relação cristalográfica entre as fases.



Fonte: adaptado de SANTOS (2008)

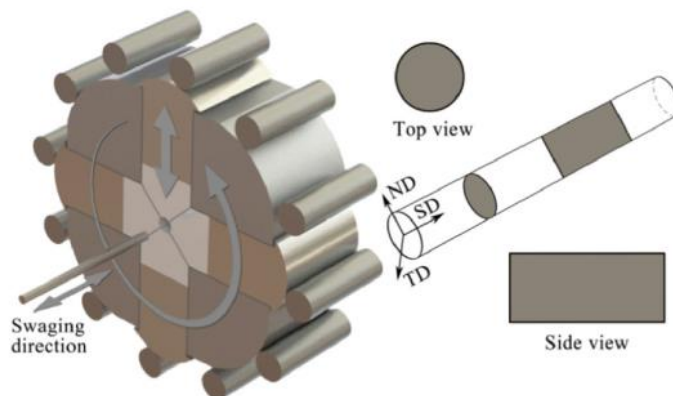
Já, mais recentemente, Bignon et al (2019), ao propor uma teoria para modelar a ocorrência de plasticidade induzida por transformação martensítica (efeito TRIP), explica que a formação da martensita após a têmpera, na ausência de tensão, é considerado como o resultado de uma competição entre a energia de deformação elástica e a força motriz química, onde a formação da martensita é o resultado de um processo de nucleação ativado termicamente seguido de um crescimento atérmico.

### 2.3.3 Forjamento rotativo a frio (“cold swaging”)

Forjamento rotativo é um tipo de processamento mecânico que pode ser realizado a quente ou a frio na fabricação de peças com geometria cilíndrica axial. É característico nesse processo a obtenção da redução do diâmetro, além do aumento da resistência mecânica.

A conformação final do material é obtida pela imposição de forças radiais compressivas na direção do raio da amostra. por meio de movimentos sucessivos e oscilantes dos martelos. (ZHANG, 2014; ROY, 2015; KOCICH et al, 2016). A Figura 3 a seguir mostra esquematicamente o processo de forjamento rotativo (“Cold Swaging”).

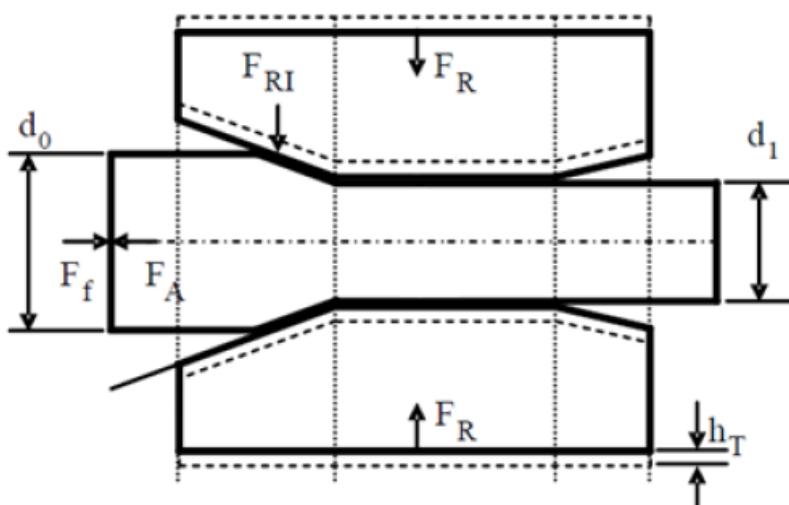
Figura 3: Ilustração esquemática do processo de forjamento rotativo



Fonte: adaptado de MENG et al (2020).

A Figura 4, seguinte, esquematiza o processo de forjamento rotativo: Mostra o cilindro de diâmetro inicial " $d_0$ " avançando por entre o cabeçote devido à força radial " $F_{ri}$ " e ao ângulo de entrada, ambos na zona de redução " $i$ ". A força radial " $F_{ri}$ " junto com o ângulo de entrada faz com que o material cilíndrico de diâmetro " $d_0$ " avance axialmente. A força de atrito " $F_a$ " surge na direção axial em reação à força " $F_f$ ". Os martelos são revestidos com uma camada dura de carbeto de tungstênio com o objetivo de reduzir a força de atrito " $F_a$ " causada pelo efetivo atrito na zona de redução " $i$ ". (KOCICH et al, 2016; HERMANN, SCHENCK, KUHFUSS, 2016).

Figura 4: Esquema do processo do Forjamento rotativo.



Fonte: adaptado de HERMANN, SCHENCK, KUHFUSS (2016).

Os sucessivos e pequenos impactos impostos pelos martelos colaboram na contenção de grandes incrementos de tensões, desse modo o material metálico pode ser conformado a frio mais facilmente do que em outros processos mecânicos como a laminação ou extrusão. A contenção de nucleações ou propagação de trincas se dá devido ao refinamento de grão e a fragmentação de segundas fases decorrente da imposição das pequenas tensões e deformações (PACHLA et al, 2015). Assim é possível a combinação com outros métodos de conformação mecânica. (KOCICH et al, 2016; PACHLA et al, 2015)

Do mesmo modo, Charni et al (2018) ao estudar a geração de tensões residuais no processo de forjamento rotativo a frio observa que modificações nas propriedades do material como o endurecimento superficial e a geração de tensões residuais são influenciadas devido a um complexo fluxo de material que por sua vez é induzido pelo martelamento incremental sucessivo e que, os parâmetros de controle do processo como a lubrificação e a velocidade de alimentação são determinantes na qualidade superficial, na dureza e nas tensões residuais. O aumento de dureza na superfície é significativo enquanto o estado de tensão também na superfície pode ser bem variado. Próximo à superfície, as propriedades são influenciadas diretamente pelos parâmetros do processo, enquanto no interior as propriedades são influenciadas apenas pelo grau de encruamento.

O encruamento decorrente da deformação a frio permite um aumento no limite de escoamento e de resistência no material, pois à baixas temperaturas, mecanismos de amaciamento são desprezíveis. Posteriores tratamentos térmicos podem ser empregados para aumentar a ductilidade da liga encruada, porém com perda no valor de escoamento.

De fato, recentemente Meng et al (2020) ao investigar a evolução microestrutural e as propriedades mecânicas do titânio cp no processo de forjamento rotativo a frio, relata que o processo confere um gradiente de dureza na direção radial, assim como melhorias nas propriedades mecânicas como alta resistência ao escoamento da ordem de 955 MPa devido ao deslocamento, contorno de grão e reforço da estrutura. No estágio final do processo são identificados diversos mecanismos de deformação plástica como o refinamento de grão e a recristalização dinâmica contínua, no entanto os mecanismos elementares que regem as mudanças microestruturais do processo ainda são desconhecidos.

O grau de deformação “ $r$ ” pode ser expresso em função da redução percentual da área da secção transversal da peça, conforme a equação (1) a seguir:

$$r = (A_0 - A_f) / A_0, \quad (1)$$

Onde “ $A_0$ ” e “ $A_f$ ” são respectivamente, as área inicial e final no processo.

Entretanto há autores, (ABDDULSTAAR et al, 2013; KOCICH et al, 2015 e 2016), que preferem expressar o grau de deformação através da deformação verdadeira “ $F_i$ ” como segue em (2):

$$F_i = \ln(A_f/A_0) \quad (2)$$

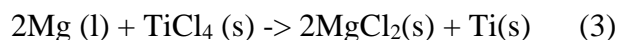
A principal desvantagem do forjamento rotativo consiste na distribuição não homogênea das deformações sobre a secção transversal da peça. Assim pode ocorrer nas regiões mais próximas da fronteira superficial deformações maiores que na região central, o que implica diretamente na formação de gradientes de microestruturas e propriedades. Importante notar também que o trabalho mecânico demandado pela alta taxa de deformação, ao ser convertido em calor não se distribui uniformemente sobre a peça e os martelos.

## 2.4-Titânio e suas ligas

### 2.4.1-Titânio

O titânio é o nono elemento em quantidade na Terra, pode ser obtido através dos minerais Rutila  $TiO_2$  ou Ilmenita  $FeTiO_3$  (POLEMAR, 1995). O metalurgista Wilhelm J. Kroll, em 1937, desenvolveu o primeiro processo para a obtenção de titânio puro, que é aplicado ainda hoje.

Na época, o titânio foi obtido a partir da redução do  $TiCl_4$  com magnésio em uma atmosfera inerte de argônio (POLEMAR, 1995). Teve início assim a produção fora do laboratório do então denominado titânio comercialmente puro (Ti-cp), a chamada primeira geração. A fórmula (3) (HABASHI,1997), a seguir demonstra o processo Kroll.



A excelente resistência à corrosão do titânio se deve a formação espontânea de uma camada superficial passiva de óxido quando em contato com a atmosfera. O titânio suporta o ataque de ácidos inorgânicos, a maioria dos ácidos orgânicos e soluções de cloreto (LOPEZ, 2001).

O titânio puro possui grande resistência mecânica, é bem dúctil e fácil de se trabalhar além de ser resistente aos tipos usuais de fadiga, possui densidade aproximadamente 60% da do aço, elevado ponto de fusão e módulo de elasticidade de 107 GPa (LIDE, 1999; DONACHIE, 2004). A Tabela 2 a seguir mostra as principais características físico-químicas do Titânio.

Devido à sua elevada resistência mecânica e baixo peso, o titânio foi inicialmente empregado na indústria aeroespacial, sendo que nos anos 50 investimentos do governo norte americano em pesquisas contribuíram para o desenvolvimento de ligas específicas (PEACOCK, 1996; WANG, 1996). As ligas de titânio tornaram-se alternativas promissoras em relação as ligas de aço até então (GEETHA, 2009).

Posteriormente, despontaram nas pesquisas as ligas do tipo fase  $\alpha + \beta$  devido sua versatilidade de propriedades obtidas por meio dos tratamentos termomecânicos (NIINOMI, 1998), a chamada segunda geração.

Tabela 2: Propriedades físico-químicas do titânio.

Propriedades	
Símbolo	Ti
Número atômico	22
Peso atômico (uma)	47,88
Densidade do sólido a 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	4,51
Estrutura cristalina a 300K	HC
Raio atômico (nm)	0,145
Ponto de fusão (°C)	1668
Transformação alotrópica (°C)	882

Fonte: adaptado de LIDE (1999)

Dentre essas, a conhecida liga Ti-6Al-4V proveniente da indústria aeronáutica e que migrou para as aplicações biomédicas, justamente devido a suas propriedades de boa resistência mecânica e à corrosão, entretanto devido à efeitos citotóxicos como a liberação de íons de Al e V, vem sofrendo restrições de aplicação como biomaterial (NASSAB e HASSAN, 2010).

Atualmente as ligas de fase  $\beta$  que apresentam baixo módulo de elasticidade e consequente melhor compatibilidade com o tecido ósseo humano são as representantes da terceira geração. E, mais recentemente, têm sido estudadas as ligas de titânio com elementos que não apresentam reações citotóxicas, como por exemplo zircônio, molibdênio e nióbio (NIINOMI et al, 2012; LI et al, 2014).

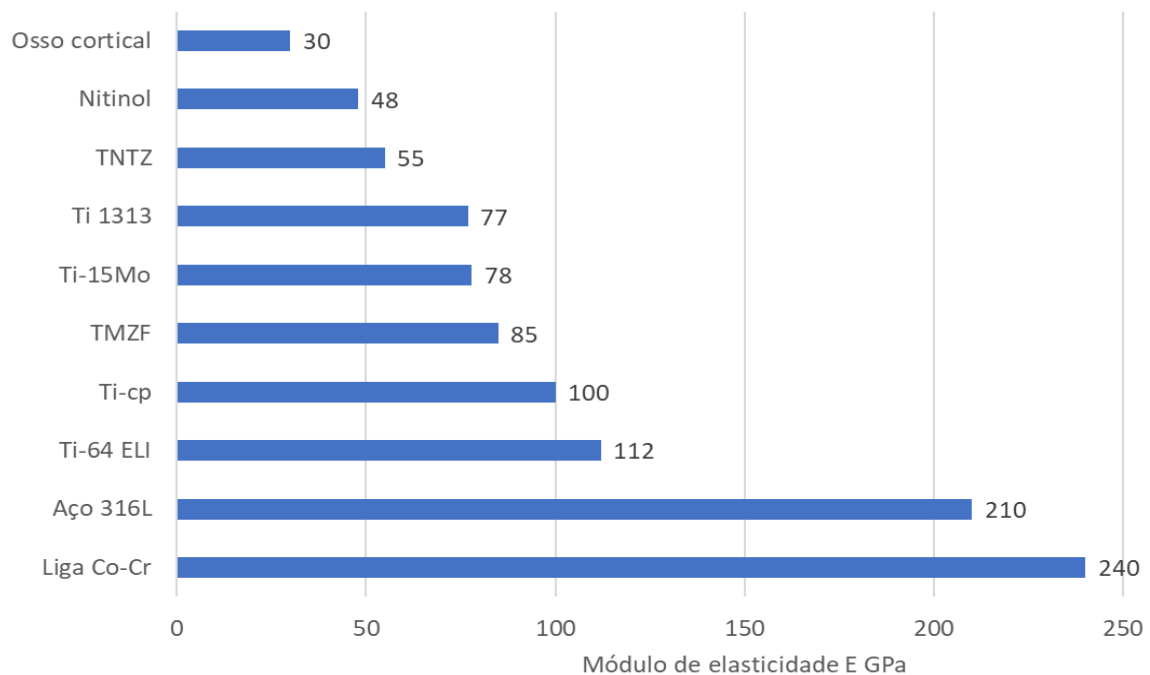
O módulo de elasticidade indica o quão rígido pode ser o comportamento de um material submetido à uma tensão dentro do regime elástico (ASHBY, SCHERCLIFF e CEBON, 2007). Por isso é uma propriedade importante para o material do implante que deve apresentar módulo de elasticidade semelhante ao do tecido ósseo.

Um implante de material com módulo de elasticidade muito maior que o do tecido ósseo acaba por suportar maior parcela de carga, assim o tecido ósseo perde densidade tornando-se frágil e quebradiço, é o chamado efeito “*stress shielding*”. Já a perda de densidade óssea ocorre em função do constante remodelamento do osso humano devido aos estímulos mecânicos. É a chamada lei de Wolff. (PARK e BRONZINO, 2003; Li et al, 2014).

Pesquisadores tem trabalhado na busca por biomateriais de implante com módulo de elasticidade próximo ao do tecido ósseo humano. O titânio cp apresenta módulo de elasticidade em torno de 100 GPa enquanto que o tecido ósseo apresenta módulo em torno

de 10 a 30 GPa (NIINOMI, 1998; GEETHA et al, 2009). A Figura 5, a seguir, apresenta alguns valores de módulo de elasticidade, para efeito de comparação.

Figura 5: Módulo de elasticidade de alguns materiais: Aço 316L (Aço inoxidável), Ti-64 (Ti-6AL-4V “Extra low intersticial”), TMZF (Ti-13Mo-6Zr-2Fe), Ti 1313 (Ti-13Nb-13Zr), TNTZ (Ti-35Nb-5Ta-7Zr), Nitinol (55Ni-45Ti equiatômico).



Fonte: adaptado de KAUR, M., SINGH, K. (2019).

#### 2.4.2-Ligas de titânio

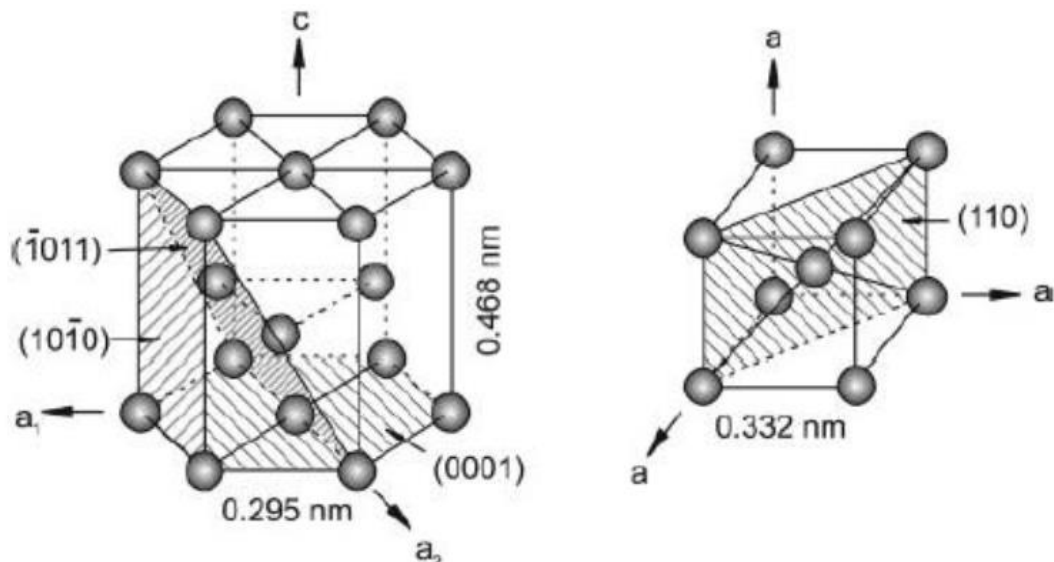
O titânio é um metal de transição do grupo IVB que possui transformação alotrópica em 882,5°C, e forma facilmente solução sólida com diversos elementos substitucionais com razão atômica de até 20% devido possuir a camada de valência incompleta (LONG e RACK, 1998), (DONACHIE, 1988; LEYENS e PETERS, 2003).

A adição de elementos de liga ao Ti busca a melhoria das propriedades mecânicas e de fabricação e está associada à estabilização da fase  $\alpha$  ou  $\beta$ . Os processos termomecânicos, por sua vez, ao alterarem a microestrutura, podem contribuir para a melhoria das propriedades mecânicas da liga (WEISS e SEMIANTINI, 1998).

O titânio puro apresenta duas fases estáveis: a fase  $\alpha$  hexagonal compacta até a temperatura alotrópica de 882,5°C, e a fase  $\beta$  cúbica de corpo centrado a partir de 882,5°C até a sua temperatura de fusão à 1670°C (COLLINGS, 1984 e JAFEE, 1970).

A Figura 6 a seguir mostra a estrutura cristalina do titânio.

Figura 6: Estrutura cristalina do titânio.



Fonte: adaptado de LEYERS e PETERS (2003).

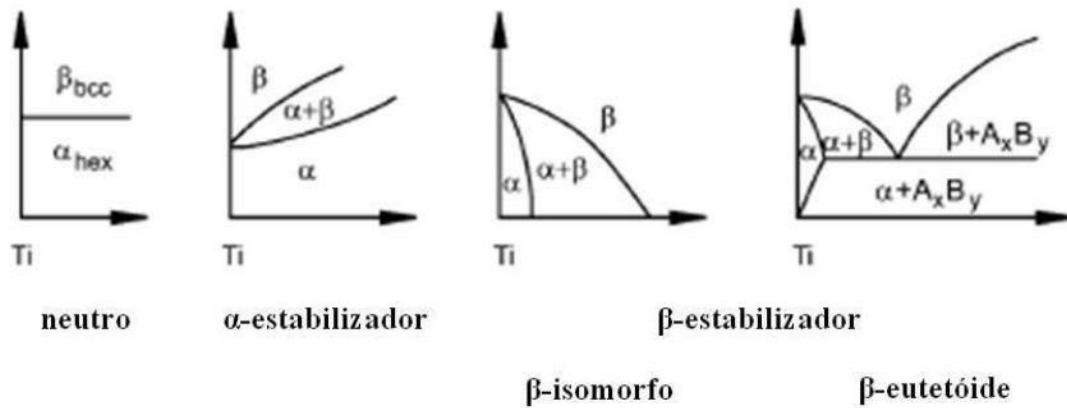
Elementos de liga em solução sólida podem alterar a temperatura de transformação de fase (temperatura " $\beta$  transus"). Elementos que aumentam a temperatura de transformação são definidos como alfa-estabilizadores enquanto elementos que diminuem a temperatura de transformação são definidos como elementos beta-estabilizadores, que por sua vez podem ser beta isomorfos ou beta eutetóides.

São exemplos de elementos  $\alpha$ -estabilizadores o Al, Ga, Sn, H, C, N, O, enquanto os elementos beta-estabilizadores correspondem aos metais de transição e os metais nobres como V, Nb, Mo, Mg, Cu, Cr, Fe. A adição dos elementos alfa ou  $\beta$  estabilizadores dá origem a uma fase de transição  $\alpha + \beta$ . (JAFEE, 1970; COLLINGS, 1984; LONG e RACK, 1998).

Os elementos zircônio, rânio e estanho não provocam grandes alterações na temperatura " $\beta$ -transus", e são classificados como neutros (LEYENS e PETERS, 2003; LÜTJERING e WILLIAMS, 2003).

Na Figura 7, a seguir, para cada diagrama "*Temperatura versus porcentagem de Zr em massa*", é mostrada a influência desses elementos estabilizadores na transformação de fases do titânio. As propriedades mecânicas das ligas de titânio são influenciadas tanto pela composição química quanto pelos tratamentos termomecânicos utilizados em seu processamento (FILIP et al, 2003 e EISENBARTH et al, 2004).

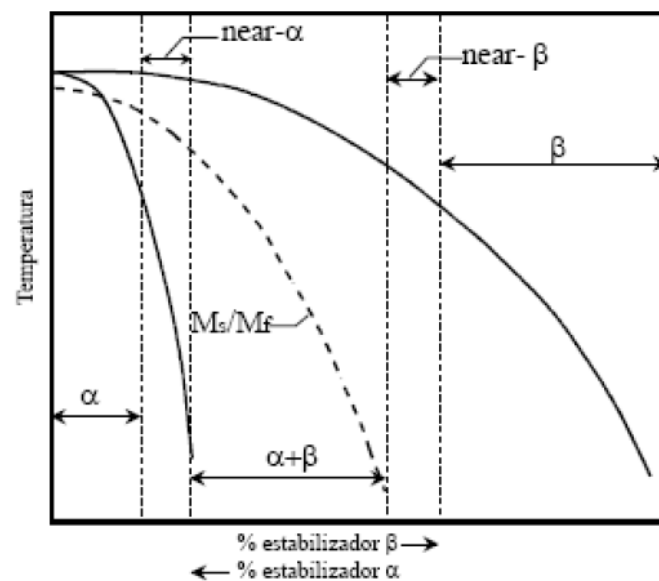
Figura 7: Influência dos elementos de liga na transformação de fase do titânio. Os diagramas mostram as fases



Fonte: adaptado de LEYENS e PETERS (2003).

Uma outra maneira de classificar as ligas de titânio é em função de suas fases através de suas linhas de transformação martensítica inicial (“ $M_s$ ”) e final (“ $M_f$ ”), assim as ligas de titânio podem ser classificadas em função da quantidade de fases presentes em sua estrutura:  $\alpha$ , quase  $\alpha$ ,  $\alpha + \beta$ , quase  $\beta$  e  $\beta$ . (LÜTJERING e WILLIAMS, 2003). Conforme Figura 8 a seguir:

Figura 8: Diagrama de fases (Pseudo Binário) para as ligas de titânio “ $M_s / M_f$ ” (linha de transformação martensítica).



Fonte: adaptado de LEYENS e PETERS (2003).

As ligas tipo  $\alpha$  apresentam bons níveis de resistência mecânica e tenacidade e não sofrem transformação dúctil-frágil. Os elementos de liga  $\alpha$ -estabilizadores aumentam a temperatura de transformação da fase  $\alpha$  em fase  $\alpha + \beta$ . Se a liga for resfriada na fase  $\alpha + \beta$  a fase torna-se termodinamicamente instável e acaba se transformando em fase “alfa”. Assim as ligas do tipo  $\alpha$  se caracterizam por não reter a fase  $\beta$  (WEISS e SEMIATIN, 1998; OLIVEIRA, V. M., 2004)

As ligas tipo quase  $\alpha$  apresentam resistência mecânica superior ao das ligas tipo  $\alpha$ , elevada resistência à fluência e, em função da taxa de resfriamento, pode ocorrer a transformação martensítica da fase  $\beta$  em fase  $\alpha'$ . A Martensita possui estrutura cristalina hexagonal distorcida proveniente da falta do aumento difusional da fase  $\beta$  para a fase  $\alpha$ , apresentando uma morfologia acicular grosseira. A adição de elementos de liga pode aproximar a temperatura de início da martensita “ $M_s$ ” à temperatura ambiente. (LEYENS e PETERS, 2003; BANERJEE e WILLIAMS, 2013), ou seja, a fase “ $\alpha$  linha” é uma fase martensítica de estrutura hexagonal compacta que ocorre em tratamentos térmicos com aquecimento superior a temperatura de transformação alotrópica 882,5°C e depois resfriado rapidamente. O Ti cp submetido à tempera retém pequenas frações da fase  $\beta$  metaestável, e de modo adifusional, ocorre a transformação  $\beta$  em  $\alpha'$ .

As ligas do tipo  $\alpha + \beta$  são as ligas mais versáteis pois pode-se obter diversas microestruturas por meio de tratamentos térmicos, apresentam boa resistência mecânica, boa usinabilidade e boa conformação mecânica. As fases  $\alpha$  e  $\beta$  podem coexistir em temperatura ambiente em função do controle da quantidade dos elementos de liga. (FLOWER, 1990). Uma pequena quantidade de elementos de liga  $\beta$ -estabilizadores aumenta a fase  $\alpha + \beta$ . Assim, as ligas do tipo “alfa mais beta” se caracterizam por reter uma pequena quantidade da fase  $\beta$ . (MELLO, 2004 e COLLINGS, 1983).

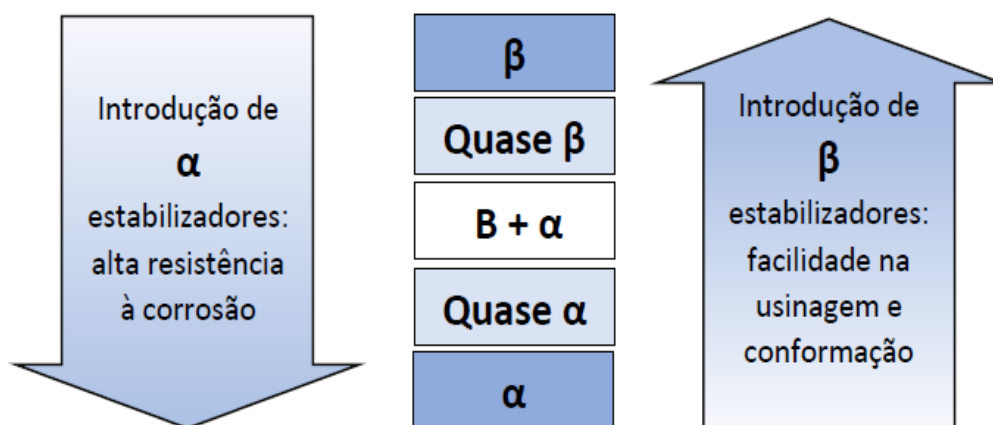
As ligas do tipo quase  $\beta$  apresentam os maiores níveis de resistência mecânica e boa conformação mecânica. Nestas ligas existem mais elementos de liga  $\beta$ -estabilizadores e menos elementos de liga  $\alpha$ -estabilizadores. Essas ligas podem ser tratadas termicamente por envelhecimento (isotérmica), onde pode ocorrer a formação da fase “ $\omega$  metaestável”. A fase  $\omega$  é uma fase de transição entre a transformação de  $\alpha$  para  $\beta$  e que possui simetria trigonal ou hexagonal, e pode ser originada também a partir de resfriamento rápido (atérmica) ou por deformação mecânica. A fase  $\omega$  resulta na fragilização e aumento do módulo de elasticidade. A fase  $\omega$  possui estruturas cristalinas que dependem muito do elemento de liga, podendo ser cúbicas em algumas ligas Ti-Cr, hexagonal nas ligas Ti-6Al-4V, ou ortorrômbicas nas ligas Ti-Nb. Essas ligas também podem ser temperadas, onde pode ocorrer a precipitação da fase  $\alpha$  nos contornos de grão da fase  $\beta$ . (LEYENS e PETERS, 2003; BANERJEE e WILLIAMS, 2013).

As ligas do tipo  $\beta$  apresentam boa resistência mecânica e alta taxa de conformação mecânica, sendo indicadas para trabalho a frio, além de ser o tipo de liga que apresenta os menores módulos de elasticidade, no entanto, apresentam também a transição dúctil-frágil característica dos metais de estrutura cúbica de corpo centrado. Estas ligas, em temperatura ambiente, possuem somente a fase  $\beta$  e contém grande quantidade dos

elementos de liga  $\beta$ -estabilizadores. (TANG et al, 2000). A Figura 9, a seguir, sistematiza os efeitos alfa e beta estabilizadores em ligas de titânio.

A introdução de elementos  $\alpha$ -estabilizadores promove a alta resistência a corrosão, enquanto a introdução e elementos  $\beta$ -estabilizadores promove a facilidade na usinagem e conformação mecânica:

Figura 9: Efeito dos estabilizadores  $\alpha$  e  $\beta$  em ligas de titânio.



Fonte: adaptado de DONACHIE (2004)

### 2.4.3 O sistema Ti-Zr

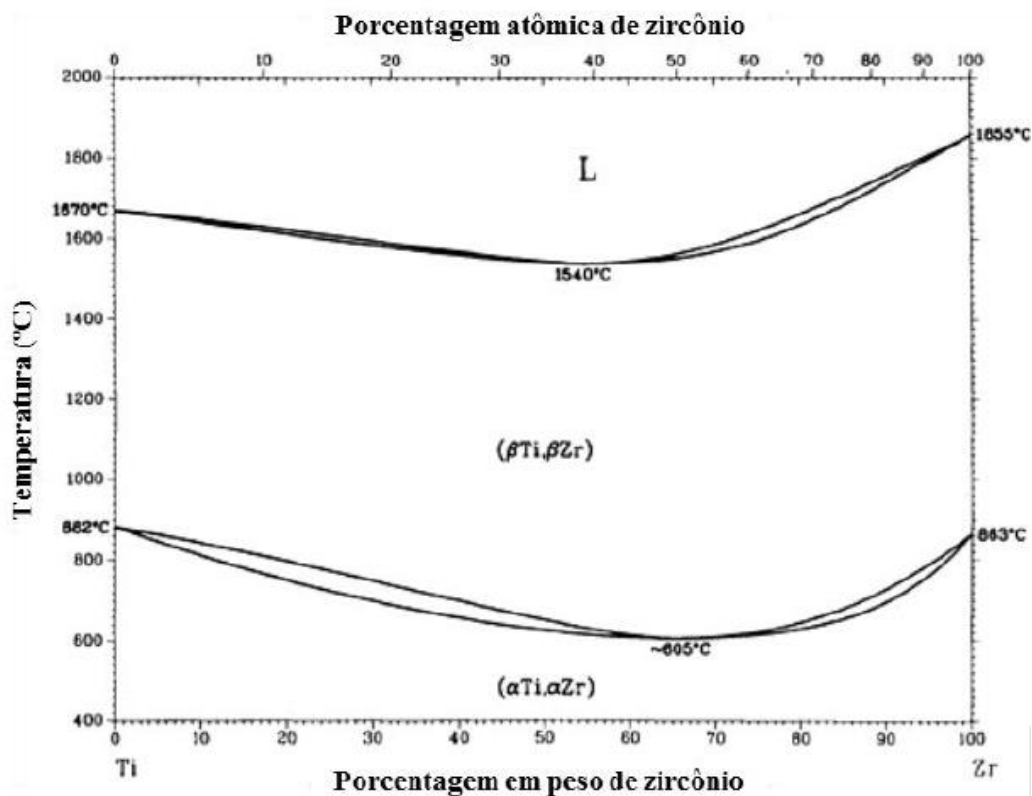
A tabela a seguir mostra as propriedades físico-químicas do zircônio.

Tabela 3: Propriedades físico-químicas do zircônio.

Propriedades	
Símbolo	Zr
Número atômico	40
Peso atômico (uma)	91,224
Densidade do sólido a 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	6,50
Estrutura cristalina a 300K	HC
Raio atômico (nm)	0,159
Ponto de fusão (°C)	1852
Transformação alotrópica (°C)	872

Fonte: adaptado de LIDE (1999)

Figura 10: Diagrama de fases Ti-Zr.



Fonte: adaptado de ASM HANDBOOK, v.3 (2005)

Como elemento de liga, o zircônio pode melhorar tanto a resistência mecânica quanto à corrosão e ainda a biocompatibilidade. Metalurgicamente, o zircônio pode diminuir a temperatura de início da transformação da fase martensítica  $\alpha'$  ( $M_s$ ) e, também, um pouco da temperatura de fusão, facilitando o processamento mecânico. (LEYENS e PETERS, 2003; HO et al, 2009). A Figura 10, anterior, mostra o diagrama de equilíbrio de fases para o sistema Ti-Zr, onde pode se observar a pequena diminuição na temperatura de fusão, assim como a solubilidade completa do zircônio tanto na fase  $\beta$  quanto na fase  $\alpha$ .

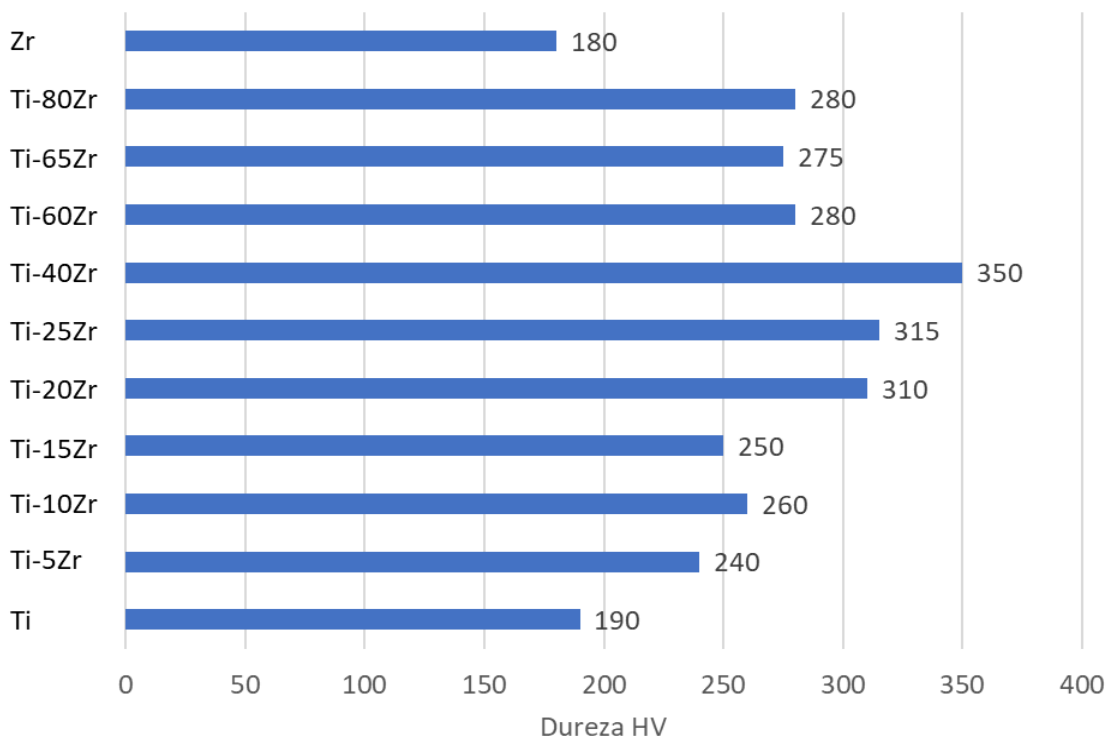
A temperatura de fusão da liga pode ser diminuída com a adição de zircônio até 65,5% em peso. Em temperatura ambiente, as ligas do sistema Ti-Zr apresentam estrutura hexagonal compacta. Sua conformação mecânica pode ser realizada sem a presença de trincas quando a fase  $\beta$  é predominante, devido sua menor dureza. A fase  $\beta$  pode ser obtida a partir de tratamentos térmicos de têmpera (BANERJEE, 2007).

A figura 11, a seguir, apresenta uma compilação dos valores de microdureza Vickers para ligas do sistema Ti-Zr obtidos na literatura. Smith e Sandland desenvolveram em 1925 o método que utiliza um penetrador de diamante de base quadrada com ângulo entre faces de  $136^\circ$ , dessa maneira, ao contrário da dureza Brinell,

a dureza Vickers passa a ter uma escala contínua. A dureza Vickers é definida como o quociente entre a carga aplicada em  $\text{Kgf/mm}^2$  e a área da impressão em  $\text{mm}^2$ . A representação é feita pelo valor da dureza seguido do símbolo HV (Hardness Vickers) e eventualmente por um segundo valor que indica a carga aplicada por um tempo de 10 a 15s. A microdureza Vickers utiliza cargas bem menores e um penetrador semelhante, porém menor, de modo que o tamanho da impressão precisa ser aferido em um microscópio. A microdureza Vickers é utilizada em amostras muito pequenas ou em camadas superficiais. Usualmente utiliza-se a expressão HV em referência ao fabricante das primeiras máquinas, Vickers-Armstrong, assim, adotaremos a expressão HV sem prejuízo de entendimento.

Ho et al (2008) ao pesquisar a estrutura e propriedades mecânicas do sistema Ti-Zr, explica que dureza e o módulo de elasticidade dessas ligas aumentam gradualmente com a adição do zircônio. A adição de zircônio ao titânio leva à formação da fase martensítica  $\alpha'$  apresentando a morfologia acicular típica, assim como, à diminuição da sua temperatura de início (" $M_s$ ").

Figura 11: Microdureza Vickers para diversas ligas do sistema Ti-Zr em % de peso.



Fonte: adaptado de HO, 2008; HSU, 2009 apud CORREA (2014)

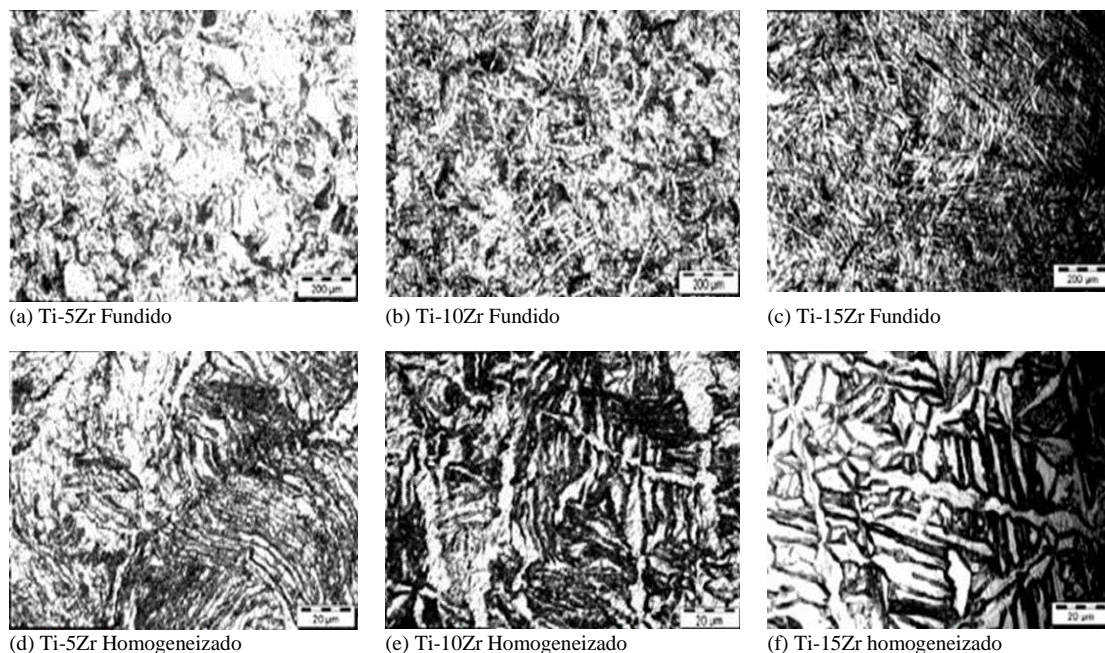
Já Hsu et al (2009) mostra que as propriedades mecânicas das ligas Ti-Zr se alteram em função da concentração de Ti, apresentando em geral boa ductilidade, baixo módulo

de elasticidade, elevada resistência mecânica e recuperação elástica. Demonstra por meio da análise estrutural, que a estrutura cristalina das ligas Zr-(0, 10, 20, 30, 40)Ti é sensível à concentração de Ti; o Zr puro sem Ti apresenta estrutura totalmente  $\alpha'$ , com o aumento gradual da porcentagem de titânio a estrutura transforma-se gradualmente em  $\beta$ , até que para a liga Zr-40Ti a estrutura é totalmente  $\beta$ . Com o aumento da taxa de Zr, a formação acicular da martensita  $\alpha'$  diminui gradualmente enquanto os grãos equiaxiais da fase  $\beta$  aumentam gradualmente. A liga Ti-10Zr demonstrou o melhor potencial para aplicação biomédica. De fato Ho (2008), assim como Correa (2014), concluem que as ligas Ti-(5, 10, 15)Zr são adequadas para a aplicação em implantes odontológicos devido suas propriedades.

Ainda, HSU et al (2011) observa que as propriedades mecânicas das ligas se alteram também conforme as mudanças estruturais. Demonstram por meio da liga Zr-30Ti que a estrutura é sensível a diferentes tratamentos térmicos: a liga bruta de fusão apresenta estrutura totalmente  $\beta$ , enquanto no processo de solubilização a 1100°C por 10 min com resfriamento ao ar, água e nitrogênio líquido apresenta estrutura  $\alpha + \beta$ , e, a mesma liga após solubilização e posterior aquecimento a 900°C com resfriamento lento em forno apresenta estrutura totalmente  $\alpha$ .

Correa (2015) compila em forma de tabela a estrutura cristalina das ligas do sistema Ti-Zr em função dos tratamentos térmicos e da composição, como mostrado a seguir na Tabela 4.

Figura 12: Micrografias de ligas do sistema Ti-Zr.



Fonte: adaptado de CORREA (2014).

Já Correa et al (2014) observa que a dureza e o módulo de elasticidade apresentam comportamento não linear. Demonstra por meio das ligas Ti-(5, 10, 15)Zr que a estrutura acicular da martensita  $\alpha'$  aumenta com o incremento da taxa de Zr e que, a estrutura cristalina hexagonal apresenta distorção devido ao maior raio atômico do Zr em relação ao Ti. A estrutura martensítica acicular se torna mais fina em função do aumento da concentração de zircônio e consequente diminuição da temperatura de transformação martensítica. Micrografias das ligas Ti-(5, 10, 15)Zr são mostradas na Figura 12, a seguir.

Tabela 4. Relação da composição e estrutura para o sistema Ti-Zr nas condições fundida e homogeneizada a 1000°C por 24hs resfriado no forno (adaptado de Correa, 2015).

Referência	Liga	Condição	Fases
Ho et al 2008	Ti-cp	Fundida	$\alpha$
Correa et al 2014	Ti-5Zr	Homogeneizada	$\alpha'$
Ho et al 2008, Correa et al 2014	Ti-10Zr	Fundida	$\alpha'$
Ho et al 2008, Correa et al 2014	Ti-10Zr	Homogeneizada	$\alpha'$
Correa et al 2014	Ti-15Zr	Homogeneizada	$\alpha'$
Ho et al 2008	Ti-20Zr	Fundida	$\alpha'$
Ho et al 2008	Ti-30Zr	Fundida	$\alpha'$
Ho et al 2008	Ti-40Zr	Fundida	$\alpha'$
Li et al 2011	Ti-45Zr	Fundida	$\alpha'$
Hsu et al 2009	Ti-60Zr	Fundida	$\beta$
Li et al 2011	Ti-66Zr	fundida	$\alpha'$
Hsu et al 2009, Hsu et all 2011	Ti-70Zr	Fundida	$\beta$
Hsu et al 2009	Ti-80Zr	Fundida	$\beta + \alpha'$
Hsu et al 2009	Ti-90Zr	Fundida	$\alpha'$
Hsu et al 2009	Zr cp	Fundida	$\alpha'$

Fonte: adaptado de Correa (2015).

Ho (1999) analisa que, de modo geral, as ligas “beta” apresentam menor módulo de elasticidade que as ligas  $\alpha$  e  $\alpha'$ , visto que na literatura são encontrados diversos resultados para várias ligas de titânio em equilíbrio ou em estado metaestável.



### 3-MATERIAIS E METÓDOS

#### 3.1-Obtenção das ligas

Para a confecção das amostras foi empregado o titânio comercialmente puro, isto é, com 99,7% de pureza fornecido na forma de barras pela empresa “Sandinox” e o zircônio, também comercialmente, puro com 99,5% de pureza. As amostras foram fundidas em um forno à arco voltaico lacrado sob atmosfera inerte em argônio. O forno é equipado com cadinho de cobre refrigerado à água e eletrodo de tungstênio não consumível. A temperatura no arco voltaico pode chegar a 3000°C.

A atmosfera inerte obtida com argônio é necessária para se minimizar o processo de oxidação durante as altas temperaturas. O cadinho de cobre e o eletrodo de tungstênio não consumível por sua vez conferem boa homogeneidade química e microestrutural.

Foram fundidas três amostras na forma de lingotes com aproximadamente 50g cada uma, com respectivamente 25%, 50% e 75% em massa de Zr.

O Ti e o Zr foram cortados com o auxílio de um disco diamantado. Após o corte, o Ti e o Zr foram atacados quimicamente em uma solução de HNO<sub>3</sub> e HF na proporção de 4:1 em um processo de decapagem para a retirada das impurezas. Após a decapagem os materiais foram novamente pesados e não foi observada redução de massa. Para a pesagem e obtenção das porcentagens em massa foi utilizada uma balança analítica marca “Ohaus”, modelo “Explorer” com precisão de 0,0001 g. A Figura 13 a seguir mostra um panorama dos equipamentos utilizados para produção das ligas.

Figura 13: Fabricação das ligas.



(a) Forno de fusão a arco voltaico com eletrodo não consumível.



(b) Visão da bomba mecânica de vácuo.



(c) Visão do cadinho de cobre refrigerado à água

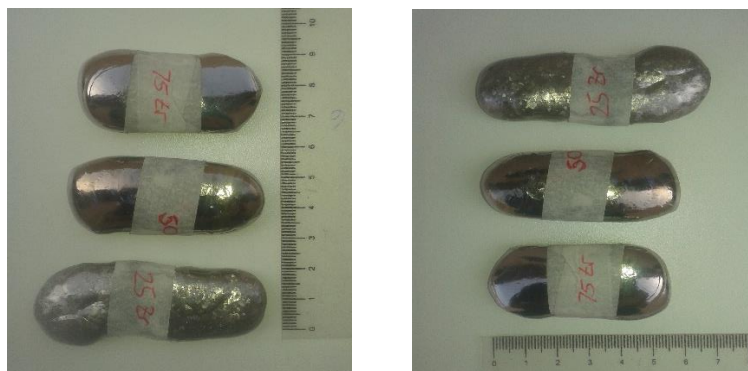
Fonte: autor (2022).

Após o cadinho ser abastecido com os materiais limpos, o forno foi preparado para a fusão. A câmara de fusão do forno é fechada hermeticamente e inicia-se o processo de purga, ou seja, obtenção do vácuo da ordem de  $10^{-2}$  mBar e em seguida preenchimento da câmara com argônio à uma pressão de 2 mBar.

O procedimento de purga é repetido por 5 vezes até se alcançar a completa limpeza da câmara. Na última purga a câmara é preenchida com argônio à uma pressão de 1 Bar. Para a obtenção do vácuo, o forno é equipado com uma bomba mecânica e um sistemas de válvulas que controlam a entrada e a saída do argônio.

Tem início então o processo de fusão movimentando-se o eletrodo não consumível sobre o material alojado no cadinho. Esse procedimento é manual e depende da habilidade do operador. Para se garantir a homogeneidade, o lingote é refundido mais 5 vezes, sendo que a cada refusão o lingote é girado  $180^\circ$  dentro da câmara. Foram produzidos 2 lingotes para cada amostra de liga, num total de 6 lingotes. Os lingotes possuem aproximadamente 50g cada um e forma de gota. A Figura 14 a seguir mostra a aparência dos lingotes.

Figura 14: Lingotes fundidos brutos. Ti-25Zr, Ti-50Zr, Ti-75Zr.



Fonte: autor (2022)

### 3.2-Forjamento rotativo a frio (“cold swaging”)

Após a fusão, os lingotes obtidos foram submetidos ao processo de forjamento rotativo à frio. Nesse processo, por meio de conformações mecânicas de compressão sucessivas, a amostra tem sua seção transversal reduzida e seu comprimento alongado. A geometria cilíndrica da amostra assim obtida será mais adequada para os ensaios de tração.

Cada lingote foi cortado manualmente com o auxílio de um arco de serra em seu sentido longitudinal, obtendo-se assim 3 pedaços com aproximadamente 50 mm de comprimento e seção irregular. Os pedaços de lingote foram então usinados em uma

plana mecânica convencional para a obtenção de uma secção quadrada. Em seguida foram usinados em torno mecânico convencional para a obtenção da secção circular de 9 mm. A Figura 15 a seguir ilustra cada etapa da preparação dos lingotes.

Figura 15: Preparação dos lingotes fundidos para o processo de forjamento rotativo.



(a) Corte manual do lingote fundido



(b) Lingote cortado



(c) Obtenção da secção quadrada por aplainamento



(d) Obtenção da secção circular por torneamento



(e) Aspecto dos lingotes prontos para o forjamento



(f) Aspecto dos lingotes prontos para o forjamento

Fonte: autor (2022)

No processo de forjamento rotativo a frio (*“cold swaging”*), a amostra é submetida a 9 passes de martelamentos sucessivos em sua direção radial.

Em cada passe é utilizado um conjunto de 4 matrizes de forjamento rotativo, de modo que ao final do passe a secção transversal é reduzida e o comprimento é alongado. Em cada passe a área da secção é reduzida, conforme a Tabela 5 a seguir, e ao final dos 9 passes a redução total da secção obtida é de 50% em média.

Porém existe variação em função do desgaste irregular nos conjuntos de matrizes, algumas matrizes nem mesmo diminuem a secção, e por isso as amostras não terminam o

processo com o mesmo diâmetro final, não implicando em dificuldades no posterior ensaio de tração. Para esse processo de forjamento foi utilizada a forja rotativa Fenn Swage 3F AMCA International USA, que possui entrada máxima de 16 mm.

Tabela 5: Seqüência de matrizes padronizadas utilizadas no forjamento.

Diâmetro de entrada [pol]	Diâmetro de entrada [mm]	% redução no diâmetro	Redução em mm	% de redução na área
0,280	7,112	10,26	0,813	19,46
0,250	6,350	10,71	0,762	20,28
0,230	5,842	8,0	0,508	15,36
0,210	5,334	8,70	0,508	16,64
0,190	4,826	9,52	0,508	18,14
0,172	4,369	9,47	0,457	18,05
0,155	3,937	9,88	0,432	18,79
0,140	3,556	9,68	0,381	18,42
0,125	3,175	10,71	0,381	20,28

Fonte: autor (2022).

Figura 16. Processo de forjamento rotativo.



(a) Forja rotativa Fenn Swage 3F  
AMCA International USA



(b) Conjunto de matrizes (martelos)



(c) Operação de alimentação manual

Fonte: autor (2022).

A Tabela 5, anterior, mostra as matrizes, ou martelos, com as dimensões padrões. Importante notar que devido ao desgaste nem todos os martelos promovem a redução de secção esperada. O resultado prático pode ser diferente do esperado. A Figura 16 na seqüência, ilustra a o equipamento de forja e o procedimento manual do processo.

### 3.3-Tratamento térmico de homogeneização

Após o processo de forjamento à frio, as amostras foram submetidas à um tratamento térmico de homogeneização. O objetivo do tratamento é a obtenção de uma estrutura estável, ou seja, alcançar uma microestrutura homogênea e sem tensões residuais provenientes do processo de forjamento. As amostras foram aquecidas acima da temperatura de transição alotrópica 882,5 °C. Foi adotada uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto até se atingir 1000 °C. As amostras permaneceram por 1000 °C pelo período de 24 Hs, em seguida o forno foi desligado e as amostras resfriaram-se lentamente até a temperatura ambiente dentro do próprio forno. Todo o processo se deu em vácuo da ordem de  $10^{-2}$  Torr obtido por bomba mecânica.

A figura 17 a seguir mostra os equipamentos empregados no processo de tratamento térmico de homogeneização.

Figura 17. Visão dos equipamentos empregados no processo de tratamento térmico de homogeneização das ligas.



(a) Visão do forno



(b) Detalhe do forno



(c) Bomba geradora de vácuo "Edwards"

Fonte: autor (2022).

Após a obtenção das amostras forjadas e ao tratamento térmico de homogeneização, tem início a etapa de caracterização química, estrutural microestrutural e mecânica das amostras. Para tanto as amostras foram reunidas em 3 grupos: 1º grupo: 3 varetas de Ti-25Zr forjadas sem tratamento térmico e 3 varetas de Ti-25Zr forjadas com tratamento térmico, 2º grupo da mesma maneira para as amostras de Ti-50Zr e 3º grupo da mesma maneira para Ti-75Zr. Conforme mostrado na tabela 6 a seguir. A primeira e

segunda varetas foram utilizadas no ensaio de tração enquanto a terceira vareta foi utilizada nos demais ensaios.

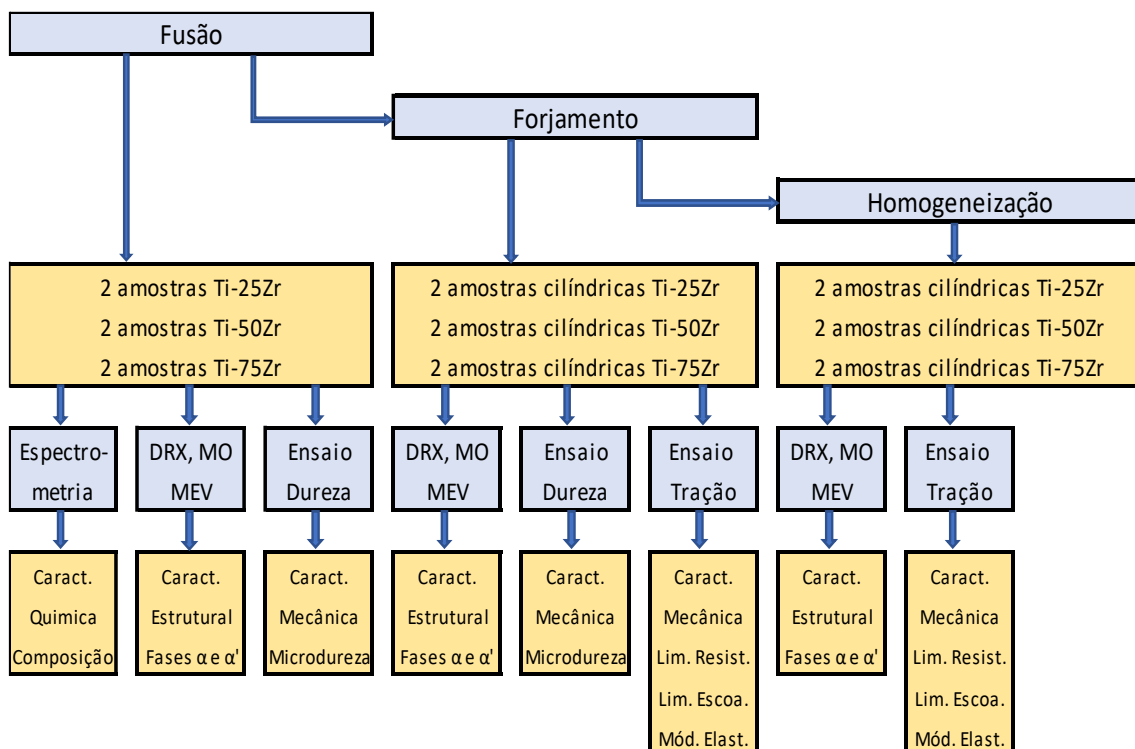
Tabela 6: Identificação das amostras obtidas após fusão, forjamento e tratamento

Identificação	Forjadas sem trat. Térmico	Forjadas com trat. térmico
1º grupo Ti-25Zr	3 varetas diâm. 3,8mm x compr. 170mm	3 varetas diâm. 3,8mm x compr. 170mm
2º grupo Ti-50Zr	3 varetas diâm. 3,8mm x compr. 170mm	3 varetas diâm. 3,8mm x compr. 170mm
3º grupo Ti-75Zr	3 varetas diâm. 3,8mm x compr. 170mm	3 varetas diâm. 3,8mm x compr. 170mm

Fonte: autor (2022).

Após a identificação das amostras foi planejado um roteiro de ensaios a serem realizados para a caracterização química, estrutural, microestrutural e mecânica das ligas. A Figura 18, a seguir mostra esse roteiro por meio de um fluxograma.

Figura 18: Fluxograma mostrando o plano de ensaios para a caracterização.



Fonte: autor (2022).

### **3.4-Caracterização das amostras**

A caracterização química foi feita por espectrometria de energia dispersiva de raios X “EDS”. A caracterização estrutural segundo a técnica de difração de raios X. A caracterização microestrutural por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura “MEV”. A caracterização das propriedades mecânicas conforme os ensaios de microdureza Vickers de acordo com norma ASTM E384 e ensaio de tração convencional de acordo com a norma ASTM A370.

#### **3.4.1-Caracterização química**

##### **Composição química por EDS**

O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura convencional TOPCOM modelo SM-300 acoplado ao detetor de EDS BRUCKER xflash 6130, equipamento pertencente ao instituto de química IQ da UNESP Araraquara.

#### **3.4.2-Caracterização estrutural.**

##### **Difração de raios X**

As amostras utilizadas para a obtenção dos difratogramas de raios X, ou seja, a caracterização estrutural de fases, foram as mesmas amostras embutidas e polidas utilizadas para o ensaio de microscopia ótica. As amostras foram limpas imersas em álcool isopropílico em ultrassom por 15 min. As medidas de difração de raios X foram obtidas em um difratômetro Rigaku, modelo D/Max-2100PC, com os seguintes parâmetros: radiação Cu-K $\alpha$  com comprimento de onda de 1,544 Å, corrente de 20 mA, potencial de 40 kV.

Utilizou-se o modo de tempo fixo com passo de 0,02 ° e tempo de permanência de 1,6 segundos, no intervalo de 15 ° a 90 ° (ângulo 2 $\theta$ ) nos difratogramas completos. As fases caracterizadas nos difratogramas foram identificadas com auxílio do software X’Pert High Score Plus, desenvolvido pela Malvern Panalytical que utiliza o banco de dados COD (Crystallograph Open Database) e um banco de dados HSP próprio. O espectro obtido foi plotado com o software livre Origin 6.0.

### 3.4.3 Caracterização microestrutural

#### Microscopia Ótica

Para a obtenção das micrografias no microscópio ótico, as amostras foram preparadas segundo as técnicas de metalografia convencionais. Foram cortadas seções de espessura de 4 mm de cada uma das amostras. Para o corte foi utilizada a seccionadora marca “Buehler” modelo “Isomet 1000” equipada com disco diamantado à uma rotação de 200 rpm. A rotação baixa procurou evitar o aquecimento excessivo na secção do corte. Em seguida as amostras foram embutidas a quente em resina “Baquelite”, obtendo-se tarugos de diâmetro 25 mm por altura 20 mm. Foi utilizada uma embutidora marca “Arotec” modelo “30 Mi”. As amostras embutidas foram niveladas com lixamentos sucessivos e cruzados nas granulometrias de 400, 600, 1200 e 1500, em seguida polidas com solução de diamante em pó de granulometria 6  $\mu\text{m}$  por 5 min e finalmente com solução de alumina de granulometria 1  $\mu\text{m}$  por mais 10 min. O resultado final foi uma superfície espelhada adequada para a microscopia ótica. A Figura 19, a seguir, mostra os equipamentos utilizados e a amostra obtida depois do embutimento e preparação metalográfica.

Figura 19. Visão dos equipamentos empregados na obtenção das amostras embutidas.



Fonte: autor (2022).

Após ataque químico, as micrografias foram obtidas por meio de um microscópio metalográfico ótico marca “Carl Zeiss”, modelo “Axiovert” equipado com câmera digital e software aquisitor de imagem Leica LAS EZ. A Figura 20, a seguir, mostra os equipamentos utilizados e as mostras embutidas.

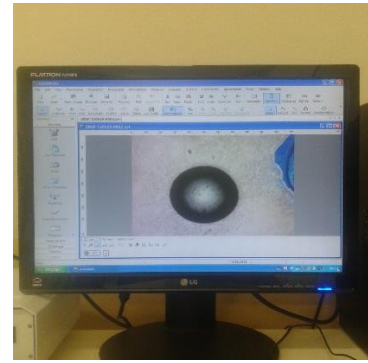
Figura 20. Visão dos equipamentos empregados no processo de microscopia ótica.



(a) Aspecto das amostras.



(b) Visão do microscópio ótico metalográfico “Carl Zeiss AxioVert”.



(c) Software aquisitor de imagens “Leica LAS EZ”.

Fonte: autor (2022).

## Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a obtenção das imagens no microscópio eletrônico de varredura, MEV, foram utilizadas as mesmas amostras preparadas para a microscopia ótica. O embutimento foi usinado para que as amostras ficassem com dimensões finais de diâmetro 8 mm por altura 4 mm. As amostras foram limpas em álcool isopropílico em ultrassom por 15 min. As imagens foram obtidas no equipamento marca “Zeiss” modelo “EVO LS-15”. A Figura 21, a seguir, mostra os equipamentos utilizados para a microscopia eletrônica de varredura.

Figura 21. Visão dos equipamentos utilizados no processo de microscopia eletrônica de varredura.



(a) Limpeza em ultrassom



(b) microscópio “ZEISS EVO LS 15”



(c) Detector “INCA X ACT”

Fonte: autor (2022).

### 3.4.4 Caracterização mecânica

#### Microdureza

Para leitura das microdurezas foram utilizadas as mesmas amostras preparadas para microscopia ótica. As amostras foram limpas em álcool isopropílico em ultrassom por 15 min. Foi adotada pré-carga (“*loading*”) de 9,807N e tempo (“*dwell*”) de 5 s. Foi calculada a média de 3 leituras distribuídas ao longo de uma linha de 5 mm sobre a amostra. O ensaio foi conduzido conforme norma ASTM E384.

As leituras foram obtidas no microdurômetro digital para ensaio de microdureza Vickers marca “Time Group” modelo “MHV 2000” com aplicação motorizada da carga e medição via microscópio ótico, leitura automática na faixa de 5 a 2500 HV e ajuste do tempo de pré-carga de 5 a 60 s. equipado com micropenetrador Vickers padrão. Foram utilizadas amostras fundidas em bruto e amostras após forjamento a frio e, ambas embutidas e com tratamento metalográfico padrão para a microscopia ótica.

O objetivo da avaliação de dureza nas amostras fundidas é identificar o perfil de dureza em função da caracterização química, ou seja, do teor e distribuição de Zr. Nas amostras submetidas a conformação mecânica por forjamento rotativo o foco é avaliar a variação do perfil de dureza em função da caracterização estrutural identificada. Portanto, não será avaliada a dureza nas amostras homogeneizadas.

#### Ensaio de tração.

O ensaio de tração é ferramenta importante para a determinação das características mecânicas da amostra tais como os limites de escoamento e de ruptura. Através do gráfico “*tensão versus deformação*” também é possível se avaliar o comportamento das amostras e se obter o módulo de Young ou Módulo de Elasticidade. O ensaio foi realizado em laboratório com ambiente controlado à temperatura de 22 °C e conforme as normas americanas ASTM A370 e ASTM E-8M.

O corpo de prova foi preparado com segmento do próprio material, com diâmetro de 3,8 mm, conforme a norma ASTM A931 para cabos de aço e fios. A curva “*tensão versus deformação*” foi obtida na máquina universal de ensaio de tração marca “EMIC” modelo DL2000 com certificado de calibração RBC no. 142/2018. Foi utilizado um extensômetro eletrônico com certificado de calibração RBC no. 145/2018, um paquímetro digital com certificado de calibração RBC no. 0360/2018/001-1 e um termohigromêtro com certificado de calibração no. 55191-108. A Figura 22, a seguir, mostra o equipamento utilizado para o ensaio de tração e o corpo de prova utilizado.

Figura 22: Aspecto do equipamento utilizado no ensaio de tração convencional.



(a) Visão da máquina de tração EMIC DL2000.



(b) Visão da máquina de tração EMIC DL2000.



(c) Corpo de prova.

. Fonte: autor (2022).



#### 4-RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 7: Forjamento rotativo a frio. Reduções efetivas e grau de encruamento.

Diâmetro da matriz [pol (mm)]	Ti-25Zr			Ti-50Zr			Ti-75Zr		
	D <sub>0</sub> [mm]	D <sub>f</sub> [mm]	Red. [%]	D <sub>0</sub> [mm]	D <sub>f</sub> [mm]	Red. [%]	D <sub>0</sub> [mm]	D <sub>f</sub> [mm]	Red. [%]
1º 0,280" (7,112 mm)	7,4	7,4	0%	8,0	8,0	0%	8,8	7,9	10%
2º 0,250" (6,350 mm)	7,4	6,8	8%	8,0	7,2	10%	7,9	7,1	10%
3º 0,230" (5,842 mm)	6,8	6,3	7%	7,2	6,6	8%	7,1	6,7	6%
4º 0,210" (5,334 mm)	6,3	5,8	8%	6,6	6,1	8%	6,7	6,1	9%
5º 0,190" (4,826 mm)	5,8	5,4	7%	6,1	5,4	11%	6,1	5,4	11%
6º 0,172" (4,369 mm)	5,4	5,3	0%	5,4	5,3	0%	5,4	5,4	0%
7º 0,163" (3,937 mm)	5,3	4,6	13%	5,3	4,6	13%	5,4	4,7	13%
8º 0,140" (3,556 mm)	4,6	4,3	7%	4,6	4,4	4%	4,7	4,4	6%
9º 0,125" (3,175 mm)	4,3	3,7	14%	4,4	3,9	11%	4,4	3,8	14%
Grau encruamento aparente $r = (A_0 - A_f) / A_0$	A <sub>0</sub> = 43,01    A <sub>f</sub> = 10,75 <b>r = 0,75</b>			A <sub>0</sub> = 50,26    A <sub>f</sub> = 11,96 <b>r = 0,76</b>			A <sub>0</sub> = 60,82    A <sub>f</sub> = 11,34 <b>r = 0,81</b>		
Grau encruamento verdadeira $F_i = \ln(A_f / A_0)$	A <sub>0</sub> = 43,01    A <sub>f</sub> = 10,75 <b>Fi = -1,38</b>			A <sub>0</sub> = 50,26    A <sub>f</sub> = 11,96 <b>Fi = -1,43</b>			A <sub>0</sub> = 60,82    A <sub>f</sub> = 11,34 <b>Fi = -1,68</b>		

Fonte: autor (2022).

A geometria cilíndrica das amostras foi obtida por conformação mecânica no processo de forjamento a frio, “*cold swaging*”.

Foram necessários 9 passes nos conjuntos de matrizes para se alcançar o diâmetro final de 3,8mm. Houve variações no diâmetro final obtido devido ao desgaste irregular das matrizes.

Algumas matrizes nem mesmo alteraram o diâmetro da amostra. Tais variações não interferem nos resultados obtidos que são expressos em função da área da seção.

A tabela 7, anterior, mostra as reduções efetivas no diâmetro em mm obtidas a partir de cada matriz, assim como a redução efetiva em %.

## 4.1- Caracterização química

### 4.1.1- Composição química por espectroscopia de energia dispersiva “EDS”

A determinação da composição química foi obtida por Espectroscopia de Energia Dispersiva, “EDS”, no ensaio de microscopia eletrônica de varredura, “MEV”, com uma tolerância de  $\pm 2\%$ . Foram obtidas as porcentagens em massa, conforme mostrado na Tabela 8 a seguir.

Na amostra Ti-25Zr homogeneizada foi identificado 0,2% de V. A amostra Ti-50Zr forjada foi identificado 4,04% de Mg e 0,52% de Al e na amostra Ti-75Zr foi identificado 0,006% de C, sempre em localizações pontuais. Tais concentrações não são significativas e indicam provável contaminação durante o processo de forjamento e polimento das amostras. Já a presença de O em todas as amostras indica oxidação superficial, visto que as amostras utilizadas no DRX foram as mesmas amostras embutidas e polidas utilizadas no ensaio de microscopia.

Tabela 8: Composição química obtida por “EDS”.

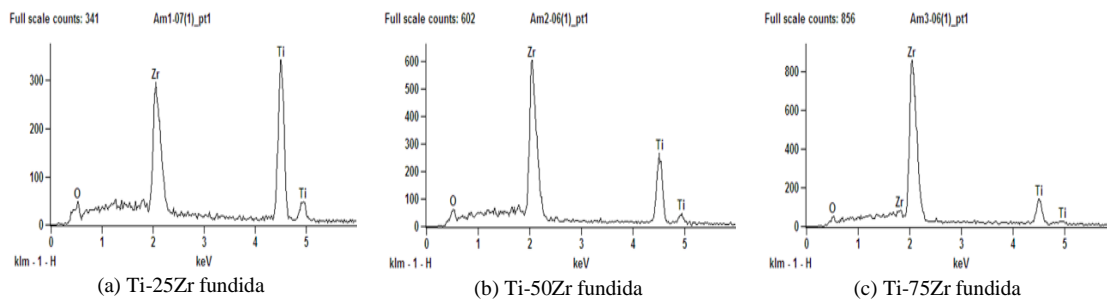
<b>Fundida</b>	Ti-25Zr	(Ponto 7)	Ti: 67,54%, Zr: 28,52%, O: 3,74%
	Ti-50Zr	(Ponto 6)	Ti: 43,07%, Zr: 51,91%, O: 5,03%
	Ti-75Zr	(Ponto 6)	Ti: 22,53%, Zr: 73,87%, O: 3,60%
<b>Forjada</b>	Ti-25Zr	(Ponto 7)	Ti: 67,54%, Zr: 28,52%, O: 3,74%
	Ti-50Zr	(Ponto 9)	Ti: 43,70%, Zr: 51,18%, O: 5,11%
	Ti-75Zr	(Ponto 7)	Ti: 21,91%, Zr: 74,04%, O: 4,05%
<b>Homogeneizada</b>	Ti-25Zr	(Ponto 8)	Ti: 67,94%, Zr: 28,24%, O: 3,82%
	Ti-50Zr	(Ponto 10)	Ti: 43,94%, Zr: 50,53%, O: 5,53%
	Ti-75Zr	(Ponto 8)	Ti: 20,71%, Zr: 73,61%, O: 5,68%

Fonte: autor (2022).

As Figuras 23, 24 e 25 mostram os EDS das ligas na condição fundida, forjada e homogeneizada, respectivamente. Além dos picos referentes aos elementos de liga Ti e Zr, é possível observar os picos referentes ao O, indicativos da presença de oxidação superficial nas amostras.

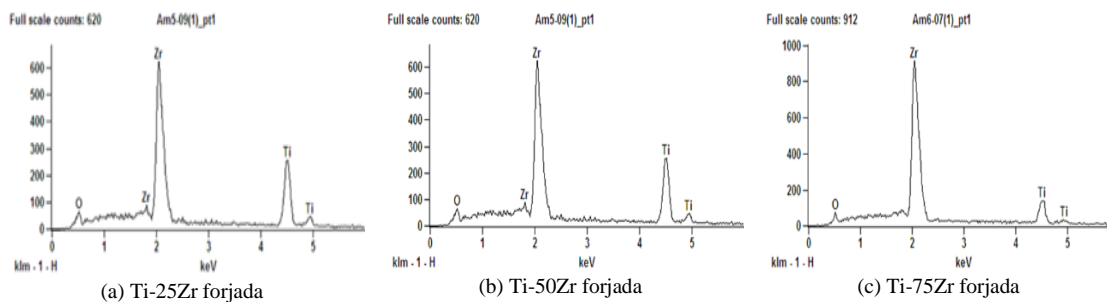
Os resultados de composição química por EDS atestam que a quantidade em peso de cada elemento está próxima do valor nominal, indicando que as ligas foram produzidas de maneira satisfatória.

Figura 23: EDS para as amostras Fundidas.



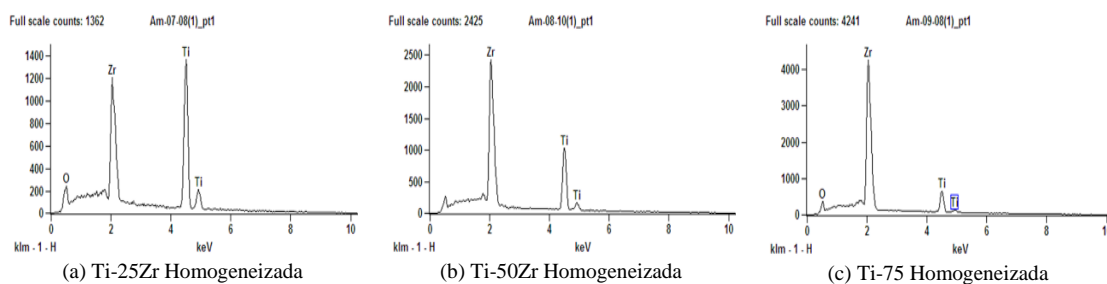
Fonte autor (2022).

Figura 24: EDS para as amostras Forjadas.



Fonte: autor (2022).

Figura 25: EDS para as amostras Homogeneizadas.

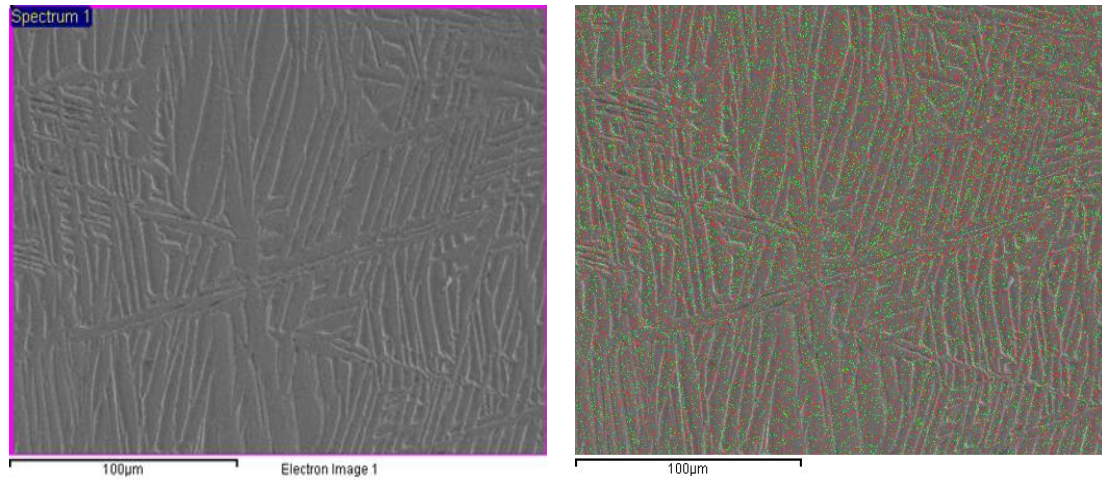


Fonte: autor (2022).

O mapeamento da distribuição dos elementos do sistema Ti-Zr foi obtido por espectroscopia de energia dispersiva, EDS, no ensaio de microscopia eletrônica de varredura. A Figura 26 mostra as imagens obtidas para a liga Ti-25Zr, enquanto a Figura 27 mostra as imagens obtidas para a liga Ti-50Zr e a Figura 28 mostra as imagens obtidas para a liga Ti-75Zr.

Observa-se uma ótima distribuição dos elementos Ti e Zr tanto na fase  $\alpha$  quanto na fase  $\alpha'$  sem a presença de aglomerados ou segregados, demonstrando que o processo de fusão garantiu uma amostra homogênea.

Figura 26: Mapeamento “EDS” da amostra Ti-25Zr.

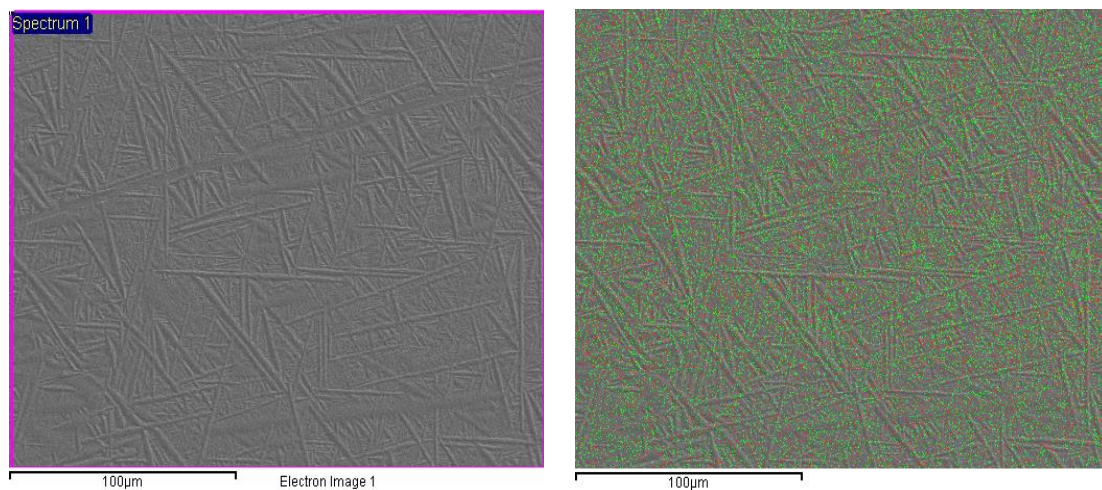


(a) Imagem da topografia MEV

(b) Topografia com superposição EDS dos elementos de liga.  
Ti vermelho, Zr verde

Fonte: autor (2022)

Figura 27: Mapeamento “EDS” da amostra Ti-50Zr.

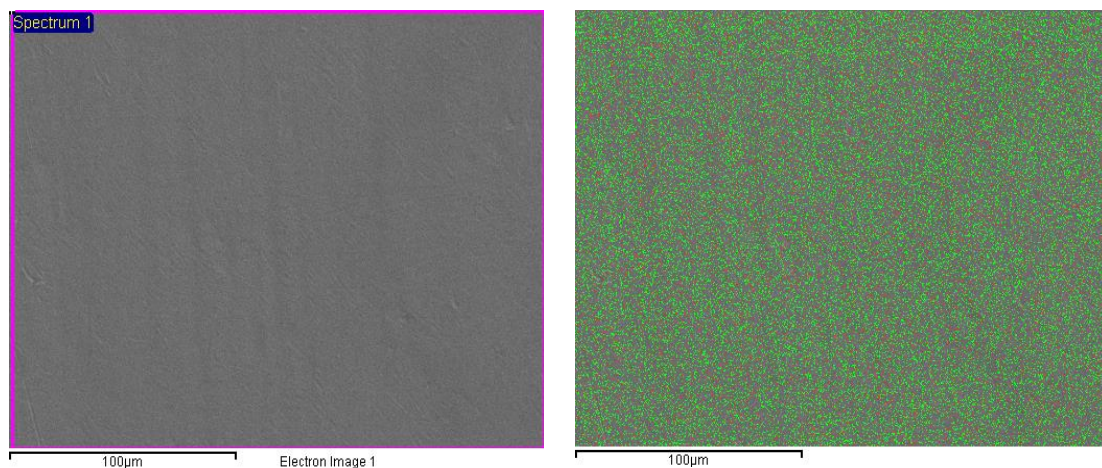


(a) Imagem da topografia MEV

(b) Topografia com superposição EDS dos elementos de liga.  
Ti vermelho, Zr verde.

Fonte: autor (2022).

Figura 28: Mapeamento “EDS” da amostra ti-75Zr.



(a) Imagem da topografia MEV

(b) Topografia com superposição EDS dos elementos de liga. Ti vermelho, Zr verde.

Fonte: autor (2022).

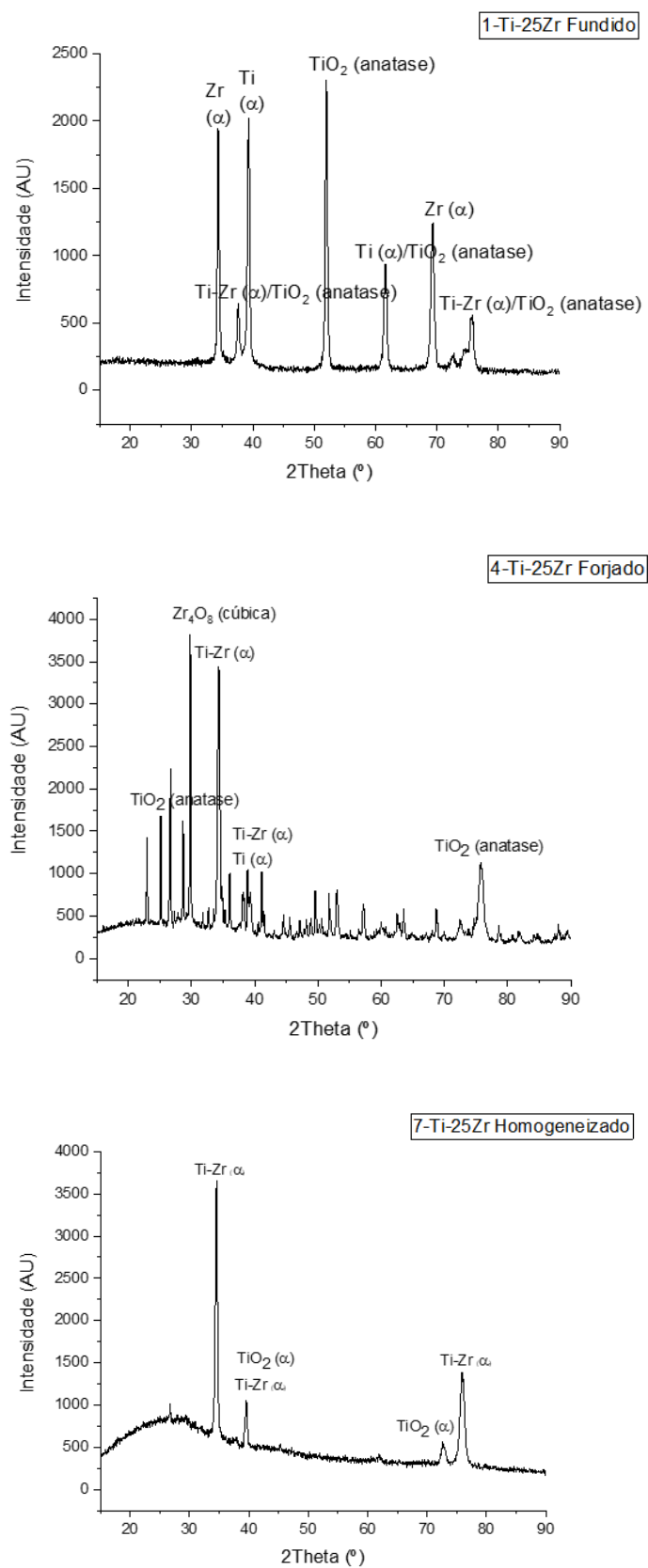
## 4.2-Caracterização estrutural

### 4.2.1-Difração de raios X

A Figura 29 mostra os difratogramas de raio X obtidos para as amostras Ti-25Zr, a Figura 30 mostra as descontinuidades, típicas do processo de forjamento para a amostra Ti-25Zr, a Figura 31 mostra os difratogramas obtidos para as amostras Ti-50Zr e a Figura 32 mostra os difratogramas obtidos para as amostras Ti-75Zr. As fases caracterizadas nos difratogramas foram identificadas com auxílio do software X'Pert High Score Plus, desenvolvido pela Malvern Panalytical que utiliza o banco de dados COD (Crystallograph Open Database) e um banco de dados HSP próprio.

Na Figura 29, analisando os difratogramas da amostra Ti-25Zr fundida, observa-se o padrão de difração característico da fase Hexagonal  $\alpha$  para o Ti metálico (COD9012925/HSP96-901-2926), para o Zr metálico (COD 1512554/HSP96-151-2555) e para o Ti-Zr (COD1541222/HSP96-154-1223), observa-se também pequenas quantidades de oxidações (COD 9008216/HSP96-900-8217). Na amostra forjada mantém-se a fase Hexagonal  $\alpha$  para o Ti metálico (COD9012925/HSP96-901-2926) e para o Ti-Zr (COD 1539841/HSP96-153-9842), caracterizadas em um pico com a presença de Ti metálico e Ti-Zr, um pouco deslocada e mais intensa. Nota-se também relativo aumento na quantidade de oxidações (COD 9008214/HSP96-900-8215 e COD2101234/HSP96-810-1235). Na amostra homogeneizada permanece a fase hexagonal alfa para o Ti metálico e para o Zr metálico caracterizada em um pico com a presença de Ti-Zr mais intenso (COD1541222/HSP96-154-1223) e obtém-se significativa diminuição na quantidade de oxidações (COD1537224/HSP96-153-7225).

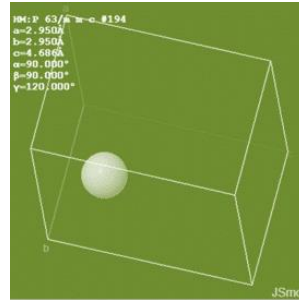
Figura 29. Difratogramas obtidos para a liga Ti-25Zr e identificação de fases.



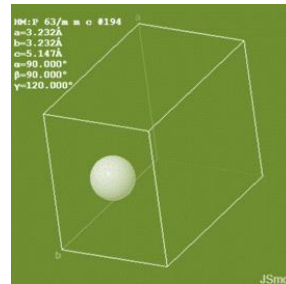
Fonte: autor (2022)

A figura 30 em (a) e (b) mostra os parâmetros de forma do Ti-metálico (p63mmc) e Zr metálico (p63mmc). Em (c) Pode-se observar as diferenças dos parâmetros de forma do sistema Ti-Zr.

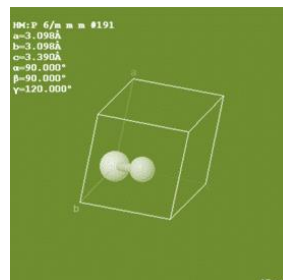
Figura 30. Parâmetros de forma das células do Ti-metálico, Zr metálico e Sistema Ti-50Zr.



(a) Célula Ti metálico COD9008517



(b) Célula Zr metálico COD9008523



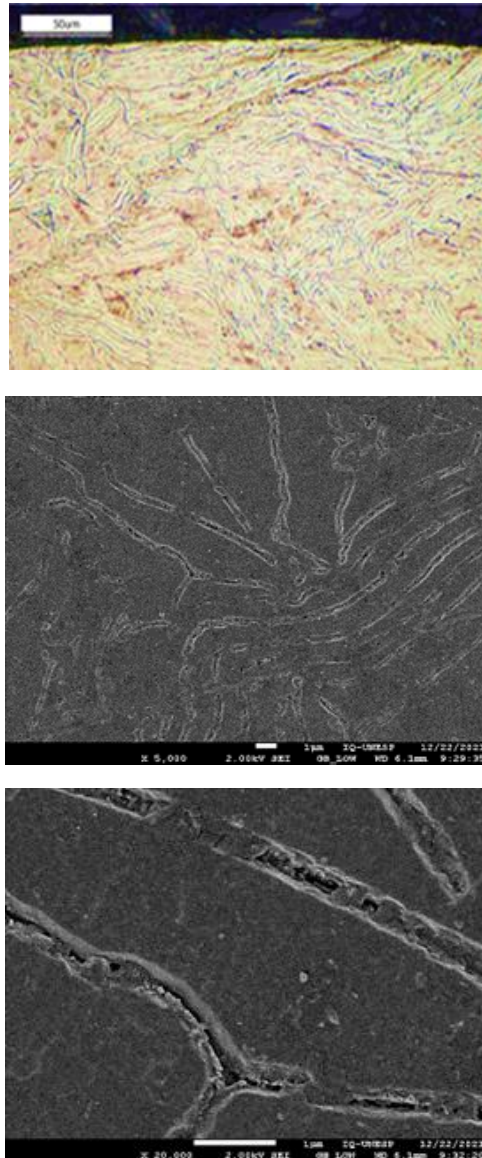
(c) Célula Ti-0,5Zr COD1510845

Fonte: Crystallography Open Database – COD (2022)

Os ensaios de DRX foram feitos nas seções transversais de amostras sólidas e esse pode ser o motivo da presença de oxidações em todas as amostras. O intenso processo de conformação leva ao surgimento de descontinuidades internas ao material, induzindo o aumento da quantidade de oxidações nas amostras forjadas.

Essas descontinuidades oxidadas podem ser observadas nas imagens obtidas no MEV e mostradas na Figura 31 a seguir. A análise de EDS mostrada na Tabela 8 anterior, confirma o aumento significativo de oxigênio em pontos específicos nas amostras forjadas.

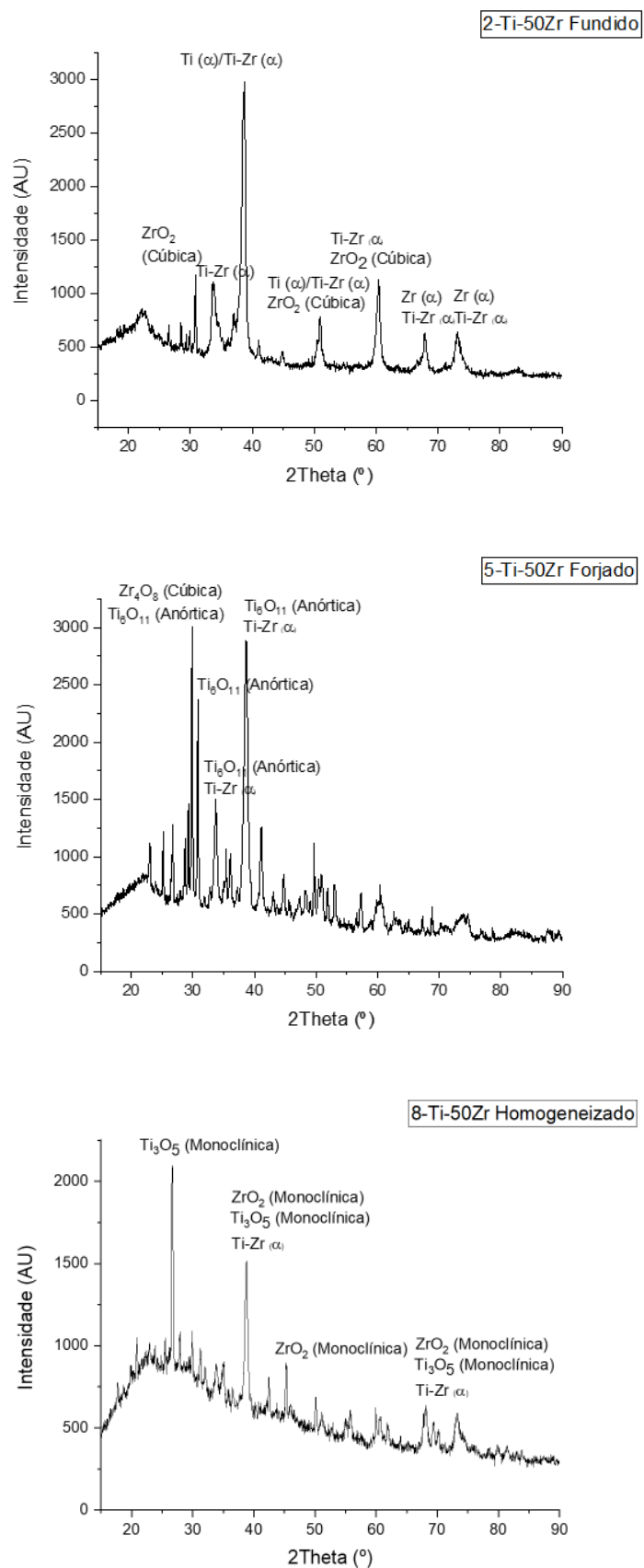
Figura 31: Deformações microestruturais após intensa conformação mecânica. A ampliação mostra as descontinuidades na liga Ti-25Zr após forjamento.



Fonte: autor (2022).

As tensões impostas ao material por meio do processo de conformação também podem motivar transformações martensíticas e levar ao surgimento da fase alfa linha, tipicamente em forma aciculares (agulhas). Essas agulhas podem ser observadas nas imagens obtidas no MEV e mostradas nas Figuras 36, 38 e 40, adiante. Na amostra forjada, pode-se observar no difratograma, o deslocamento dos picos, o que indica mudança nos parâmetros de rede ( $a$ ,  $b$  e  $c$ ) e angulares ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ). Tal assimetria indica distorções na rede cristalina (MIRANDA, 1994). De fato, na amostra fundida, observa-se os picos característicos do padrão de difração do Ti metálico, do Zr metálico e do Ti-Zr, enquanto que na amostra forjada observa-se o picos característico do padrão de difração do Ti metálico menos intenso e do Ti-Zr mais intenso e, sem o pico do Zr metálico.

Figura 32: Difratogramas obtidos para a liga Ti-50Zr e identificação de fases.



Fonte: autor (2022).

Na Figura 32, analisando os difratogramas da amostra Ti-50Zr fundida, mostrado na Figura 32, observa-se o padrão de difração característico da fase Hexagonal alfa para o Ti metálico (COD9012925/HSP96-901-2926), para o Zr metálico (COD 1512554/HSP96-151-2555) e para o Ti-Zr (COD 1527365/HSP96-152-7365), observa-se também pequenas quantidades de oxidações (COD1538970/HSP96-153-8971). Na amostra forjada mantém-se a fase hexagonal alfa para o Ti+Zr (COD1527364/HSP96-152-7365) em um pico sem a presença de Ti metálico ou Zr metálico, e sem deslocamento; nota-se também relativo aumento na quantidade de oxidações (COD1520780/HSP96-152-0781 e COD2101234/HSP96-210-1235).

Na amostra homogeneizada permanece a fase hexagonal alfa para o Ti-Zr (COD1527364/HSP96-152-7365) em um pico sem a presença de Ti metálico ou Zr metálico, e obtém-se significativa diminuição na quantidade de oxidações (COD1527090/HSP96-152-7091).

A presença de oxidações nas amostras Ti-50Zr, principalmente na amostra forjada, explica-se pelas mesmas razões abordados nas amostras Ti-25Zr, conforme pode ser observado nas imagens obtidas no MEV mostradas na Figura 31 anterior.

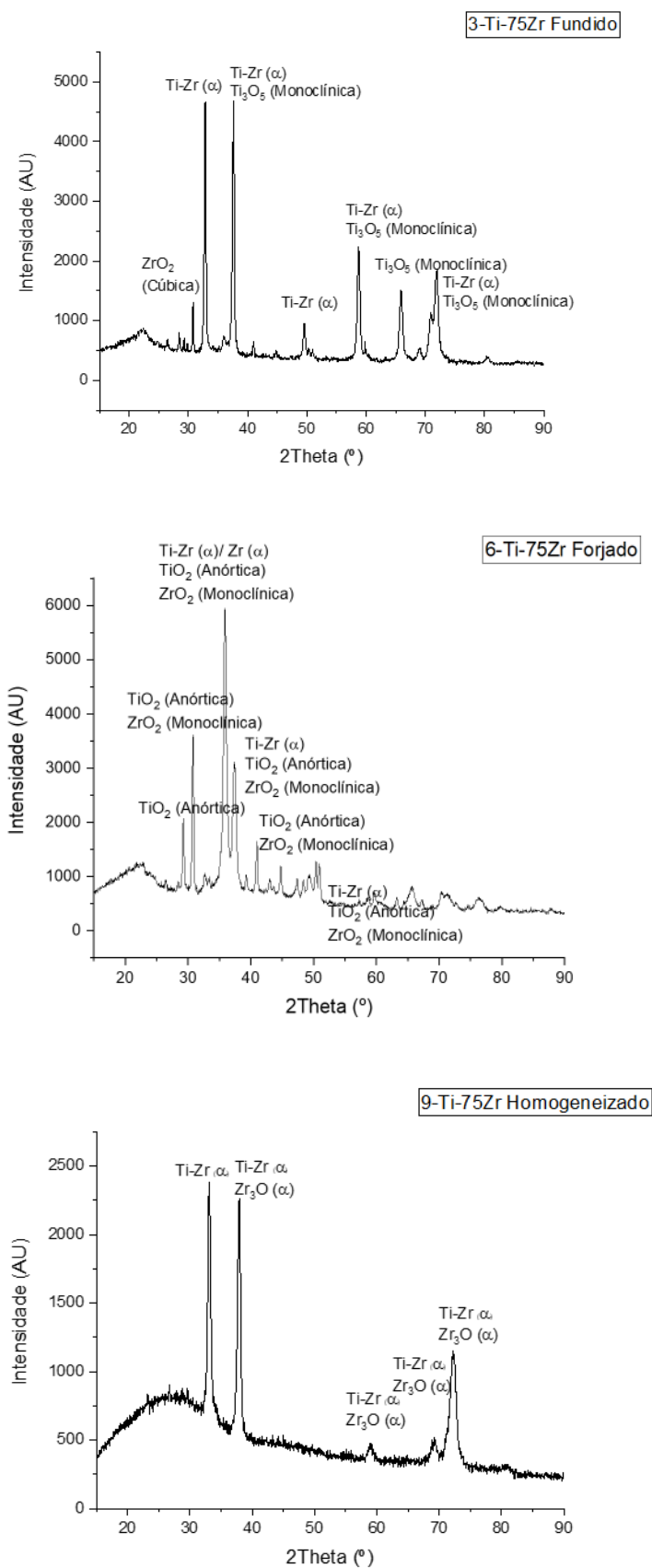
A fase  $\alpha'$  linha, nas amostras Ti-50Zr, mostram-se também em forma de agulhas, porém mais finas, motivadas pelas mesmas transformações martensíticas decorrentes das deformações impostas ao material no processo de conformação, conforme pode ser observado nas imagens obtidas pelo MEV e mostradas na Figura 38 adiante.

Na amostra forjada, pode-se observar no difratograma, que não houve deslocamento do pico, o que indica que não houve mudança nos parâmetros de rede (a, b e c) e angulares ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ). De fato, na amostra fundida, observa-se os picos característicos do padrão de difração do Ti metálico e do Ti-Zr, enquanto que na amostra forjada observa-se somente o pico característico do padrão de difração do Ti-Zr. A amostra Ti-50Zr possui quantidades muito próximas de Ti e Zr, por isso, na amostra forjada, não prevalecem os picos do Ti metálico ou Zr metálico, permanecendo o pico do Ti-Zr tanto no fundido quanto no forjado, não apresentando deslocamento.

Na Figura 33, analisando os difratogramas da amostra Ti-75Zr fundida, mostrado na Figura 33, observa-se o padrão de difração característico da fase Hexagonal alfa para o Ti-Zr (COD1527317/HSP96-152-7318), sem os picos característicos para a fase Ti metálico ou Zr metálico, observa-se também pequenas quantidades de oxidações (COD1538970/HSP96-153-8971 e COD231075/HSP96-231-0726).

Na amostra forjada mantém-se a fase Hexagonal alfa para o Zr metálico (COD9008523/HSP96-900-8524) e para o Ti-Zr (COD1527317/HSP96-901-7318) sem a presença do pico característico do Ti metálico, e com pequeno deslocamento; nota-se também relativo aumento na quantidade de oxidações (COD8104264/HSP96-810-4265 e COD4124498/HSP96-412-4499). Na amostra homogeneizada permanece a fase hexagonal alfa para o Ti-Zr (COD1527317/HSP96-152-7318) sem a presença dos picos característicos do Ti metálico ou Zr metálico, e obtém-se significativa diminuição na quantidade de oxidações (COD1521833/HSP96-152-1834).

Figura 33: Difratogramas obtidos para a liga Ti-75Zr e identificação de fases.



Fonte: autor (2022)

A presença de oxidações nas amostras Ti-75Zr, principalmente na amostra forjada, explica-se pelas mesmas razões abordados nas amostras Ti-25Zr e Ti-50Zr, conforme pode ser observado nas imagens obtidas no MEV e mostradas na Figura 31 anterior.

A fase alfa linha, nas amostras Ti-75Zr, mostram-se também em forma de agulhas, porém muito finas, quase imperceptíveis motivadas pelas mesmas transformações martensíticas decorrentes das deformações impostas ao material no processo de conformação, conforme pode ser observado nas imagens obtidas pelo MEV e mostradas na Figura 40 adiante

Na amostra forjada, pode-se observar no difratograma, que houve deslocamento do pico, o que indica que houve mudança nos parâmetros de rede (a, b e c) e angulares ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ). De fato, na amostra fundida, observa-se os picos característicos do padrão de difração do Zr metálico e do Ti-Zr com a mesma intensidade, enquanto que na amostra forjada observa-se o pico característico do padrão de difração do Ti-Zr mais intenso que o pico do Zr metálico. A amostra Ti-75Zr tem maior quantidade de Zr, por isso, na amostra forjada, prevaleceu o pico do Ti-Zr em maior intensidade que o pico do Zr metálico, o pico do Ti metálico não apareceu.

### **Comparativo entre processos: fundido, forjado e homogeneizado**

Comparando-se as amostras fundidas, observa-se que o aumento do teor de Zr em massa aumenta a intensidade do pico característico principal e o desloca indicando mudança nos parâmetros de rede (a, b e c) e angulares ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ) e distorções na rede cristalina (MIRANDA, 1994). A liga Ti-25Zr apresenta os picos característicos do Ti metálico e do Ti-Zr com as mesmas intensidades, demonstrando predominância do Ti na Liga. Já a liga Ti-50Zr, apresenta os mesmos picos característicos do Ti metálico, do Ti-Zr agora em maior intensidade e, também, o pico do Zr metálico demonstrando um equilíbrio entre Ti e Zr na liga. Por sua vez, a liga Ti-75Zr, apresenta o pico característico do Zr metálico e do Ti-Zr em intensidade ainda maior e deixa de apresentar o pico Ti metálico, demonstrando predominância do Zr na liga.

Comparando-se as amostras forjadas, a liga Ti-25Zr após forjamento, apresenta grande deslocamento do pico Ti-Zr em relação à liga fundida, apresenta o pico do Ti metálico em menor intensidade e o pico do Ti-Zr em maior intensidade, e deixa de apresentar o pico do Zr metálico. Essas alterações podem indicar que o forjamento provocou a distorção e o aumento da estrutura Ti-Zr. Já a liga Ti-50Zr após forjamento, apresentou pouco ou nenhum deslocamento do pico Ti-Zr em relação a liga fundida, apresenta o pico do Ti-Zr e deixa de apresentar os picos do Ti metálico e do Zr metálico. Essa condição pode indicar que o forjamento provocou pouco ou nenhuma distorção e aumento da estrutura Ti-Zr. Por sua vez a liga Ti-75Zr, após forjamento, apresentou pequeno deslocamento do pico Ti-Zr em relação à liga fundida, apresenta o pico Ti-Zr, apresenta o pico Zr metálico e, não apresenta o pico Ti metálico como na liga fundida. Essa condição pode indicar que o forjamento provocou apenas distorção na estrutura Ti-Zr.

Comparando-se as amostras homogeneizadas, a liga Ti-25Zr após homogeneização, não apresenta deslocamento do pico Ti-Zr em relação à liga forjada, deixa de apresentar o pico Ti metálico e continua a não apresentar o pico Zr metálico. Já a liga Ti-50Zr após homogeneização continua a apresentar o pico Ti-Zr e não apresentar os picos Ti metálico e Zr metálico. Por sua vez, a liga Ti-75Zr após homogeneização continua a apresentar o pico Ti-Zr, continua a não apresentar o pico Ti metálico e deixa de apresentar o pico Zr metálico. Para as 3 amostras, após a homogeneização, observa-se grande diminuição dos picos característicos de oxidações e aumento na largura das agulhas, como pode ser observado nas imagens do MEV nas Figuras 36, 38 e 40 adiante.

### **4.3- Caracterização microestrutural**

#### **4.3.1- Microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura**

Nos ensaios metalográficos, por microscopia ótica, foram obtidas as seguintes micrografias:

As Figuras 34 e 35 a seguir mostram as imagens obtidas por microscopia ótica e por microscopia eletrônica de varredura para as amostras Ti-25Zr fundidas, forjadas e homogeneizadas.

As microscopias da liga Ti-25Zr mostradas na Figura 35 (a, b e c) mostram a presença das fases  $\alpha$  e  $\alpha'$  na amostra fundida. A fase  $\alpha'$  em forma de agulhas mostra-se fina e alongada e bem distribuída próximo à superfície e na região do núcleo. Na condição fundida prevalece a estrutura hexagonal do Ti metálico e do Zr metálico, como indicado no DRX.

As microscopias da liga Ti-25Zr mostradas na Figura 34 (d, e e f) mostram a fase  $\alpha'$  em forma de agulhas com bastante distorção, condição típica após o forjamento. A fase  $\alpha'$  em forma de agulhas apresenta-se bastante deformada próximo à superfície e na região do núcleo devido às altas tensões impostas pela conformação mecânica.

Na condição forjada prevalece a estrutura hexagonal do Ti-Zr juntamente com a estrutura hexagonal do Ti metálico sem a estrutura hexagonal do Zr metálico, como indicado no DRX.

As microscopias da liga Ti-25Zr mostradas na Figura 34 (g, h e i) mostram a fase  $\alpha'$  em forma de agulhas bem maiores. Após a homogeneização a fase  $\alpha'$  apresenta-se sem deformação, porém na condição concentrada e enfileirada nas interfaces, devido a transformações martensíticas ocorridas nessas regiões de maior concentração de tensões. As imagens do MEV para a liga Ti-25Zr mostradas na Figura 36 a seguir confirmam essa transformação. Na condição homogeneizada prevalece somente a estrutura hexagonal do

Ti-Zr sem a estrutura hexagonal do Ti metálico e do Zr metálico, como demonstrado no DRX.

Figura 34. Imagens de microscopia ótica para as amostras Ti-25Zr.

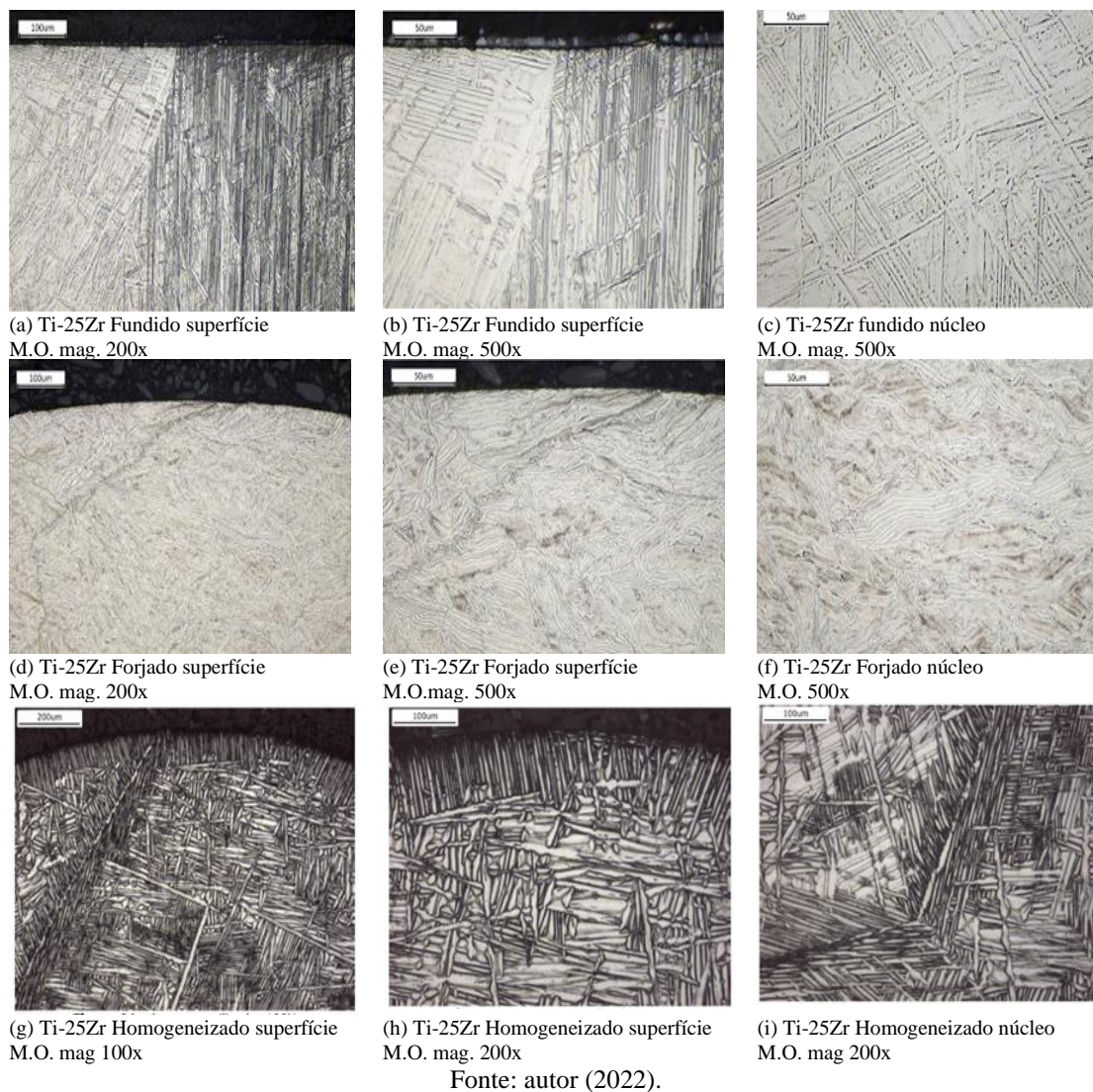
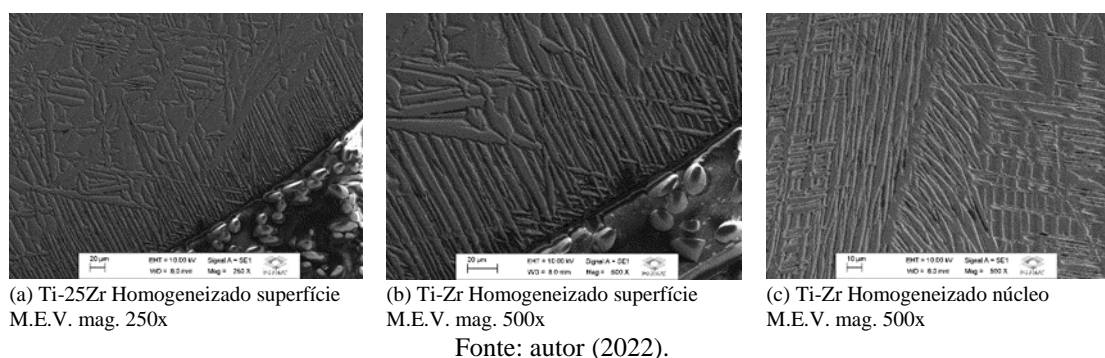


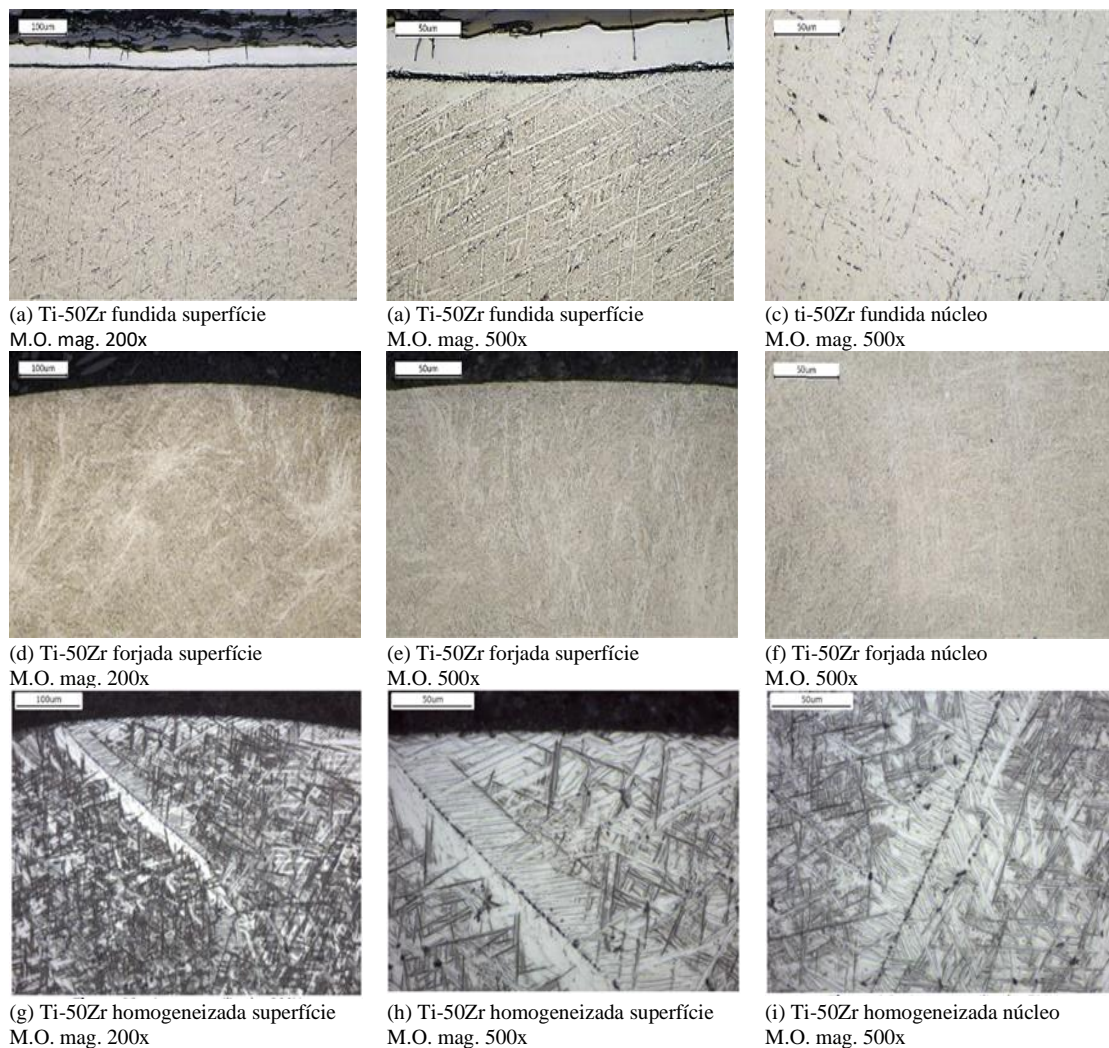
Figura 35. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras Ti-25Zr.



Essas características estruturais serão determinantes na dureza e nas propriedades mecânicas a serem avaliadas no ensaio de tração, como será mostrado adiante.

As Figuras 36 e 37 a seguir mostram as imagens obtidas por microscopia ótica e por microscopia eletrônica de varredura para as amostras Ti-50Zr fundidas, forjadas e homogeneizadas.

Figura 36. Imagens de microscopia ótica para as amostras Ti-50Zr.



Fonte: autor (2022).

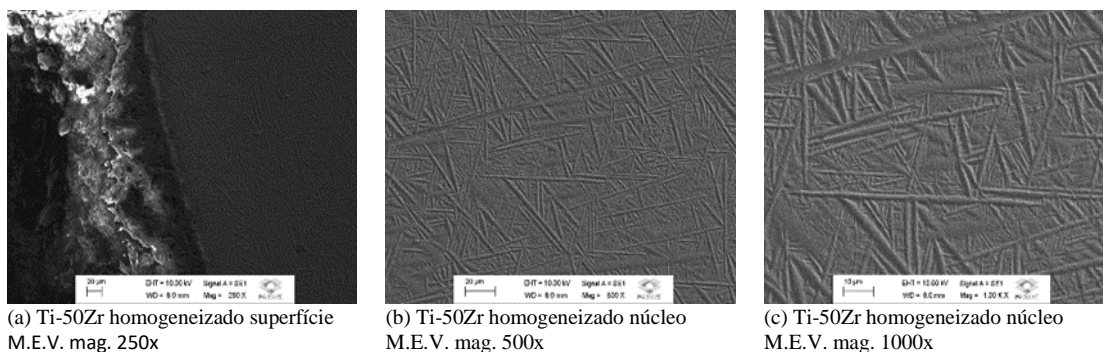
As microscopias da liga Ti-50Zr mostradas na Figura 36 (a, b e c) mostram a presença das fases  $\alpha$  e  $\alpha'$  na amostra fundida. Em comparação com a liga Ti-25Zr, a fase  $\alpha'$  em forma de agulhas mostra-se muito mais refinada, fina e alongada e bem distribuída próximo à superfície e na região do núcleo. Na condição fundida prevalece a estrutura hexagonal do Ti metálico, do Zr metálico e também do Ti-Zr, como indicado no DRX.

As microscopias da liga Ti-50Zr mostradas na Figura 36 (d, e e f) mostram a fase  $\alpha'$  em forma de agulhas muito discretas, quase imperceptíveis, com bastante distorção, condição típica após o forjamento. A fase  $\alpha'$  em forma de agulhas apresenta-se bastante deformada próximo à superfície e na região do núcleo devido às altas tensões impostas pela conformação mecânica. Na condição forjada prevalece somente a estrutura hexagonal do Ti-Zr, sem a estrutura hexagonal do Ti metálico e do Zr metálico, como indicado no DRX.

As microscopias da liga Ti-50Zr mostradas na Figura 36 (g, h e i), em comparação com a liga Ti-25Zr, mostram a fase  $\alpha'$  em forma de agulhas muito mais finas. Após a homogeneização a fase  $\alpha'$  apresenta-se sem deformação, porém na condição concentrada e enfileirada nas interfaces, devido as transformações martensíticas ocorridas nessas regiões de maior concentração de tensões.

As imagens do MEV para aliga Ti-50Zr mostradas na Figura 37 a seguir confirmam essa transformação. Na condição homogeneizada continua a prevalecer somente a estrutura hexagonal do Ti-Zr sem a estrutura hexagonal do Ti metálico e do Zr metálico, como demonstrado no DRX.

Figura 37: Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras Ti-50Zr.

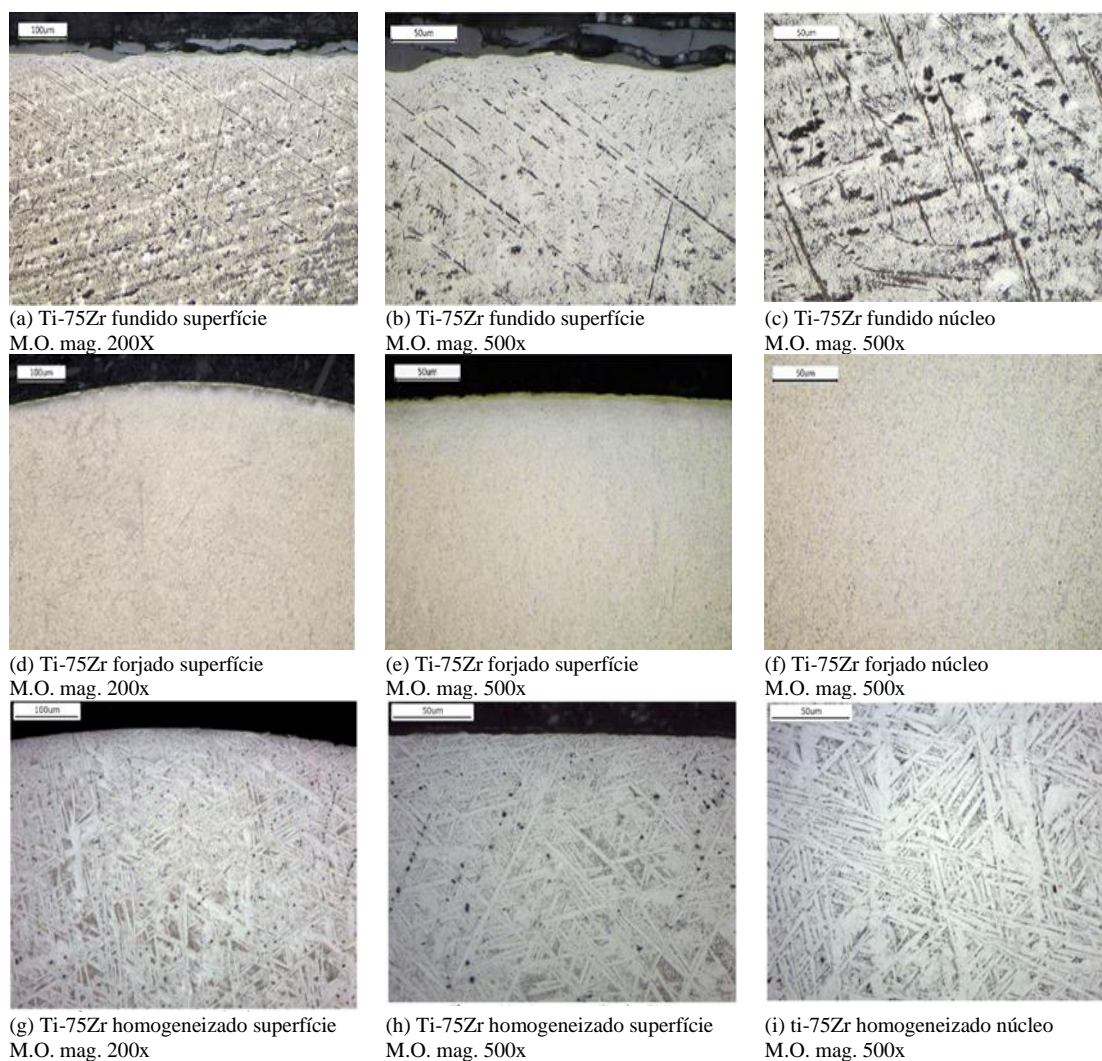


Fonte: autor (2022).

As Figuras 38 e 39 a seguir mostram as imagens obtidas por microscopia ótica e por microscopia eletrônica de varredura para as amostras Ti-75Zr fundidas, forjadas e homogeneizadas.

As microscopias da liga Ti-75Zr mostradas na Figura 38 (a, b e c) mostram a presença das fases  $\alpha$  e  $\alpha'$  na amostra fundida. Em comparação com a liga Ti-50Zr, a fase  $\alpha'$  em forma de agulhas mostra-se ainda mais refinada, fina e alongada e bem distribuída próximo à superfície e na região do núcleo. Na condição fundida prevalece a estrutura hexagonal do Ti-Zr, sem a estrutura hexagonal do Ti metálico e do Zr metálico como indicado no DRX.

Figura 38. Imagens de microscopia ótica para as amostras Ti-75Zr.



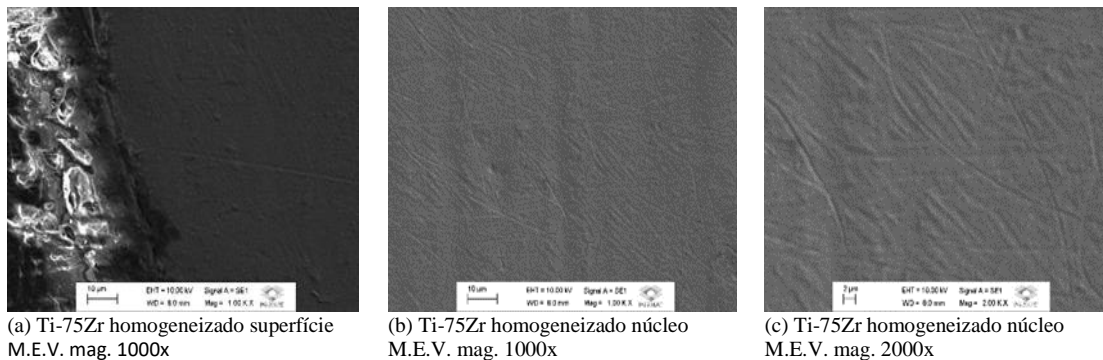
Fonte: autor (2022).

As microscopias da liga Ti-75Zr mostradas na Figura 38 (d, e e f) mostram a fase  $\alpha'$  em forma de agulhas ainda mais discretas, quase imperceptíveis, com bastante distorção, condição típica após o forjamento. A fase  $\alpha'$  em forma de agulhas apresenta-se bastante deformada próximo à superfície e na região do núcleo devido às altas tensões impostas pela conformação mecânica. Na condição forjada prevalece a estrutura hexagonal do Ti-Zr, e a estrutura hexagonal do Zr metálico, sem a estrutura hexagonal do Ti metálico, como indicado no DRX.

As microscopias da liga Ti-75Zr mostradas na Figura 38 (g, h e i), em comparação com a liga Ti-50Zr, mostram a fase  $\alpha'$  em forma de agulhas muito mais finas. Após a homogeneização a fase  $\alpha'$  apresenta-se sem deformação, porém na condição concentrada e enfileirada nas interfaces, devido as transformações martensíticas ocorridas nessas regiões de maior concentração de tensões.

As imagens do MEV para a liga Ti-75Zr mostradas na Figura 39 a seguir confirmam essa transformação. Na condição homogeneizada continua a prevalecer somente a estrutura hexagonal do Ti-Zr sem a estrutura hexagonal do Ti metálico e do Zr metálico, como demonstrado no DRX.

Figura 39. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras Ti-75Zr.



Fonte: autor (2022).

## 4.4- Caracterização mecânica

### 4.4.1- Microdureza

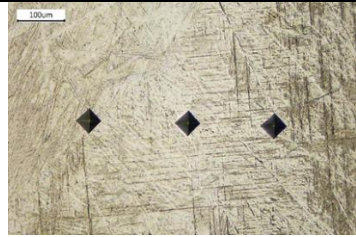

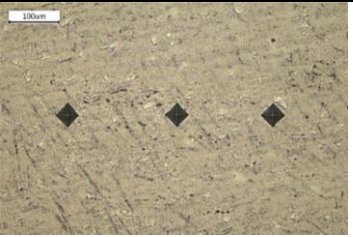
A dureza Vickers do titânio comercialmente puro varia entre 90 e 160 HV, enquanto a dureza de ligas de titânio termicamente tratadas varia entre 250 e 500 HV. Uma liga de titânio comercial típica, com tensão limite de resistência ao escoamento da ordem de 895 MPa atinge dureza da ordem de 320 HV ou 34 HRC (dureza Rockwell C).

As ligas monofásicas  $\alpha$  não podem ser tratadas termicamente com o objetivo de aumentar a resistência mecânica/dureza, enquanto as ligas bifásicas  $\alpha$ - $\beta$ , quando adequadamente tratadas, apresentam uma excelente combinação de resistência mecânica e ductilidade. Por outro lado, o trabalho a frio aumenta a resistência mecânica/dureza. (DONACHIE, 1988; GILBERT, 1985) De fato, o forjamento na amostra Ti-25Zr aumentou a dureza em 10,87% passando de 322 HV para 357 HV. Na amostra Ti-50Zr o aumento foi de 3,40%, passando de 353 HV para 365 HV. E na amostra Ti-75Zr houve redução de 11,39%, passando de 360 HV para 319 HV.

A Tabela 9 a seguir mostra uma média de 3 leituras dos valores de microdureza Vickers HV 0,5 obtidos para as amostras fundidas em bruto; enquanto a Tabela 10 mostra os valores de Dureza Vickers HV0,5, obtidos para as amostras forjadas.

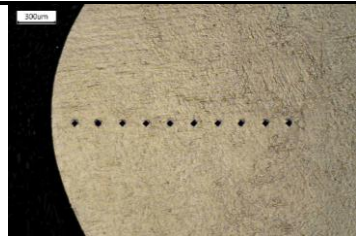
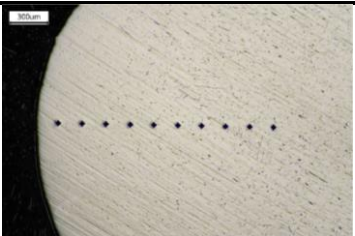
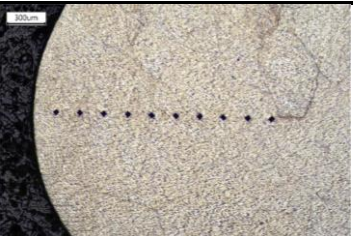
Não foi verificado gradiente de dureza ao longo da seção na direção do raio, o que indica forjamento homogêneo e intenso por toda a seção.

Tabela 9: Valores de Dureza Vickers HV 0,5 para as amostras fundidas em bruto.

								
Mag. 200x			Mag. 200X			Mag. 200X		
<b>Ti-25Zr fundido bruto:</b> <b>média 322 HV</b>			<b>Ti-50Zr fundido bruto:</b> <b>média 353 HV</b>			<b>Ti-75Zr fundido bruto:</b> <b>média 360 HV</b>		
1º leitura	2º leitura	3º leitura	1º leitura	2º leitura	3º leitura	1º leitura	2º leitura	3º leitura
318	323	324	354	356	350	368	354	358

Fonte: autor (2022).

Tabela 10: Valores de Dureza Vickers HV 0,5 para as amostras forjadas.

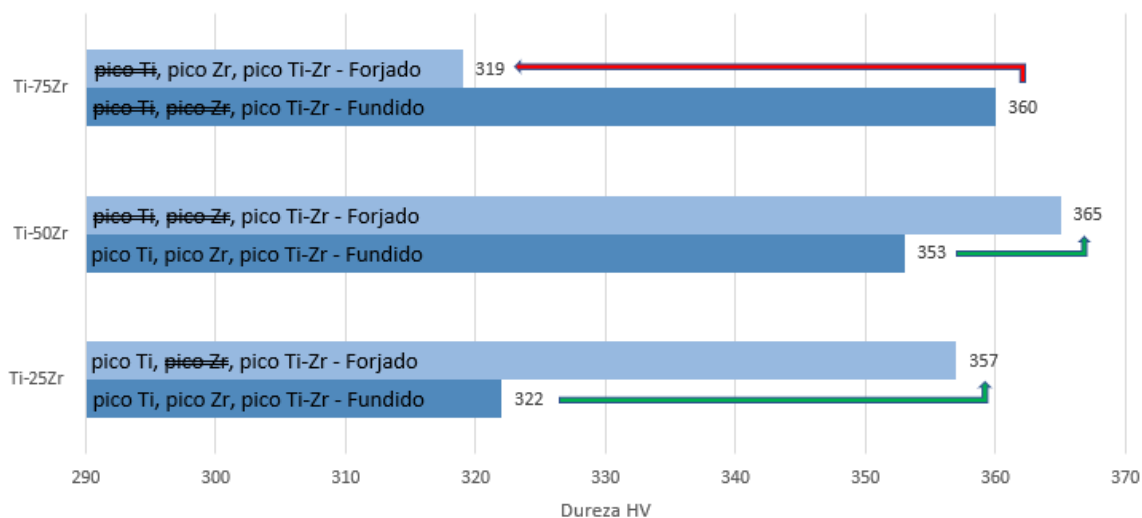
											
Mag. 50X				Mag. 50X				Mag. 50X			
<b>Ti-25Zr forjado sem tratamento:</b> <b>Média 357,2 HV</b>				<b>Ti-50Zr forjado sem tratamento:</b> <b>Média 364,8 HV</b>				<b>Ti-75Zr forjado sem tratamento:</b> <b>Média 319,1HV</b>			
Prof.	Leitura	Prof.	Leitura	Prof.	Leitura	Prof.	Leitura	Prof.	Leitura	Prof.	Leitura
0,2	352	1,2	365	0,2	364	1,2	365	0,2	327	1,2	322
0,4	343	1,4	358	0,4	362	1,4	370	0,4	321	1,4	330
0,6	354	1,6	369	0,6	363	1,6	369	0,6	308	1,6	330
0,8	350	1,8	366	0,8	355	1,8	364	0,8	312	1,8	325
1,0	353	2,0	362	1,0	364	2,0	372	1,0	308	2,0	308

Fonte: autor (2022).

O diagrama mostrado na Figura 40 a seguir compara os padrões de difração característicos da fase hexagonal alfa das amostras fundidas com os padrões das amostras após o forjamento. Nas 3 amostras fundidas, Ti-25Zr, Ti-50Zr e Ti-75Zr, identifica-se o pico característico do sistema Ti-Zr, porém os picos característicos do Ti metálico e do Zr metálico identificam-se apenas nas amostras Ti-25Zr e Ti-50Zr, não aparecendo na amostra Ti-75Zr.

Após o forjamento, nas 3 amostras, permanece o pico característico do sistema Ti-Zr, porém o pico característico do Zr metálico deixa de aparecer na amostra Ti-25Zr, o pico característico do Ti metálico deixa de aparecer na amostra Ti-75Zr e ambos os picos Ti metálico e Zr metálico deixam de aparecer na amostra Ti-50Zr.

Figura 40. Padrões de difração característicos encontrados para as amostras fundidas e forjadas, mostrando a dureza em HV associada.



Fonte: autor (2022).

No mesmo diagrama observa-se que o forjamento na amostra Ti-25Zr eliminou o pico característico do Zr metálico e conferiu aumento de dureza de 10,87% passando de 322HV para 357HV. O Forjamento na amostra Ti-75Zr eliminou o pico característico do Ti metálico e conferiu uma diminuição de dureza de 11,39% passando de 360 HV para 319 HV.

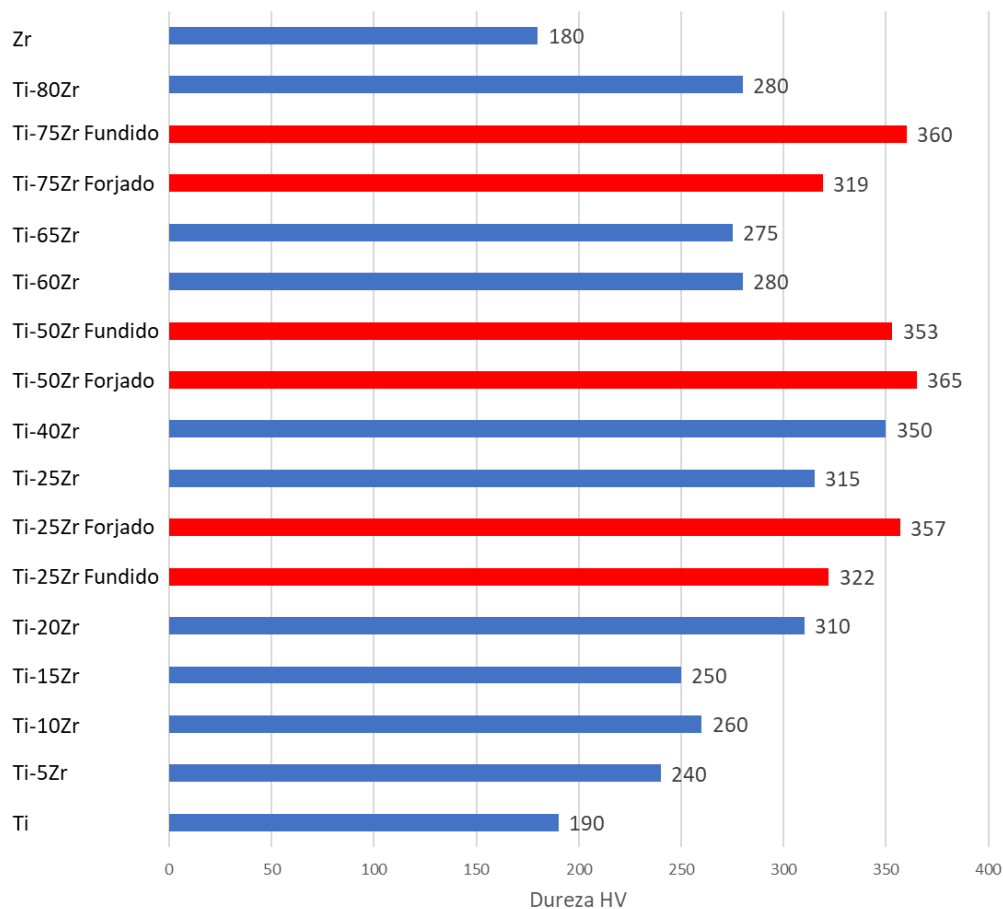
Já o forjamento na amostra Ti-50Zr eliminou ambos os picos característicos do Ti metálico e do Zr metálico e praticamente não alterou a dureza, conferindo um aumento de 3,40% passando de 353 HV para 365 HV.

Nota-se que, para essas amostras, o aumento de dureza está associado com a presença do padrão de difração característico da fase hexagonal  $\alpha$  do Ti metálico, enquanto que a diminuição de dureza está associada com a presença do pico característico do Zr metálico. De fato, na ausência dos picos característicos Ti metálico e Zr metálico, a dureza praticamente não se alterou.

Aparentemente o forjamento confere aumento de dureza enquanto está presente o pico característico da fase  $\alpha$  hexagonal do Ti metálico, ou seja, até o teor mínimo de 50% de Ti em peso na liga.

A Figura 41 a seguir mostra um comparativo entre as durezas obtidas nas amostras forjadas e fundidas (em vermelho) e as durezas fornecidas pela literatura.

Figura 41. Comparativo entre as durezas obtidas (em vermelho) e as durezas da literatura para diversas ligas do sistema Ti-Zr expressas em % de peso.



Fonte: adaptado de HO, 2008; HSU, 2009 apud CORREA (2014).

#### 4.4.2-Limite de escoamento, Limite de ruptura e Módulo de elasticidade

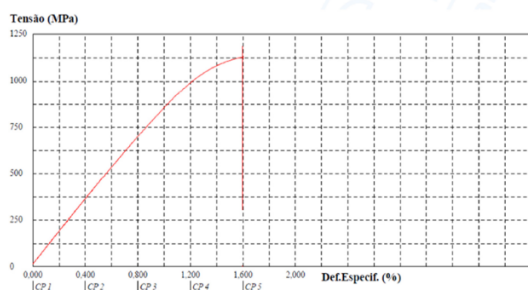
Conforme os resultados do ensaio de tração compilados na Tabela 11, observa-se que a liga Ti-25Zr forjada apresenta tensão de resistência à tração de 1.201 Mpa enquanto a liga homogeneizada apresenta resistência de 824 Mpa, ou seja a homogeneização diminui a resistência em 31%. De fato, conforme a literatura, o titânio cp apresenta resistência a tração entre 240 e 690 Mpa, sendo que a adição de elementos de liga em sistemas binários ou ternários pode aumentar a resistência à tração da liga para a mais de 1370 Mpa, e que ligas fundidas e trabalhadas mecanicamente a frio podem alcançar resistência à tração ainda mais elevadas, porém com baixa ductilidade. (DONACHIE, 2004 e GILBERT, 1985)

Com efeito, pode-se observar pelo aspecto dos diagramas Tensão x Deformação apresentados nas Figuras 42, 43 e 44 que o aumento do teor de Zr no sistema aumenta a resistência a ruptura na tração, porém diminui a ductilidade. Na Figura 42, o alongamento da amostra Ti-25Zr forjada aumenta consideravelmente após a homogeneização, Na Figura 43, o alongamento imperceptível da amostra Ti-50Zr forjada aumenta pouco após a homogeneização, E na Figura 44, a amostra Ti-75Zr forjada não apresentou alongamento, mesmo após a homogeneização. A literatura efetivamente observa que ligas fundidas e trabalhadas mecanicamente, podem atingir resistência à tração mais elevada, porém com baixa ductilidade. (DONACHIE, 2004 e GILBERT, 1985).

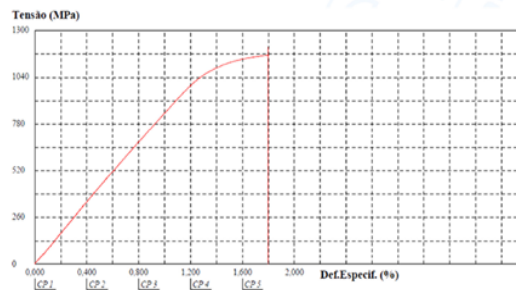
De acordo com os resultados do ensaio de tração compilados na Tabela 11, observa-se que a amostra Ti-25Zr forjada apresenta alongamento de 11,6% enquanto a amostra homogeneizada apresenta alongamento de 21,0%, ou seja a homogeneização aumentou o alongamento em 81%. Já a redução de área do forjado cai de 22,6% para 21% no homogeneizado, ou seja, diminuição de 7%.

Realmente, conforme a literatura, o titânio cp apresenta alongamento entre 20 e 40% e redução de área entre 45 e 65%, sendo que a adição de elementos de liga pode reduzir o alongamento para cerca de 15%. (DONACHIE, 2004 e GILBERT, 1985).

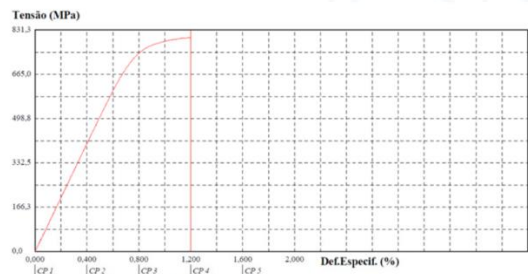
Figura 42: Aspecto da curva “tensão x deformação” para as amostras Ti-25Zr forjadas (a, b) e homogeneizadas (c,d).



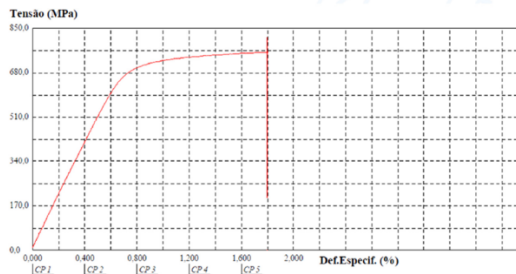
(a) Gráfico Tensão x Deformação para 1º corpo de prova Ti-25Zr forjado.



(b) Gráfico Tensão x Deformação para 2º corpo de prova Ti-25Zr forjado.



(c) Gráfico Tensão x Deformação para 1º corpo de prova Ti-25Zr homogeneizado



(d) Gráfico Tensão x Deformação para 2º corpo de prova Ti-25Zr homogeneizado

Fonte: autor (2022)

De acordo com a Tabela 11, observa-se que a liga Ti-25Zr forjada apresenta Módulo de Elasticidade de 83,7 GPa, enquanto a liga homogeneizada apresenta Módulo de Elasticidade de 101,5 GPa, ou seja, a homogeneização aumenta o módulo de elasticidade em 21,3%. Conforme a literatura, no Ti cp o Módulo de Elasticidade é da ordem de 103 GPa, enquanto que no Ti ligado, o Módulo de Elasticidade pode chegar a 124 GPa. (DONACHIE, 2004 e GILBERT, 1985).

Os valores do Limite de escoamento, Limite de ruptura e Módulo de elasticidade foram obtidos por meio do ensaio de tração convencional. Foram realizados ensaios em dois corpos de prova para amostras forjadas sem tratamento e mais dois ensaios em dois corpos de prova forjados com tratamento.

O aspecto dos gráficos “*Tensão versus Deformação*” obtidos para as amostras Ti-25Zr são mostrados na figura 43 anterior.

A tabela 11 a seguir compila os resultados obtidos no ensaio de tração convencional para as amostras Ti-25Zr. São apresentados os valores médios de dois corpos de prova.

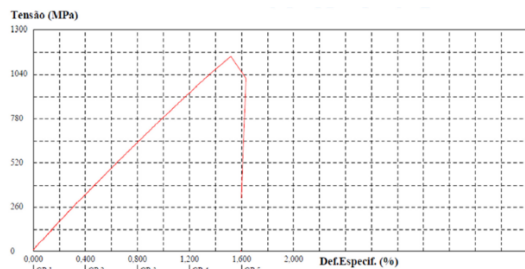
Tabela 11: Valores de Limite de escoamento, limite de resistência e Módulo de elasticidade obtidos para as amostras Ti-25Zr.

<b>Ti-25Zr Forjada sem tratamento térmico de homogeneização</b>									
Corpo de prova	Diâm. Inicial [mm]	Compr. Inicial [mm]	Diâm. Final [mm]	Compr. Final [mm]	Limite de Resistência [MPa]	Limite de Escoamen. [MPa]	Alongam. [%]	Redução de Área [%]	Módulo de Elasticid. [GPa]
1°	3,79	150,00	3,45	166,80	1193±3,3	1117±4,90	11,2±0,34	17,1±0,12	83,3
2°	3,77	150,00	3,20	168,00	1208 ±3,3	1130±4,96	12,0±0,34	28,0±0,11	84,0
Média					1201±3,3	1124±4,93	11,6±0,34	22,6±0,12	83,7
<b>Ti-25Zr Forjada e com tratamento térmico de homogeneização</b>									
Corpo de prova	Diâm. Inicial [mm]	Compr. Inicial [mm]	Diâm. Final [mm]	Compr. Final [mm]	Limite de Resistência [MPa]	Limite de Escoamen. [MPa]	Alongam. [%]	Redução de Área [%]	Módulo de Elasticid. [GPa]
1°	3,76	150,00	3,22	184,9	831±1,8	786 ±2,69	23,3±0,36	26,7±0,11	101,4
2°	3,80	150,00	3,50	178,00	817±2,3	716 ±3,14	18,7±0,34	15,2±0,12	101,6
Média					824±2,1	751±2,9	21±0,35	20,95±0,12	101,5

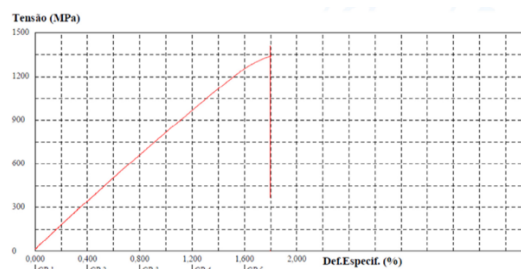
Fonte: autor (2022).

O aspecto dos gráficos “*Tensão versus Deformação*” obtidos para as amostras do grupo Ti-50Zr são mostrados na figura 44 a seguir.

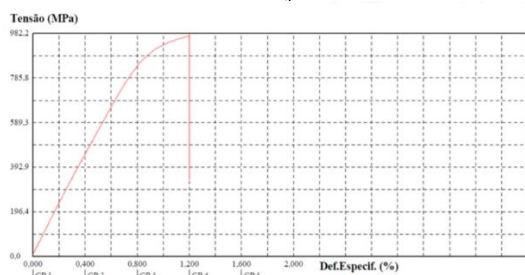
Figura 43: Aspecto da curva “tensão x deformação” para as amostras Ti-50Zr forjadas (a, b) e homogeneizadas (c, d).



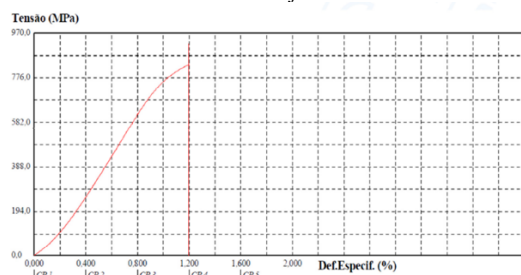
(a) Gráfico Tensão x Deformação para 1º corpo de prova Ti-50Zr forjado.



(b) Gráfico Tensão x deformação para 2º corpo de prova Ti-50Zr forjado.



(c) Gráfico Tensão x deformação para 1º corpo de prova Ti-50Zr homogeneizado.



(d) Gráfico Tensão x deformação para 2º corpo de prova Ti-50Zr homogeneizado.

Fonte: autor (2022).

A tabela 12 a seguir compila os resultados dos Limites de escoamento, Limite de Ruptura e Módulo de Elasticidade obtidos a partir do ensaio de tração para as amostras do grupo Ti-50Zr. São apresentados os valores médios entre dois corpos de prova.

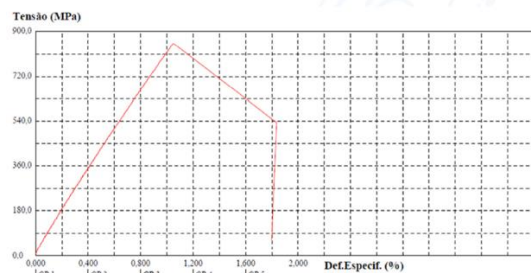
Tabela 12: Valores de Limite de escoamento, limite de resistência e Módulo de elasticidade obtidos para as amostras do grupo Ti-50Zr.

<b>Ti-50Zr Forjado sem tratamento térmico de homogeneização</b>									
Amostra	Diâm. Inicial [mm]	Compr. Inicial [mm]	Diâm. Final [mm]	Compr. Final [mm]	Limite de Resistência [MPa]	Limite de Escoamen. [MPa]	Alongam. [%]	Redução de Área [%]	Módulo Elasticid. [GPa]
1º	3,80	150,00	....	....	1147±3,2	....	....	....	82,50
2º	3,80	150,00	3,70	158,00	1410±3,9	1325±5,81	5,3±0,34	5,2±0,13	81,7
Média					1279±3,6	....	....	....	82,1
<b>Ti-50Zr Forjado e com tratamento térmico de homogeneização</b>									
Amostra	Diâm. Inicial [mm]	Compr. Inicial [mm]	Diâm. Final [mm]	Compr. Final [mm]	Limite de Resistência [MPa]	Limite de Escoamen. [MPa]	Alongam. [%]	Redução de Área [%]	Módulo Elasticid. [GPa]
1º	3,70	150,00	3,43	160,00	982±2,2	939±3,21	6,7±0,35	14,1±0,12	112,2
2º	3,80	150,00	3,67	160,00	927±2,6	778±3,41	6,7±0,34	6,7±0,13	87,3
Média					955±2,4	859±3,31	6,7±0,35	10,4±0,13	99,8

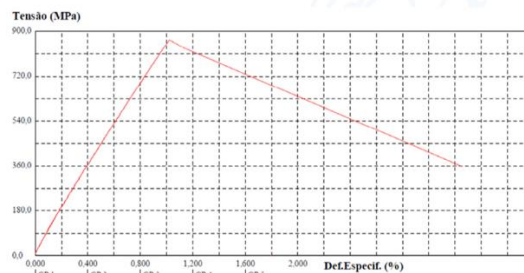
Fonte: autor (2022).

O aspecto dos gráficos “Tensão versus Deformação” obtidos para as amostras do grupo Ti-75Zr são mostrados na figura 45 a seguir.

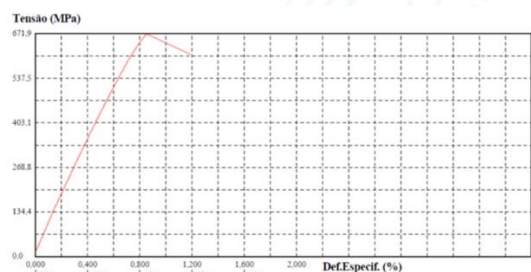
Figura 44: Aspecto da curva “tensão x deformação” para as amostras Ti-75Zr forjadas (a,b) e homogeneizadas (c,d).



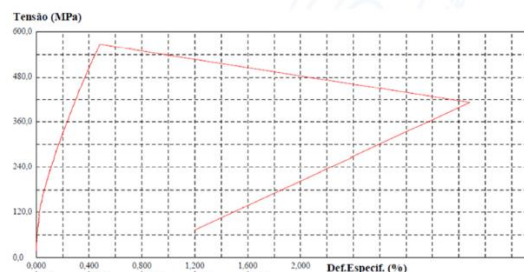
(a) Gráfico Tensão x deformação para 1º corpo de prova Ti-75Zr forjado.



(b) Gráfico Tensão x deformação para 2º corpo de prova Ti-75Zr forjado.



(c) Gráfico Tensão x deformação para 1º corpo de prova Ti-75Zr homogeneizado.



(d) Gráfico Tensão x deformação para 2º corpo de prova Ti-75Zr homogeneizado.

Fonte: autor (2022).

Tabela 13: Valores de Limite de escoamento, Limite de Resistência e Módulo de Elasticidade obtidos para as amostras do grupo Ti-75Zr.

Ti-75Zr Forjado sem tratamento térmico de homogeneização									
Amostra	Diâm. Inicial [mm]	Compr. Inicial [mm]	Diâm. Final [mm]	Compr. Final [mm]	Limite de Resistência [MPa]	Limite de Escoamen. [MPa]	Alongam. [%]	Redução de Área [%]	Módulo Elasticid. [GPa]
1º	3,80	150,00	3,80	150,00	853±2,4	....	....	....	87,40
2º	3,80	150,00	3,80	150,00	867±2,4	....	....	....	90,60
Média					869±2,4	....	....	....	89,00
Ti-75Zr Forjado e com tratamento térmico de homogeneização									
Amostra	Diâm. Inicial [mm]	Compr. Inicial [mm]	Diâm. Final [mm]	Compr. Final [mm]	Limite de Resistência [MPa]	Limite de Escoamen. [MPa]	Alongam. [%]	Redução de Área [%]	Módulo Elasticid. [GPa]
1º	3,70	150,00	3,70	150,00	672 ±1,5	....	....	....	88,90
2º	3,79	150,00	3,79	150,00	567 ±1,6	....	....	....	95,80
Média					620 ±1,6	....	....	....	92,35

Fonte: autor (2022).

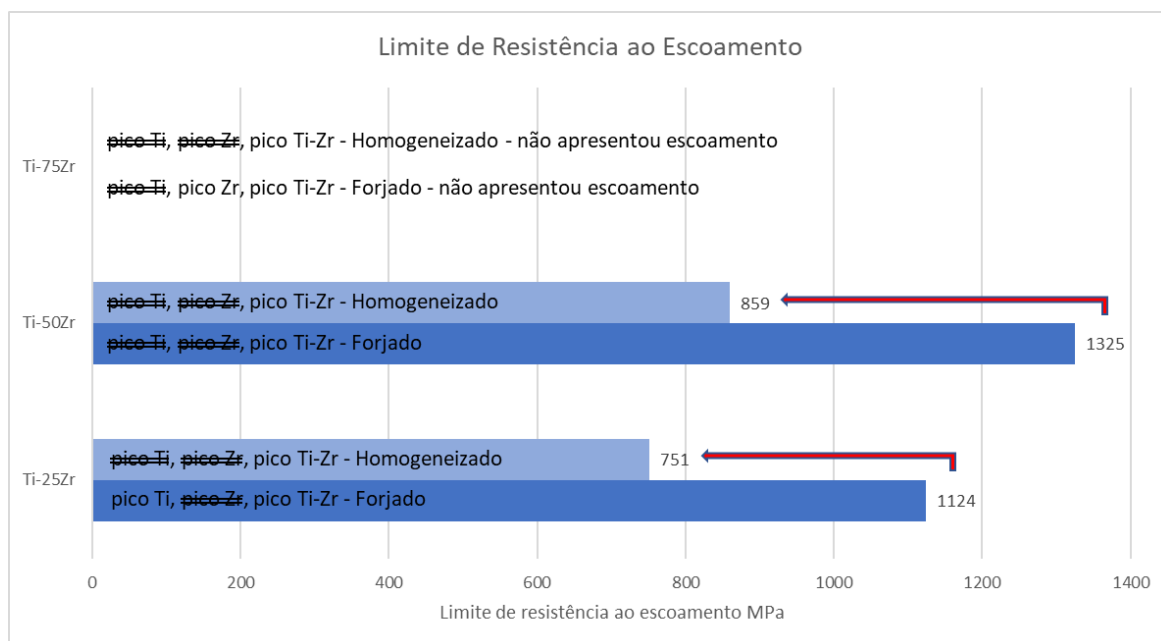
A tabela 13, anterior, compila os resultados dos Limites de Escoamento, Limite de Ruptura e Módulo de Elasticidade obtidos a partir do ensaio de tração para as amostras do grupo Ti-75Zr. São apresentados os valores médios entre dois corpos de prova.

Conforme o comparativo entre as ligas compilado na Figura 45, nota-se que o escoamento aumenta levemente com o aumento do teor de Zr na liga, porém para excessivo teor de Zr, o escoamento desaparece, de fato, as duas amostras Ti-75Zr romperam-se sem apresentar escoamento.

Assim como mencionado anteriormente, para teores de Zr superiores a 50% em massa, continua a aparecer o pico característico Ti-Zr, porém não mais o pico Ti metálico, em seu lugar prevalece o pico Zr metálico.

Aparentemente, essa estrutura não escoou como a estrutura com o Ti metálico. De fato, de acordo com a literatura, o titânio cp apresenta alongamento entre 20 e 40% e redução de área entre 45 e 65%, sendo que a adição de elementos de liga pode reduzir o alongamento para cerca de 15%. (DONACHIE, 2004 e GILBERT, 1985).

Figura 45: Limites de resistência ao escoamento obtidos no ensaio de tração convencional.



Fonte: autor (2022).

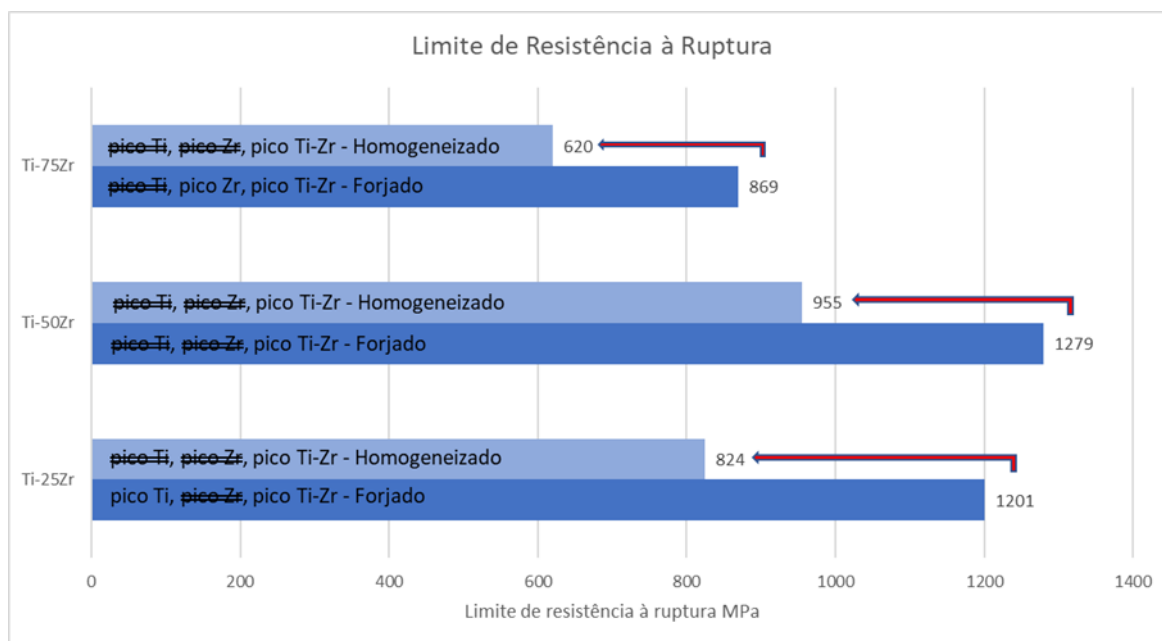
Conforme o comparativo entre as ligas forjadas compilado na Figura 46 a seguir, observa-se que o limite de resistência à ruptura aumenta com o aumento do teor de Zr na liga forjada, porém, novamente, com excessivo teor de Zr, o limite de resistência à ruptura diminui, como pode-se observar para a liga Ti-75Zr. A dureza, assim como a resistência

à ruptura, também aumenta com o aumento do teor de Zr e diminui com o excessivo teor de Zr, como pode-se observar na Figura 40.

Do mesmo modo como mencionado anteriormente, para essas amostras, o aumento de dureza/resistência está associado com a presença do padrão de difração característico da fase hexagonal  $\alpha$  do Ti metálico, enquanto que a diminuição de dureza/resistência está associada com a presença do pico característico do Zr metálico.

Aparentemente o forjamento confere aumento de dureza/resistência enquanto está presente o pico característico da fase hexagonal do Ti metálico, ou seja, até o teor mínimo de 50% de Ti em peso na liga. Já a homogeneização sempre confere diminuição do limite de resistência à ruptura na tração.

Figura 46: Limites de resistência à ruptura obtidos no ensaio de tração convencional.



Fonte: autor (2022).

Conforme o comparativo entre as ligas forjadas compilado na Figura 47 a seguir, nota-se que o módulo de elasticidade diminui levemente com o aumento do teor de Zr na liga forjada, porém para excessivo teor de Zr, o módulo de elasticidade volta a aumentar, de fato, o módulo de elasticidade apresenta-se inversamente proporcional à dureza/resistência.

Assim como mencionado anteriormente, na liga forjada, para teores de Zr superiores a 50% em massa, continua a aparecer o pico característico Ti-Zr, porém não mais o pico Ti metálico, em seu lugar prevalece o pico Zr metálico. No entanto, após homogeneização, some o pico Zr metálico, permanecendo somente o pico Ti-Zr para as 3 amostras e, nessa condição homogeneizada, o módulo de elasticidade sempre diminui com o aumento do teor de Zr.

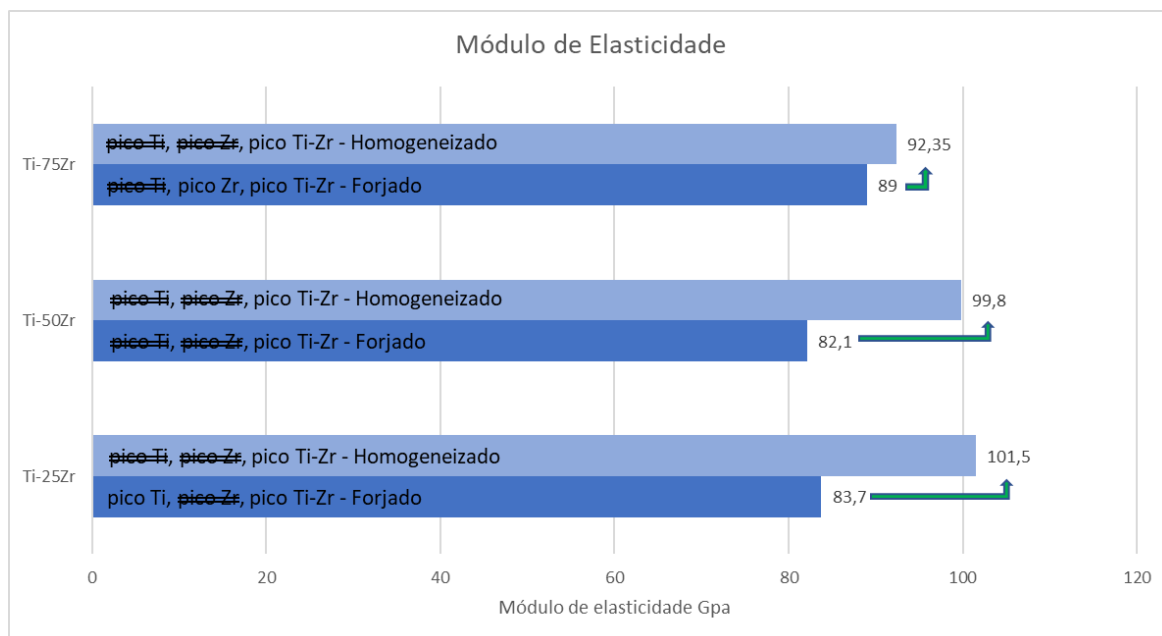
Conforme a literatura, no Ti cp o Módulo de Elasticidade é da ordem de 103 GPa, enquanto que no Ti ligado, o Módulo de Elasticidade pode chegar a 124 GPa. (DONACHIE, 2004 e GILBERT, 1985).

A figura 48, na seqüência, mostra um comparativo entre os módulos de elasticidade obtidos e os módulos de elasticidade apresentados na literatura.

Observa-se que nas ligas homogeneizadas o aumento do teor de Zr sempre promove diminuição, ainda que pequena, no módulo de elasticidade.

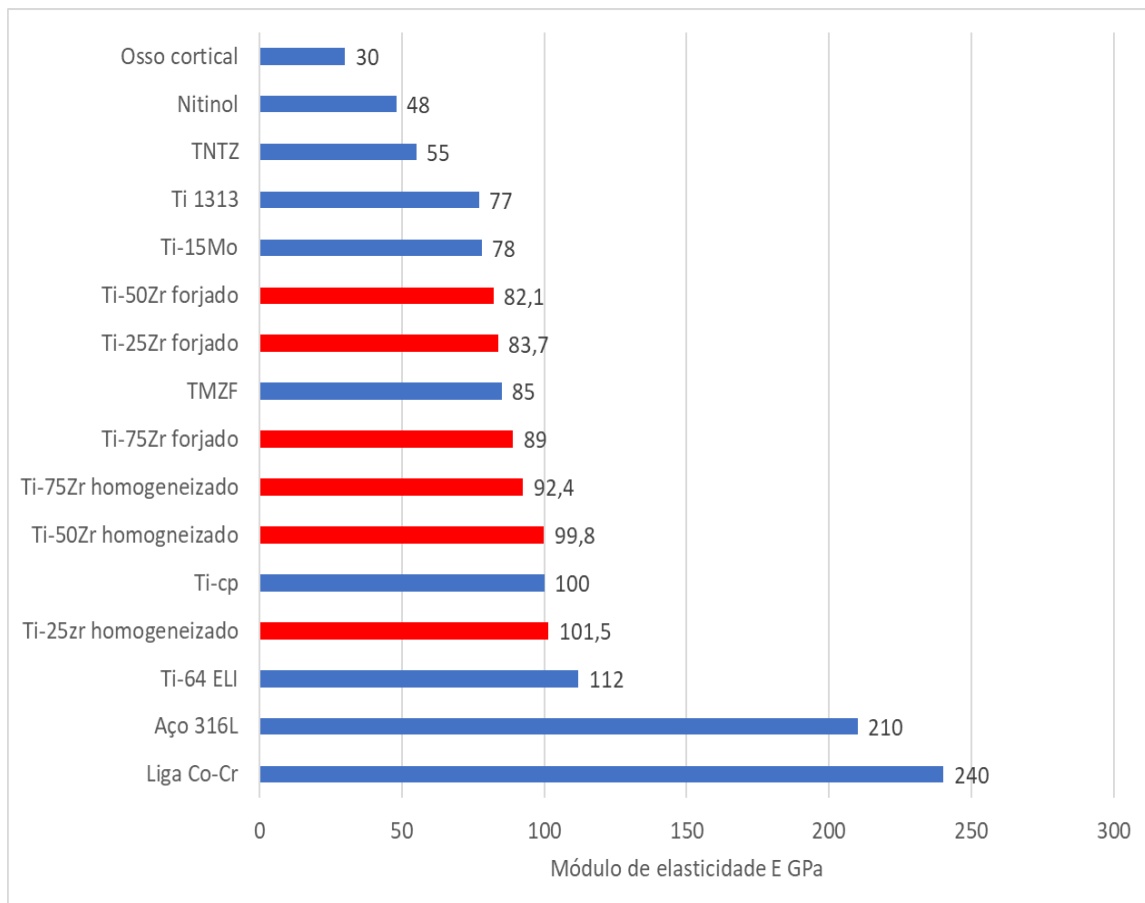
Já nas ligas forjadas, o aumento do teor de Zr promove diminuição no módulo de elasticidade até cerca de 50% em massa de Zr, a partir desse teor, o módulo de elasticidade passa a aumentar, apresentando comportamento inverso à dureza/resistência.

Figura 47: Módulos de elasticidade obtido no ensaio de tração convencional.



Fonte: autor (2022).

Figura 48: Comparativo dos módulos de elasticidades obtidos e os diversos módulos de elasticidade da literatura.



Fonte: adaptado de KAUR, M., SINGH, K. (2019).



## 5-CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados e discutidos, é possível concluir:

As caracterizações iniciais indicaram uma excelente qualidade das ligas fundidas para serem utilizadas nos ensaios.

A estrutura e microestrutura das ligas produzidas corresponderam ao processo de conformação mecânica, e ao processo de tratamento térmico de homogeneização apresentando a formação das fases  $\alpha$  e  $\alpha'$

A dureza e a resistência mecânica das ligas aumentaram satisfatoriamente com o aumento do teor de Zr e com o processo de conformação mecânica, apresentando resultados positivos para as ligas Ti-25Zr e Ti-50Zr

O aumento de dureza e resistência mecânica não correspondeu ao esperado para a liga Ti-75Zr inclusive com o processo de conformação mecânica.

O módulo de elasticidade das ligas diminuiu satisfatoriamente com o aumento do teor de Zr e com o processo de conformação mecânica, apresentando resultados positivos para as ligas Ti-25Zr e Ti-50Zr.

A diminuição do módulo de elasticidade não correspondeu ao esperado para a liga Ti-75Zr inclusive com o processo de conformação mecânica.

A liga Ti-25Zr conciliou os melhores resultados de escoamento, dureza/resistência e módulo de elasticidade coerentes aos esperados pelo processo de conformação mecânica e tratamento de homogeneização evidenciando potencial para possíveis aplicações biomédicas.



## **6-SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Seria bem interessante a investigação dos efeitos da conformação mecânica após a homogeneização em várias amostras, com diferentes graus de encruamento, de modo que se pudesse avaliar somente o encruamento superficial, mantendo-se o núcleo com as características homogeneizadas



## 7-REFERÊNCIAS

- ABDULSTAAR, M. A. et al. Severe plastic deformation of cp aluminium by rotary swaging: microstructure Evolution and mechanical properties. *Material and Science engineering A*, v565, p351-358, 2013.
- ANS – Agencia nacional de saúde suplementar <[www.ans.gov.br](http://www.ans.gov.br)> acessado em 07 dezembro 2020.
- ANVISA – Agencia nacional de vigilância sanitaria <[www.anvisa.gov.br](http://www.anvisa.gov.br)> acessado em 07 dezembro 2020.
- ASHBY, M., F.; SCHERCLIFF, H.; CEBON, D. *Materials engineering, science, process and design*. Butterworth Heinemann. Oxford 2007.
- ASM International. *Data worldwide metals and alloys – alloy digest*, 2003.
- ASM HANDBOOK. *Alloy phase diagrams*, v3, ASM International, EUA 2005.
- BANERJEE, D. MUKHOPADHYAY, P. *Phase transformations, examples from titanium and zirconium alloys*, Elsevier, Oxford, 2007.
- BANERJEE, D.; WILLIAMS, J. C. *Perspectives on titanium science and technology*. *Acta materials*, v61, p 844-879, 2013.
- BIGNON, M.; BERTRAND, E.; TANCRET, F. et al. *Modelling martensitic transformation in titanium alloys: the influence of temperature and deformation*. Elsevier *Materialia* 7. 2019.
- BOSISIO, M. R.; TALMANT, M.; SKALLI, W.; LAUGIER, P.; MILTON, D. *Apparent Young's modulus of human radius using inverse finite elements method*. *Journal Biomech*, v40, p2022-8, 2007
- BRANEMARK, P. I. *Osseointegration and its experimental background*. *The journal of prothetic dentistry*, v50, n3, p 399-410, 1983.
- CASTRO JR, A. F. E al. *Embriologia e histofisiologia do tecido ósseo: revisão da literatura e bases histofisiológicas das principais doenças ósseas metabólicas*. *Boletim do centro de biologia da reprodução*. V27, n1/2, p 27-32 editora UFF, 2008.
- CHARNI, D. et al. *Generation of residual stress in Rotary swaging process*. *EDP Sciences, MATEC of web conferences* 190, 04001, 2018.
- COLLINGS, E. W. *The physical metallurg of, tianium alloys*, ASM, OHIO USA, 1984.
- CORDEY, J. *Intrroduction: basic concepts and definition in mechanics*. *Injury, International journal of the care of the injured*. V31, n2, p 1-13, 2000.

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*, v34, p354-359, 2014.

CORREA, D. R. N. efeitos de elementos substitucionais e intersticiais nas propriedades mecânicas e na biocompatibilidade de ligas do sistema Ti-15Zr-XMo, tese, UNESP, Bauru, 2015.

CURREY, J. D. *Bones. Structure and mechanics*. Princeton. Princeton Univ. Press., 2002

DALMOLIN, F.; PINTO FILHO, S. T.L.; CORTES, A. M.; et al. Biomecânica óssea e ensaios biomecânicos-fundamentos teóricos. *Ciência rural*, Santa Maria, v43, n9, p 1675-1682, 2013.

DINIZ, J. S. et al. Propriedades mecânicas do tecido ósseo: uma revisão bibliográfica. Encontro latino americano de iniciação científica. Encontro latino americano de pós graduação. São José dos Campos, UNIVAP, 2009.

DONACHIE, M. J. *Titanium – A thecnical guide*. ASM International. Ohio 1988

DONACHIE JR, M. J. *Titanium – a technical guide*, 2o. ed. ASM International, 2004.

DUTTA, A.; MUKHERIEE, K.; SEESALA, V.S.; et al. Load transfer across a mandible during a mastication cycle: the effects of odontogenic tumour. <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0954411920904618#crossmark-widget> encontrado em PubMed (acessado em 13 janeiro 2021).

EISENBARTH, E.; VELTEN, D.; MÜLLER, M. et al. Biocompatibility of Beta-stabilizing elements of titanium alloys. *Biomaterials*, v25, p5705-5713, 2004.

FILIP, R.; KUBIAK, A.; ZIAJA, W. et al. The effect of microstructure on the mechanical properties of two phase titanium alloys. *Journal materials processing technology*, v133, p84-89, 2003.

FLOWER, H. M. Microstructural development in relation in hot-working of titanium alloys. *Materials Science*.

FRATZ, P.; GUPTA, H. S.; PASCHALIS, E. P.; et al. Structure and mechanical quality of the collagen mineral nano composite in bone. *J. Mater Chem.*, v14, p 2115-23, 2004.

FURUHARA, T.; MAKI, T.; MAKINO, T. Microstructure control by thermomechanical processing in Beta-Ti-15-13 alloy. *Journal materials processing technology*, v117, p318-323, 2001.

GEETHA, M.; SINGH, A. K.; ASOKAMAMI, R. et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – a review. *Progress in materials science*, v54, p397-425, 2009.

GILBERT, J.R.B.; "The Uses of Titanium", *Materials Science and Technology*, v.1, April, 1985, p. 257-262.

GURGEL, J. L. Respostas ósseas a cargas mecânicas. Memória de licenciatura apresentada ao instituto de educação física e desportos da UERJ, 2002.

JAFEE, R. I.; PROMISEL, N. E. *The Science, technology and application of titanium*, Pergamon press, london, 1970.

HABASHI, F. *Handbook of extractive metallurgy*, Wiley VCH, WeinHeim, 1997.

HARA, T; TAKIZAWA, M.; SATO, T.; IDE, Y. Mechanical properties of buccalcompact bone of the mandibular ramus in human adults and children: relationship of the elastic modulus to the direction of the osteon and the porosity ratio. *Bull Tokio Dent Coll*, v39, p 47-55, 1998.

HERMANN, M.; SCHENCK, C.; KUHFUSS, B. Dry Rotary swaging with structured tools. *Procedia CIRP*, v40, p 654-659, 2016.

HO, W. F.; CHEN, W. K.; WU, S. C. Structure, mechanical properties and grindability of dental Ti-Zr alloys. *Journal of material science: materials in medicine*, v19, p3179-3186, 2008.

HO, W. F. et al Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys. *Biomaterials*, v20, n22, p2115-2122, 1999.

HO, W. F. et al. Structure, mechanical properties, and grindability of dental Ti-Zr alloys. *Materials science and engineering*. V29, p 36-43, 2009.

HO, W. F. et al Structure, mechanical properties and grindability of dental Ti-Zr alloys. *Journal materials science; Materials in medicine*, v19, p 3179-3186, 2008.

HSU, H. C.; WU, S. C.; SUNG, Y. C. et al. the structure and mechanical properties as-cast Ti-Zr alloys. *Journal of alloys and compounds*, v488, p279-283, 2009.

HSU, H. C. et al. Effects of heat treatments on the microstructure and mechanical properties of ZR-30Ti material characterization, n62, p 157-163, 2011

HUISKES, R.; VAN RIETBERGEN, B. Biomechanics of bone. In MOW, V. V.;

HUISKES, R. *Basic orthopaedic biomechanics and mechanobiology*. Philadelphia. LippincottWilliams e Wilkins, p 123-180, 2005

HULSE, D.; HYMANN, B. *Biologia e biomecânica das fraturas*. In Slatter, D. *Manual de cirurgia de pequenos animais*. São Paulo, Manole, v2, p 1785-1792, 2007.

KARASEVSKAYA, O. P.; IVASISHIN, O. M.; SEMIATIN, S. L. et al deformation behavior of bet-titanium alloys. *Materials Science and engineering A*, v364, p121-132, 2003.

KAUR, M., SINGH, K., Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications, *Materials Science and Engineering: C*, v. 102, pp. 844-862, Apr. 2019.

KOCICH, R. et al Fabrication and characterization of cold swaged multilayered Al-Cu clad composites. *Materials and design*, v71, p36-47, 2015.

KOCICH, R. et al. Deformation behavior of multilayered Al-Cu clad composite during cold-swaging, *Materials and design*, v90, p 379-388, 2016.

LAING, P. G. Corrosão and degradation of implant materials in ASTM STP 684, B. C. Syrett e A. Acharya, Eds, Philadelphia, 1979.

LEYENS, C.; PETERS, M. Titanium and Titanium alloys – Fundamentals and applications. Wiley-VHC. Weinheim 2003.

LETTRY, S.; SEEDHOM, B. B.; BERRY, E.; CUPPONR, M. Quality assessment of the cortical bone of the human mandible. *Bone* v32, p 35-44, 2003.

LI, Y. et al. New developments of Ti based alloys for biomedical applications. *Materials* v.7, p 1709-1800, 2014.

LIDE, D. R. Handbook of chemistry and physics, 80<sup>th</sup> ed, CRC Press, 1999.

LONG, M.; RACK, H. J. titanium alloys in total joint replacement – a material science perspective. *Biomaterials*, v19, p1621-1639, 1998.

LÓPEZ, M. F.; GUTIERREZ, A.; JIMENEZ, J. A. In vitro corrosion behaviour of titanium alloys without vanadium. *Electrochimica Acta*, v47, p1359-1364, 2002.

LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. Titanium - Engineering materials and processes, Springer. New York. 2003.

MENG, A., XEN, X., NIE, J. et al Microstructure Evolution and mechanical properties of cp titanium subjected to rotary swaging, *Journal of alloys and compounds*, v859, p 158-222, Elsevier 2020.

MESQUITA, L. R.; et al. Atuação das forças de compressão e flexão sobre fraturas experimentalmente induzidas em fêmures de caninos estabilizados... In Congresso de pós graduação da UFF. V19, 2010.

MELLO, G. M. R. Efeito de elementos beta genicos na estabilidade das fases e propriedades de liga de titânio para implantes ortopédicos. Tese, UNICAMP, 2004.

MISCH, C. E.; QU, Z.; BIDEZ, M. W.; Mechanical properties of trabecular bone in the human mandible, implications for dental implant treatment planning and surgical placement. *Journal Oral Maxillofac Surg*, v57, p700-8, 1999.

MORANT, C.; LÓPEZ, M. F.; GUTIERREZ, A.; et al. Characterization of non toxic vanadium free Ti alloys used as biomaterials. Applied surface Science, v220, p 79-87, 2003.

MORRIS, C.; OLSON, G. B. Dislocation theory of martensitic transformation in dislocation in solids. Elsevier science publishers B V. 1986.

NAKAJIMA, K.; KONDOH, J.; FUJIWARA, M. An experimental study on the dynamic traits of dehydrated mandibles in relation to Young's modulus and poisson's ratio of compact bone. Shikwa Gakuhov84, p 1951-61, 1984.

NASSAB, M. B.; HASSAN, M. R. Metallic biomaterials of knee and hip – A review. Trends biomaterials Artificial organs, v24, n 1, p69-82, 2010.

NAVARRO, M. et al Review – Biomaterials in a orthopaedics. Journal of the royal society interface, v5, p1137-1158, 2008.

NIINOMI, M. Recent research and development in Titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. Science and technology of advanced materials, v4, p445-454, 2003.

NIINOMI, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. Materials science and engineering. V243, p 231-236, 1998.

NIINOMI, M.; NAKAI, M.; HIEDA, J. development of new metallic alloys for biomedical applications. ACTA biomaterialia, v8, p 3888-3903, 2012.

NOMURA, T.; GOLD, E.; POWERS, M. P.; SHINGAKI, S. KATZ, J. L. Micromechanics structure relationship in the human mandible, Dent mater, v19, p167-73, 2003.

ODIN, G.; SAVOLDELLI, C; BOUCHARD, P.O. et al. Determination of Young's modulus of mandibular bone using inverse analysis. <https://hal-mines-paristech.archives-ouvertes.fr/hal-00509752>, 2012, acessado em 12/01/2021.

OKAZAKI, Y.; GOTOBH, E. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro. Biomaterial, v26, p11-12, 2005.

OLIVEIRA, V. M. Liga de ti-35Nb-5Ta-7Zr: Microestrutura e propriedades mecânicas e de corrosão. Tese, UNICAMP, 2004.

PACHLA, W. et al Effect of severe plastic deformation realized by hydrostatic extrusion and Rotary swaging on the properties of cp Ti grade 2. Journal of process technology, v221, p 255-268, 2015.

PARK, J. B; BRONZINO, J. D. Biomaterials – Principles and applications. CRC Press: New York 2003.

PEACOCK, D. Materials world, v12, p 696-698, 1996.

PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, A. M. Biomateriais: tipos, aplicações e Mercado. Química Nova, V38, N7, P957-971, Elsevier, 2015

POLEMAR, I. J.; Light alloys, metallurgy of the light metals. 3<sup>o</sup>.ed. Amould, Great Britain, 1995.

PRENDERGAST, P. J. et al. Analysis of muscle and joint loads. In MOW, V. C.;

RATNER, B. D. et al. Biomaterial Science. 2o. ed. Elsevier academic press. London 2004.

RATNER, B. D.; BRYANT, S. J. Biomaterials: where we have been and where we are going. Annual review of biomedical engineering, v6, p 41-75, 2004

RIUS, D. R. Obtencion de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico em titânio y Ti-6Al-4V y caracterizacion de sus propiedades para aplicaciones biomédicas. Tese, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, 1999.

ROY, M. J. ; MAIJER, D. M. analysis and modeling of a Rotary forming process for cast aluminium alloy A356. Journal of materials processing technology, v226, p 188-204, 2015.

SANTOS, C. N. Aspectos cristalograficos da transformação martensitica de uma liga Fe-27Ni. TESE. IME. 2008.

SAUER, C.; LUETJERING, G. Thermomechanical processing of high strength beta-titanium alloys and effects on microstructure and properties. Journal of materials processing technology, v117, p311-317, 2001.

SCHWARTZ-DABNEY, C. L.; DECHOW, P. C.; Variations in cortical material properties throughout the human dentate mandible. Am J PHYS Anthropol v120, p 252-77, 2003.

SILVER, F.; DOILLON, C. Biocompatibility, interactions and implantable materials, VCR, New York, 1989.

SOUZA, R. A. Et al. Propriedades mecânicas do tecido ósseo e riscos e fratura. Encontro latino americano de iniciação científica. Encontro latino americano de pós graduação. São José dos Campos, UNIVAP, 2009.

STOPPIE, N.; PATTIJN, V.; VAN CLEYNENBREUGEL, T.; WEVERS, M.; VAN DER STOLEN, J.; IGNACE, N. Structural and radiological parameters for the characterization of jaw bone. Clin Oral implants res 17, p 124-33, 2006.

TAMATSU, Y.; KAIMOTO, K.; ARAI, M.; IDE, Y. Properties of the elastic modulus from buccal compact bone of human mandible. Bull Tokio Dent Coll, v37, p93-101, 1996.

TANG, Z.; AHMED, T.; RACK, H. J. Phase transformation in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys. *Journal of materials Science*, v35, p1805-1811, 2000.

TRANSPARENCY MARKET RESEARCH.. (<http://www.apcd.org.br>). Acessado em 01/02/2021)

WANG, K. The use of titanium for medical applications in the USA. *Materials Science and engineering A*, v213, p134-137, 1996.

WEISS, I.; SEMIATIN, S. I. Thermomechanical processing of beta-titanium alloys – an overview. *Materials Science and engineering A*. v243, p46-45, 1998.

ZHANG, Q. et al. Rotary swaging forming process of tube workpieces. *Procedia engineering*, v81, n. october, p 2336-2341, 2014.