

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Raul Oliveira de Araújo

**EFEITO DO OXIGÊNIO EM SOLUÇÃO SÓLIDA NAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS E BIOCAMPATIBILIDADE DE LIGAS DO SISTEMA Ti-Mo**

Bauru (SP)

2013

Raul Oliveira de Araújo

**EFEITO DO OXIGÊNIO EM SOLUÇÃO SÓLIDA NAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS E BIOCMPATIBILIDADE DE LIGAS DO SISTEMA Ti-Mo**

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

Bauru (SP)

2013

Araújo, Raul Oliveira de.
Efeito do oxigênio em solução sólida nas
propriedades mecânicas e biocompatibilidade de ligas
do sistema Ti-Mo /Raul Oliveira de Araújo, 2013
107 f.: il. CDROM

Orientador: Carlos Roberto Grandini


Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2013

1. Ligas de Ti. 2. Biomateriais Metálicos. 3.
Propriedades Mecânicas. I. Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE RAUL OLIVEIRA DE ARAÚJO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 23 dias do mês de agosto do ano de 2013, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação / FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. ANTONIO AUGUSTO COUTO do(a) Departamento de Engenharia e Ciência dos Materiais / Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Ipen, Prof. Dr. JOSÉ EDUARDO SPINELLI do(a) Centro de Ciências Exatas e Tecnologia / Universidade Federal de São Carlos, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de RAUL OLIVEIRA DE ARAÚJO, intitulado "EFEITO DO OXIGENIO EM SOLUÇÃO SÓLIDA NAS PROPRIEDADES MECANICAS E BIOCMPATIBILIDADE DE LIGAS DO SISTEMA Ti-Mo". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI


Prof. Dr. ANTONIO AUGUSTO COUTO


Prof. Dr. JOSÉ EDUARDO SPINELLI

Aos meus pais Luiz Alfredo de Araújo
e Evanice Oliveira de Araújo

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais, Luiz Alfredo de Araújo e Evanice Oliveira de Araújo, por todos os valores, educação e amor que me deram. Ao meu irmão Rafael e família pela amizade e carinho.

Ao meu orientador prof. Dr. Carlos Roberto Grandini, por ter acreditado em mim e ter me dado oportunidade para o meu início na carreira científica, me incentivando deste então, e proporcionando todas as condições para trabalhar. E a sua esposa Nádia Grandini.

Aos professores e funcionários do POSMAT.

Ao técnico Willians Govedise pelo excelente trabalho realizado.

À FAPESP pelo apoio financeiro (processo 2011/03464-2).

Aos amigos de laboratório: Fábio, Luciano Monteiro, Diego, Daniela, José Roberto, Renata, Marcos, Samira, Dalai, Pedro, Regiane e Mariana pelas discussões em troca de conhecimento, pela amizade e momentos de descontração.

Agradeço ao José Roberto, Luciano Monteiro e Renata Abdallah por terem me auxiliado no começo de minha iniciação científica, pelas discussões e contribuições.

Aos amigos de república: Alemão, Aline, Andréia, Anne, Diego, Fábio, Japeto, Laura, Luciano, Michel, Pedrão e Xoxó, pela amizade e companhia.

Aos amigos de infância Márcio e Mateus.

Aos meus familiares.

Ao meu amor Laura Teófilo por todo carinho, dedicação, doçura e amor...

“Só se pode alcançar um grande êxito quando nos mantemos fiéis a nós mesmos”

Friedrich Nietzsche

ARAÚJO, R.O. **Efeito do Oxigênio em Solução Sólida nas Propriedades Mecânicas e Biocompatibilidade de Ligas do Sistema Ti-Mo.** 2013. 107f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2013.

RESUMO

A busca por materiais que possuam determinadas características e atendam certas funcionalidades e aplicações é motivo de pesquisa em Ciência de Materiais. Dentre os materiais metálicos com aplicações na indústria aeroespacial, indústria química e aplicações médicas, o titânio e suas ligas tem se destacado por atender a requisitos necessários para estas aplicações. Um sistema bastante estudado para aplicações como biomaterial é o de ligas binárias Ti-Mo. Neste trabalho foram preparadas ligas de titânio com concentração de molibdênio acima de 20% em peso, com o objetivo de analisar a microestrutura, as propriedades mecânicas e o comportamento do elemento intersticial oxigênio. As ligas Ti-25Mo e Ti-30Mo foram preparadas por meio de um forno a arco voltaico. Posteriormente, as ligas foram submetidas a um tratamento térmico de homogeneização e depois foram laminadas, recozidas, e submetidas a tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio com o intuito de variar a quantidade deste elemento. As ligas foram caracterizadas por análise química, espectroscopia por energia dispersiva (EDS), medidas de densidade, difração de raios X, com análise por Rietveld, microscopias óptica e eletrônica de varredura, microdureza e módulo de elasticidade. Os resultados indicam que as ligas possuem boa homogeneidade química e microestrutural, possuindo estrutura cúbica de corpo centrado. As amostras de Ti-30Mo possuem menor dureza e maior módulo de elasticidade em relação a Ti-25Mo. A microdureza das ligas não foi afetada pelas variações de oxigênio, e sim pelas condições de processamento. O módulo de elasticidade não sofreu variação significativa com relação ao oxigênio e ao processamento.

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

ARAÚJO, R.A. **Effect of Oxygen in Solid Solution in the Mechanical Properties and Biocompatibility of Alloys of the Ti-Mo System.** 2013. 107p. Dissertation (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2013.

ABSTRACT

The search for materials that possess certain characteristics and meet certain features and applications is a cause of research in materials science. Among the metallic materials with applications in the aerospace and chemical industry, and medical applications, titanium and its alloys deserve attention meet the necessary requirements for these applications. A quite studied system for applications such as biomaterial is the binary Ti-Mo. In this work, titanium alloys were prepared with molybdenum concentration higher than 20 wt%, with the purpose of analyzing the microstructure, mechanical properties and the behavior of interstitial oxygen. Ti-25Mo and Ti-30Mo alloys were prepared using arc-furnace in argon atmosphere. Later, the ingots were subjected to homogenization heat treatment and cold-work (rolling), new annealing, and to heat treatments in oxygen atmosphere in order to vary the amount of this element. The samples were characterized by chemical analysis, energy-dispersive spectroscopy (EDS), density, x-ray diffraction with analysis by Rietveld method, optical and scanning electron microscopies, microhardness and elastic modulus. The results indicate that the alloys have good chemical and microstructural homogeneity, with body-centered cubic structure. Ti-30Mo samples alloy have lower microhardness values and elastic modulus than Ti-25Mo alloy. The microhardness of the alloys was not affected by oxygen content variations, but by processing conditions. The elastic modulus was not affected by other oxygen presence or processing.

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

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de Equilíbrio de fases do sistema Ti-Mo (LIDE, 2007)	26
Figura 2: Diagrama Tempo, Temperatura e Transformação de fase para o sistema Ti-15Mo (LIDE, 2007)	26
Figura 3: Diagrama Esquemático do difratômetro de raios X (CULLITY, 1978).....	32
Figura 4: Difração de raios X nos planos cristalinos (CULLITY, 1978).....	33
Figura 5: Representação de um ensaio de dureza Vickers (CENTRO DE INFORMAÇÃO METAL MECÂNICA, 2013).....	38
Figura 6: Representação de uma barra vibrando no modo fundamental (ASTM E1876, 2009)	41
Figura 7: Forno a arco voltaico utilizado para obtenção da liga (a); titânio e molibdênio no cadinho (b).....	44
Figura 8: Lavadora ultra-sônica utilizada.....	44
Figura 9: Ligas de Ti-Mo obtidas após a fusão	45
Figura 10: Diagrama esquemático do sistema de tratamento térmico (GRANDINI, 2003) ...	46
Figura 11: Fotografia do sistema de Tratamentos Térmicos utilizado.....	47
Figura 12: Máquina utilizada no processo de laminação	48
Figura 13: Amostras após a laminação	48
Figura 14: Diagrama representativo do processo de tratamento térmico de homogeneização	49
Figura 15: Diagrama representativo do processo de tratamento térmico de recozimento	50
Figura 16: Diagrama representativo do processo de dopagem com oxigênio.....	51
Figura 17: Pressão de oxigênio em função do tempo durante os tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio.....	51
Figura 18: Fluxograma da nomenclatura utilizada em razão dos processamentos	52
Figura 19: Equipamento utilizado para cortar as ligas	53
Figura 20: Equipamento utilizado na análise química das amostras.....	53

Figura 21: Balança com Kit de Densidade.....	54
Figura 22: Difratorômetro de Raios X.....	55
Figura 23: Embutidora utilizada.....	56
Figura 24: Politriz utilizada para o lixamento e polimento.....	56
Figura 25: Amostra embutida para medidas de microscopia e microdureza.....	56
Figura 26: Microscópio óptico utilizado.....	57
Figura 27: Microscópio eletrônico de varredura utilizado.....	57
Figura 28: Microdurômetro utilizado nas medidas de dureza.....	58
Figura 29: Porta-amostra para as medidas de Módulo de Elasticidade.....	59
Figura 30: Sistema Sonelastic®.....	59
Figura 31: Espectros obtidos por EDS (a) Ti-25Mo (b) Ti-30Mo.....	61
Figura 32: Mapeamento dos elementos titânio e molibdênio para a liga Ti-25Mo#0.....	62
Figura 33: Mapeamento dos elementos titânio e molibdênio para a liga Ti-30Mo#0.....	62
Figura 34: Teor de oxigênio nas ligas Ti-25Mo e Ti-30Mo em função do processamento....	63
Figura 35: Comparação dos difratogramas de raios X das amostras Ti-25Mo e Ti-30Mo, após a fusão, em relação ao Ti-cp.....	65
Figura 36: Comparação dos difratogramas do Mo-cp e ligas Ti-25Mo e Ti-30Mo após a fusão.....	66
Figura 37: Comparação dos difratogramas de raios X das amostras Ti-25Mo#1, Ti-25Mo#2 e Ti-25Mo#3.....	67
Figura 38: Comparação dos difratogramas de raios X das amostras Ti-25Mo#4, Ti-25Mo#5 e Ti-25Mo#6.....	67
Figura 39: Comparação dos difratogramas de raios X das amostras Ti-30Mo#1, Ti-30Mo#2 e Ti-30Mo#3.....	68
Figura 40: Comparação dos difratogramas de raios X das amostras Ti-30Mo#4, Ti-30Mo#5 e Ti-30Mo#6.....	68
Figura 41: Análise pelo método de Rietveld do difratograma da amostra Ti-25Mo#0.....	69
Figura 42: Análise pelo método de Rietveld do difratograma da amostra Ti-30Mo#0.....	70

Figura 43: Parâmetros de rede em função da concentração de oxigênio para a liga Ti-25Mo72	
Figura 44: Parâmetros de rede em função da concentração de oxigênio para a liga Ti-30Mo73	
Figura 45: Micrografia da liga Ti-20Mo, (Ho, 1999)	74
Figura 46: Micrografia da liga Ti-25Mo, (KUMAR, 2011)	74
Figura 47: Micrografias por meio do microscópio óptico da liga Ti-25Mo#0	75
Figura 48: Micrografias por MEV da liga Ti-25Mo#0	76
Figura 49: Micrografias por meio do microscópio óptico da liga Ti-30Mo#0	76
Figura 50: Micrografias por MEV da liga Ti-30Mo#0	77
Figura 51: Micrografias por meio do microscópio óptico da liga Ti-25Mo#1	78
Figura 52: Micrografias por MEV da liga Ti-25Mo#1	79
Figura 53: Micrografias por meio do microscópio óptico da liga Ti-30Mo#1	80
Figura 54: Micrografias por MEV da liga Ti-30Mo#1	81
Figura 55: Micrografias por meio do microscópio óptico da liga Ti-25Mo#2	82
Figura 56: Micrografias por meio do microscópio óptico da liga Ti-30Mo#2	83
Figura 57: Micrografias por meio do microscópio óptico da liga Ti-25Mo#3	84
Figura 58: Micrografias por meio do microscópio óptico da liga Ti-30Mo#3	85
Figura 59: Micrografias por meio do microscópio óptico da liga Ti-25Mo#4	86
Figura 60: Micrografias por meio do microscópio óptico da liga Ti-30Mo#4	87
Figura 61: Micrografias por meio do microscópio óptico da liga Ti-25Mo#5	88
Figura 62: Micrografias por meio do microscópio óptico da liga Ti-30Mo#5	89
Figura 63: Micrografias por meio do microscópio óptico da liga Ti-25Mo#6	90
Figura 64: Micrografias por meio do microscópio óptico da liga Ti-30Mo#6	91
Figura 65: Microdureza do Titânio e suas ligas	92
Figura 66: Valores de microdureza das ligas Ti-25Mo e Ti-30Mo.....	94
Figura 68: Valores de microdureza em função da concentração de oxigênio para liga Ti-30Mo.....	95

Figura 69: Módulo de elasticidade das ligas estudadas em comparação com ligas de outros sistemas.....96

Figura 70: Módulo de elasticidade em função da concentração de oxigênio para Ti-25Mo ..98

Figura 71: Módulo de elasticidade em função da concentração de oxigênio para Ti-30Mo ..98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Exportações de produtos médicos e hospitalares pelo Brasil (em milhões de US\$)	15
Tabela 2: Importações de produtos médicos e hospitalares pelo Brasil (em milhões de US\$)	16
Tabela 3: Propriedades dos elementos que compõem a liga do sistema Ti-Mo (LIDE, 2007)	25
Tabela 4: Análise de composição química das ligas utilizadas neste trabalho, via ICP	60
Tabela 5: Análise de composição química das ligas utilizadas neste trabalho, via EDS	60
Tabela 6: Teor de oxigênio nas amostras de Ti-25Mo	62
Tabela 7: Densidade de todas as amostras de Ti-25Mo estudadas	64
Tabela 8: Densidade de todas as amostras de Ti-30Mo estudadas	64
Tabela 9: Parâmetros obtidos pelo refinamento para as amostras de Ti-25Mo	70
Tabela 10: Parâmetros obtidos pelo refinamento para as amostras de Ti-30Mo	71
Tabela 11: Parâmetro de rede obtidos pelo refinamento para as amostras da liga Ti-25Mo	71
Tabela 12: Parâmetro de rede obtidos pelo refinamento para as amostras da liga Ti-30Mo	72

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1 PERSPECTIVAS PARA ÁREA DE BIOMATERIAIS	15
1.2 BIOMATERIAIS.....	16
1.3 BIOMATERIAS METÁLICOS.....	17
1.4 TITÂNIO.....	18
1.5 TITÂNIO E SUAS LIGAS	19
1.6 MOLIBDÊNIO	20
1.7 SISTEMA Ti-Mo	21
1.8 OBJETIVOS	27
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	28
2.1 ANÁLISE QUÍMICA.....	28
2.2 DENSIDADE.....	29
2.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	30
2.4 O MÉTODO DE RIETVELD	34
2.5 MICROSCOPIA ÓPTICA E ELETRÔNICA DE VARREDURA	36
2.6 MICRODUREZA	37
2.7 MÓDULO DE ELASTICIDADE.....	39
3. PARTE EXPERIMENTAL	43
3.1 OBTENÇÃO DAS LIGAS.....	43
3.3 TRATAMENTOS TERMOMECÂNICOS.....	45
3.3.1 TRATAMENTO TÉRMICO DE HOMOGENEIZAÇÃO.....	46
3.3.2 LAMINAÇÃO	47
3.3.3 TRATAMENTO TÉRMICO DE RECOZIMENTO	48
3.3.4 TRATAMENTOS TÉRMICOS EM ATMOSFERA DE OXIGÊNIO..	50
3.4 ANÁLISE QUÍMICA.....	52
3.5 DENSIDADE.....	54
3.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	54
3.7 MICROSCOPIA ÓPTICA E ELETRÔNICA DE VARREDURA	55
3.8 MICRODUREZA	58

3.9 MÓDULO DE ELASTICIDADE.....	58
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA.....	60
4.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	65
4.2.1 ANÁLISE PELO MÉTODO DE RIETVELD.....	69
4.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	73
4.4 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	91
4.4.1 MICRODUREZA	92
4.4.2 MÓDULO DE ELASTICIDADE.....	96
5. CONCLUSÕES.....	99
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	101
7. REFERÊNCIAS	102

1. INTRODUÇÃO

1.1 PERSPECTIVAS PARA ÁREA DE BIOMATERIAIS

Encontrar materiais com características, propriedades e funcionalidades para restauração e substituição de tecidos ósseos tem sido um desafio. A diminuição das taxas de fecundidade e mortalidade acarreta uma mudança na estrutura etária do Brasil, com a diminuição da população jovem e o aumento proporcional de idosos. Estima-se que em 2050, seremos 259,8 milhões de brasileiros sendo que a expectativa de vida, ao nascer, será de 81,3 anos (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2010). Somente por esta estimativa verifica-se a importância no desenvolvimento de dispositivos para utilização como biomaterial, visto que nesta faixa etária o uso de próteses é alto devido a problemas de articulação, osteoporose, entre outros.

É estimado que entre 1940 e 1975 100 milhões de implantes cirúrgicos metálicos foram utilizados em seres humanos (AZEVEDO, 2002). Espera-se que este número aumente proporcionalmente devido ao avanço tecnológico, maior longevidade e conseqüentemente, maior número populacional. Só no Brasil, a área responsável por produtos médicos no ano de 2000 contabilizou 37.500 postos de trabalho, e gerou uma receita de cerca de US\$ 3 bilhões. Dados mais recentes do ano de 2011 mostram um grande aumento na geração de empregos neste setor, aproximadamente 100 mil empregos no país, e com faturamento próximo a US\$ 4,86 bilhões. As Tabelas 1 e 2 indicam alguns dados econômicos da indústria brasileira de produtos médicos, odontológicos, hospitalares e de laboratórios, entre os anos de 2009 a 2011 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ARTIGOS E EQUIPAMENTOS MÉDICOS, ODONTOLÓGICOS, HOSPITALARES E DE LABORATÓRIOS, 2013).

Tabela 1: Exportações de produtos médicos e hospitalares pelo Brasil (em milhões de US\$)

Segmento	2009	2010	2011
Odontologia	US\$ 70,4	US\$ 84,5	US\$ 86,2
Laboratório	US\$ 32,0	US\$ 55,8	US\$ 63,2
Radiologia	US\$ 22,6	US\$ 25,2	US\$ 24,1
Equip. Médico-Hospitalares	US\$ 46,0	US\$ 47,3	US\$ 71,6
Implantes	US\$ 94,8	US\$ 103,6	US\$ 122,8
Materiais de Consumo	US\$ 276,0	US\$ 312,1	US\$ 339,2
Total das Exportações	US\$ 541,8	US\$ 628,4	US\$ 707,1

Tabela 2: Importações de produtos médicos e hospitalares pelo Brasil (em milhões de US\$)

Segmento	2009	2010	2011
Odontologia	US\$ 45,8	US\$ 59,3	US\$ 79,9
Laboratório	US\$ 720,0	US\$ 884,0	US\$ 1.035,9
Radiologia	US\$ 539,4	US\$ 681,2	US\$ 717,9
Equip. Médico-Hospitalares	US\$ 439,2	US\$ 726,2	US\$ 684,1
Implantes	US\$ 453,0	US\$ 550,7	US\$ 628,6
Materiais de Consumo	US\$ 577,5	US\$ 753,9	US\$ 919,9
Total das Importações	US\$ 2.774,9	US\$ 3.655,2	US\$ 4.066,3

1.2 BIOMATERIAIS

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) define materiais e artigos implantáveis como: *materiais e artigos de uso médico ou odontológico, destinados a serem introduzidos total ou parcialmente no organismo humano ou em orifício do corpo, ou destinados a substituir uma superfície epitelial ou superfície do olho, através de intervenção médica, permanecendo no corpo após o procedimento por longo prazo, e podendo ser removidos unicamente por intervenção cirúrgica* (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2013).

A National Institute of Health Consensus Development Conference, nos EUA, define um biomaterial como - qualquer substância (exceto drogas) ou a combinação de substâncias, sintéticas ou de origem natural, que podem ser usados por qualquer período de tempo, como um todo ou como uma parte de um sistema que trata, aumenta ou substitui qualquer tecido, órgão, ou a função do corpo (DEE, 2002). Biomateriais são distintos de outras classes de materiais por causa da exigência especial de satisfazer os critérios de biocompatibilidade (LASKOVSKI, 2011).

Para ser biocompatível, o material não deve perturbar ou induzir uma resposta não bem vinda ao hospedeiro, mas sim promover a boa harmonia e integração tecido-implante. Uma explosão inicial da resposta inflamatória é esperada e às vezes é considerada essencial no processo de cicatrização. No entanto, a inflamação prolongada não é desejável, pois pode indicar a necrose dos tecidos ou de incompatibilidade (HIN, 2004).

1.3 BIOMATERIAS METÁLICOS

Devido à sua excelente condutividade elétrica e térmica, além de propriedades mecânicas específicas, os metais são utilizados como biomateriais (PARK e BRONZINO, 2003), sendo amplamente utilizados em componentes de implantes estruturais como próteses de juntas e implantes de raiz de dentes; ou na reparação de defeitos ósseos (parafusos, pinos e placas) na ortopedia e odontologia (NIINOMI, 1998).

A primeira liga desenvolvida especificamente para uso humano foi o "aço vanádio", que foi utilizada para fabricar placas de fratura óssea e parafusos. A maioria dos metais tais como ferro, cromo, cobalto, níquel, titânio, tântalo, nióbio, molibdênio e tungstênio, que são usados para fazer ligas para implantes, só pode ser tolerada pelo corpo em pequenas quantidades (WONG e BRONZINO, 2007). Às vezes, esses elementos metálicos, em formas que ocorrem naturalmente, são essenciais nas funções de glóbulos vermelhos (Fe) ou síntese de uma vitamina B12 (Co), mas não podem ser tolerados em grandes quantidades no corpo (WONG e BRONZINO, 2007; BLACK, 1992).

Atualmente os biomateriais metálicos típicos utilizados para dispositivos de implante são os aços inoxidáveis, as ligas de Cromo-Cobalto e o titânio e suas ligas.

Um dos principais problemas de implantes metálicos é a corrosão (HIN, 2004), pois além de enfraquecer o próprio implante, também pode acarretar riscos ao corpo do hospedeiro, liberando íons metálicos nos fluidos corporais e nos tecidos. Esta corrosão pode acontecer basicamente em duas formas: a primeira através da erosão (como em articulações artificiais) e a segunda é a corrosão eletroquímica. O corpo humano contém pequenas quantidades de elementos metálicos (tais como ferro, manganês, magnésio, zinco, etc.), que são necessários para as funções biológicas normais. Quantidades excessivas destes elementos podem causar reações tóxicas. Íons metálicos liberados a partir de implantes podem causar inflamação local, mutações (mutagênese), ou até mesmo câncer (carcinogênese) (SHI, 2006). Mesmo metais com alta resistência a corrosão selecionados para aplicações como biomateriais, sofrem corrosão quando implantados no organismo, devido à lenta remoção de íons a partir da superfície, devido em grande parte a variações locais e temporais na microestrutura do material e no meio fisiológico. Alguns mecanismos específicos de corrosão podem ser sobrepostos, como, por exemplo, a corrosão por atrito (RATNER, 2004).

Nos metais, os elétrons livres ocasionam uma força vinculativa mantendo os íons metálicos positivos juntos. Esta forte atração é evidenciada pelo arranjo atômico compacto resultando em uma elevada gravidade específica, o que causa uma adição de peso extra ao

redor dos órgãos onde estão situados os implantes, fazendo com que estes fiquem submetidos a tensões indevidas, causando respostas indesejáveis ao paciente (HIN, 2004).

A corrosão é a reação química indesejada de um metal com o seu ambiente, resultando na sua degradação continuada a óxidos, hidróxidos, ou outros compostos. Fluidos e tecidos do corpo humano contém água, oxigênio dissolvido, proteínas, e vários anions tais como cloreto e hidróxido. Como resultado, o corpo humano apresenta um ambiente muito agressivo para os metais utilizados para a implantação. Resistência à corrosão de um material de implante metálico é conseqüentemente um aspecto importante da sua biocompatibilidade (PARK e BRONZINO, 2003).

Um ponto relevante na biocompatibilidade de implantes metálicos é que a camada de óxido presente na superfície destes materiais que podem prevenir a corrosão. Cuidados nos procedimentos de produção e pré-tratamento das ligas necessitam de controle devido a sua influência sobre os óxidos da superfície (RATNER, 2004).

O elevado módulo elástico de metais, pode ser uma desvantagem em aplicações como biomateriais uma vez que isso pode dar origem a "stress shielding" em reparação de fraturas dos ossos. O "stress shielding" é um fenômeno em que a perda óssea ocorre quando um material com módulo elástico maior do que o osso é colocado sobre o mesmo. O osso responde às tensões durante o processo de cura. Uma vez que a tensão é praticamente blindada a partir do osso, ocorre uma diminuição da densidade óssea por baixo do material com maior módulo (HIN, 2004).

1.4 TITÂNIO

O titânio é um metal de brilho prateado, menos denso do que o ferro, possuindo módulo elástico menor se comparado ao aço e é quase tão resistente à corrosão como a platina, sendo o nono elemento mais abundante da Terra. No campo industrial o titânio é usado principalmente sob a forma de óxido, cloreto e metal. Titânio está presente em meteoritos e no sol. Rochas obtidas durante a missão lunar Apollo 17, revelaram a presença de TiO_2 em 12,1%. As análises de rochas obtidas durante as missões Apollo anteriores mostram porcentagens mais baixas (LIDE, 2007).

O primeiro processo que permitiu a obtenção de quantidades apreciáveis de titânio puro consistiu na redução do $TiCl_4$ com magnésio numa atmosfera de argônio (para evitar

oxidação). Kroll desenvolveu este método em 1946 sendo utilizado até hoje (POLEMAR, 1995).

O titânio reage muito rapidamente com oxigênio, nitrogênio, hidrogênio e carbono. É um elemento de transição como o ferro, o níquel e o cobalto, cuja estrutura eletrônica apresenta uma camada d incompleta. Esta estrutura permite que o titânio forme soluções sólidas com muitos elementos substitucionais. Essas reações dependem essencialmente da temperatura. A alta temperatura, essa reatividade aumenta exponencialmente (RIUS, 1999).

O titânio puro sofre uma transformação alotrópica à temperatura de 882 °C, sendo o único metal leve a apresentar dimorfismo, onde sua estrutura cristalina estável à temperatura ambiente, hexagonal compacta (fase α), transforma-se em cúbica de corpo centrado (fase β) permanecendo estável até sua temperatura de fusão 1670 °C (ANKEM, 1999). A temperatura de transição de fase depende da composição da liga. Metais dos grupos IIIA e IVA (alumínio, gálio e estanho) e elementos intersticiais (boro, carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio), aumentam a temperatura de transição de fase α para a fase β e são denominados α -estabilizadores quando adicionados ao titânio puro. Já a adição de β -estabilizadores como os β -isomorfos (molibdênio, vanádio, tântalo e nióbio) e os β -eutetóides (cromo, manganês, ferro, silício, cobalto, níquel e cobre), tendem a diminuir a temperatura de transição de fase α para β . Os elementos β -isomorfos possuem alta solubilidade com o titânio enquanto os β -eutetóides formam sistemas eutetóides (COLLINGS, 1984).

1.5 TITÂNIO E SUAS LIGAS

Devido às excelentes propriedades como baixa densidade, alta resistência mecânica, módulo elástico, boa tenacidade e ótima resistência à corrosão, o titânio e suas ligas tem sido vastamente utilizados em aplicações na área aeroespacial, na indústria química e nas aplicações médicas, como por exemplo, implantes ortopédicos e próteses e estruturas na área odontológica, sendo considerado o metal mais biocompatível utilizado para esta aplicação, além de possuir em média menor módulo de elasticidade do que os aço inoxidáveis e ligas Cr-Co. Em geral, as ligas de titânio possuem altíssima resistência a tração à temperatura ambiente e são dúcteis podendo ser forjadas com facilidade. A resistência à corrosão é devido a uma fina camada de óxido de titânio, que se forma espontaneamente na superfície ao entrar em contato com a atmosfera (ALVES, 2004). Esta camada é importante no processo de

adesão entre o metal e a cerâmica para o caso de próteses metalocerâmicas (ANUSAVICE, 2003). As propriedades físico-químicas e eletroquímicas deste óxido e sua estabilidade a longo prazo nos ambientes biológicos têm papel decisivo na biocompatibilidade de implantes à base de titânio. Em adição, esta camada de óxidos melhora o processo de osseointegração (OLIVEIRA, 2007).

Com relação à sua microestrutura, as ligas de titânio podem ser classificadas em cinco categorias: alfa (estrutura cristalina hexagonal compacta), quase-alfa (quando coexistem as duas fases com predominância da alfa), alfa-beta, quase-beta (quando coexistem as duas fases com predominância da beta) ou beta (estrutura cristalina cúbica de corpo centrado). Cada uma destas fases denota o tipo geral de microestrutura presente após o tratamento térmico e o processamento da liga. Os elementos substitucionais possuem um papel importante no controle da microestrutura e propriedades de ligas de titânio (BOYER e GAL, 1985).

As ligas β (metaestável ou estável) são ligas de titânio com elevada resistência, boa conformabilidade e elevada endurecibilidade. As ligas β também oferecem a possibilidade única de combinar baixo módulo de elasticidade e elevada resistência à corrosão (LONG e RACK, 1998).

A liga de titânio mais utilizada em aplicações biológicas é a Ti-6Al-4V (% em peso). Entretanto, existem relatos que o vanádio causa efeitos citotóxicos e reações adversas em alguns tecidos (LAIG, 1967), enquanto o alumínio tem sido associado a distúrbios neurológicos (BLACK, 1992). Neste sentido, há a necessidade da busca por ligas com melhores propriedades mecânicas e biocompatibilidade e dentre as ligas a base de titânio, as mais promissoras são as que apresentam nióbio, zircônio, tântalo e molibdênio como elementos de liga (GEETHA, 2009). O molibdênio merece destaque por ser um ótimo beta estabilizador, necessitando de uma menor porcentagem em peso em liga para estabilizar esta fase em comparação com o nióbio e o tântalo.

1.6 MOLIBDÊNIO

O molibdênio foi preparado de uma forma impura em 1782 por Hjelm. O molibdênio não ocorre de forma natural, mas é obtido principalmente a partir da molibdenita (MoS_2), wulfenita (PbMoO_4) e powellita ($\text{Ca}(\text{MoW})\text{O}_4$). O molibdênio é também recuperado como um subproduto de cobre e das operações de mineração de tungstênio. O metal é prateado,

muito duro e mais dúctil que o tungstênio. Tem um alto módulo de elasticidade, e apenas tungstênio e tântalo, têm pontos de fusão mais altos. É um agente de liga valioso, pois contribui para o endurecimento e tenacidade dos aços temperados e revenidos. Também melhora a resistência do aço a altas temperaturas (LIDE, 2007).

1.7 SISTEMA TI-MO

Ligas de Ti-Mo empregadas como biomateriais, tem sido muito estudadas com ênfase em sua microestrutura e propriedades mecânicas.

Sugano e colaboradores (1998) estudaram as propriedades de fadiga de ligas Ti-15Mo (% em peso) e Ti-17Mo, não sendo observadas diferenças significativas no comportamento de fadiga destas ligas nos testes realizados em ar. Nos testes realizados em vácuo foram observadas diferenças na extensão e intensidade da deformação por fadiga.

Ho e colaboradores (1999) estudaram o sistema Ti-Mo (em concentrações de 6% em peso de molibdênio até 20% em peso) e observaram que quando a concentração de molibdênio é de 6% em peso, uma fina estrutura ortorrômbica martensítica α'' começa a se formar; quando a concentração é de 7,5% em peso, a estrutura da liga é dominada pela martensítica α'' , quando a concentração é de 10% em peso ou mais, a fase β cúbica de corpo centrado é dominante (BANIA, 1994), onde é necessário um mínimo de 10% em peso de molibdênio para estabilizar a fase beta. Com relação às propriedades mecânicas a liga Ti-7,5Mo possui os menores valores de dureza e módulo de elasticidade flexural e o autor relaciona este resultado com a microestrutura α'' observada nesta liga.

Furuhara e colaboradores (1998) investigaram a precipitação de α no sistema de ligas Ti-Mo com a concentração de molibdênio variando de 10 a 40% em peso. As ligas foram solubilizadas acima da temperatura de transição β e posteriormente envelhecidas em temperaturas e intervalos de tempos diferentes. Segundo os autores, nas ligas com até 30% em peso de molibdênio, a precipitação α se inicia nas fronteiras do grão β em placas laterais crescendo do contorno de grão para seu interior, sendo que a quantidade da fase α é reduzida com o aumento de molibdênio na liga. Nestas três ligas não foi detectada nenhuma separação de fase dentro dos grãos da matriz β . Para a liga Ti-40Mo, o envelhecimento a baixa temperatura resultou na precipitação uniforme de α dentro da matriz β sugerindo uma

separação de fases na fase β antes da precipitação α , transformações de fases adicionais incluem tanto as martensitas α' e α'' .

Chen e colaboradores (2006) também estudaram as propriedades e microestrutura das ligas Ti-xMo (com x entre 5 até 20% em peso). Com relação à microestrutura, resultados semelhantes a HO e colaboradores (1999); BANIA (1994) e OLIVEIRA (2007) foram obtidos. Com relação às propriedades mecânicas, foi relatado que o coeficiente de atrito e resistência ao desgaste seco é melhor para a concentração em 10%p de molibdênio, sendo que o aumento do teor de molibdênio é propício para refinamento cristalino e melhoria da plasticidade das ligas Ti-Mo.

Oliveira e colaboradores (2007) estudaram ligas de Ti-Mo de 4 a 20% em peso de molibdênio. Os resultados mostraram que a estrutura cristalina das ligas é sensível a concentração de Mo. Para a liga Ti-4Mo existe uma mistura das fases hexagonal α' e ortorrômbica α'' , sendo que a fase α'' é quase que unicamente observada quando é atingido 6% em peso de molibdênio. Acima de 10%p de molibdênio existe significativa retenção da fase β e para concentrações de 15% e 20% de molibdênio, verificou-se apenas retenção da fase beta. Neste trabalho os estudos eletroquímicos mostraram boa resistência à corrosão em solução de Ringers para todas as concentrações.

Kumar e colaboradores (2010) estudaram o comportamento quanto à corrosão da liga Ti-15Mo (% em peso) em uma solução de 0,15 M de NaCl variando a concentração de NaF (0,001 até 0,5 M) em comparação com o titânio e a liga Ti-6Al-4V. Segundo os autores, com base na capacidade de formar uma película estável passiva na presença de íons fluoreto e da densidade de corrente estável no potencial de oxidação intra-oral, a Ti-15Mo é mais atrativa em aplicações de implantes dentários. Gonzalez e Mirza-Rosca (1999) também estudaram o comportamento quanto à corrosão do titânio e algumas de suas ligas (Ti-10Mo; Ti-10Mo-10Al; Ti-7Al-4,5V e Ti-5Al-2,5Fe) em condições fisiológicas simuladas por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica, comparando estes resultados com os obtidos por técnicas potencioestáticas e potenciodinâmicas. O molibdênio aumentou a estabilidade da película passiva, ampliando consideravelmente a gama passiva das ligas, pela formação de cloretos de molibdênio insolúveis.

Martins Jr. e colaboradores (2011), prepararam por forno a arco voltaico e forjaram rotativamente uma liga de Ti-15Mo e a caracterizaram por densidade, difração de raios X, microscopia óptica, microdureza, módulo de elasticidade e ensaios de citotoxicidade em vitro. A microestrutura da liga apresentou uma predominância da fase β e os resultados de

propriedades mecânicas em conjunto com os testes de citotoxicidade (onde não se observou efeitos citotóxicos) indicaram um grande potencial para aplicações ortopédicas. Em outro trabalho, Martins Jr. e Grandini (2012) submeteram esta liga a um tratamento térmico de homogeneização e dopagem em diferentes pressões parciais de oxigênio, e por meio do refinamento dos difratogramas de raios X pelo método de Rietveld quantificaram a presença das fases β e α' em função do processamento.

Martins Jr. e colaboradores (2012) estudaram os efeitos dos elementos intersticiais oxigênio e nitrogênio nas propriedades de amostras de Ti-15Mo utilizando medidas de espectroscopia mecânica, calculando os coeficientes de difusão e energia de ativação para o oxigênio em amostras tratadas termicamente, forjadas e dopadas com diversos teores de oxigênio. Nogueira e Grandini (2012) observaram estruturas de relaxação termicamente ativada em amostras de Ti-20Mo dopadas com oxigênio, e calcularam o coeficiente de difusão deste elemento em liga.

Zhou e Luo (2011) estudaram o comportamento de corrosão das ligas Ti-10Mo e Ti-20Mo (% em peso) laminadas a frio e tratadas termicamente por curvas de polarização anódica em 5 %mol de solução de HCl para determinar o potencial de utilização em aplicações biomédicas. As películas formadas na superfície das ligas foram examinadas por espectroscopia de fotoelétrons e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que o processo de laminação a frio não influenciou na formação de filmes passivos sobre as ligas de Ti-Mo apenas aumentou ligeiramente as densidades de corrente passiva. A resistência à corrosão das ligas Ti-Mo aumentou com o conteúdo de molibdênio e as ligas estudadas apresentaram maior resistência à corrosão que o titânio.

Kumar e Narayanan (2011) estudaram o comportamento quanto à corrosão em 0,9% em peso de NaCl e microestrutura da liga Ti-25Mo (% em peso) em comparação com o titânio. Foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica, impedância eletroquímica e a microestrutura examinada por microscopia óptica e difração de raios X. A liga foi solubilizada a 950 °C sob alto vácuo durante 1 hora, e resfriada em água, permitindo a homogeneidade e a microestrutura beta, sendo observada pelas micrografias e difração de raios X. O estudo revelou que a liga Ti-25Mo pode oferecer uma melhor resistência à corrosão do que o titânio em 0,9%p de NaCl, sendo indicada para aplicações ortopédicas.

Almeida e colaboradores (2012) estudaram propriedades microestruturais e mecânicas (módulo de elasticidade e dureza) de ligas Ti-xMo (4 a 19% em peso) preparadas por síntese assistida por Laser. A análise microestrutural mostrou a presença da martensita acicular entre 4 e 8% em peso e acima de 10% a fase beta foi retida com o aumento do teor de

Mo. Os menores valores de módulo de elasticidade e dureza foram obtidos para a liga Ti-13Mo.

Balusamy e colaboradores (2012) estudaram a resistência a corrosão do sistema de ligas Ti-xMo (5, 10, 15 e 25% em peso de molibdênio) em ácido sulfúrico por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados indicaram que as ligas de Ti-Mo ofereceram uma melhor resistência à corrosão do que o titânio comercialmente puro, pois as ligas exibiram a formação de um filme de óxido passível estável, sendo que o estudo recomenda as ligas de Ti-Mo, em particular a liga Ti-25Mo, como um material adequado para o meio de ácido sulfúrico.

Algumas propriedades dos elementos de liga do sistema Ti-Mo podem ser vistos na Tabela 3.

Para que haja solubilidade em soluções sólidas metálicas, algumas condições devem ser satisfeitas, regras de Hume-Rothery (ASKELAND, 2003):

- 1- Os átomos devem ser de tamanho similar, com diferença até 15% nos raios atômicos, minimizando a deformação elástica da rede cristalina;
- 2- Os materiais devem possuir a mesma estrutura cristalina, caso contrário, surge uma nova fase;
- 3- As valências dos dois elementos não devem ser diferentes de mais de uma unidade para que tenha alta solubilidade;
- 4- Os átomos devem ter aproximadamente a mesma eletronegatividade.

Estas regras empíricas foram propostas pelo metalurgista inglês Hume-Rothery na década de 50 do século passado. Com relação à diferença percentual entre os raios atômicos dos elementos titânio e molibdênio, estes não diferem em mais 4%. Os dois metais possuem a mesma estrutura cristalina acima de 882 °C e as valências e eletronegatividades são próximas. Estas análises indicam que os metais possuem grande potencial para formação de solução sólida.

O diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ti-Mo mostra que as fases presentes são a solução sólida cúbica de corpo centrado (β -Ti, Mo), em que o titânio e o molibdênio são completamente miscíveis acima da temperatura de transformação alotrópica do Ti (882 °C); a solução sólida hexagonal compacta α -Ti (Mo) na qual a solubilidade do molibdênio é restrita ao máximo de cerca de 0,1 % em peso; a fase cúbica de corpo centrado β -Ti; a fase hexagonal compacta α -Ti e a fase cúbica de corpo centrado Mo. O sistema exhibe um gap de

miscibilidade em (β -Ti, Mo) e a reação monoeutetóide: (β -Ti) \leftrightarrow (α -Ti) + (Mo) (TERAUCHI, 1977), ocorre em cerca de 695 °C. As fases martensíticas metaestáveis (HC α' e ortorrômbica α'') e a fase- ω também podem ocorrer no sistema Ti-Mo. (BANERJEE e MUKHOPADHYAY, 2007).

Tabela 3: Propriedades dos elementos que compõem a liga do sistema Ti-Mo (LIDE, 2007)

Propriedades	Titânio	Molibdênio
Símbolo	Ti	Mo
Número atômico	22	42
Massa Atômica (g/mol)	47,88	95,94
Ponto de Fusão	1670 °C	2623 °C
Ponto de Ebulição	3260 °C	4639 °C
Estrutura Cristalina	Fase alfa (α) < 882 °C Fase beta (β) > 882 °C	Cúbica de Corpo Centrado (β)
Raio Atômico (nm)	0,145	0,139
Densidade	Fase alfa (α): 4,51 g.cm ⁻³ Fase beta (β): 4,35 g.cm ⁻³	10,23 g.cm ⁻³
Valência	+2, +3 e +4	+2, +3, +4, +5 e +6
Eletronegatividade (escala de Pauling)	1,54	2,16

Na Fig. 1 é possível observar o diagrama de equilíbrio de fases Ti-Mo, onde as linhas verticais (azul e cinza) indicam as ligas que foram estudadas neste trabalho.

Diagramas de equilíbrio de fase são geralmente desenvolvidos por deduzir os estados iniciais de ligas que têm sido resfriadas em equilíbrio até a temperatura ambiente. Mas o processo de têmpera pode levar à formação de fases fora do equilíbrio. Exemplos importantes de tais fases fora do equilíbrio em sistemas Ti-Mo são as martensitas α' (HC), α'' (ortorrômbica) e a fase- ω (BANERJEE e MUKHOPADHYAY, 2007).

O diagrama experimental tempo-temperatura-transformação (TTT) para a liga Ti-15Mo pode ser visto na Fig. 2. Os tempos de início e fim da reação de precipitação isotérmica variam com a temperatura, como um resultado da dependência da temperatura da nucleação e

processos de crescimento. A precipitação está completa, a qualquer temperatura, quando a fração de equilíbrio de α é estabelecida de acordo com a regra de alavanca. A linha sólida horizontal representa a transformação martensítica, não termicamente ativada, que ocorre quando a fase β é resfriada (LIDE, 2007).

Figura 1: Diagrama de Equilíbrio de fases do sistema Ti-Mo (LIDE, 2007)

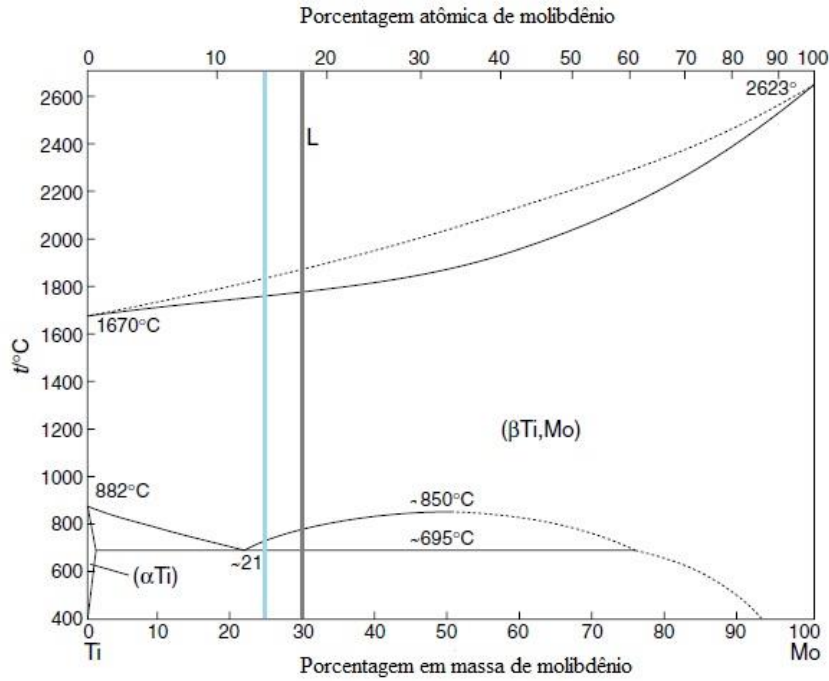
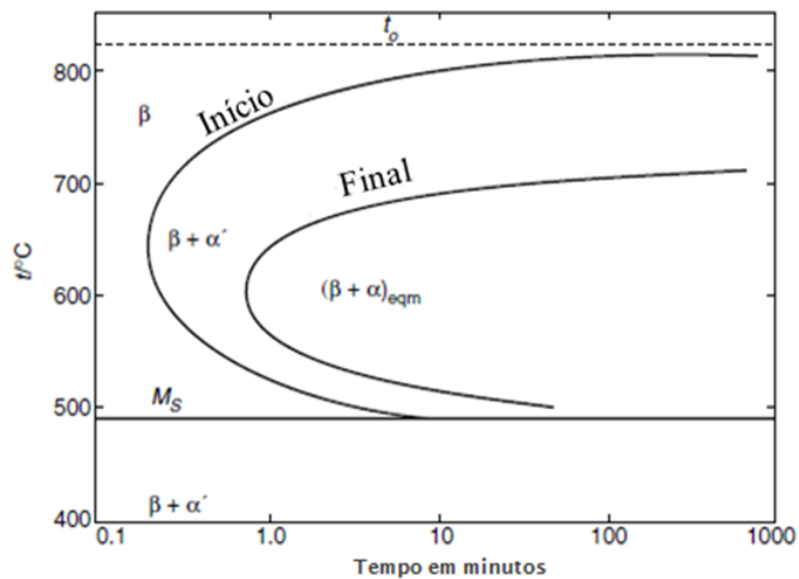


Figura 2: Diagrama Tempo, Temperatura e Transformação de fase para o sistema Ti-15Mo (LIDE, 2007)



1.8 OBJETIVOS

Existem diversos trabalhos a respeito do sistema Ti-Mo na literatura, no entanto em concentrações acima de 20% em peso de molibdênio estes trabalhos abordam mais as propriedades de resistência à corrosão destas ligas, não existindo nenhum trabalho que seja de nosso conhecimento que tenha abordado o comportamento do oxigênio intersticial em ligas deste sistema.

O objetivo deste trabalho é preparar e caracterizar de forma química, estrutural, microestrutural e algumas propriedades mecânicas selecionadas, além de avaliar a influência do oxigênio nestas características, das ligas Ti-25Mo e Ti-30Mo, para aplicações biológicas. Para isto, as ligas foram fundidas em forno a arco voltaico, sendo submetidas a vários tipos de processamentos como: tratamentos térmicos, laminação e tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio. Para cada tipo de processamento, as ligas foram caracterizadas por análise química, densidade, difração de raios X, análise por Rietveld, microscopias óptica e eletrônica de varredura, análise por EDS, microdureza e módulo de elasticidade.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo será apresentada a fundamentação teórica de todas as técnicas utilizadas para a caracterização química, microestrutural e de algumas propriedades mecânicas selecionadas para as ligas Ti-25Mo e Ti-30Mo.

2.1 ANÁLISE QUÍMICA

A análise química quantitativa das amostras foi efetuada por espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS), que é uma técnica muito usada para análises químicas qualitativas ou quantitativas de materiais sólidos *in situ*. Nesta técnica, a energia de um laser pulsado é focalizada na superfície da amostra induzindo a formação de um plasma numa região de microamostragem, promovendo a excitação de átomos neutros, íons e/ou moléculas. A radiação emitida é focalizada na entrada do espectrômetro equipado com detectores que possibilitam resolução temporal nas medidas espectroscópicas e melhor discriminação entre o espectro de emissão dos elementos e o espectro de fundo devido à emissão do plasma. Um conjunto óptico como um monocromador pode analisar este espectro e quantificar os elementos que constituem a liga. A técnica LIBS tem seu campo de aplicações se estendendo para estudos na área biomédica como à identificação de bactérias e proteínas e para discriminação de tumores cancerígenos (SANTOS, 2006; SINGH e RAI, 2011).

A capacidade de realizar análise química em um microscópio eletrônico de varredura é resultado da existência da relação entre o comprimento de onda λ dos raios X característicos emitidos de um elemento e seu número atômico Z (HALL, 1992). Com este intuito foi utilizada além da técnica (LIBS) a técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para composição química e análise da homogeneidade por meio do mapeamento dos elementos.

Com a intenção de verificar o teor de oxigênio nas amostras das ligas, foi realizada a análise de gases em cada amostra, por meio do método de fusão sob gás inerte, detecção por infravermelho para oxigênio e diferença de condutividade térmica para o nitrogênio.

2.2 DENSIDADE

As medidas de densidade foram efetuadas com base no Princípio de Arquimedes, que afirma que todo corpo sólido imerso parcial ou totalmente em um fluido, recebe deste uma força denominada empuxo, cujo módulo é igual ao peso do fluido deslocado pelo corpo (HALLIDAY, 1992).

O peso de um corpo qualquer é dado por:

$$P = mg \quad (1)$$

onde: m é a massa do corpo e g é a aceleração da gravidade.

Ao imergir o corpo em um fluido, a resultante das forças que estarão agindo no corpo é dada pela expressão:

$$P = P_{liq} + E_p \quad (2)$$

Com:

$$P_{liq} = m_{liq} g \quad (3)$$

$$E_p = \rho_{liq} v g \quad (4)$$

$$v = \frac{m}{\rho_{amostra}} \quad (5)$$

onde: P_{liq} é o peso do corpo imerso no líquido;

m_{liq} é a massa do corpo medida com este imerso no fluido;

E_p é o empuxo, ρ_{liq} é a densidade do fluido;

V é o volume de fluido deslocado;

$\rho_{amostra}$ é a densidade do corpo.

Assim, substituindo as equações (1), (3), (4) e (5), na equação (2) e rearranjando os termos, obtém-se:

$$\rho_{amostra} = \frac{m}{m - m_{liq}} \rho_{liq} \quad (6)$$

A equação (6) fornece a densidade de um corpo sólido utilizando a massa do objeto no ar, imerso em um líquido e a densidade do líquido.

Como as amostras ficarão sujeitas a vários tipos de condições por meio de processamentos termomecânicos, o que poderá afetar a densidade das ligas, é interessante acompanhar estas variações fazendo medidas de densidade a cada variação no processamento.

Pode-se obter a densidade prevista das ligas Ti-Mo por meio da equação (CALLISTER, 2006):

$$\rho = \frac{\left(\frac{\rho_{Ti} m_{Ti}}{M_{Ti}} \right) + \left(\frac{\rho_{Mo} m_{Mo}}{M_{Mo}} \right)}{\left(\frac{m_{Ti}}{M_{Ti}} + \frac{m_{Mo}}{M_{Mo}} \right)} \quad (7)$$

onde: ρ é a densidade teórica da amostra;

m_{Ti} é a massa de titânio;

m_{Mo} é a massa de molibdênio;

M_{Ti} é a massa atômica do titânio;

M_{Mo} é a massa atômica do molibdênio.

2.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Em meados do século XIX, a luz visível e as radiações infravermelhas e ultravioletas eram as únicas ondas eletromagnéticas conhecidas. Os raios X foram descobertos pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen em 1895. A razão do nome é devido ao desconhecimento da sua natureza naquela época. Uma das características destes raios é que eles são invisíveis, viajam em linha reta e podem afetar um filme fotográfico assim como a luz (HALLIDAY, 1996).

Sabe-se atualmente que os raios X são radiações eletromagnéticas da mesma natureza que a luz visível, porém com um comprimento de onda curto (da ordem de angstrom

(Å)) e oscilando com maior frequência. Podem sofrer interferência, polarização, refração, difração, reflexão, entre outros efeitos.

Em 1912, ocorreu ao físico alemão Max Von Laue que um sólido cristalino, que é formado por um arranjo regular de átomos, poderia se comportar como uma rede de difração natural para os raios X (HALLIDAY, 1996). Os raios X utilizados na difração possuem comprimentos de onda da ordem de $0,5 - 2,5 \text{ \AA}$, ocupando assim a região entre os raios gama e ultravioleta.

Na medicina os raios X podem ser utilizados nas análises das condições dos órgãos internos, pesquisas de fraturas, tratamento de tumores, câncer, doenças ósseas, etc. Devido ao seu poder de penetração é muito útil também na verificação da qualidade e localização de defeitos em peças e materiais, no estudo da estrutura cristalina da matéria, como o próprio DNA, na indústria e em vários campos da ciência e tecnologia. Sendo, portanto, de grande importância para a civilização moderna.

A difração de raios X (DRX) é uma das técnicas mais utilizadas no estudo da estrutura de materiais. No difratômetro a intensidade do feixe difratado é medida diretamente por um contador eletrônico. Existem diversos tipos de contadores, mas todos convertem raios X que entram como ondas ou pulsos de corrente elétrica no circuito conectado ao contador. Este circuito conta o número pulsos de corrente por unidade de tempo, e este número é diretamente proporcional à intensidade do feixe de raios X entrando no contador (CULLITY, 1978). A Figura 3 mostra um diagrama esquemático do difratômetro de raios X.

O método do pó é utilizado no estudo de amostras policristalinas, sendo que a amostra é reduzida em pequenas partículas, para que cada partícula seja um pequeno cristal orientado aleatoriamente. A radiação utilizada no difratômetro é essencialmente monocromática e o detector de raios X está localizado em uma circunferência centrada na amostra. A amostra é colocada em C sobre um suporte H, o qual pode rotacionar em torno do eixo O perpendicular ao plano da figura. Os raios X divergem da fonte que está em S e são difratados pela amostra para formar um feixe convergente difratado que é focado na fenda F e então entra no contador G. A e B são fendas especiais que colimam os feixes incidente e difratado. A fonte e o contador podem se mover sobre o círculo do difratômetro onde existe uma escala graduada K.

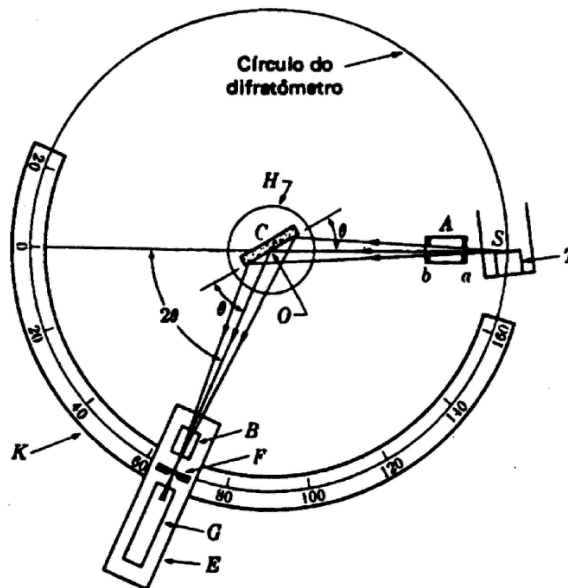
W.L. Bragg, físico inglês, mostrou que o processo de espalhamento o qual conduz a difração pode igualmente ser visualizado como se os raios X estivessem refletindo em planos imaginários definidos pelos índices de Miller.

A Figura 4 mostra os raios X chocando-se contra um grupo de planos atômicos com índices (hkl), com ângulo θ entre o feixe incidente e os planos. A distância entre os planos é d_{hkl} , considerando que os átomos localizados nos planos agem com fonte de espalhamento e a distância d_{hkl} é o espaçamento interatômico. Considerando somente os feixes 1 e 2, observa-se que o feixe 2 tem que percorrer uma distancia ABC a mais que o feixe 1. Se os feixes iniciam em fase, então a distancia ABC fará com que o feixe 2 esteja desalinhado com 1 após a reflexão. Se a diferença de fase entre as ondas refletidas for de meio comprimento de onda, elas se interferem destrutivamente e suas amplitudes se subtraem. Uma interferência construtiva ocorrerá quando as duas ondas refletirem em fase, ou quando $ABC = 1\lambda$ ou 2λ ou 3λ , ou de forma mais geral (CULLITY, 1978):

$$n\lambda = ABC \quad (8)$$

onde: n é um número inteiro positivo e λ é o comprimento de onda.

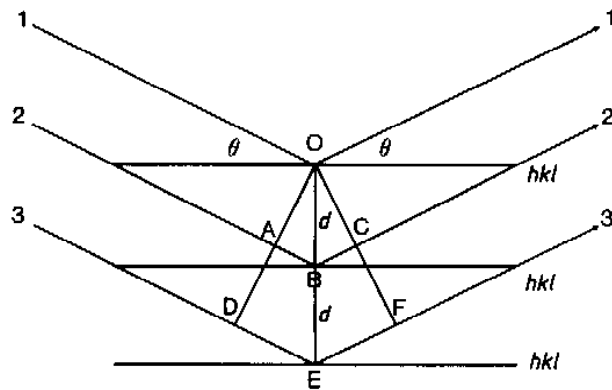
Figura 3: Diagrama Esquemático do difratômetro de raios X (CULLITY, 1978)



Pela Figura 4 observa-se que $AB = d \sin \theta$, ou $ABC = 2d \sin \theta$, assim a condição para difração ocorrer é:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (9)$$

Figura 4: Difração de raios X nos planos cristalinos (CULLITY, 1978)



Essa é a equação relaciona a distancia entre os grupos de planos em um cristal e o ângulo com a qual estes planos difratam os raios X de um comprimento de onda particular. Usualmente é mais conveniente dividir ambos os lados da equação por n e definir d/n como d_{hkl} . Assim, a equação de Bragg fica da forma:

$$\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta \quad (10)$$

A Lei de Bragg nos permite, conhecendo λ e medindo θ calcular d_{hkl} e descobrir as dimensões da cela unitária. A relação entre o parâmetro de rede e a distancia interplanar para um material CCC é dada pela seguinte expressão (CULLITY, 1978; SNYDER, 1992):

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (11)$$

O parâmetro de rede teórico das ligas Ti-25Mo e Ti-30Mo pode ser obtido pela seguinte expressão (CALLISTER, 2006):

$$a = \sqrt[3]{\frac{(At.Mo).(N^\circ At.c.u.)(M_{Mo}) + (At.Ti).(N^\circ At.c.u.)(M_{Ti})}{(\rho).(N^\circ AV.)}} \quad (12)$$

onde: At.Mo é a fração atômica de molibdênio da liga;

$N^{\circ}\text{At.c.u.}$ é o número de átomos em uma célula unitária desta liga e para estrutura cúbica de corpo centrado temos 2 átomos por célula unitária;

At.Ti é a fração atômica de titânio da liga;

M_{Ti} é a massa atômica do titânio;

M_{Mo} é a massa atômica do molibdênio;

M_{Ti} é a massa atômica do titânio;

ρ é a densidade teórica da amostra;

$N^{\circ}\text{AV.}$ é o número de Avogadro.

Para a liga Ti-25Mo o parâmetro de rede teórico é de 3,2448 Å e para a liga Ti-30Mo é 3,2363Å

2.4 O MÉTODO DE RIETVELD

Por meio do método de Rietveld (RIETVELD, 1969) é possível fazer o refinamento de estruturas cristalinas, permitindo determinar os parâmetros de rede e realizar uma análise quantitativa das fases presentes na microestrutura da liga. Neste caso, refinar significa fazer o ajuste do difratograma experimental ao calculado teoricamente e a partir disto, obter informação da estrutura cristalina da amostra.

Quando se alcança a melhor configuração (comparação) entre os difratogramas experimentais e o calculado teoricamente, diz-se que os parâmetros refinados são a melhor solução para o refinamento. A quantificação das fases é obtida pela intensidade relativa entre os padrões de difração de cada fase.

O difratograma experimental é obtido pelo processo de aquisição de dados passo-a-passo com incremento de 2θ constante. Este padrão observado contém a intensidade dos pontos medidos (y_{oi}). O difratograma calculado é definido pelos n pontos calculados (y_i) na mesma localização dos pontos observados.

Pode-se obter a intensidade calculada pela seguinte expressão (RIETVELD, 1969):

$$y_i = \varphi_{rsi} \sum_{\varphi} S_{\varphi} \sum_{h\varphi} J_{h\varphi} L P_{h\varphi} |F_{h\varphi}|^2 G_{h\varphi i} a_{h\varphi i} P_{h\varphi} + y_{bi} \quad (13)$$

onde:

- φ_{rsi} esta relacionado com a correção da rugosidade superficial no ponto i ;
- S é uma constante que ajusta a intensidade e a altura dos picos;
- J_h é a multiplicidade da reflexão h ;
- L_{ph} é o fator de Lorentz e de polarização;
- F_h é o fator de estrutura;
- G_{hi} é uma função com a finalidade de ajustar a forma dos picos no padrão de difração;
- A_{hi} é a função assimetria do i -ésimo ponto;
- P_h é uma função para corrigir a orientação preferencial;
- Y_{bi} é uma função que corrige a intensidade da radiação de fundo no i -ésimo ponto.

O método de Rietveld varia os parâmetros fazendo com que a soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e a calculada ($\varepsilon_i = y_i - y_{oi}$) atinja o menor valor possível. A quantidade a ser minimizada é dada por:

$$M_q = \sum jw_j (y_{oi} - y_i)^2 = \sum jw_j (\varepsilon_i)^2 \quad (14)$$

onde o peso é $w_j = 1/y_{oi}$.

Existem alguns indicadores estatísticos que indicam a qualidade e se o refinamento está sendo realizado de forma satisfatória. Além desses indicadores é válido ressaltar que durante todo o processo de refinamento a observação visual do ajuste entre os difratogramas observado e calculado é de fundamental importância, para evitar erros grosseiros e para guiar o operador na escolha das melhores decisões.

Matematicamente, R_{wp} é o índice que melhor reflete o progresso do refinamento, pois no numerador é o resíduo o qual é minimizado. O índice R_{exp} é o valor esperado para o R_{wp} . No programa General Analyzer System Structure (GSAS) (LARSO e DREELE, 2000) a qualidade do ajuste (GOF) é definido pela equação (17), onde N_{obs} é número de observações e N_{var} é o número de variáveis do método mínimo quadrados.

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^n w_i (y_i(ops) - y_i(calc))^2}{\sum_{i=1}^n (w_i(abs))^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (15)$$

$$R_{exp} = 100 \left\{ \frac{(n-p)}{\sum_{i=1}^n w_i y_i^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

$$X^2 = \frac{M}{N_{abs} - N_{var}} \quad (17)$$

2.5 MICROSCOPIA ÓPTICA E ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia óptica utiliza o microscópio óptico para estudar a microestrutura dos materiais. O microscópio óptico contém um conjunto de lentes que ampliam estruturas invisíveis a olho nú, revelando detalhes impossíveis de serem vistos sem este equipamento. É constituído por um componente mecânico que suporta e permite controlar um componente óptico que amplia as imagens. Basicamente, são dois conjuntos de lentes que ficam em um tubo óptico, chamado de comprimento óptico (geralmente 160 mm). Os microscópios mais modernos possuem mais elementos incorporados, como filtros, analisadores, prismas, espelhos, etc.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento de alta sensibilidade, o qual exige que as medições sejam realizadas com certos cuidados, sendo capaz de produzir imagens de alta ampliação até 300.000 vezes. Além disso, as amostras devem ser condutoras, a fim de acelerar os elétrons para a amostra, portanto, uma amostra não condutora deve possuir uma camada condutora depositada sobre a sua superfície, para ser investigada. A ideia que deu origem ao microscópio eletrônico é que, assim como a luz é refratada e focada por uma lente óptica, o elétron, devido a sua carga, terá seu caminho desviado por qualquer campo magnético ou um campo elétrico. Portanto, com uma concepção cuidadosa de adequados campos elétricos e magnéticos dentro do instrumento, um feixe de elétrons pode ser orientado como um feixe óptico (CLARKE e EBERHARDT, 2002).

O MEV foi desenvolvido a partir dos anos 40 e utiliza um feixe de elétrons de baixa energia que “varre” a superfície de uma amostra volumosa. Neste instrumento, vários produtos da interação amostra-elétron são usados na imagem ou microanálise, elétrons secundários revelam a topografia da superfície, enquanto os elétrons retroespalhados contêm a informação da composição ou orientação e os raios X são captados para análise química. As imagens são produzidas em série ou em modo sequencial em um tubo de raios catódicos e somente dados da superfície e próximo desta podem ser fornecidos (HALL, 1992).

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar (que pode ser de tungstênio), o eletrodo negativo, por meio de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. A parte positiva em relação ao filamento (eletrodo positivo) resulta em uma aceleração dos elétrons em sua direção. O percurso dos feixes é realizado pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. O foco dos feixes de elétrons antes de atingirem a amostra são ajustados pela objetiva. Como um resultado da colisão do elétron com a amostra, uma variedade de emissões de fótons e elétrons é produzida. O sinal escolhido é coletado, amplificado, a imagem que aparece na tela apresenta características da superfície da amostra (CLARKE e EBERHARDT, 2002).

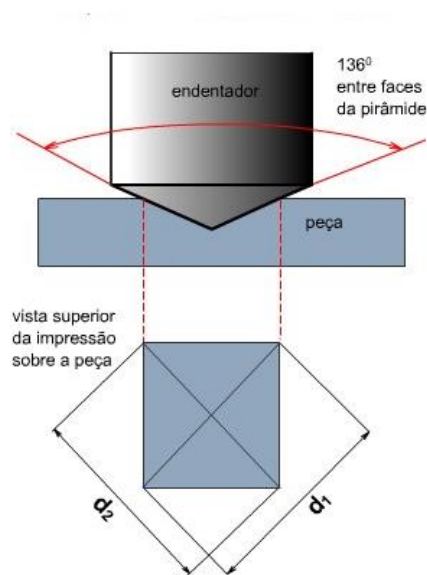
2.6 MICRODUREZA

A dureza é uma propriedade mecânica que basicamente consiste em uma medida da resistência de um material a uma deformação plástica localizada como, por exemplo, devido a uma pequena impressão ou a um risco. Para se determinar quantitativamente a dureza de um material, algumas técnicas foram desenvolvidas, as quais consistem em um pequeno penetrador sendo forçado contra a superfície do material a ser testado, sob condições controladas de carga e da taxa de aplicação. A profundidade ou o tamanho da impressão resultante é medida, sendo relacionada a um número índice de dureza. Quanto mais mole for o material, maior e mais profunda será a impressão, e menor será a dureza. Deve-se tomar cuidado em comparar valores que foram determinados através de técnicas diferentes (CALLISTER, 2006).

A técnica de dureza Vickers é utilizada em pequenas regiões do material (microdureza) e se baseia na indentação, sendo proposto em 1925 por Smith e Sandland (VANDER VOORT, 1984). O indentador é de diamante e tem o formato de uma pirâmide de

base quadrada, com as faces opostas dispostas em um ângulo de 136° . Para cada ensaio o penetrador é forçado contra a superfície do corpo-de-prova e a impressão (Figura 5) é observada sob um microscópio e medida (VAN VLACK, 1977). Alguns cuidados na preparação do corpo-de-prova podem ser necessários, para que a impressão na amostra esteja bem definida e não afete ao aferir as medidas.

Figura 5: Representação de um ensaio de dureza Vickers (CENTRO DE INFORMAÇÃO METAL MECÂNICA, 2013)



A medida de dureza Vickers se baseia na carga aplicada dividida pela área de superfície da impressão deixada pelo indutor, portanto temos:

$$HV = \frac{2P \sin(136^\circ / 2)}{d^2} \cong \frac{1,854P}{d^2} \quad (18)$$

onde: P é a carga em kgf;

d é a média aritmética das duas diagonais, d1 e d2 em mm, da Figura 5;

HV é a dureza Vickers;

2.7 MÓDULO DE ELASTICIDADE

Algumas propriedades devem ser consideradas quando um material é escolhido para uma determinada aplicação. Entre estas propriedades mecânicas temos a dureza, resistência a tração e módulo elástico. Na área de biomateriais espera-se que o material de implante possua módulo de elasticidade comparável ao do osso, cujo valor varia de 4-30 GPa dependendo do tipo de osso e da direção em que foi realizada a medida. Materiais de implantes com elevado módulo de elasticidade se comparado com o osso, previnem a tensão necessária a ser transferida para o osso adjacente, resultando em uma reabsorção óssea ao redor do implante, causando um afrouxamento do implante. Esta incompatibilidade biomecânica é chamada de “stress shielding effect” e causa a morte de células ósseas (GUEETHA, 2009).

Atualmente ligas de titânio beta não tóxicas e livres de elementos alergênicos tem sido utilizados na forma de implantes tais como: juntas de quadris, raízes de dentes, placas ósseas, parafusos, entre outros – por possuírem menores módulos de Young – ocasionando uma melhor transferência de tensão entre o implante e o osso (NIINOMI, 2008).

O módulo de elasticidade está relacionado às forças e à densidade de ligações entre os átomos, conseqüentemente estruturas cristalinas diferentes possuem módulos de elasticidade distintos. As forças de ligação não são relacionadas somente à estrutura cristalina, como também pelas distâncias entre os átomos constituintes. Estas distâncias podem ser alteradas pela adição de átomos de elementos de liga, tratamentos térmicos e deformações plásticas (ZHOU, 2004). Sabe-se que a fase ômega possui o maior valor de módulo de elasticidade em ligas de Ti, sendo que a fase α apresenta valores maiores do que α' , e os menores valores são da fase β (GEETHA, 2009; ZHOU, 2008).

Existem diversas técnicas para se caracterizar o módulo de elasticidade, alguns métodos são: quase-estáticos, por ultra-som ou métodos dinâmicos. Os métodos quase-estáticos são ensaios mecânicos onde geralmente o corpo de prova fica inutilizado após a realização, um exemplo consiste na aplicação de uma carga de forma lenta monitorando simultaneamente a deformação produzida pela tensão, por meio do gráfico tensão-deformação é possível obter o módulo elástico (VAN VLACK, 1977). A técnica de Pulso-Eco ultra-sônico é uma das mais utilizadas, consistindo em verificar a atenuação das ondas de ultra-som na amostra, sendo o módulo de elasticidade obtido por meio da velocidade do som no material, pela superposição de dois pulsos sonoros. Porém esta técnica nos permite apenas caracterizar o módulo de elasticidade (NOWICK, 1972; TRUEL, 1969). Com os métodos dinâmicos é possível obter o módulo elástico (informações quantitativas), quanto informações

qualitativas (integridade de um componente mecânico), o corpo de prova não é destruído durante o ensaio podendo ser utilizado posteriormente para sua função, ou pode-se repetir o ensaio quantas vezes forem necessárias.

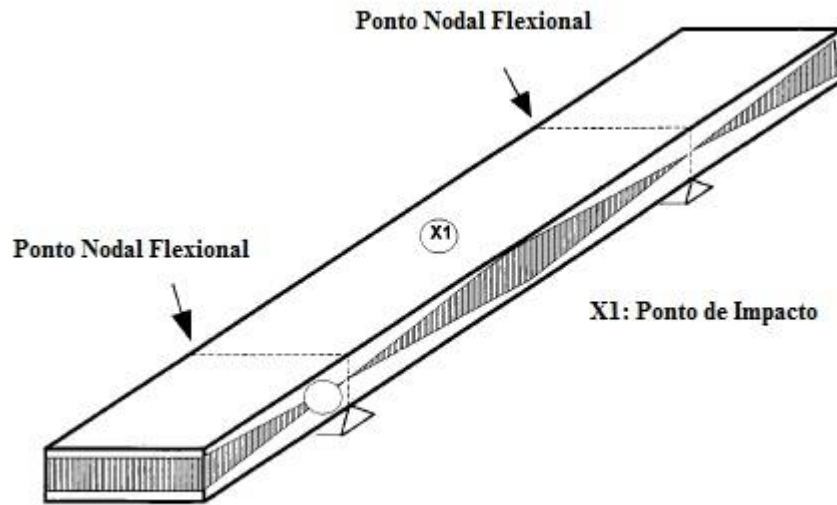
Forster, em 1937, desenvolveu o primeiro método dinâmico, com uma barra de seção retangular do material sendo suspensa por dois fios, um conectado a um atuador e o outro a um sensor. Deste modo, as frequências de ressonância podem ser determinadas. As equações para o cálculo dos módulos elásticos e da razão de Poisson pelos modos de vibração fundamentais foram apresentadas por Pickett em 1945, com estas equações apresentando fatores de correção empíricos para barras e cilindros (PICKETT, 1945). Kaneko em 1960 ajustou e generalizou as equações de Pickett para modos de vibração de qualquer ordem (KANEKO, 1960). Nas décadas de 60 e 70 do século passado foi desenvolvido o método de excitação por impulso, que a partir de algumas condições de contorno, o corpo de prova é colocado em um modo de vibração por um agente mecânico (“pancada”), o equipamento capta esta vibração por um microfone e informa a frequência de ressonância pela qual podem ser calculados os módulos. Na década de 1990 foram desenvolvidos e estão sendo aperfeiçoados, sistemas automatizados para caracterização dos módulos elásticos para materiais refratários em função do tempo e da temperatura. Um destes sistemas é o Sonelastic (ATCP Engenharia Física, S. Carlos, SP), que além da frequência fundamental lista as outras frequências harmônicas presentes e o amortecimento (COSSOLINO, 2010).

Ao longo de uma barra apoiada livremente existe uma série de nós e anti-nós, a menor frequência de ressonância ou modo fundamental é tal que os pontos nodais fiquem localizados a $0,224 \times L$ (L é o comprimento da barra) de cada extremidade, os anti-nós se encontram no centro e em cada extremidade, conforme mostra a Figura 6.

Segundo a norma ASTM E1876 (2009) um sistema para obtenção das frequências naturais pelo método de excitação por impulso é composto das seguintes partes:

- Pulsador;
- Transdutor, receptor que converte a energia mecânica de vibração em sinal elétrico;
- Sistema eletrônico: amplificador, frequencímetro;
- Sistema de suporte.

Figura 6: Representação de uma barra vibrando no modo fundamental (ASTM E1876, 2009)



A norma ASTM E1876 (2009) estabelece as equações utilizadas para o cálculo do módulo de Young para uma barra de secção retangular excitada em flexão:

$$E = 0,9465 \left(\frac{mf_f^2}{b} \right) \left(\frac{L^3}{t^3} \right) T_1 \quad (19)$$

onde: m é a massa da barra;

L é o comprimento da barra;

b é a largura da barra;

t é a espessura da barra;

f_f é a frequência de ressonância fundamental flexional;

T_1 é um fator de correção para o modo fundamental flexional.

O fator de correção T_1 é dado por:

$$T_1 = 1 + 6,585(1 + 0,0752\mu + 0,8109\mu^2) \left(\frac{t}{L} \right)^2 - 0,868 \left(\frac{t}{L} \right)^4 - \left[\frac{8,340(1 + 0,2023\mu + 2,173\mu^2) \left(\frac{t}{L} \right)^4}{1,000 + 6,338(1 + 0,1408\mu + 1,536\mu^2) \left(\frac{t}{L} \right)^2} \right] \quad (20)$$

onde: μ é a razão de Poisson.

A respeito do fator de correção algumas considerações podem ser feitas.

- i) Se $L/t \geq 20$, o fator de correção T_1 da Equação (20) pode ser simplificado para a seguinte equação:

$$T_1 = \left[1,000 + 6,585 \left(\frac{t}{L} \right)^2 \right] \quad (21)$$

e E pode ser calculado diretamente pela Equação (19).

- ii) Se $L/t < 20$ e a razão de Poisson é conhecida, então T_1 pode ser calculado diretamente da Equação (20).
- iii) Se $L/t < 20$ e a razão de Poisson não é conhecida, então um processo iterativo deve ser usado para calcular a razão de Poisson, baseando-se nos módulos de Young e cisalhamento experimentais.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão apresentados detalhes da preparação das amostras das ligas Ti-25Mo e Ti-30Mo, além dos detalhes e procedimentos de todas as técnicas utilizadas para a caracterização química, microestrutural e de algumas propriedades mecânicas selecionadas das ligas.

3.1 OBTENÇÃO DAS LIGAS

A liga Ti-25Mo foi preparada no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP-Bauru e a liga Ti-30Mo foi fundida com a colaboração da Profa. Dra. Ana Paula Rosifini Alves Claro, da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNESP-Guaratinguetá (as duas unidades de pesquisa possuem fornos de fusão idênticos), a partir da fusão de elementos precursores, titânio (99,7% de pureza) e molibdênio (99,95% de pureza), ambos adquiridos da Aldrich Inc., nas proporções adequadas para a obtenção da estequiometria desejada. Para a preparação das ligas foi necessário adotar um método para que a amostra estivesse livre de contaminação, boa homogeneidade química e microestrutural. Para atender a estas necessidades a fusão foi realizada em fornos a arco voltaico com eletrodo de tungstênio não consumível e atmosfera inerte de argônio (concentração 99,99%). A Fig. 7 (a) mostra uma fotografia do sistema. O titânio e o molibdênio foram colocados em um cadinho de cobre (Fig. 7 (b)), em suas respectivas proporções após serem decapados quimicamente para eliminar as impurezas superficiais dos metais, em uma solução de ácidos HNO₃ e HF na proporção de 4:1, respectivamente, sendo posteriormente enxaguados com água e lavados com acetona numa lavadora ultra-sônica por vinte minutos. A Fig. 8 mostra uma fotografia da lavadora ultra-sônica utilizada. Após o fechamento da câmara, foi realizado vácuo no interior do forno a uma pressão próximo a 10⁻³ mbar por 10 minutos, sendo o vácuo interrompido com a injeção de argônio o qual permaneceu na câmara por 5 min. Este procedimento é conhecido como purga (lavagem), e foi repetido 5 vezes, sendo que na última injeção de argônio, a pressão foi mantida a 1 atm para dar início a fusão dos metais.

Os lingotes das ligas Ti-25Mo e Ti-30Mo foram refundidos no mínimo seis vezes, para que ficasse garantida sua homogeneização e a cada fusão o lingote foi girado no cadinho em 180 graus. Ao final do processo foi obtido um lingote com aproximadamente 60 gramas

de massa. É válido ressaltar a importância da utilização de máscara para soldador com filtro de escurecimento, para evitar possíveis danos visuais. A Fig. 9 mostra uma fotografia dos lingotes obtidos.

Figura 7: Forno a arco voltaico utilizado para obtenção da liga (a); titânio e molibdênio no cadinho (b)



(a)



(b)

Figura 8: Lavadora ultra-sônica utilizada



Figura 9: Ligas de Ti-Mo obtidas após a fusão



Após a fusão, os lingotes passaram por nova limpeza utilizando a lavadora ultrassônica, para posteriormente serem caracterizados por análise de composição química, análise de gases, medidas de densidade, espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de raios X, análise dos difratogramas de raios X pelo Método de Rietveld (MR), microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e microdureza.

Os lingotes fundidos passaram por um tratamento térmico de homogeneização, antes de serem submetidos ao processo de laminação. Os detalhes dos tratamentos serão apresentados mais adiante.

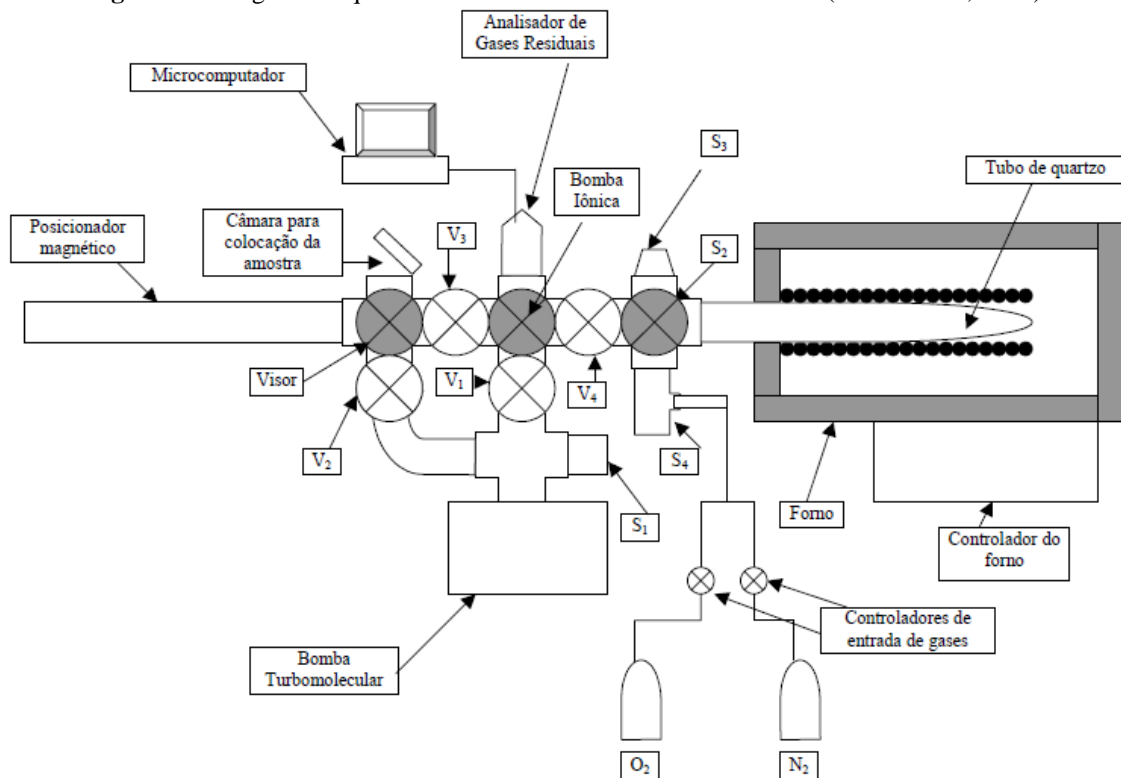
3.3 TRATAMENTOS TERMOMECÂNICOS

Qualquer tipo de processamento termomecânico visa mudanças na estrutura e microestrutura do material pelo aquecimento a uma temperatura e tempo especificados e por um subsequente resfriamento controlado. O tratamento térmico pode ser caracterizado pela temperatura máxima ao qual o metal é aquecido, T_{max} ; tempo de permanência na temperatura de aquecimento, τ_h ; velocidade de aquecimento, v_h e velocidade de resfriamento, v_c (GULYAVEV, 1980).

A Figura 10 mostra um diagrama do sistema de tratamentos térmicos em Ultra-Alto-Vácuo (UHV) do Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais. Para a realização do tratamento térmico, a amostra é colocada em um aparador de platina que está localizado na extremidade do posicionador magnético, através de uma câmara. O sistema é fechado, por meio das válvulas V_1 e V_3 , e bombeado com um sistema de bombas mecânicas e turbomolecular, até que o sensor S_1 atinja uma pressão da ordem de 10^{-5} Torr. Após o alcance da pressão desejada, fecha-se a válvula V_2 e abrem-se as válvulas V_3 e V_4 para que seja

efetuada a passagem da amostra até o centro do tubo de quartzo com auxílio do posicionador magnético. Com a amostra na posição para a realização do tratamento desejado fecha-se a válvula V_3 e abre-se V_1 para que o interior do tubo de quartzo seja evacuado por meio da bomba iônica (GRANDINI, 2003).

Figura 10: Diagrama esquemático do sistema de tratamento térmico (GRANDINI, 2003)



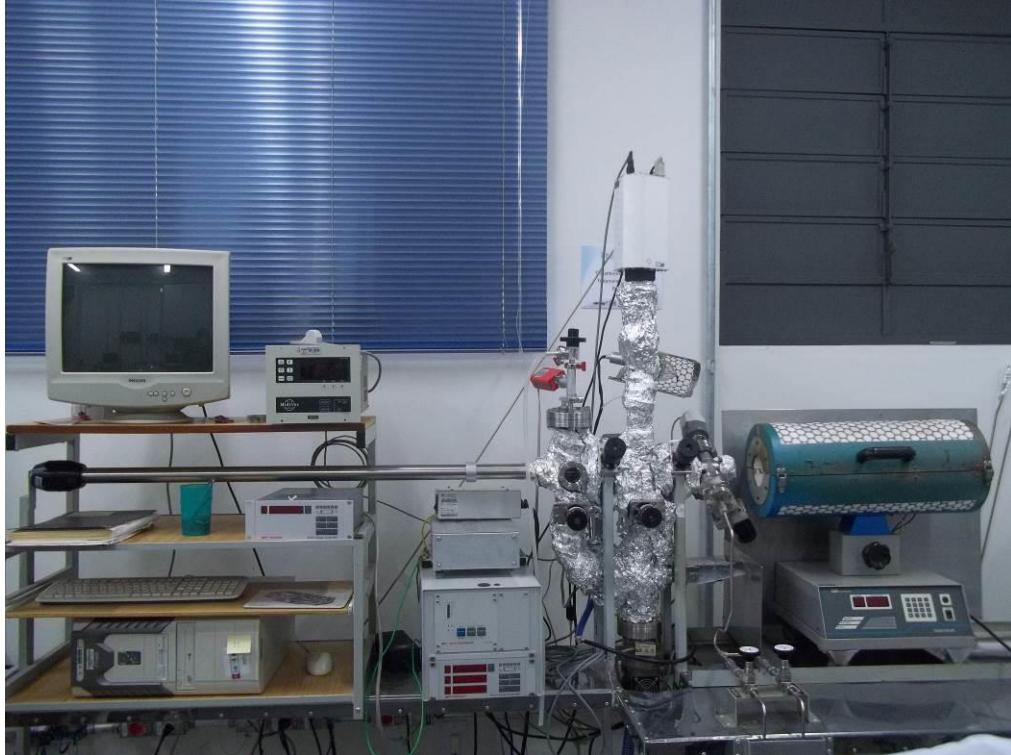
A Figura 11 mostra uma fotografia do sistema de tratamentos térmicos em ultra-alto-vácuo utilizado para os tratamentos realizados neste trabalho.

3.3.1 TRATAMENTO TÉRMICO DE HOMOGENEIZAÇÃO

Após a fusão e antes da laminação as ligas Ti-25Mo e Ti-30Mo foram submetidas a um tratamento térmico de homogeneização. Este tratamento consiste em aquecer a amostra fundida a uma temperatura elevada, mas sem que ocorra a fusão, de modo que os átomos dos elementos de liga se difundam eliminando microsegregações. Para isto, as ligas foram aquecidas acima da temperatura de transição β e resfriadas lentamente, a fim de se obter uma

estrutura mais estável, com melhor homogeneidade, livre de tensões e gradientes de resfriamento provenientes do processo de fusão (ASKELAND, 2003).

Figura 11: Fotografia do sistema de Tratamentos Térmicos utilizado



Neste tratamento as ligas foram aquecidas, em vácuo em torno de 10^{-7} mBar, a 1000 °C a uma taxa de 10 °C/min, sendo mantidas nessa temperatura por 24 horas, sendo resfriadas lentamente dentro do sistema de tratamento térmico.

3.3.2 LAMINAÇÃO

A laminação tem a finalidade de fazer com que os lingotes tenham o formato de chapas, para que possuam a geometria adequada para serem feitas medidas de módulo de elasticidade, utilizando o equipamento de análise Sonelastic, além de aumentar a resistência mecânica das amostras. A laminação foi realizada na máquina FENN mostrada na Fig. 12, no Laboratório de Fusão por Feixe de Elétrons e Tratamentos Termomecânicos da UNICAMP.

O processo de laminação consistiu em aquecer as amostras, que possuíam espessura de 10 mm para Ti-25Mo e 11 mm para Ti-30Mo, em um forno tipo mufla modelo FC-2 da EDG, até 1000 °C para que facilitasse a conformação. Após o aquecimento, as amostras passaram pelo rolo da laminadora diminuindo a espessura de 1 em 1 mm até que estivessem

com 5 mm de espessura. Ao final do processo as amostras demonstraram um bom paralelismo entre as superfícies, Fig 13.

Durante a laminação, as amostras foram submetidas a altas temperaturas e ficaram na presença do ar, ocasionando uma oxidação superficial e devido a isto, foram posteriormente decapadas em solução ácida de HNO_3 e HF nas proporções 4:1, respectivamente, sendo enxaguadas em água e limpas com acetona na limpadora ultrassônica.

Figura 12: Máquina utilizada no processo de laminação



Figura 13: Amostras após a laminação

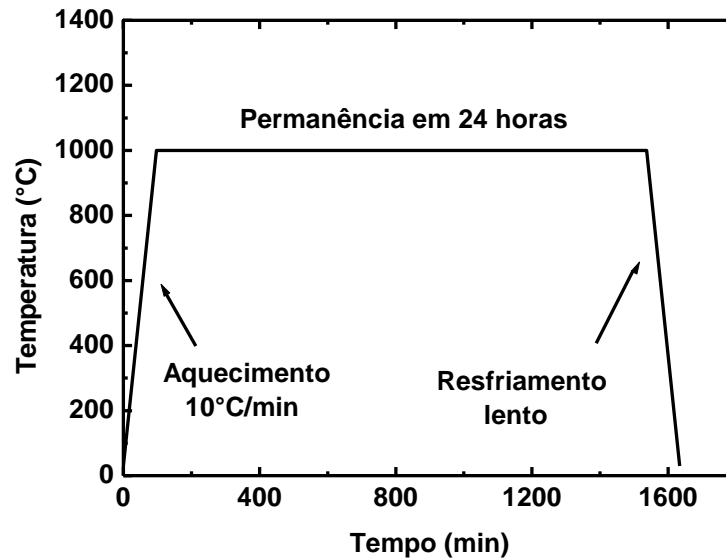


3.3.3 TRATAMENTO TÉRMICO DE RECOZIMENTO

O tratamento térmico de recozimento realizado após a laminação é um tratamento que consiste em aquecer o material em elevada temperatura durante um longo período de tempo sendo posteriormente resfriado lentamente. Este tipo de tratamento tem por objetivo

aliviar tensões internas, tornar o material mais mole, dúctil e tenaz e/ou produzir uma determinada microestrutura (CALLISTER, 2006).

Figura 14: Diagrama representativo do processo de tratamento térmico de homogeneização

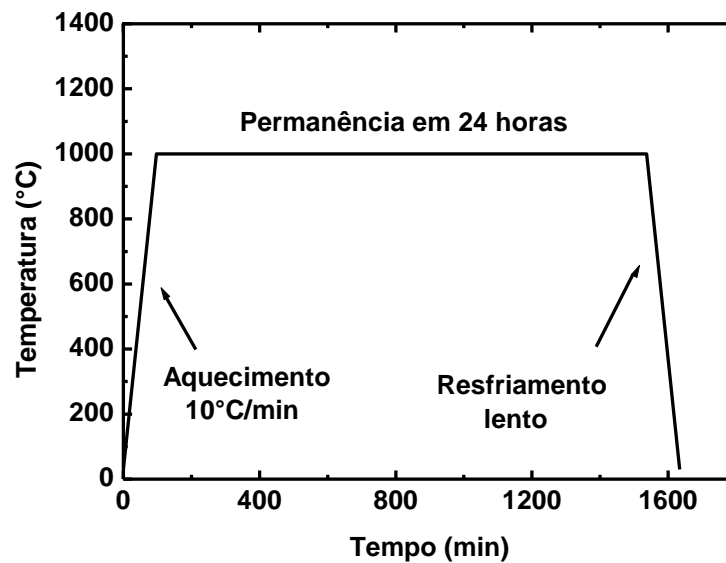


O processo de recozimento basicamente consiste no aquecimento até a temperatura desejada; manutenção nesta temperatura e resfriamento até a temperatura ambiente. Durante o aquecimento e resfriamento existem gradientes de temperatura entre as partes de fora para dentro do material, cuja intensidade depende da geometria e tamanho da peça. Se a taxa de variação na temperatura for excessiva, pode ocorrer o empenamento e trincamento do material. O tempo é um parâmetro importante visto que deve ser longo o suficiente para produzir as transformações necessárias. O aumento da temperatura do tratamento de recozimento pode acelerar o tratamento, pois processos de difusão estão envolvidos (CALLISTER, 2006).

O recozimento é um processo relativo; quanto mais elevada a temperatura de fusão, maior a temperatura necessária para o recozimento. A regra a ser adotada é empregar a temperatura aproximadamente igual a metade da temperatura de fusão do metal puro ou da temperatura de fusão da liga (ANUSAVICE, 2003).

O recozimento realizado nas ligas Ti-25Mo e Ti-30Mo após o processo de laminação consistiu no aquecimento a uma taxa de 10 °C/min até atingir a temperatura de 1000 °C (Figura 15), em vácuo em torno de 10^{-7} mBar, por um período de 24 h, sendo que posteriormente a amostra foi resfriada lentamente.

Figura 15: Diagrama representativo do processo de tratamento térmico de recozimento



3.3.4 TRATAMENTOS TÉRMICOS EM ATMOSFERA DE OXIGÊNIO

Com o objetivo de avaliar o efeito dos elementos intersticiais nas ligas Ti-25Mo e Ti-30Mo, foram realizados três tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio. O procedimento foi realizado aquecendo as amostras até 850 °C a uma taxa de 10 °C/min. A temperatura foi escolhida observando o diagrama de fases para que estivessem no campo (β Ti.Mo). Após atingir o patamar de temperatura, foi introduzido oxigênio a uma pressão de $1,4 \times 10^{-2}$ Torr (primeiro tratamento em atmosfera de oxigênio); $3,4 \times 10^{-1}$ Torr (segundo tratamento em atmosfera de oxigênio) e $1,3 \times 10^0$ Torr (terceiro tratamento em atmosfera de oxigênio). As amostras permaneceram nesta temperatura por 2 horas, tempo suficiente para que houvesse a difusão e homogeneização do oxigênio na amostra, dada sua geometria e dimensões, sendo posteriormente resfriadas rapidamente com água.

A pressão de oxigênio foi monitorada em função do tempo durante a dopagem das amostras. Na Fig. 17 é possível verificar este comportamento, onde nos primeiros segundos há uma rápida absorção de oxigênio até atingir o equilíbrio.

Para uma melhor compreensão do trabalho, as amostras foram nomeadas de acordo com as condições a que foram submetidas. A ordem está de acordo com o prosseguimento do trabalho. A Fig. 18 mostra a nomenclatura das amostras utilizadas neste trabalho.

Figura 16: Diagrama representativo do processo de dopagem com oxigênio

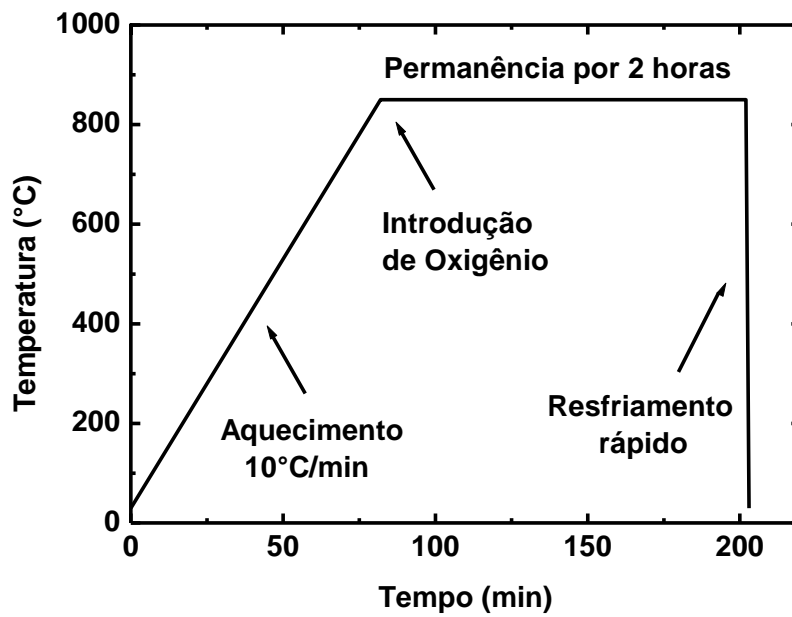


Figura 17: Pressão de oxigênio em função do tempo durante os tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio

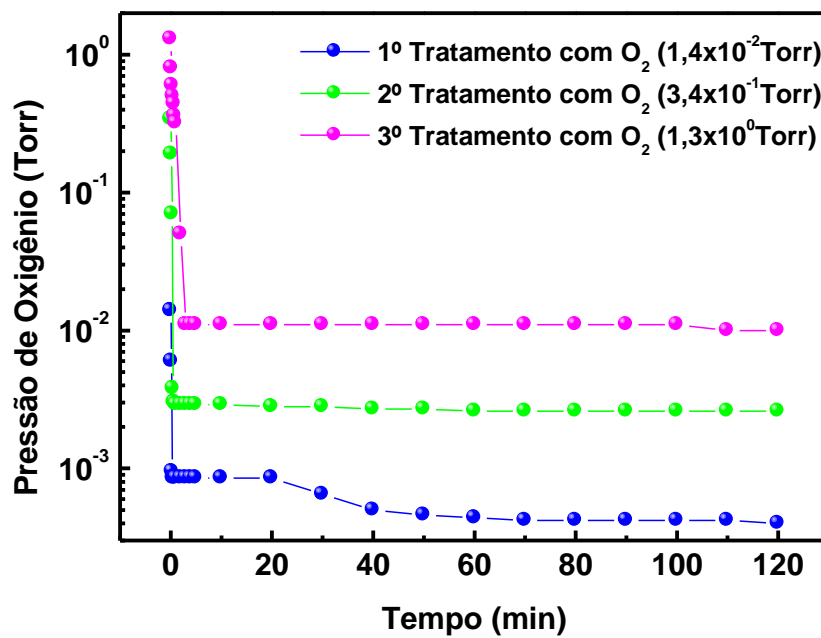
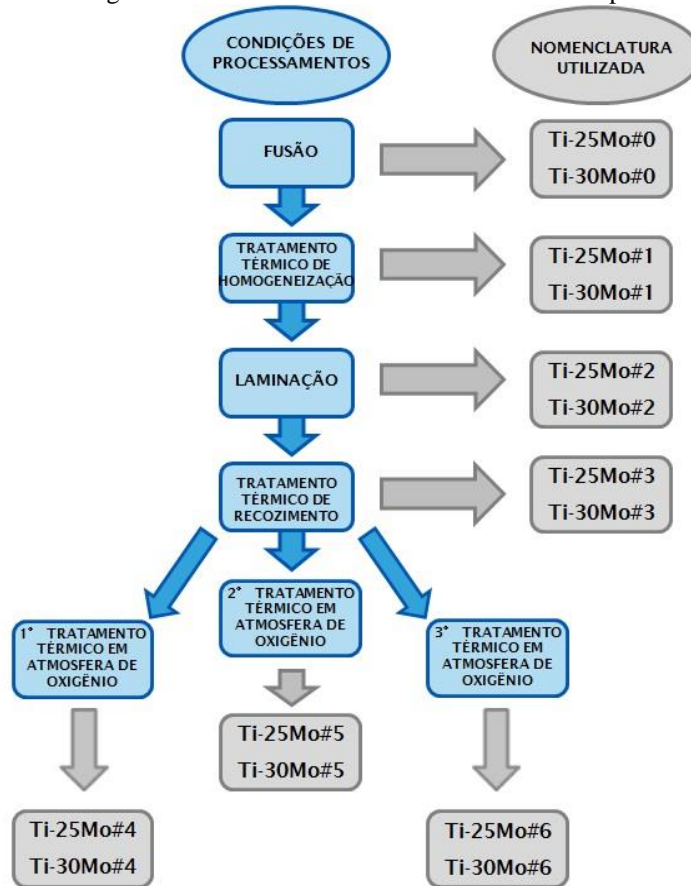


Figura 18: Fluxograma da nomenclatura utilizada em razão dos processamentos



3.4 ANÁLISE QUÍMICA

Após a fusão, foram cortadas partes de diferentes regiões da amostra em cubos com o máximo de 4 mm de aresta utilizando-se um equipamento Buehler Isomet 1000 Precision Saw, mostrado na Figura 19. Todos os pedaços cortados possuíam uma massa entre 2 a 3 gramas. Em seguida, os pedaços foram decapados com HNO₃ e HF na proporção 4:1 e limpos na limpadora ultrassônica para que fossem submetidos a uma análise química quantitativa, no qual foi utilizado um espectrômetro de plasma induzido modelo VISTA, da marca Varian. Estes testes foram realizados no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). A Figura 20 mostra uma fotografia do equipamento utilizado.

Figura 19: Equipamento utilizado para cortar as ligas



Figura 20: Equipamento utilizado na análise química das amostras



A composição química das ligas também foi realizada por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) da marca Oxford modelo INCA X-ACT por meio do software INCA ANALYZER.

Para verificar o teor de gases nas amostras foi utilizado um analisador de gases LECO TC-136 do Laboratório de Metalurgia Física e Solidificação, Departamento de Engenharia Mecânica, Unicamp, Campinas – SP

3.5 DENSIDADE

As medidas de densidade foram realizadas utilizando-se a água como fluido, cuja densidade à temperatura em que se realizaram as medidas é $0,998 \text{ g/cm}^3$ (LIDE, 2007). Para efetuar as medidas de densidade, foram utilizados uma balança analítica modelo Explorer da Ohaus Corporation e o seu “Kit” de determinação de densidade, montados conforme a Figura 21.

As medidas de densidade foram efetuadas primeiro medindo-se a massa do corpo no ar e após medindo-se, com o auxílio de um béquer contendo água e o “Kit” de medida de densidade, a massa do corpo imerso na água. Esta etapa é repetida várias vezes visando uma maior precisão. A densidade é obtida, então, utilizando-se a eq. (6).

Figura 21: Balança com Kit de Densidade



3.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Foram efetuadas medidas de difração de raios X em todas as condições das amostras Ti-25Mo e Ti-30Mo. As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas pelo método do pó num equipamento da marca Rigaku, modelo D/MAS – 2100/PC, controlado por um microcomputador. A Figura 22 mostra uma fotografia do difratômetro utilizado. A radiação utilizada foi a K_{α} do cobre com comprimento de onda $\lambda = 1.544 \text{ \AA}$ (CULLITY, 1978).

3.7 MICROSCOPIA ÓPTICA E ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para realizar as medidas de microscopia óptica, eletrônica de varredura e EDS, as amostras foram embutidas, sendo utilizada uma embutidora semi-automática modelo PRE 30Mi da Arotec (mostrada na Fig. 23). As amostras foram embutidas a quente em baquelite. Após foi realizado um lixamento com lixas d'água marca 3M com granulações de 150, 180, 220, 360, 400, 500, 600, 1200 e 1500. Posteriormente foi realizado um polimento nas amostras com suspensão de diamante de 1,0 μm , em um pano de polimento para metais não ferrosos, ambos da marca Buehler. Tanto para o lixamento como o polimento foram realizados numa politriz Arotec modelo Aropol-2V, mostrada na Figura 24. Para revelar a microestrutura das amostras foi realizado um ataque químico, cuja solução utilizada foi ácido nítrico, ácido fluorídrico e água, nas proporções de 5%, 10% e 85%, respectivamente, durante aproximadamente 35 segundos. Por fim foi passada tinta prata para que houvesse a condução necessária para realização das medidas no MEV. A Figura 25 mostra uma das amostras embutidas.

Figura 22: Difratorômetro de Raios X



Figura 23: Embutidora utilizada



Figura 24: Politriz utilizada para o lixamento e polimento



Figura 25: Amostra embutida para medidas de microscopia e microdureza



As micrografias obtidas por microscopia óptica foram realizadas utilizando-se um microscópio Olympus BX51M (Figura 26), pertencente ao Laboratório de Anelasticidade e

Biomateriais, da UNESP de Bauru-SP. As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas na UNESP de Bauru-SP e o equipamento utilizado foi um MEV Carl Zeiss LS15 (Figura 27), com software SMARTSEM Zeiss.

Figura 26: Microscópio óptico utilizado

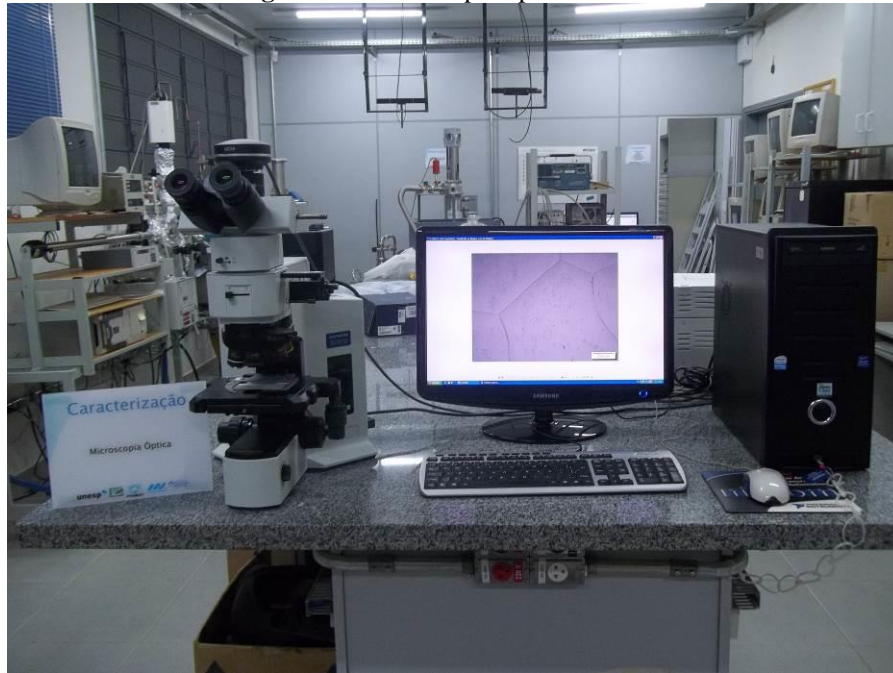


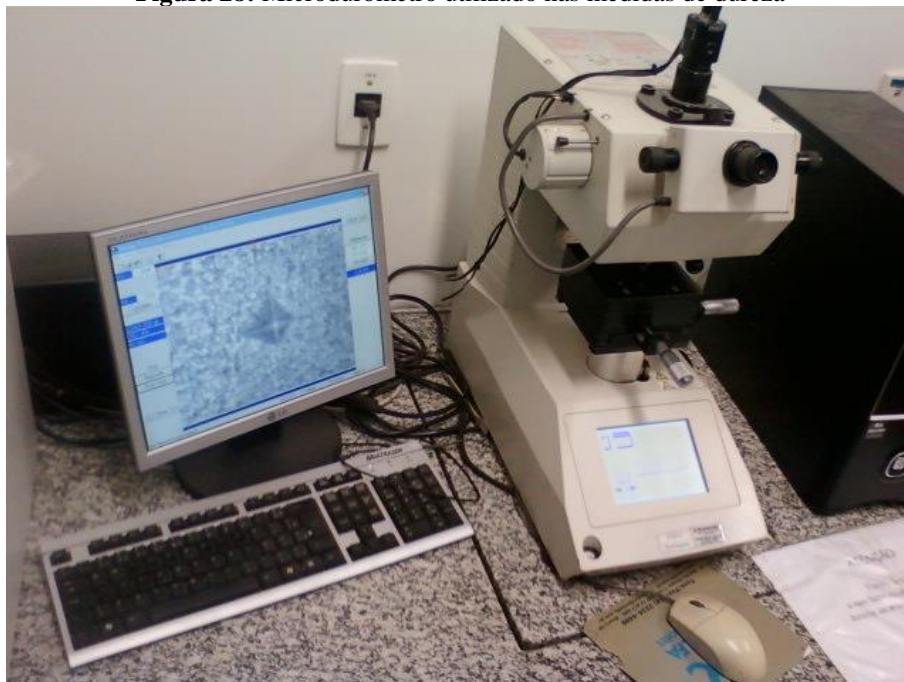
Figura 27: Microscópio eletrônico de varredura utilizado



3.8 MICRODUREZA

Para a realização dos testes de dureza, as amostras foram embutidas e polidas nos mesmos moldes utilizados quando foram preparadas para as microscopias. O microdurômetro utilizado foi um Shimadzu HMV-2, conforme mostra a Figura 28, que está acoplado a um microcomputador que fornece o valor conferido pelo microdurômetro através de uma interface. A carga utilizada foi de 200 gf pelo tempo de 60 segundos, sendo realizadas cinco medidas para cada condição. As medidas foram realizadas no Laboratório de Bioquímica da Faculdade de Odontologia da USP, campus de Bauru, em colaboração com a prof. Dra. Marília Afonso Rabelo Buzalaf.

Figura 28: Microdurômetro utilizado nas medidas de dureza



3.9 MÓDULO DE ELASTICIDADE

As medidas do módulo de elasticidade foram efetuadas de maneira dinâmica utilizando o equipamento Sonelastic®, no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP-Bauru, por meio da técnica de excitação por impulso, com as amostras na forma de paralelepípedos colocadas em vibração flexional. Na Fig. 29 pode-se visualizar esta

configuração, onde o corpo de prova é apoiado sobre fios sendo excitado livremente por meio de um atuador magnético (“pancada”) gerando uma resposta acústica. Esta resposta depois de captada e processada pelo software do equipamento revela as frequências naturais de vibração do material (veja Figura 30). Pelas equações de Picket, conhecendo as frequências naturais, as dimensões e a massa do corpo de prova torna-se possível calcular o módulo de elasticidade (ASTM E1876, 2009).

Figura 29: Porta-amostra para as medidas de Módulo de Elasticidade



Figura 30: Sistema Sonelastic®



4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para as ligas Ti-25Mo e Ti-30Mo. Para facilitar a discussão, o capítulo foi dividido em quatro seções: primeiro será apresentada a caracterização completa das amostras em todas as condições de processamento; na sequência, será apresentada a caracterização estrutural, microestrutural e as propriedades mecânicas selecionadas, microdureza e módulo de elasticidade. Em cada caso, será analisado o efeito do elemento substitucional, molibdênio, e do elemento intersticial, oxigênio

4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

O resultado da composição química obtida por meio da espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser, realizada nas amostras Ti-25Mo#0 e Ti-30Mo#0, ambas no estado bruto de fusão, são mostrados na Tabela 4. As pequenas variações na composição das amostras podem estar associadas a pequenas variações de concentração de molibdênio ao longo das amostras ou ao processo de detecção do molibdênio na medida, pois para análise da composição química a amostra deve estar na forma de plasma e o molibdênio possui alto ponto de fusão, assim sua detecção no aparelho pode ter sido prejudicada em relação ao titânio.

Tabela 4: Análise de composição química das ligas utilizadas neste trabalho, via ICP

Ligas	Elementos (% em peso)					
	Mo	Cr	Fe	Ni	Cu	Ti
Ti-25Mo#0	25,68	0,003	0,05	0,002	0,002	Balanço
Ti-30Mo#0	29,26	0,006	0,01	0,002	0,002	Balanço

A Tabela 5 mostra o resultado da análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

Tabela 5: Análise de composição química das ligas utilizadas neste trabalho, via EDS

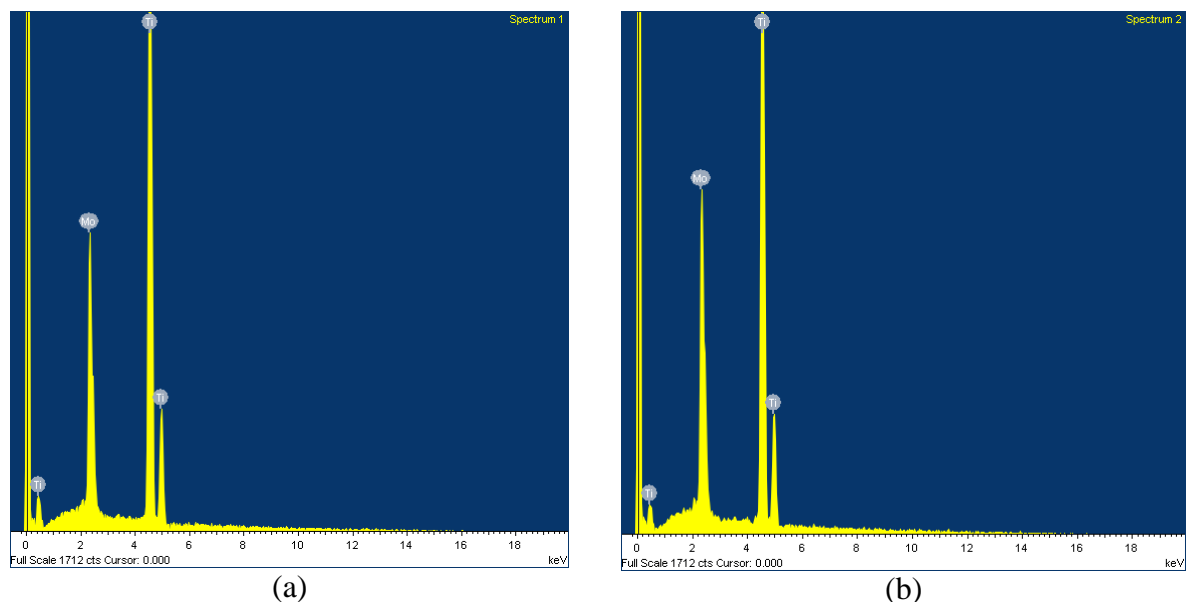
Ligas	Mo (%p)
Ti-25Mo#0	26,4±0,7
Ti-30Mo#0	29,8±0,7

Pode ser observado que os valores obtidos estão bem próximos daqueles obtidos por espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser.

A liga Ti-15Mo (% em peso) possui uma norma específica ASTM F 2066 (2008) a qual estabelece que a composição de molibdênio deva estar entre 14,00%p e 16,00%p. Analisando essa margem de erro na porcentagem em molibdênio para a Ti-15Mo com a diferença de molibdênio apresentada pelas análises de composição química das ligas Ti-25Mo e Ti-30Mo, observa-se que as ligas foram obtidas de forma satisfatória.

Também foi realizado por meio do EDS a composição das ligas cujos espectros obtidos são mostrados na Fig. 31, além do mapeamento dos elementos titânio e molibdênio, para verificar a sua distribuição nas amostras, cujo resultado é apresentado nas Figs. 32 e 33. Os pontos em vermelho indicam a presença do elemento titânio enquanto os pontos verdes representam o molibdênio. Pode-se observar uma boa distribuição dos elementos indicando uma boa homogeneidade das ligas fundidas. Os pontos escuros nas micrografias são devido à corrosão por pite, tipo de corrosão localizada na superfície metálica, formada por pequenas cavidades com fundo anguloso e diâmetro geralmente menor do que a profundidade, este tipo de corrosão surgiu porque as amostras foram atacadas com uma solução ácida para que a microestrutura das ligas fosse revelada.

Figura 31: Espectros obtidos por EDS (a) Ti-25Mo (b) Ti-30Mo



O teor de oxigênio presente nas amostras são apresentados nas Tabelas 6 e 7.

Figura 32: Mapeamento dos elementos titânio e molibdênio para a liga Ti-25Mo#0

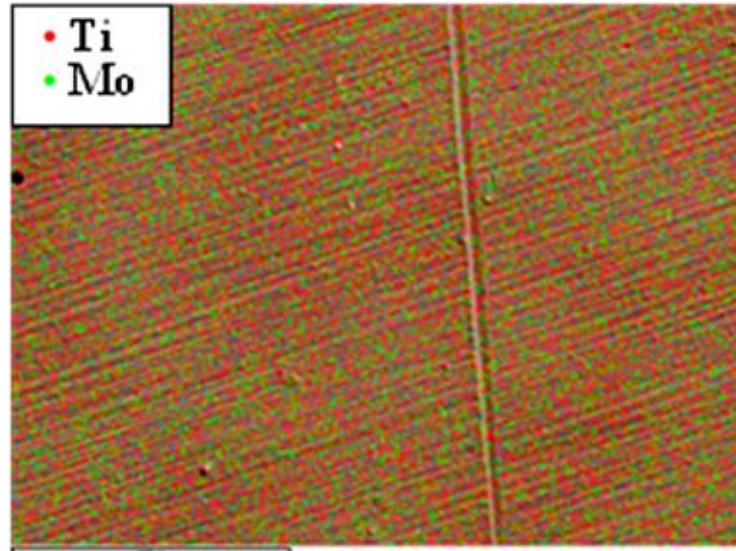


Figura 33: Mapeamento dos elementos titânio e molibdênio para a liga Ti-30Mo#0

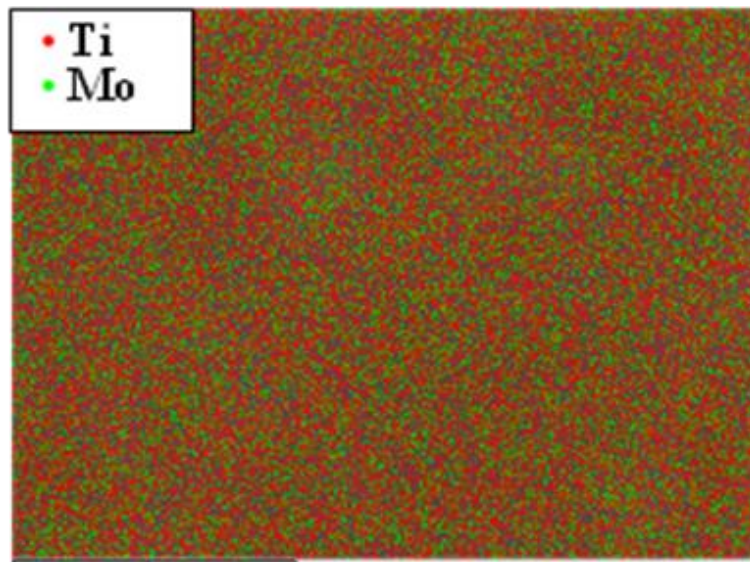


Tabela 6: Teor de oxigênio nas amostras de Ti-25Mo

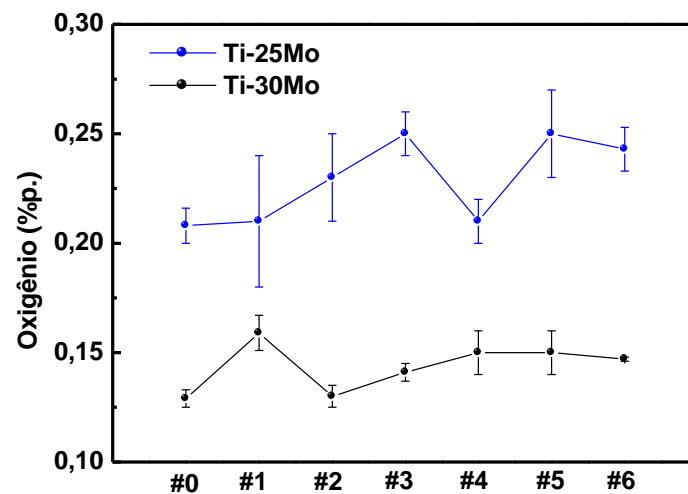
Amostra	Oxigênio (%p)
Ti-25Mo#0	0,208 ± 0,008
Ti-25Mo#1	0,21 ± 0,03
Ti-25Mo#2	0,23 ± 0,02
Ti-25Mo#3	0,25 ± 0,01
Ti-25Mo#4	0,21 ± 0,01
Ti-25Mo#5	0,25 ± 0,02
Ti-25Mo#6	0,243 ± 0,01

Tabela 7: Teor de oxigênio nas amostras de Ti-30Mo

Amostra	Oxigênio (%p)
Ti-30Mo#0	0,129 ± 0,004
Ti-30Mo#1	0,159 ± 0,008
Ti-30Mo#2	0,130 ± 0,005
Ti-30Mo#3	0,141 ± 0,004
Ti-30Mo#4	0,15 ± 0,01
Ti-30Mo#5	0,15 ± 0,01
Ti-30Mo#6	0,147 ± 0,001

Na Figura 34 é possível observar a variação no teor de oxigênio para as ligas Ti-25Mo e Ti-30Mo em relação ao tipo de condição ao qual a amostra foi submetida.

Figura 34: Teor de oxigênio nas ligas Ti-25Mo e Ti-30Mo em função do processamento



Observa-se que as amostras da liga de Ti-25Mo possuem em todas as condições maiores valores de oxigênio do que a Ti-30Mo, apesar de as ligas terem sido submetidas às mesmas condições de processamento a partir da condição #1 até #6. Este fato pode estar relacionado aos parâmetros de rede da célula unitária da liga Ti-25Mo serem maiores do que os parâmetros de Ti-30Mo facilitando desta forma a entrada do elemento intersticial.

As Tabelas 8 e 9 mostram os resultados para a densidade das amostras das ligas estudadas, obtidos pelo Princípio de Arquimedes.

Tabela 7: Densidade de todas as amostras de Ti-25Mo estudadas

Amostra	ρ (g/cm³)
Ti-25Mo (Teórico)	5,32
Ti-25Mo#0	5,31 ± 0,01
Ti-25Mo#1	5,31 ± 0,01
Ti-25Mo#2	5,31 ± 0,01
Ti-25Mo#3	5,31 ± 0,01
Ti-25Mo#4	5,32 ± 0,01
Ti-25Mo#5	5,32 ± 0,01
Ti-25Mo#6	5,32 ± 0,01

Tabela 8: Densidade de todas as amostras de Ti-30Mo estudadas

Amostra	ρ (g/cm³)
Ti-30Mo (Teórico)	5,52
Ti-30Mo#0	5,50 ± 0,01
Ti-30Mo#1	5,49 ± 0,01
Ti-30Mo#2	5,50 ± 0,01
Ti-30Mo#3	5,51 ± 0,01
Ti-30Mo#4	5,52 ± 0,01
Ti-30Mo#5	5,52 ± 0,01
Ti-30Mo#6	5,52 ± 0,01

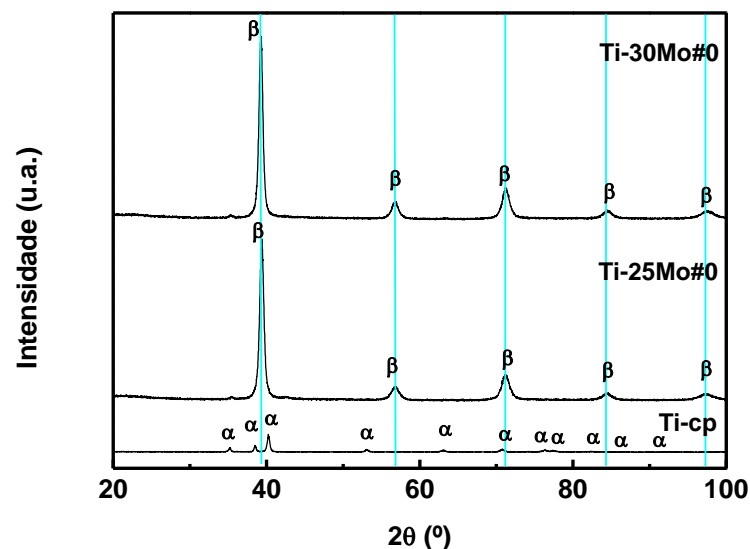
Pode-se verificar que a adição de molibdênio aumenta a densidade das ligas, o que era esperado, visto que a densidade do molibdênio (10,23 g/cm³) é maior do que a do titânio (4,51 g/cm³) em temperatura ambiente. As amostras apresentam densidades bem próximas em relação ao valor teórico em todas as condições estudadas. As medidas de densidade corroboram os resultados de composição química indicando que a estequiometria das ligas foi obedecida. Observa-se também, que a densidade das ligas não sofreu alterações significativas devido aos processamentos submetidos como o tratamento térmico de homogeneização,

laminação, recozimento, nem com a presença do elemento intersticial, o que era esperado visto que a densidade do oxigênio, $1,42 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ (LIDE, 2007), é bem menor do que a dos elementos de liga.

4.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Os difratogramas de raios X das ligas Ti-25Mo e Ti-30Mo após a fusão, comparadas com o Ti-cp, são mostrados na Fig. 35. Verifica-se que a estrutura da liga é sensível ao teor de molibdênio, pois com a adição de 25% e 30% em peso de molibdênio, houve uma modificação estrutural, da estrutura hexagonal compacta (HC) para cúbica de corpo centrado (CCC). Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Bania e colaboradores (1994), Ho e colaboradores (1999), Oliveira e colaboradores (2007) e Kumar e Narayanan (2011) onde os autores afirmam que é necessário um mínimo de 10% em peso de molibdênio para a predominância da fase β à temperatura ambiente.

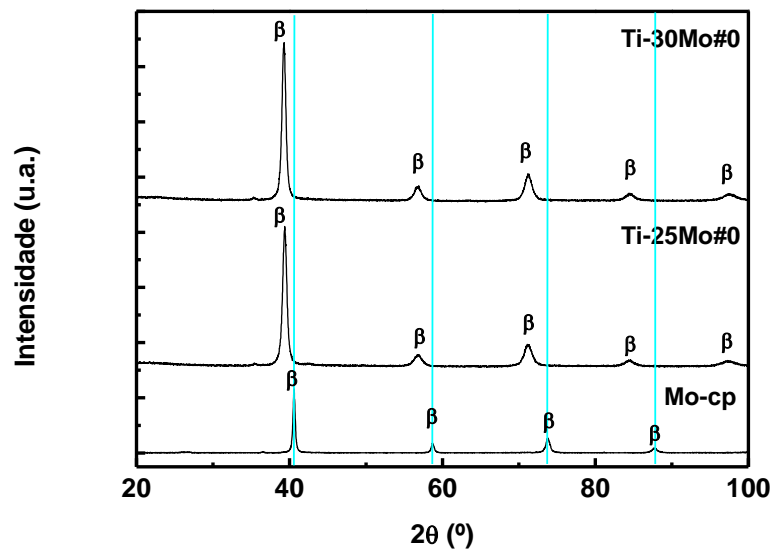
Figura 35: Comparação dos difratogramas de raios X das amostras Ti-25Mo e Ti-30Mo, após a fusão, em relação ao Ti-cp



Os difratogramas das amostras Ti-25Mo#0 e Ti-30Mo#0 em comparação com o Mo-cp é mostrado na Fig. 36, onde observa-se que as posições dos picos estão deslocados em relação ao Mo-cp, o que é devido aos maiores valores de parâmetros de rede e

consequentemente as distâncias interplanares serem maiores do que do molibdênio. Os picos das ligas aparecem mais largos em relação ao Mo-cp e este alargamento nos picos pode estar relacionado às características físicas das amostras como tamanho de cristalito e microdeformação.

Figura 36: Comparação dos difratogramas do Mo-cp e ligas Ti-25Mo e Ti-30Mo após a fusão



Na Fig. 37 é possível observar a comparação dos difratogramas das amostras da Ti-25Mo após a homogeneização, laminação e recozimento.

A Fig. 38 apresenta os difratogramas das amostras após os tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio da Ti-25Mo.

A Fig. 39 mostra uma comparação entre os difratogramas das amostras de Ti-30Mo nas condições #1, #2 e #3.

Os difratogramas de Ti-30Mo após os tratamentos em atmosfera de oxigênio são apresentados na Fig. 40.

Observa-se em todos os difratogramas das ligas, em todas as condições de processamento, apenas os picos característicos da fase beta. Para obter maiores informações a respeito destas medidas é necessário realizar o refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld.

Figura 37: Comparação dos difratogramas de raios X das amostras Ti-25Mo#1, Ti-25Mo#2 e Ti-25Mo#3

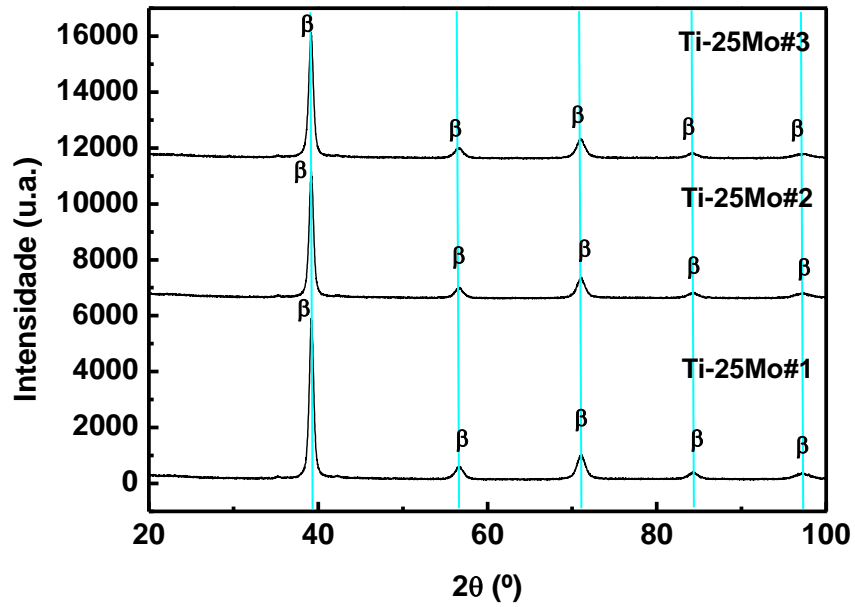


Figura 38: Comparação dos difratogramas de raios X das amostras Ti-25Mo#4, Ti-25Mo#5 e Ti-25Mo#6

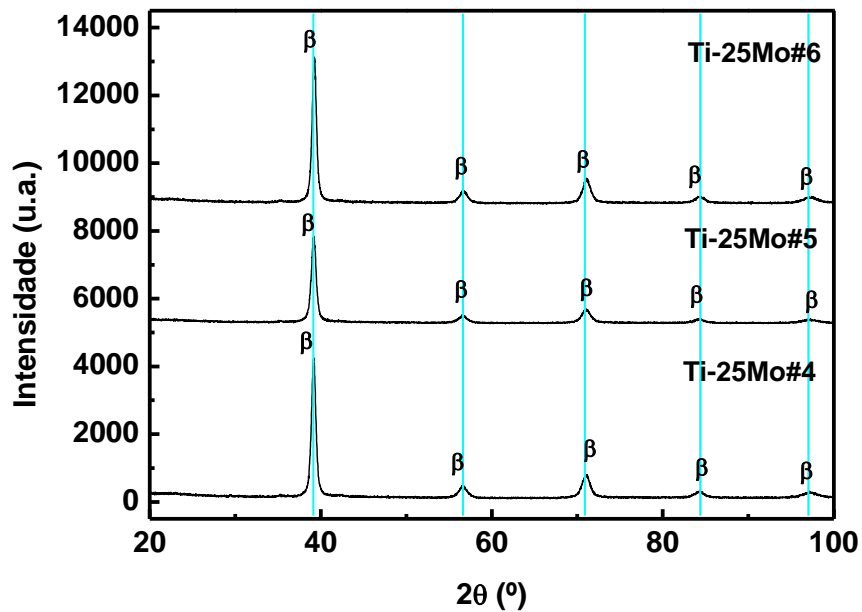


Figura 39: Comparação dos difratogramas de raios X das amostras Ti-30Mo#1, Ti-30Mo#2 e Ti-30Mo#3

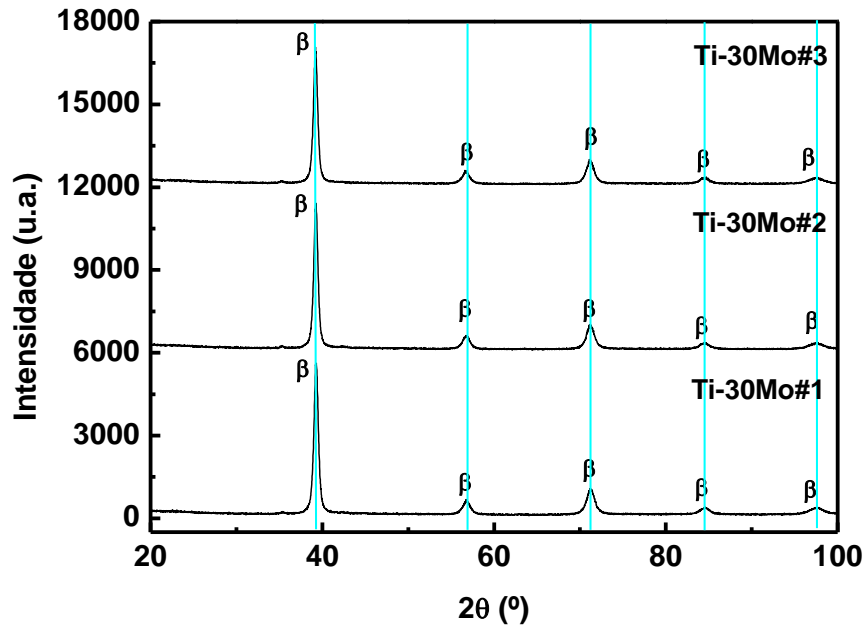
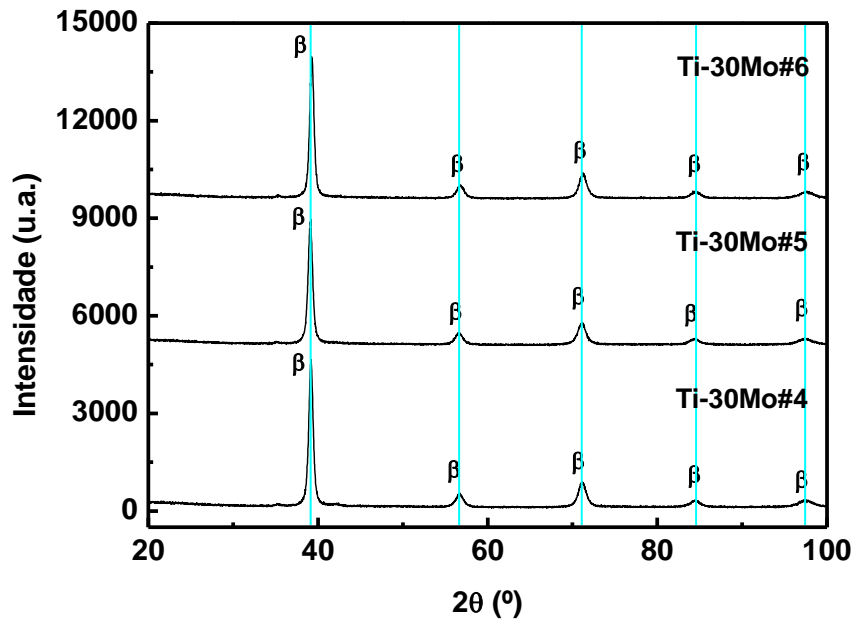


Figura 40: Comparação dos difratogramas de raios X das amostras Ti-30Mo#4, Ti-30Mo#5 e Ti-30Mo#6



4.2.1 ANÁLISE PELO MÉTODO DE RIETVELD

O emprego do método de Rietveld para o refinamento de estruturas cristalinas permite determinar os parâmetros de rede e realizar uma análise quantitativa das fases presentes na microestrutura do material. Quantificar estas fases é de suma importância, visto que algumas propriedades dos materiais estão intimamente ligadas com suas características microestruturais. Portanto, o método de Rietveld se caracteriza como uma importante ferramenta na busca pela correlação entre as propriedades e as estruturas cristalográficas dos materiais.

Para uma melhor análise dos difratogramas de raios X foi utilizado o programa GSAS (General System Analyzer Structure) (LARSON e VON DREEL, 2000) e sua interface gráfica EXPGUI (TOBY, 2001). Para obter as informações cristalográficas foram utilizadas as seguintes fichas cristalográficas nº 653279-ICSD do titânio (fase β), e a ficha nº 643962-ICSD do molibdênio, todas retiradas do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). As Figuras 41 e 42 mostram um exemplo do refinamento dos difratogramas de raios X pelo método de Rietveld para as amostras Ti-25Mo#0 e Ti-30Mo#0, as demais condições são análogas.

Figura 41: Análise pelo método de Rietveld do difratograma da amostra Ti-25Mo#0

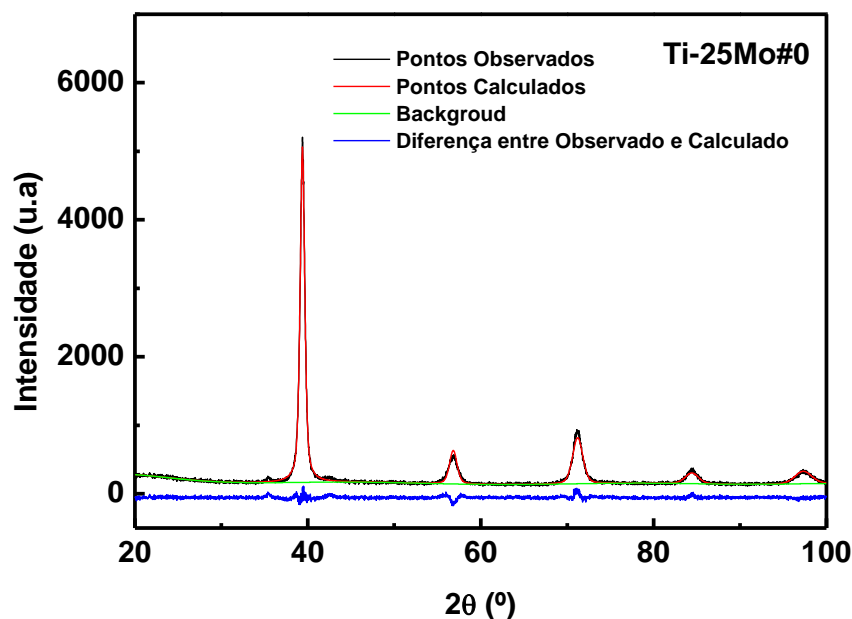
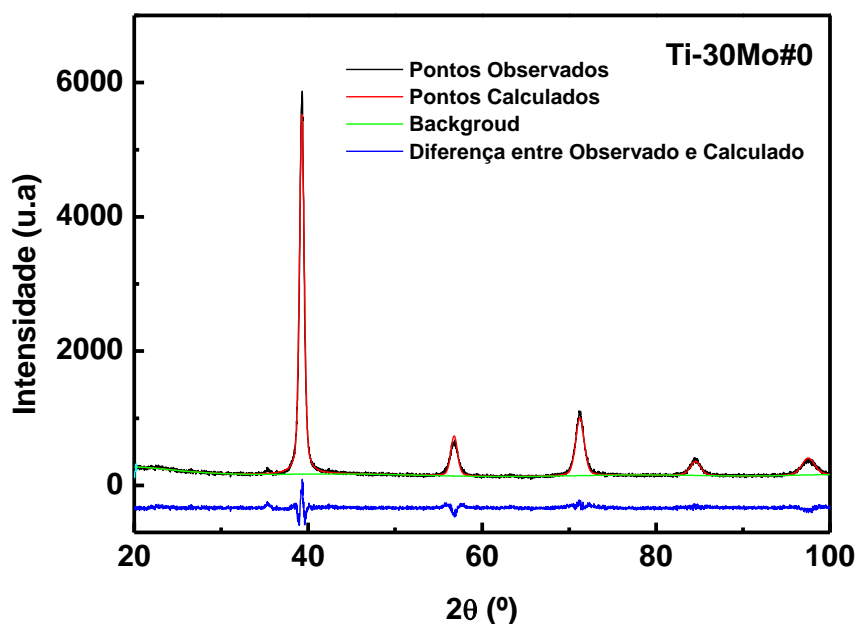


Figura 42: Análise pelo método de Rietveld do difratograma da amostra Ti-30Mo#0



Nas Tabelas 10 e 11 são mostrados os parâmetros obtidos pelo refinamento.

Tabela 9: Parâmetros obtidos pelo refinamento para as amostras de Ti-25Mo

Amostra	$R_{exp}(\%)$	$R_{wp}(\%)$	X^2
Ti-25Mo#0	5,78	7,78	1,494
Ti-25Mo#1	5,69	7,61	1,530
Ti-25Mo#2	6,66	8,45	1,632
Ti-25Mo#3	5,76	7,65	1,380
Ti-25Mo#4	6,23	8,29	1,430
Ti-25Mo#5	7,42	9,50	1,292
Ti-25Mo#6	6,23	8,21	1,408

Observa-se uma boa concordância entre os difratogramas calculados pelo método de Rietveld e os obtidos experimentalmente. Além disso, pelos parâmetros estatísticos, observa-se que o refinamento foi realizado de forma satisfatória visto que no parâmetro R_{wp} temos o resíduo no numerador, o qual deve ser minimizado, refletindo assim o progresso do refinamento. O valor de X^2 deve ser igual a 1 em um refinamento perfeito. Na prática, valores abaixo de 5 refletem um refinamento otimizado.

Tabela 10: Parâmetros obtidos pelo refinamento para as amostras de Ti-30Mo

Amostra	R_{exp}(%)	R_{wp}(%)	X²
Ti-30Mo#0	6,52	8,23	1,710
Ti-30Mo#1	5,76	7,61	1,436
Ti-30Mo#2	5,67	7,52	1,361
Ti-30Mo#3	5,95	7,87	1,381
Ti-30Mo#4	6,52	8,37	1,519
Ti-30Mo#5	6,61	8,51	1,456
Ti-30Mo#6	6,65	8,48	1,467

O refinamento mostrou que as ligas apresentam apenas a fase beta, como estrutura cristalina cúbica de corpo centrado. Nas Tabelas 12 e 13 são apresentados os parâmetros de rede teórico destas ligas e os parâmetros obtidos pelo refinamento, além do erro percentual em relação ao valor teórico e calculado.

Tabela 11: Parâmetro de rede obtidos pelo refinamento para as amostras da liga Ti-25Mo

Amostra	a=b=c (Å)	Erro (%)
Ti-25Mo (Teórico)	3,2448	----
Ti-25Mo#0	3,2526 ± 0,0003	0,24
Ti-25Mo#1	3,2525 ± 0,0002	0,24
Ti-25Mo#2	3,2526 ± 0,0003	0,24
Ti-25Mo#3	3,2527 ± 0,0003	0,24
Ti-25Mo#4	3,2525 ± 0,0003	0,24
Ti-25Mo#5	3,2529 ± 0,0003	0,25
Ti-25Mo#6	3,2522 ± 0,0002	0,23

Analisando os resultados por meio das condições a que foram submetidas em relação ao teor do elemento substitucional, observamos que as amostras da liga Ti-25Mo possuem maiores parâmetros de rede em relação às da Ti-30Mo. Isto já era esperado, visto que o raio atômico do titânio (1,45 Å) é maior do que o do molibdênio (1,39 Å), portanto uma maior concentração de molibdênio diminui a distância entre os parâmetros de rede, conforme Delvat e colaboradores (2008) observaram para as amostras Ti-20Mo, Ti-40Mo, Ti-60Mo (% em peso).

Tabela 12: Parâmetro de rede obtidos pelo refinamento para as amostras da liga Ti-30Mo

Amostra	a=b=c (Å)	Erro (%)
Ti-30Mo (Teórico)	3,2363	----
Ti-30Mo#0	3,2444 ± 0,0002	0,25
Ti-30Mo#1	3,2442 ± 0,0002	0,24
Ti-30Mo#2	3,2439 ± 0,0002	0,24
Ti-30Mo#3	3,2441 ± 0,0002	0,24
Ti-30Mo#4	3,2442 ± 0,0002	0,24
Ti-30Mo#5	3,2443 ± 0,0002	0,25
Ti-30Mo#6	3,2442 ± 0,0002	0,24

É possível observar que os parâmetros de rede não sofreram alterações significativas devido a cada condição as quais as amostras foram submetidas, as Figs. 43 e 44 mostram os parâmetros de rede em função da concentração de oxigênio. Os parâmetros de rede obtidos pelo refinamento são maiores do que os teóricos visto que os parâmetros teóricos não levam em consideração possíveis imperfeições na estrutura cristalina nem a presença de elementos intersticiais como o oxigênio e o nitrogênio que podem distorcer a rede e assim aumentar os parâmetros em relação aos valores esperados.

Figura 43: Parâmetros de rede em função da concentração de oxigênio para a liga Ti-25Mo

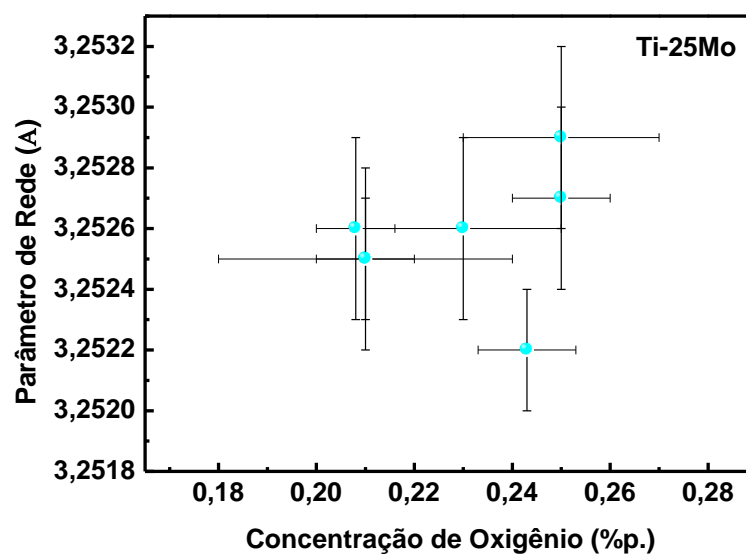
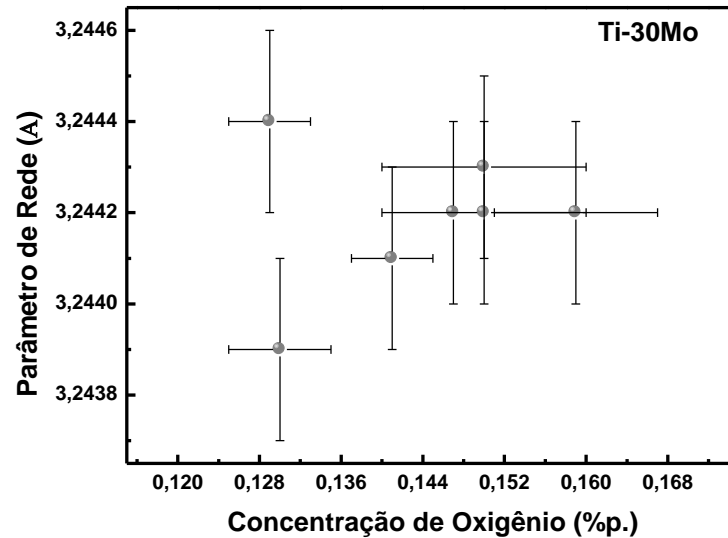


Figura 44: Parâmetros de rede em função da concentração de oxigênio para a liga Ti-30Mo



4.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A fim de obter uma melhor compreensão sobre a microestrutura a ser analisada é interessante observar a micrografia de ligas do mesmo sistema e com microestrutura similar. As Figuras 45 e 46 mostram uma micrografia realizada por Ho e colaboradores (1999) para a liga beta Ti-20Mo e uma micrografia realizada por Kumar e Narayanan (2011) da liga Ti-25Mo.

A micrografia obtida por Ho e colaboradores (1999) é de uma amostra fundida em arco voltaico com eletrodo de tungstênio em atmosfera de argônio e despejadas em cadinho de grafite para conformação. A amostra de Kumar e Narayanan (2011) também foi preparada por fusão a arco voltaico com eletrodo de tungstênio e atmosfera de argônio, e após isto foi recozida a 950 °C em alto vácuo por uma hora e resfriada rapidamente em água.

Após a fusão é possível observar nas micrografias obtidas com o microscópio óptico e eletrônico de varredura nas ligas Ti-25Mo#0 e Ti-30Mo#0 (Figuras 47 a 50), uma estrutura característica da fase beta com contornos de grãos em formatos irregulares e ligeiramente alongados.

Figura 45: Micrografia da liga Ti-20Mo, (Ho, 1999)

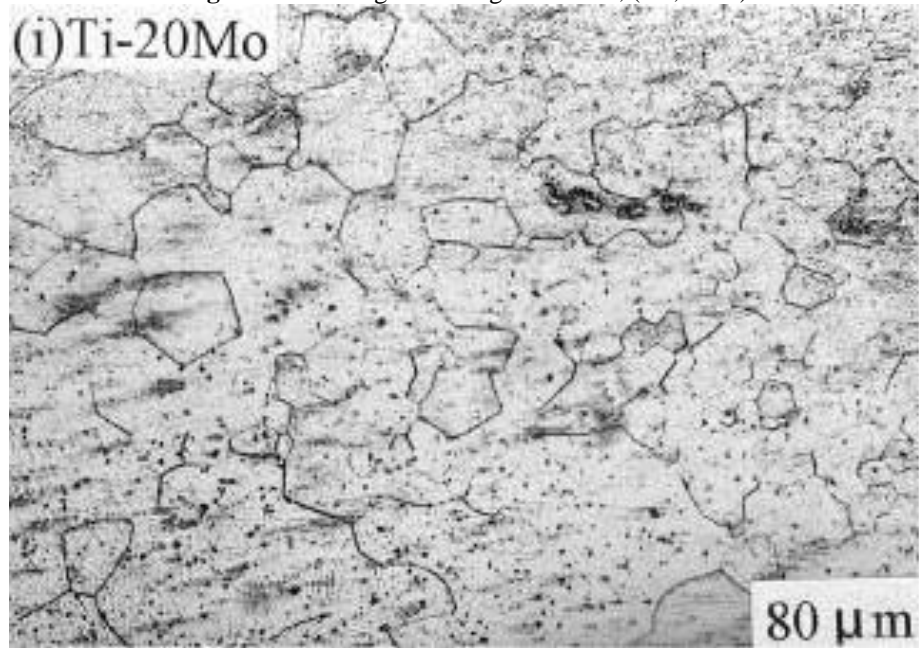
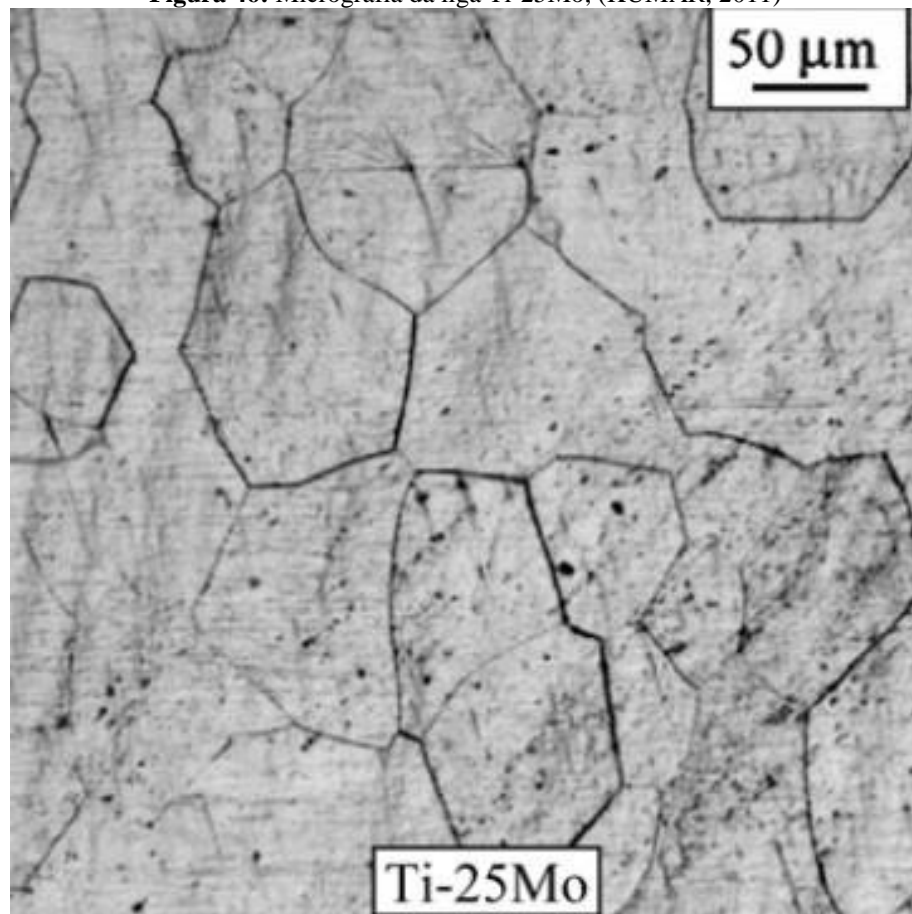


Figura 46: Micrografia da liga Ti-25Mo, (KUMAR, 2011)



Schneider (SCHNEIDER, 2001) analisou por microscopia óptica a estrutura da liga Ti-13Nb-13Zr após a fusão em três diferentes regiões do lingote, na região superior, no meio, e na parte em contato com o cadinho durante a última refusão da liga. Na região superior observou a presença de grãos colunares com dendritas em seu interior. No meio do lingote constatou os grãos alongados, porém com menor intensidade, sendo que a formação de dendritas não é tão evidente quanto na superfície. Enquanto que em regiões inferiores em contato com o cadinho, é parecida com a de um material no estado sólido submetido a um tratamento térmico, com seus contornos de grãos definidos formando ângulo de 120° . As micrografias da amostra Ti-25Mo#0 foram realizadas na parte central enquanto que as da Ti-30Mo#0 foram realizadas mais próximas a região em contato com o cadinho, apesar de serem ligas de composições diferentes foi observado características similares à Schneider (2001).

Figura 47: Micrografias por meio do microscópio óptico da liga Ti-25Mo#0

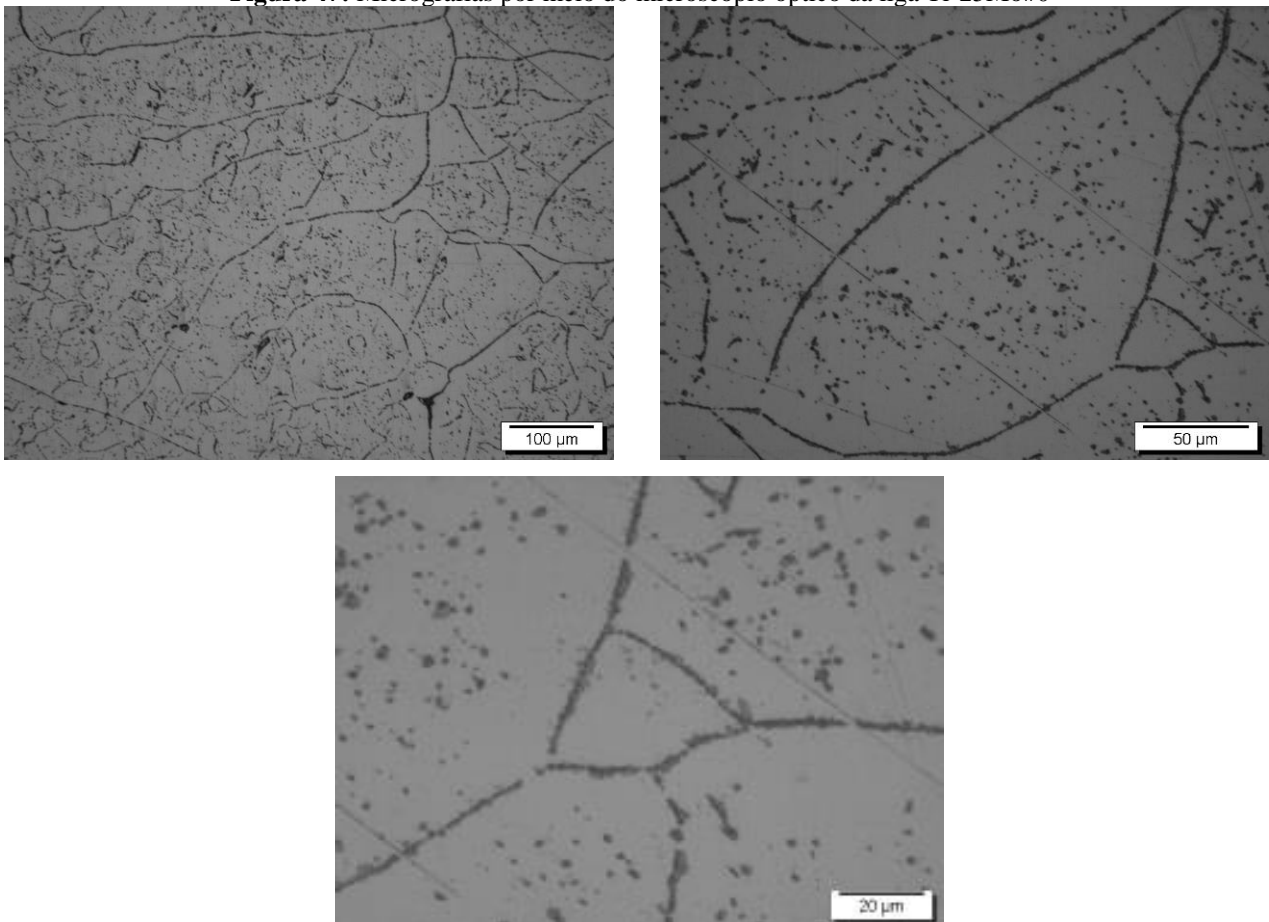


Figura 48: Micrografias por MEV da liga Ti-25Mo#0

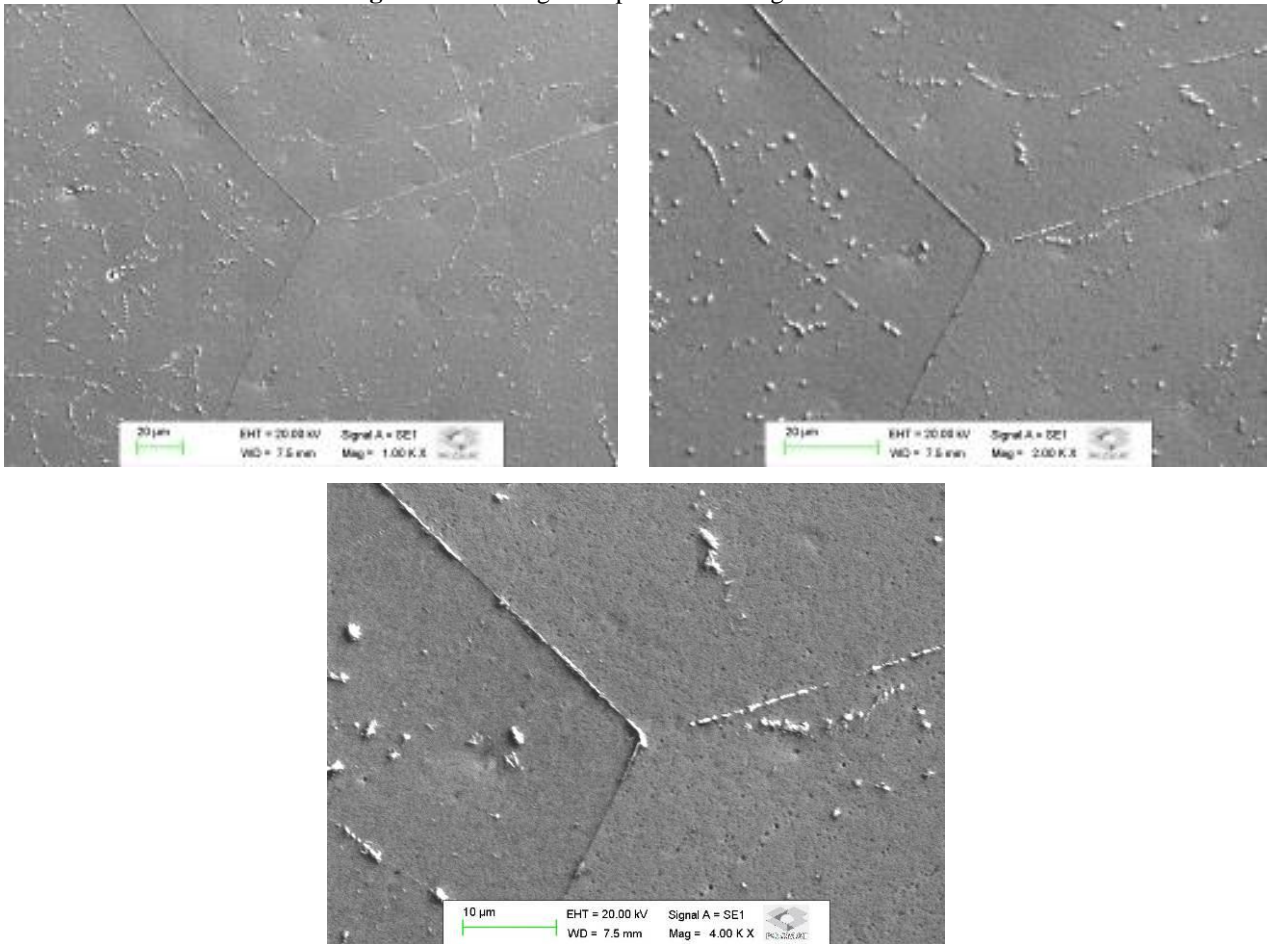


Figura 49: Micrografias por meio do microscópio óptico da liga Ti-30Mo#0

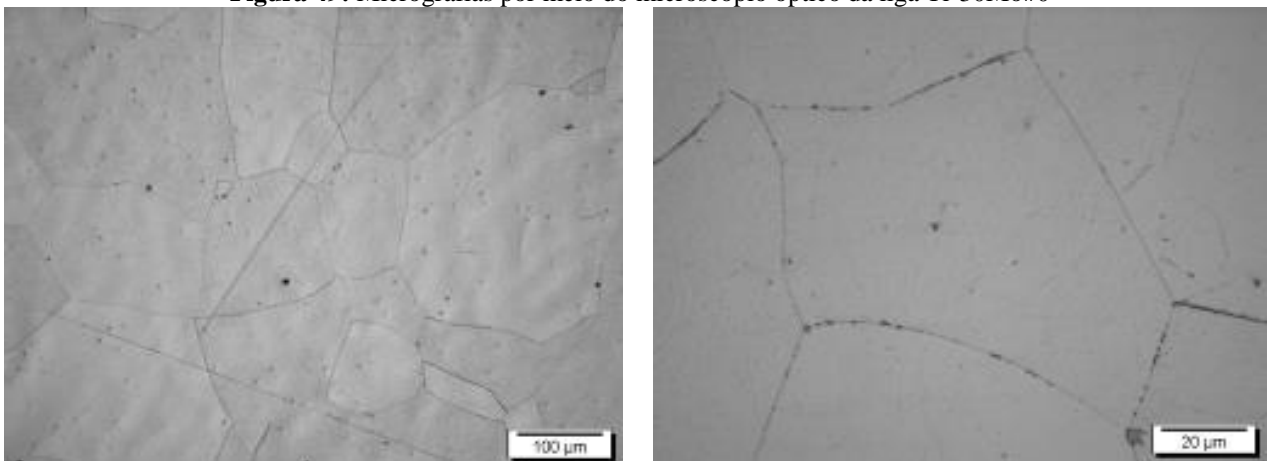
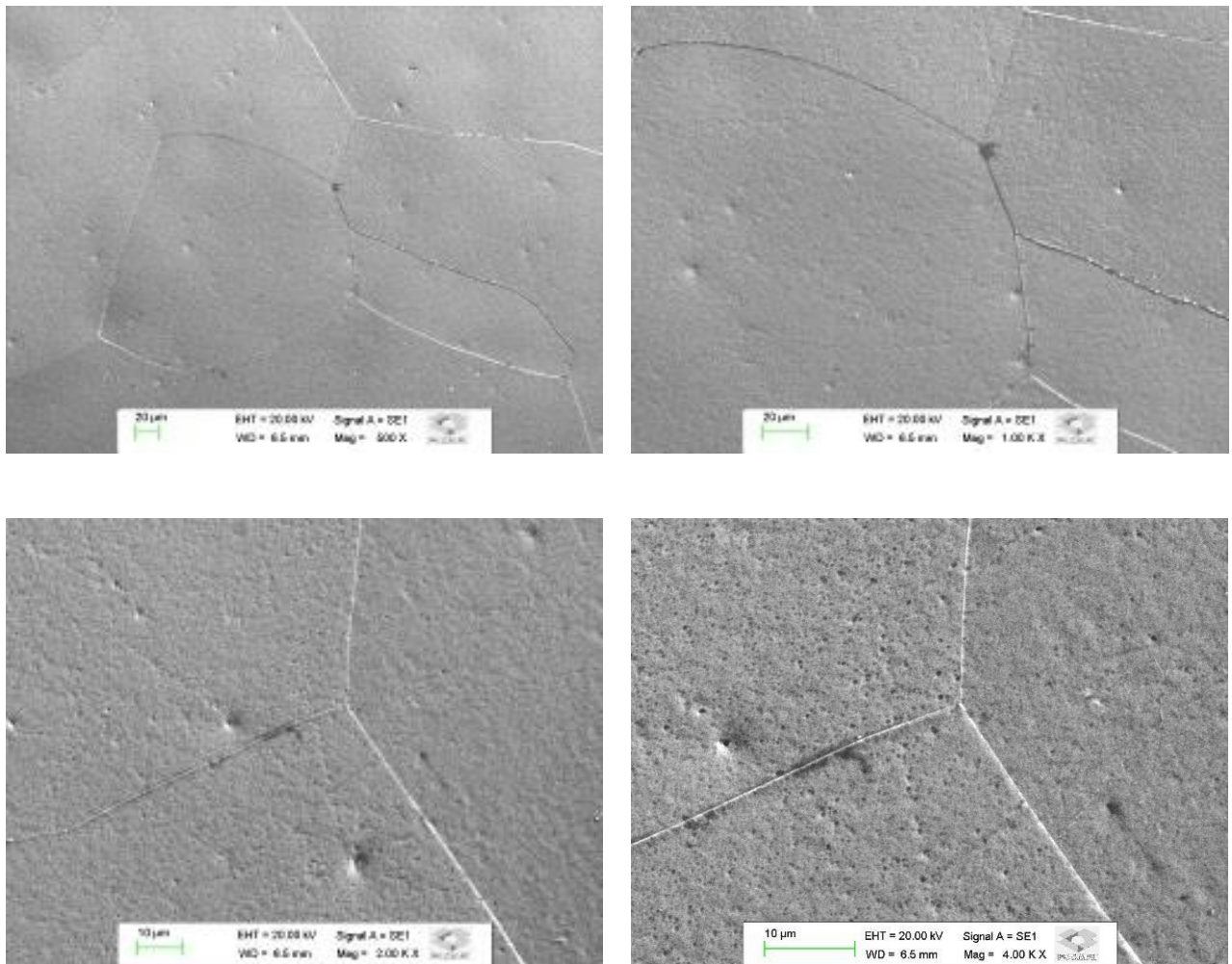


Figura 50: Micrografias por MEV da liga Ti-30Mo#0



Nas micrografias após o tratamento térmico de homogeneização (amostras Ti-25Mo#1 e Ti-30Mo#1), mostradas nas Figs. 51 a 54 pode-se observar um aumento de forma qualitativa no tamanho dos grãos em comparação com a condição anterior, o que está relacionado com a energia adquirida durante o tratamento térmico. Os contornos de grãos aparecem mais bem definidos formando ângulos de aproximadamente 120 graus.

Figura 51: Micrografias por meio do microscópio óptico da liga Ti-25Mo#1

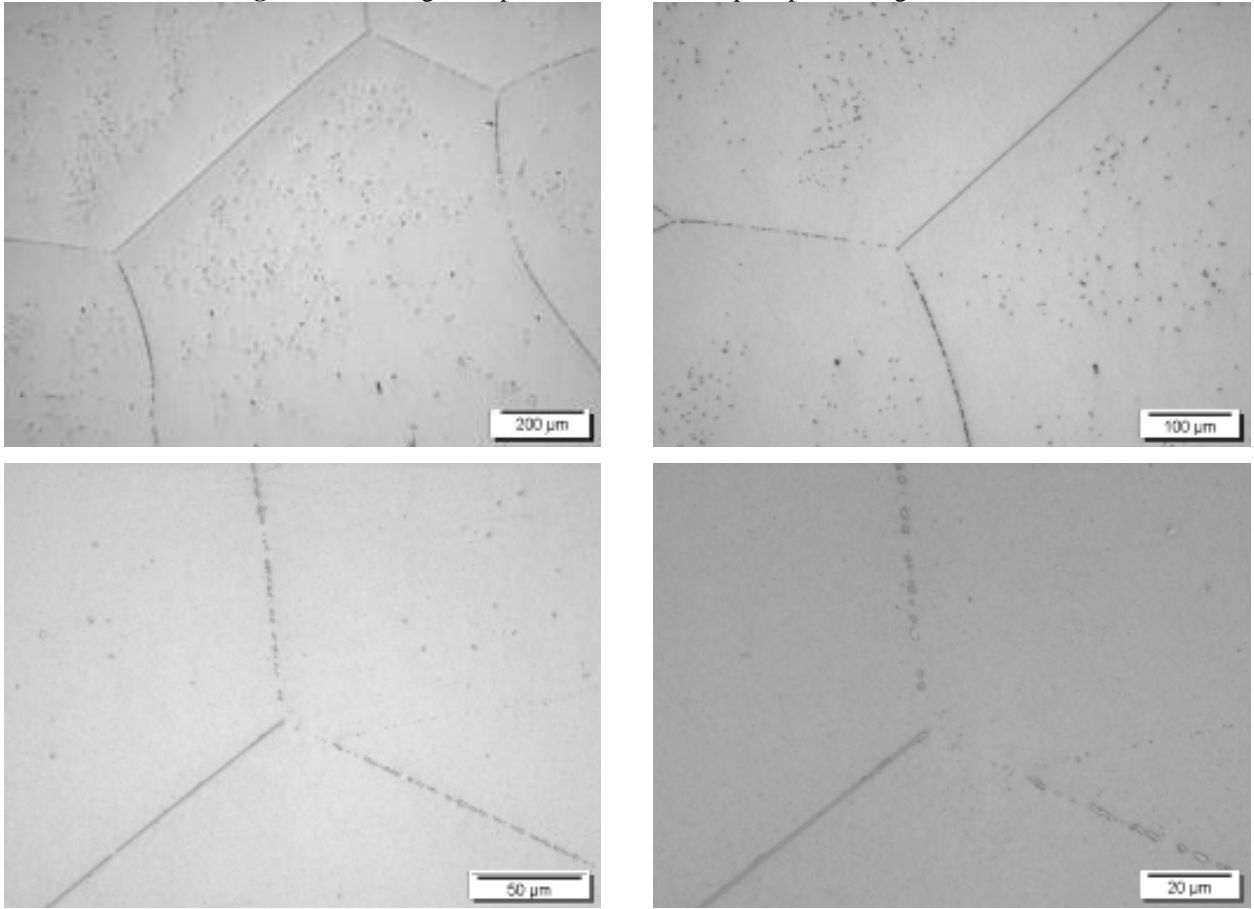


Figura 52: Micrografias por MEV da liga Ti-25Mo#1

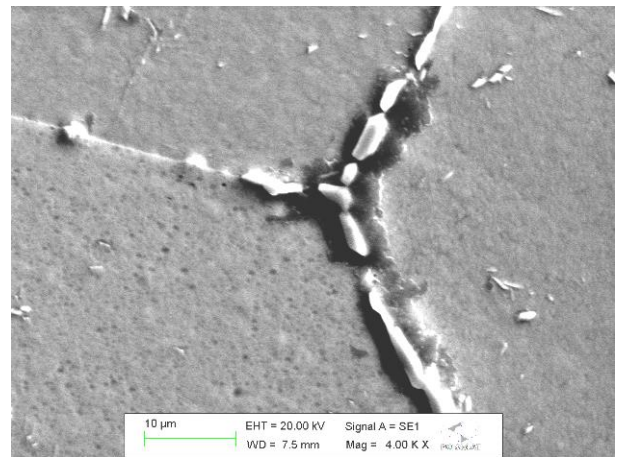
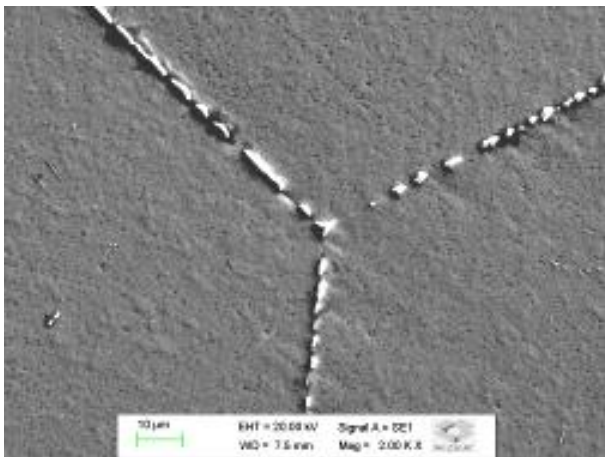
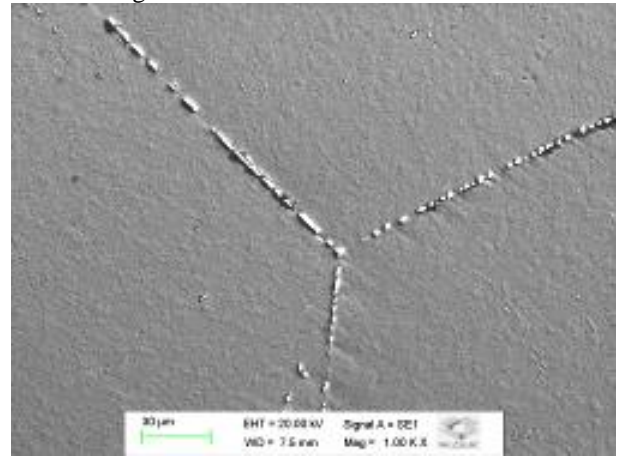
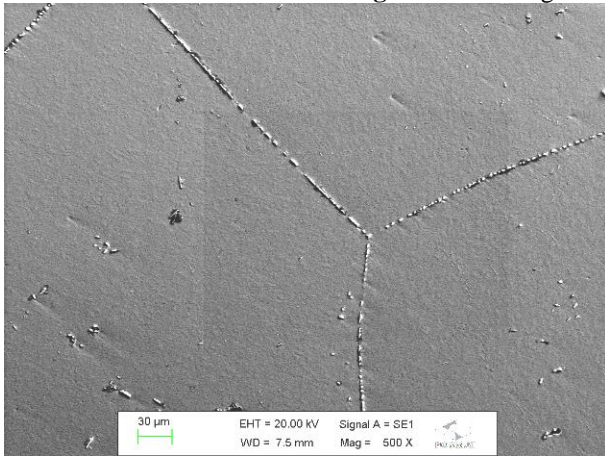


Figura 53: Micrografias por meio do microscópio óptico da liga Ti-30Mo#1

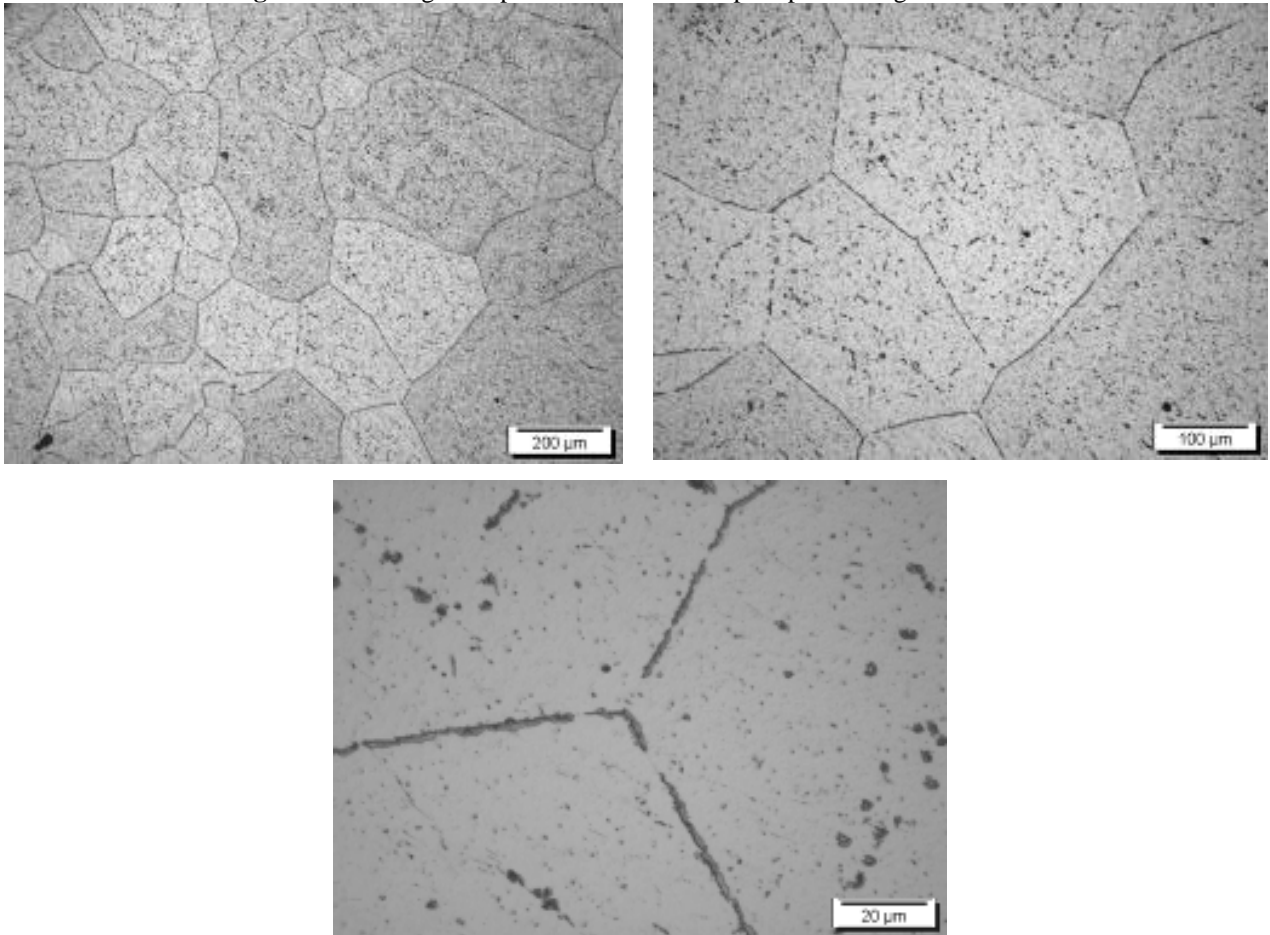
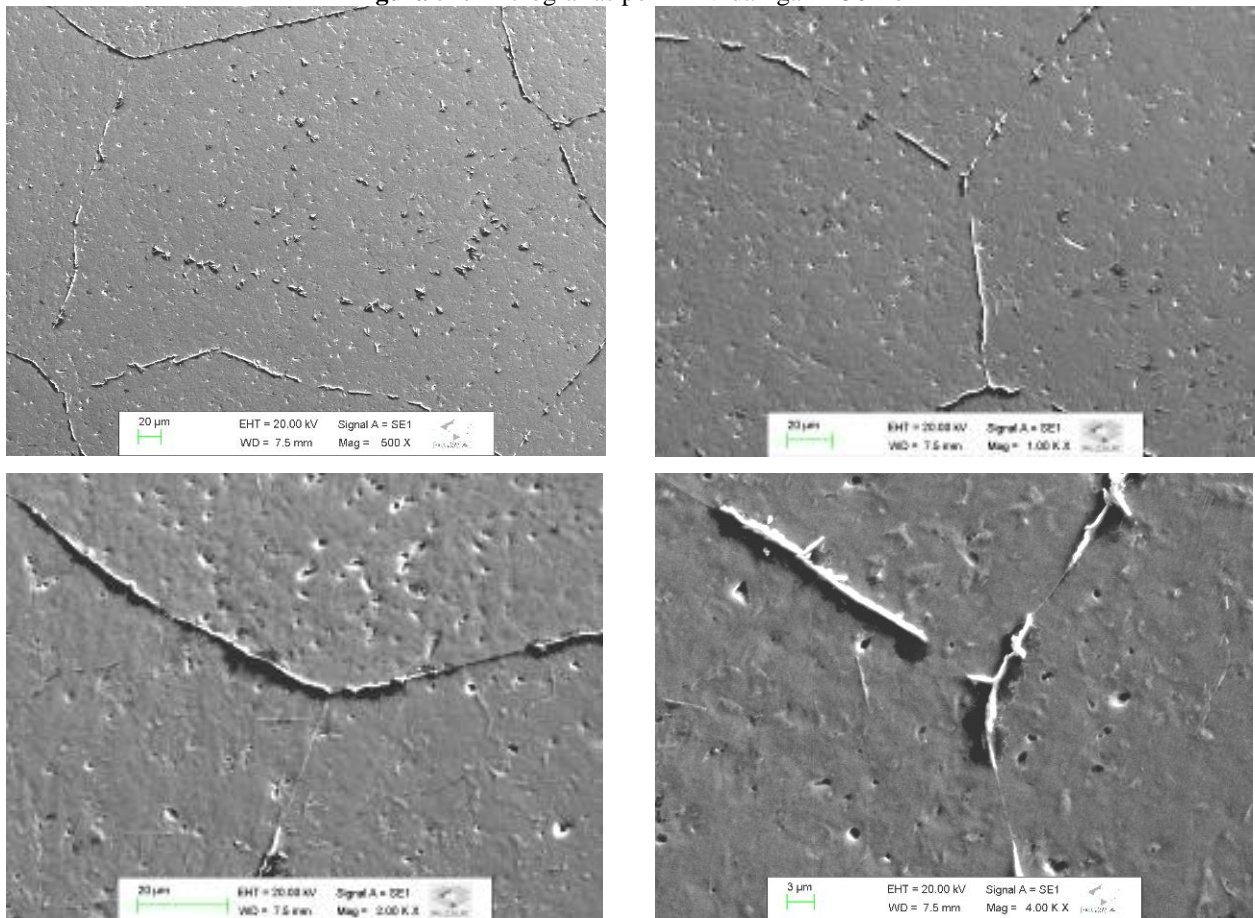


Figura 54: Micrografias por MEV da liga Ti-30Mo#1



Nas micrografias das amostras Ti-25Mo#2 e Ti-30Mo#2, após a laminação, mostradas nas Figs. 55 e 56 verifica-se uma mudança na morfologia dos grãos, estando distorcidos longitudinalmente devido à deformação plástica ocasionada pelos rolos da laminadora. Apesar de distorcidos observa-se que o processamento não provocou grandes deformações, visto que as espessuras das amostras foram reduzidas de 1 em 1 mm e que a cada redução eram aquecidas até 1000 °C, e ao final do processo foram resfriadas ao ar, fazendo com que os grãos pudessem se normalizar após cada etapa do processo.

Figura 55: Micrografias por meio do microscópio óptico da liga Ti-25Mo#2

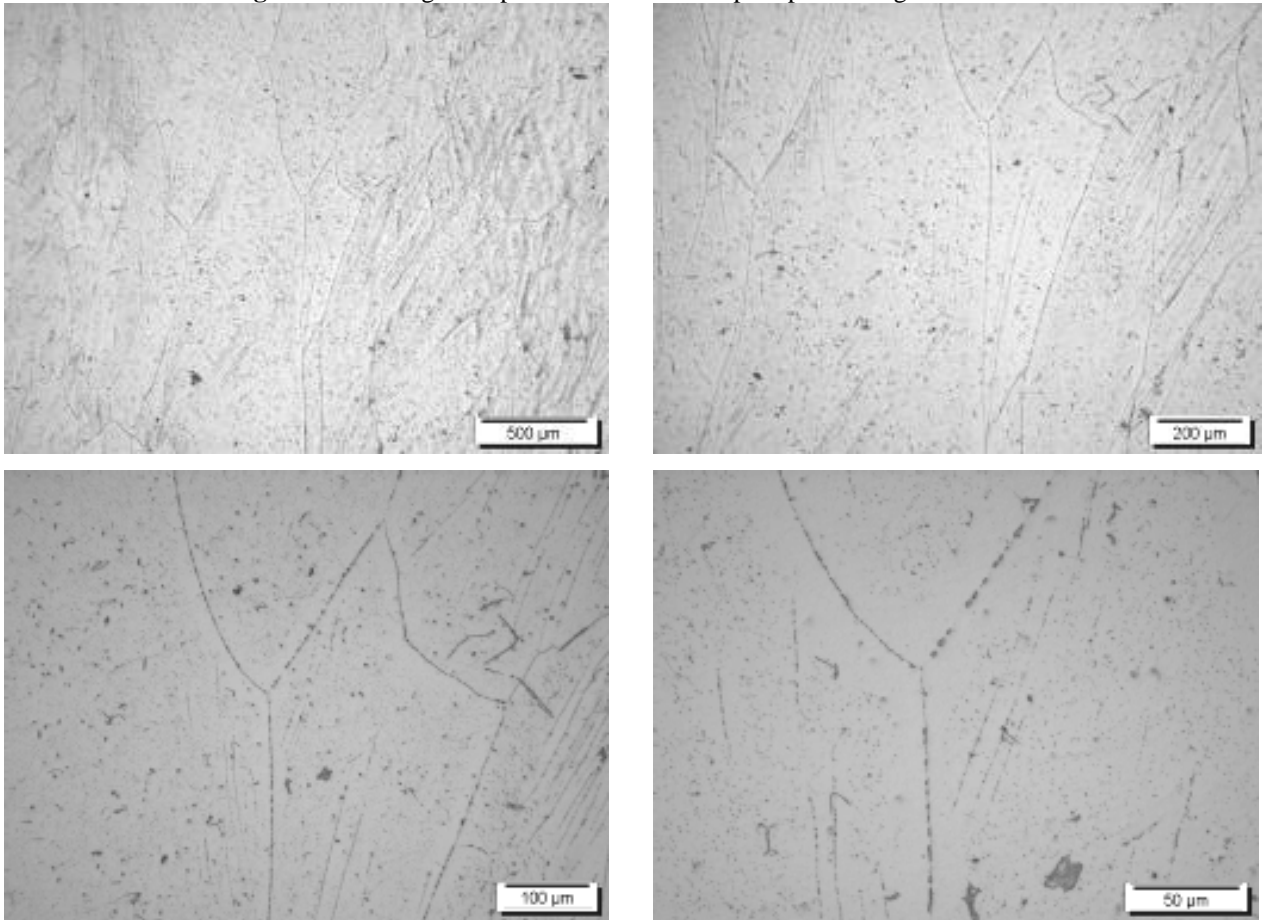
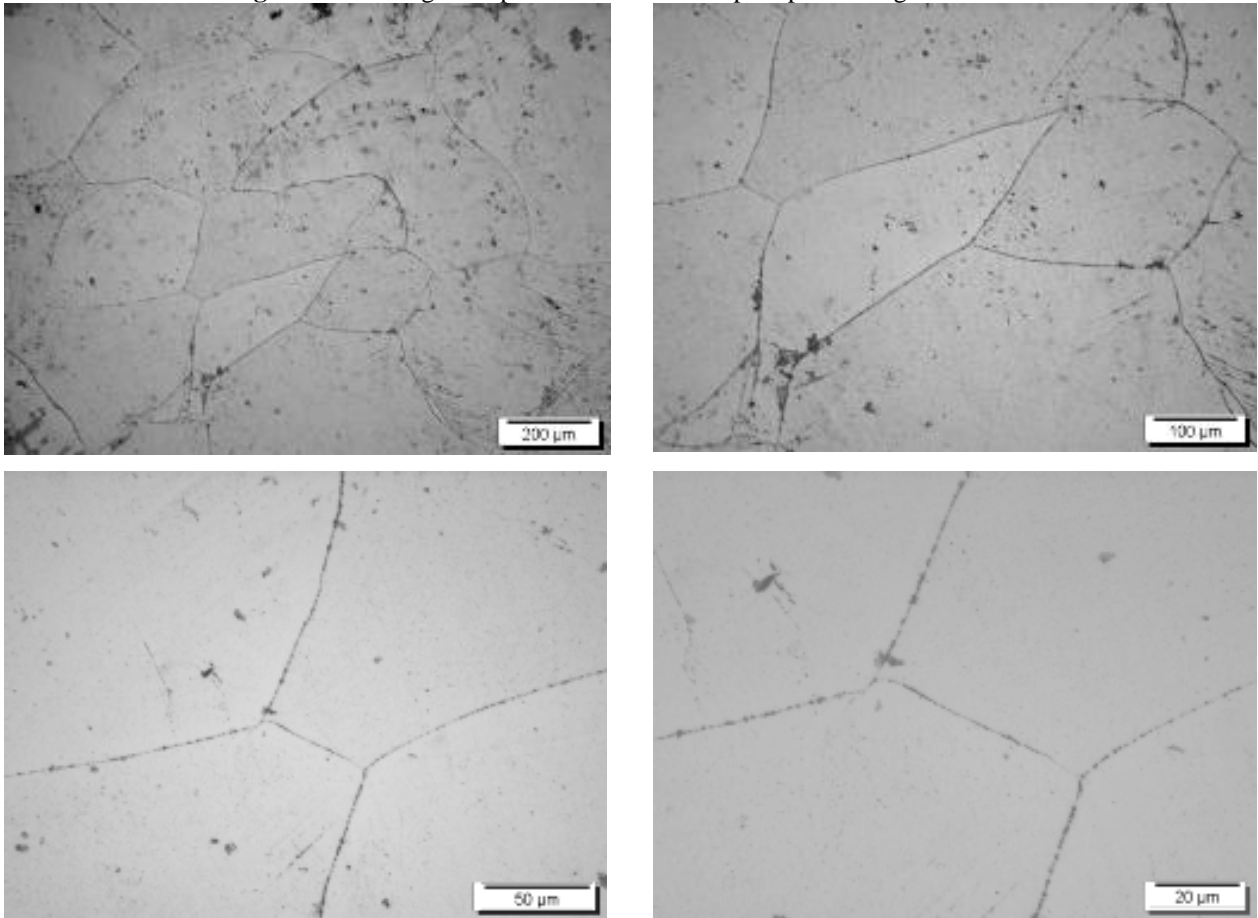


Figura 56: Micrografias por meio do microscópio óptico da liga Ti-30Mo#2



Nas micrografias das ligas Ti-25Mo#3 e Ti-30Mo#3, após novo tratamento térmico, mostradas nas Figs. 57 e 58 observa-se que os grãos não estão mais distorcidos indicando que o tratamento térmico influenciou na recuperação do formato dos grãos.

Figura 57: Micrografias por meio do microscópio óptico da liga Ti-25Mo#3

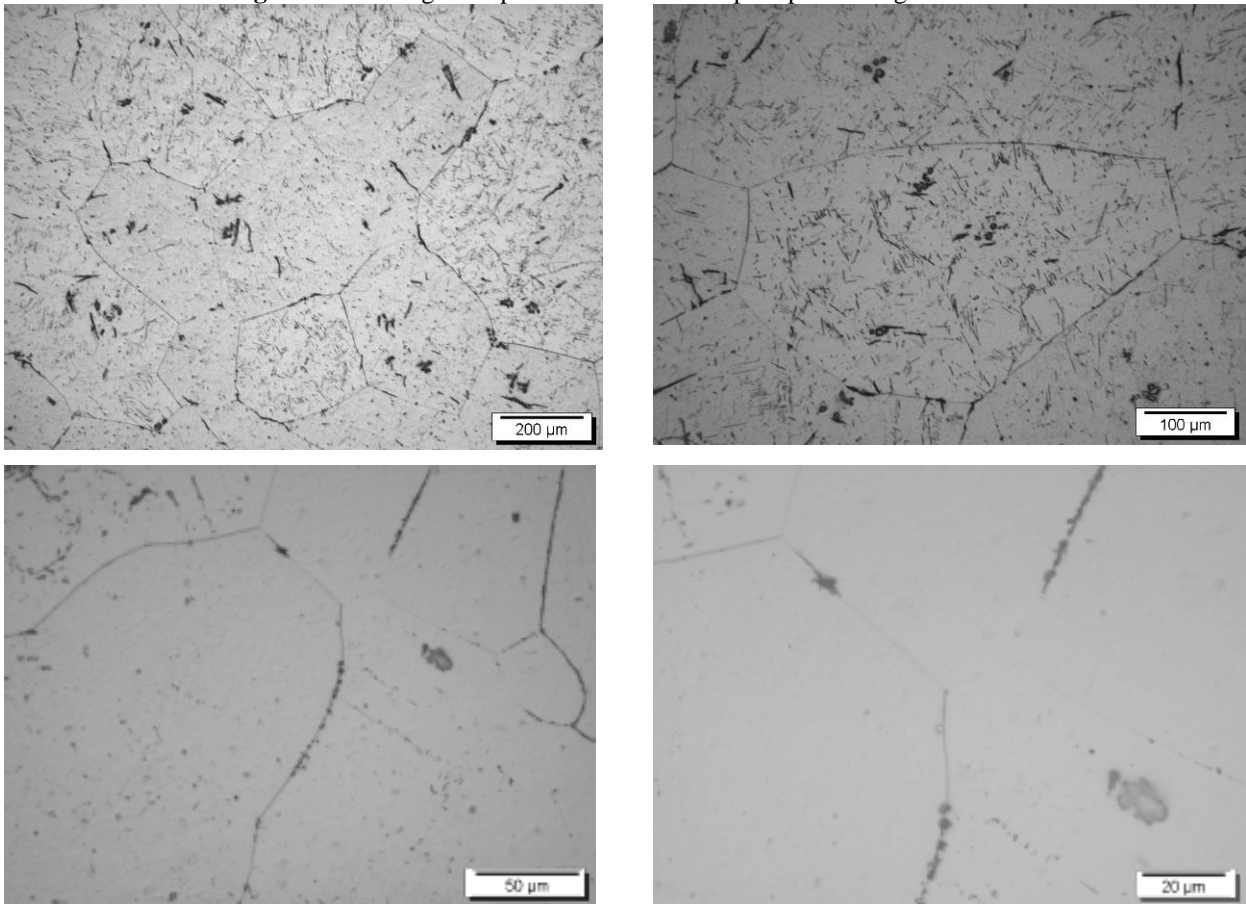
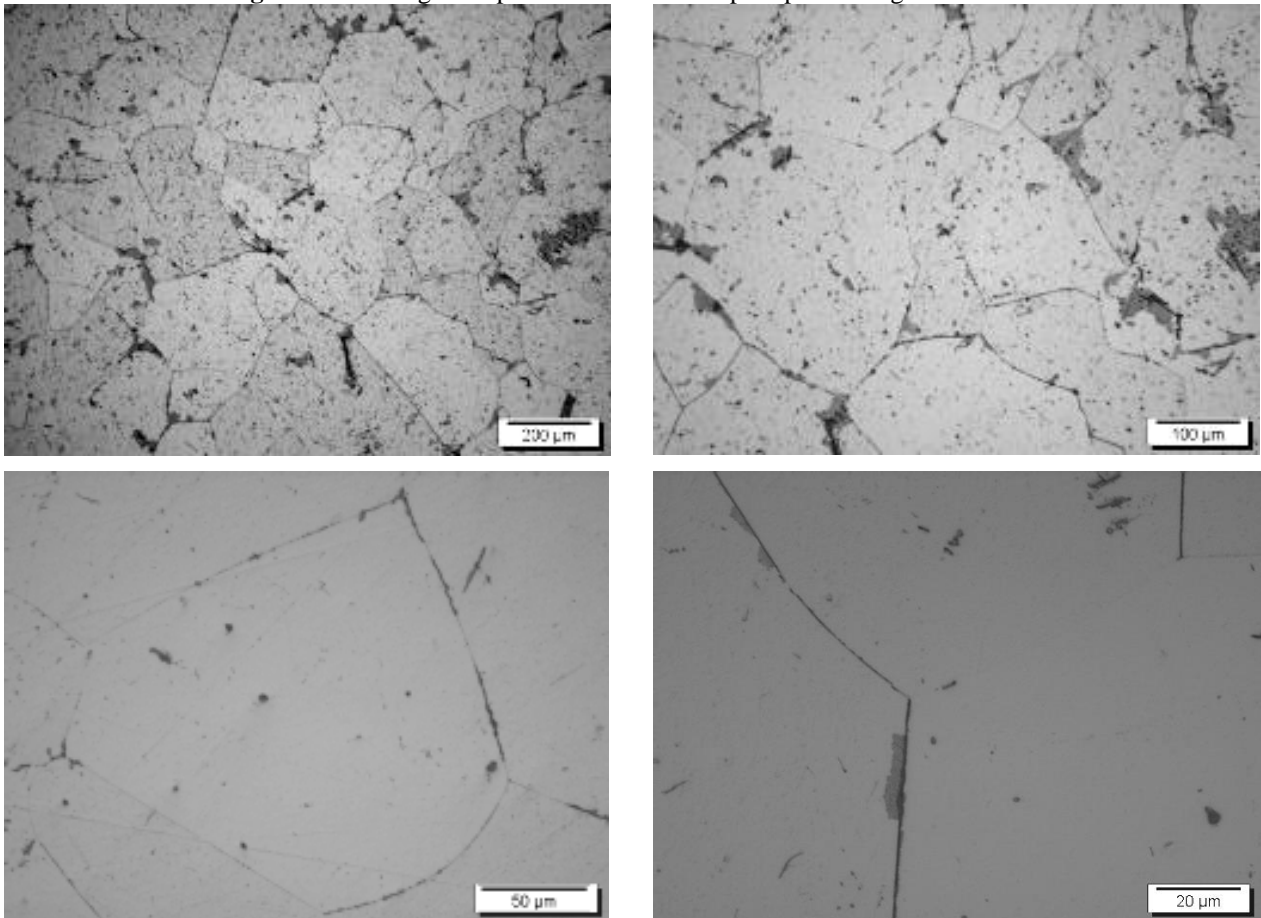


Figura 58: Micrografias por meio do microscópio óptico da liga Ti-30Mo#3.



Após os tratamentos em atmosfera de oxigênio (condições #4, #5 e #6), as micrografias das amostras, apresentadas nas Figs. 59 à 64 mostram que os grãos novamente sofreram um aumento quando comparados com a condição anterior, o que está relacionado com a energia fornecida durante o aquecimento das amostras para a inserção do elemento intersticial (oxigênio), e posteriormente resfriamento rápido com água, mantendo esta configuração. As micrografias corroboram os difratogramas de raios X onde pode-se observar que não existe a presença de estruturas martensíticas.

Figura 59: Micrografias por meio do microscópio óptico da liga Ti-25Mo#4

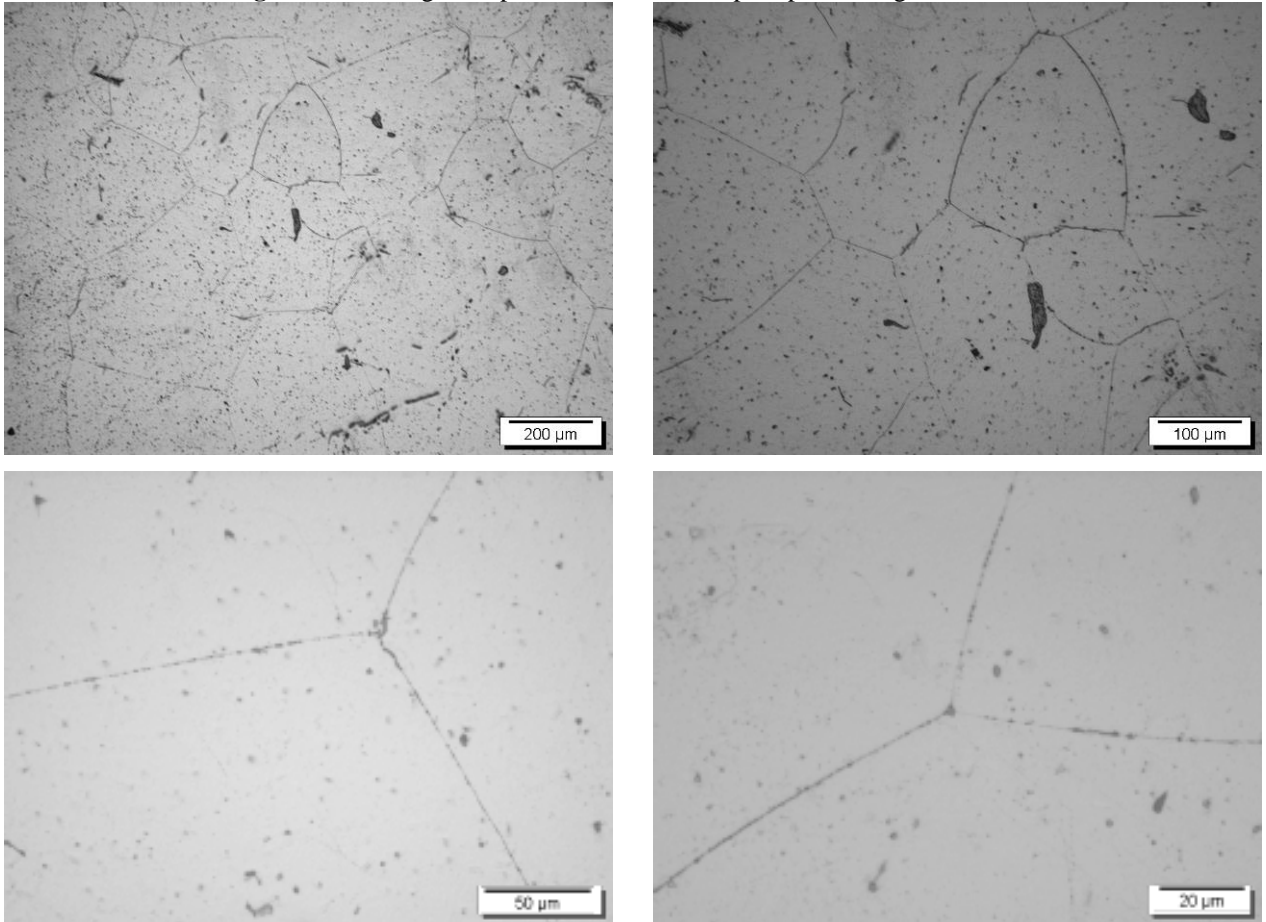


Figura 60: Micrografias por meio do microscópio óptico da liga Ti-30Mo#4

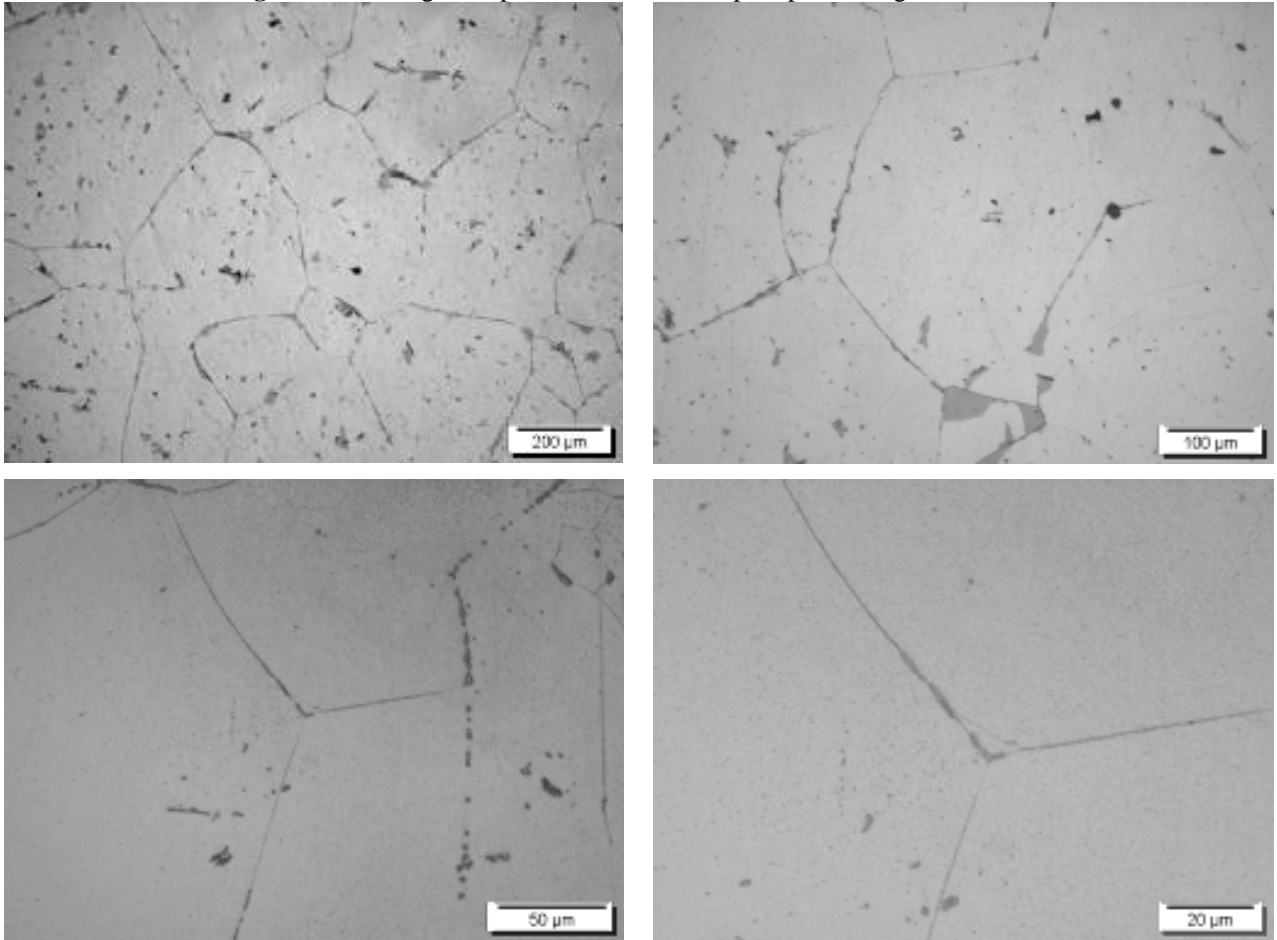


Figura 61: Micrografias por meio do microscópio óptico da liga Ti-25Mo#5

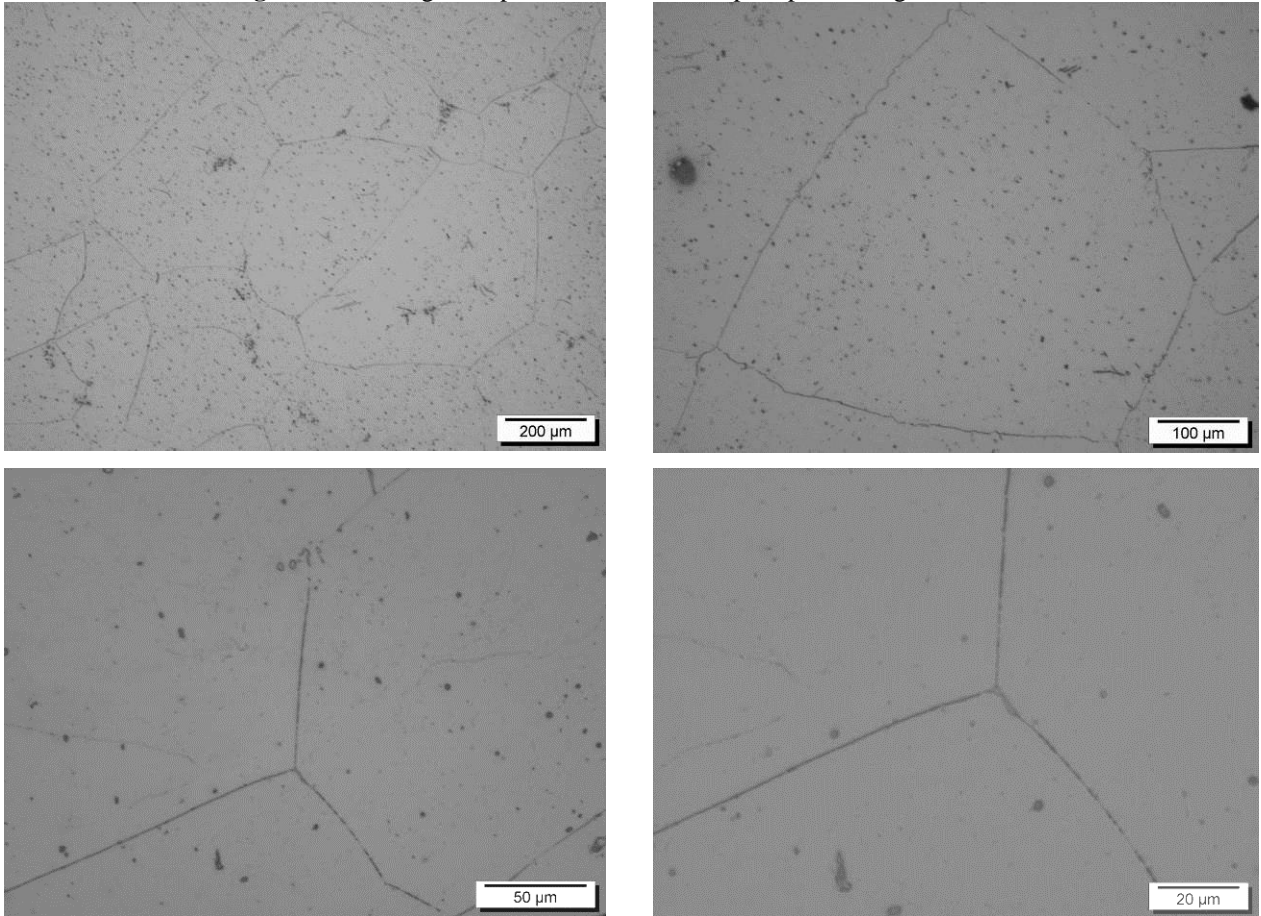


Figura 62: Micrografias por meio do microscópio óptico da liga Ti-30Mo#5

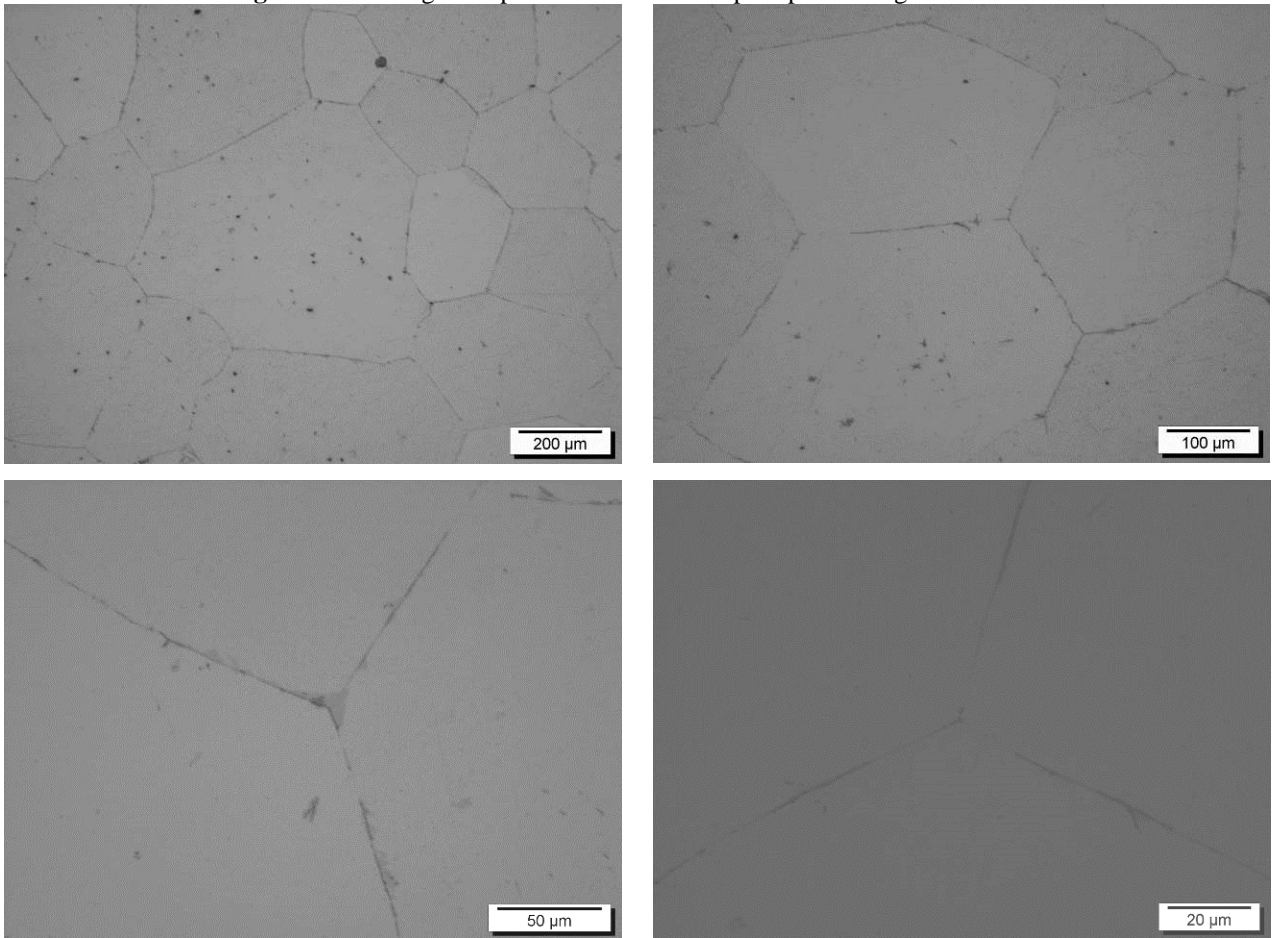


Figura 63: Micrografias por meio do microscópio óptico da liga Ti-25Mo#6

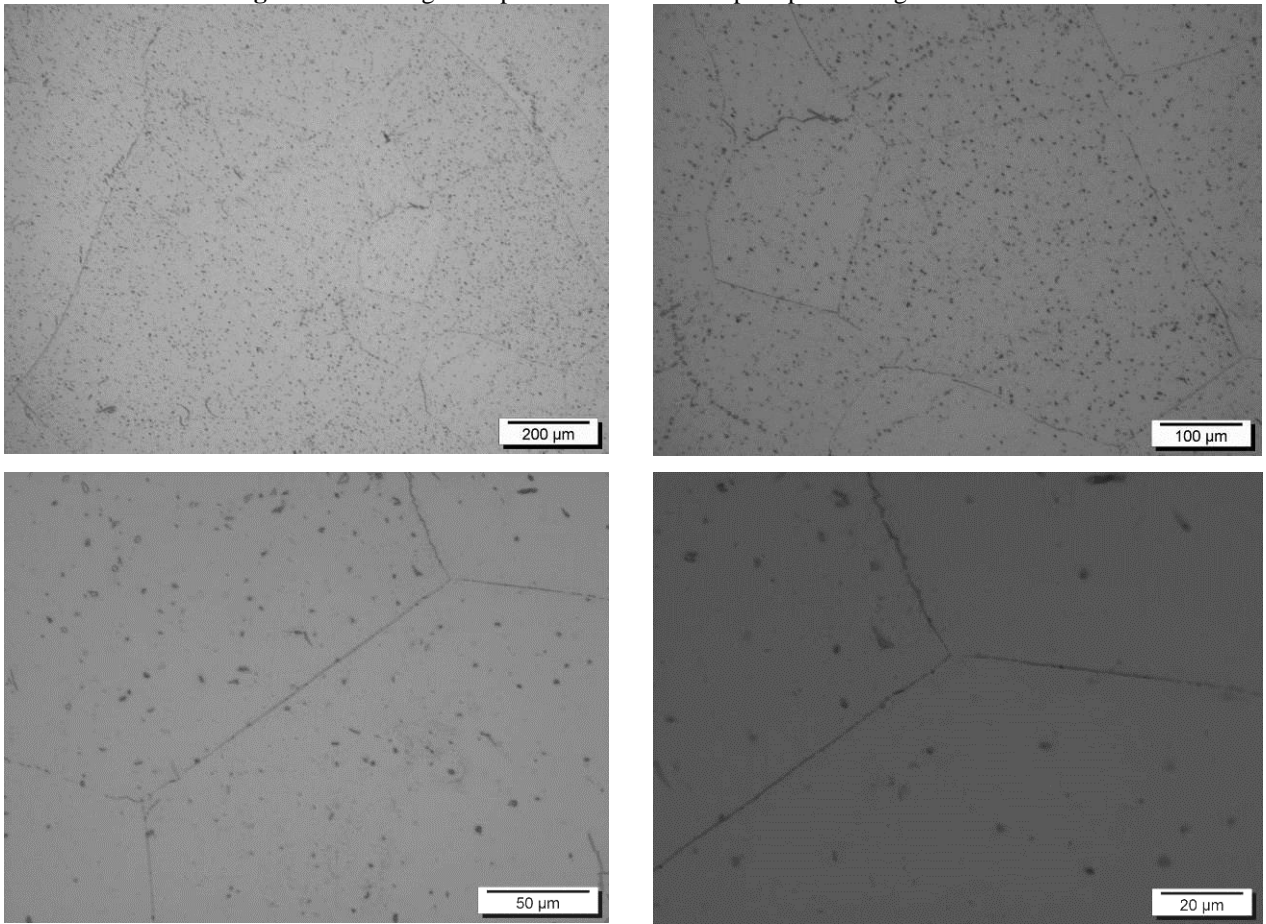
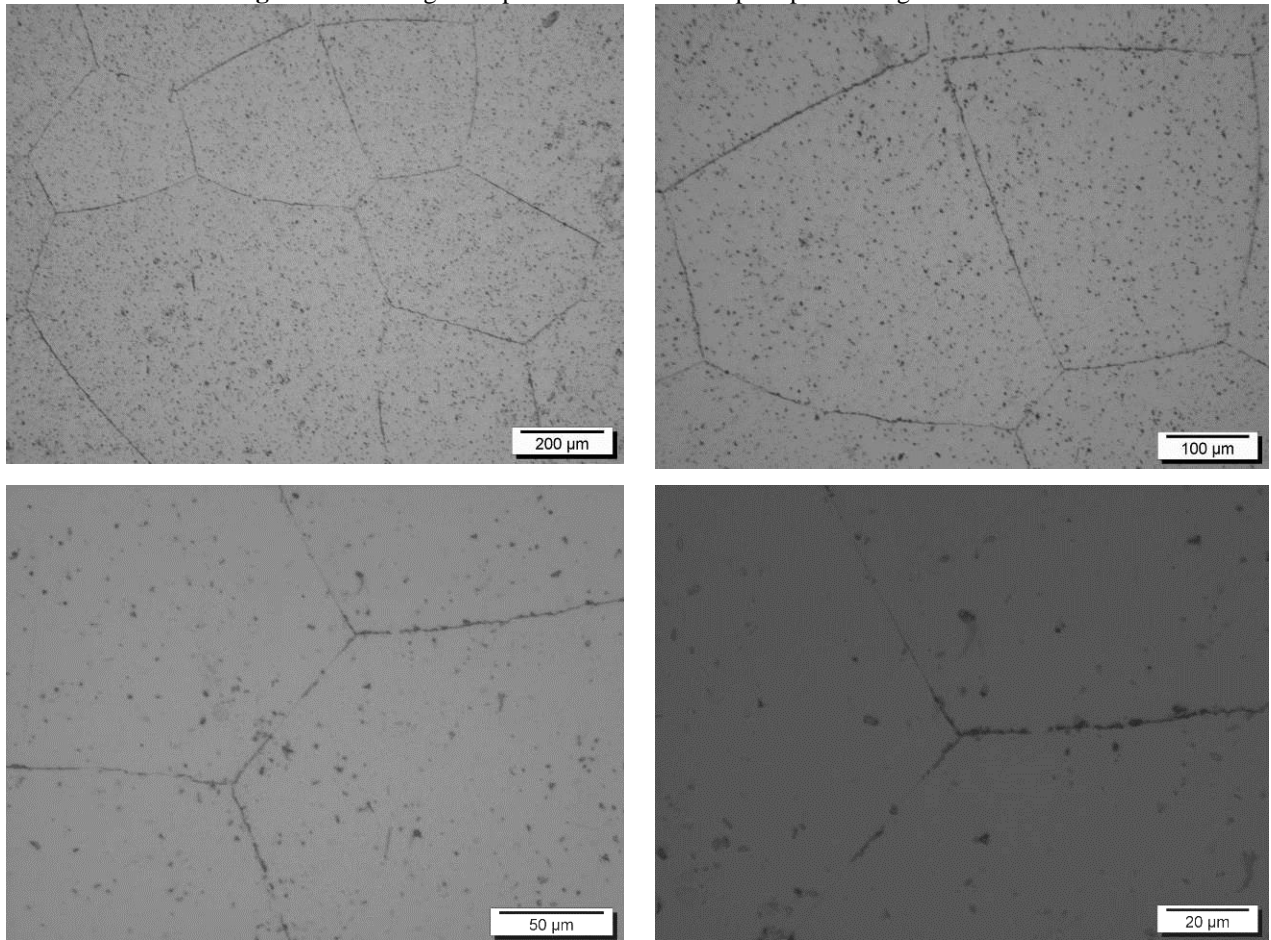


Figura 64: Micrografias por meio do microscópio óptico da liga Ti-30Mo#6



Pode-se observar por intermédio das micrografias, uma boa homogeneidade, contornos de grãos e uma morfologia característica da fase beta. Os pontos pretos observados nas micrografias podem ser corrosões por pite ou diferenças de relevo na superfície da amostra.

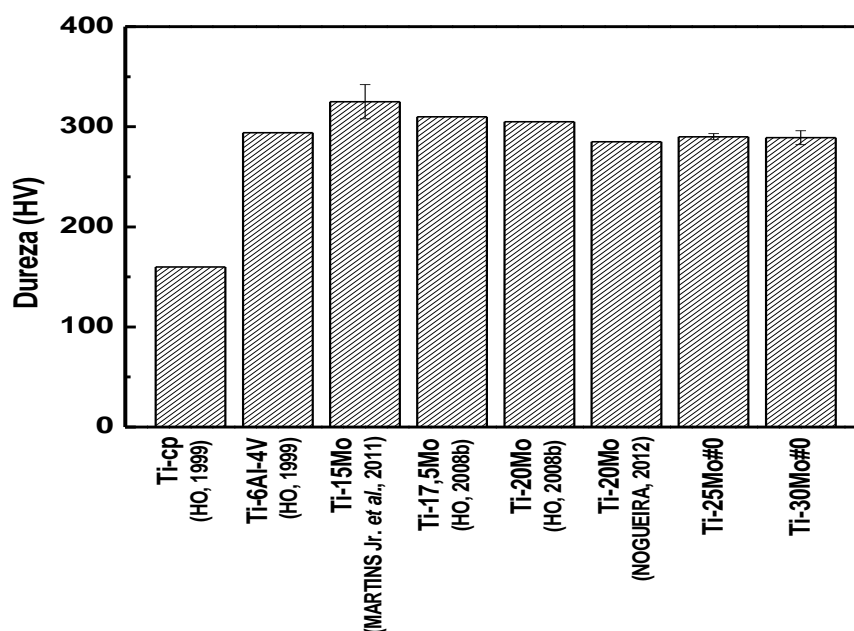
4.4 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

Esta seção apresenta os resultados de microdureza nas condições de 0# a #6, e os resultados de módulo de elasticidade são apresentados da condição #2 a #6.

4.4.1 MICRODUREZA

As medidas de microdureza das ligas Ti-Mo em comparação com o Ti-cp, a liga Ti-6Al-4V (bastante utilizada em aplicações médicas e aeroespaciais) e outras ligas do sistema Ti-Mo, podem ser observadas na Figura 65. Os valores de microdureza obtidos por Ho (1999), (2008b) são de ligas fundidas em forno a arco voltaico e despejadas em cadinho de grafite, e as de Martins Jr. E colaboradores (2011) e Nogueira (2012) foram preparadas de forma idêntica as ligas Ti-25Mo e Ti-30Mo. Os resultados mostram que a dureza das ligas aumentou com a inclusão de Mo. Resultados semelhantes foram obtidos por Ho e colaboradores (1999) e Chen e colaboradores (2006). Observa-se que com o aumento de molibdênio acima de 15% em peso em ligas beta estável, uma tendência na redução da microdureza em função do acréscimo de molibdênio, que pode estar relacionado a um aumento na densidade atômica, facilitando o movimento das discordâncias. Vários fatores podem influenciar a microdureza da liga como, por exemplo, endurecimento por precipitação de fases, envelhecimento por deformação, endurecimento por solução sólida e a estrutura cristalina (KUMAR, 2008). Assim diversos tipos de processamentos podem afetar a microestrutura das ligas, implicando numa alteração de propriedades mecânicas como a dureza.

Figura 65: Microdureza do Titânio e suas ligas



A capacidade de um metal em ser deformado plasticamente depende da habilidade das discordâncias em se moverem. Assim, se a dureza e a resistência estão relacionadas com uma deformação plástica através da redução de mobilidade de discordâncias, a resistência mecânica e a dureza podem ser melhoradas, isto é, serão necessários maiores forças mecânicas para dar início a uma deformação plástica (CALLISTER, 2006). Em oposição, quanto menos restringido estiver o movimento das discordâncias, mais facilmente ele se deformará, portanto, mais macio e mais frágil se tornará.

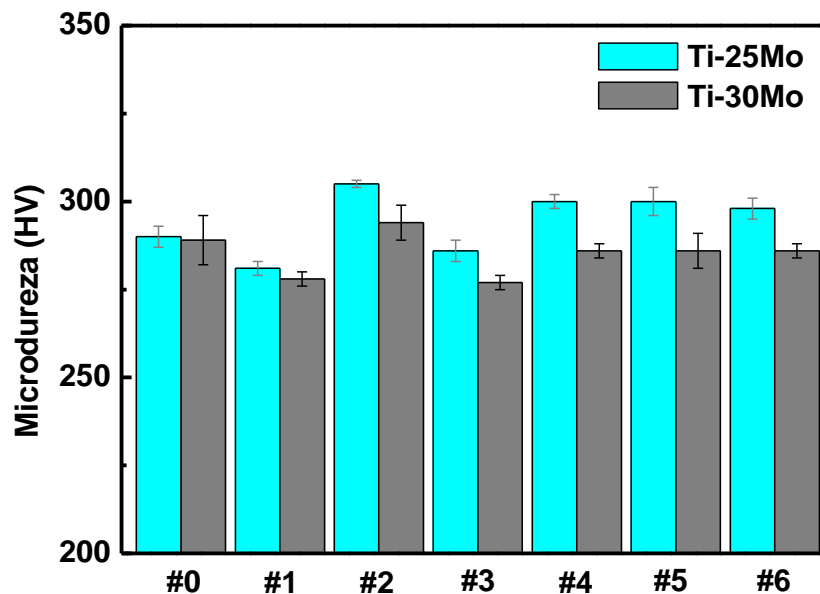
O contorno de grão ou diâmetro médio de grão, para metais policristalinos, influencia nas propriedades mecânicas. Os grãos adjacentes possuem regiões de mesmo contorno de grão e em geral diferentes orientações cristalográficas. Durante a deformação plástica, o movimento das discordâncias deve ocorrer em um contorno de grão comum, sendo assim, o contorno de grão atua como uma barreira ao movimento das discordâncias. Se os grãos possuem orientações diferentes, uma discordância de dentro de um grão terá que mudar a direção de seu movimento ao passar pelo contorno de grão, sendo que isto se torna mais difícil quanto maior for a diferença na orientação cristalográfica. A desordem atômica no interior de uma região de contorno de grão resulta em uma descontinuidade de planos de escorregamento de um grão para dentro do outro (CALLISTER, 2006).

Nos resultados de dureza pode-se observar o endurecimento por solução sólida devido à adição do molibdênio ao titânio, onde há um aumento da dureza como consequência do aumento da restrição à movimentação de discordâncias. As amostras Ti-25Mo#0 (290 ± 3 HV) e Ti-30Mo#0 (289 ± 7 HV) possuem a mesma microdureza. Observa-se que o tratamento térmico de homogeneização, Ti-25Mo#1 (281 ± 2 HV) e Ti-30Mo#1 (278 ± 2 HV), reduziu o valor de microdureza das ligas, sendo que isto pode estar relacionado a uma maior homogeneização das ligas facilitando o movimento das discordâncias. Nas ligas Ti-25Mo#2 (305 ± 1 HV) e Ti-30Mo#2 (294 ± 5 HV) o processo de laminação aumentou a dureza das amostras em relação à condição anterior, o que pode estar relacionado com o resultado de tensões internas provenientes das deformações plásticas. Novamente, nas condições após tratamento térmico Ti-25Mo#3 (286 ± 3 HV) e Ti-30Mo#3 (277 ± 2 HV) há uma diminuição nos valores de dureza estando iguais aos valores (levando-se em consideração o erro) do tratamento térmico das condições Ti-25Mo#1 e Ti-30Mo#1, devido mais uma vez a um alívio nas tensões internas das amostras provenientes da deformação plástica e possivelmente uma redução do número de discordâncias além de um rearranjo das mesmas, diminuindo a dureza destas ligas. As amostras submetidas ao tratamento térmico em atmosfera de oxigênio Ti-25Mo#4 (300 ± 2 HV), Ti-30Mo#4 (286 ± 2 HV), Ti-25Mo#5 (300 ± 4 HV), Ti-30Mo#5 (286 ± 5

HV), Ti-25Mo#6 (298 ± 3 HV), e Ti-30Mo#6 (286 ± 2 HV) tiveram seus valores de microdureza elevados em relação à condição #3, isto pode ser devido ao resfriamento rápido o qual favorece uma maior estabilidade da fase beta elevando os níveis de microdureza destas amostras (DAVIS *et al.*, 1979).

A Fig. 66 mostra a variação de microdureza das ligas em razão dos processamentos submetidos. O maior valor da média aritmética das diagonais de indentação foi de 37 μm e o menor foi de 35 μm .

Figura 66: Valores de microdureza das ligas Ti-25Mo e Ti-30Mo



As Figs. 67 e 68 apresentam um gráfico de microdureza em função da concentração de oxigênio, para as amostras das ligas Ti-25Mo e Ti-30Mo que foram submetidas as mesmas condições. Observa-se uma diferença mínima nas concentrações de oxigênio das amostras estudadas, além disso não se verifica uma tendência em relação aos valores de microdureza em função destas concentrações de oxigênio, indicando que as variações na microdureza destas amostras são afetadas pelas variações no processamento.

Figura 67: Valores de microdureza em função da concentração de oxigênio para liga Ti-25Mo

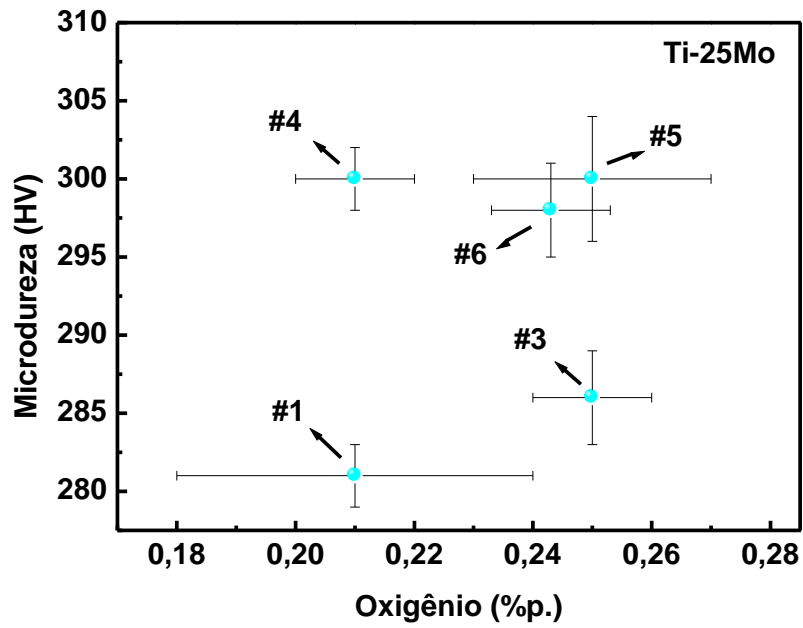
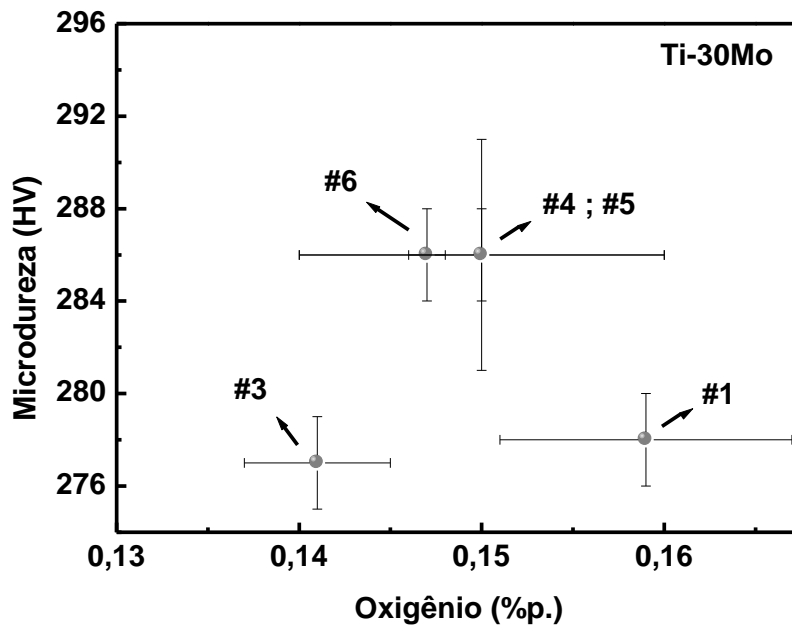


Figura 68: Valores de microdureza em função da concentração de oxigênio para liga Ti-30Mo

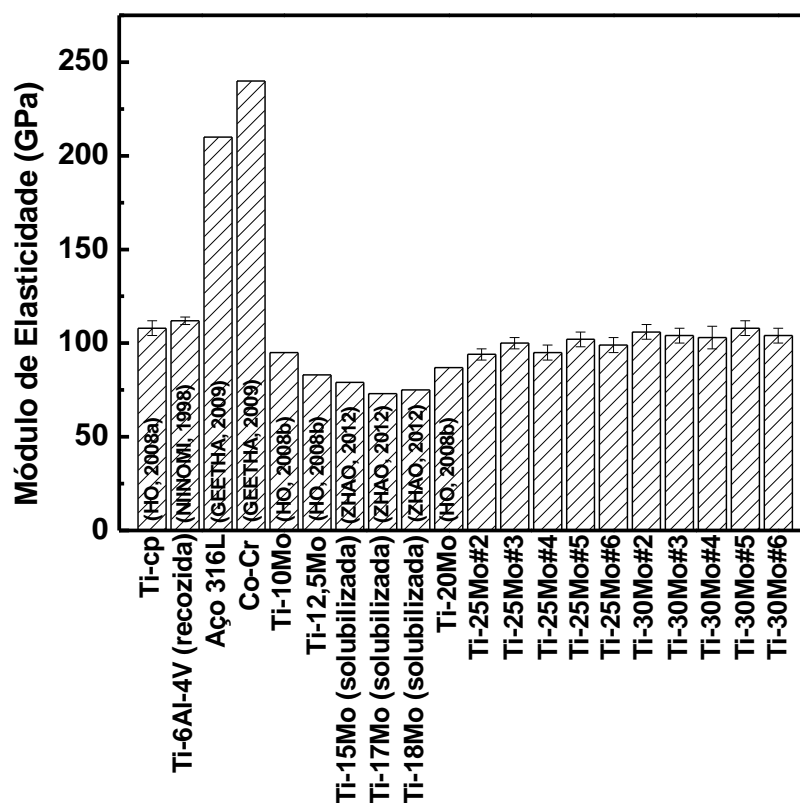


4.4.2 MÓDULO DE ELASTICIDADE

A introdução de elementos intersticiais na estrutura cristalina da liga pode diminuir ou alterar as ligações atômicas e variar a distância entre os átomos da rede, ocasionando alterações nos parâmetros de rede e volume da célula unitária. No caso de ligas beta com pouca estabilidade de fase, o oxigênio por ser um alfa estabilizador (COLLINGS, 1984), pode atuar de forma a aumentar o módulo de elasticidade (GENG *et al.*, 2011).

Na Fig. 69, apresenta-se uma comparação dos módulos elásticos de ligas geralmente utilizadas como implantes em comparação com ligas do sistema Ti-Mo.

Figura 69: Módulo de elasticidade das ligas estudadas em comparação com ligas de outros sistemas



Os resultados obtidos estão próximos ao encontrados na literatura (PUSKAR, 2001) onde para as ligas Ti-25Mo e Ti-30Mo após resfriamento rápido são próximas a 98 GPa e 104

GPa respectivamente. Nas duas ligas, Ti-25Mo e Ti-30Mo, não é possível afirmar que houve alteração no módulo de elasticidade devido ao tipo de processamento, devido à margem de erro nas medidas.

Ho e colaboradores (1999) estudaram o módulo de elasticidade flexural de ligas de Ti-Mo em concentrações de 6-20% em peso de molibdênio. Entre as ligas estudadas a liga Ti-7,5Mo possui o menor módulo de elasticidade flexural, o que foi sugerido devido à predominância da fase α'' nesta liga, segundo os autores esta é uma fase de transição entre a hexagonal compacta e a cúbica de corpo centrado, envolve menores tensões para a formação da hexagonal compacta α' . Para as ligas beta o maior módulo foi atribuído a Ti-10Mo. Em outro trabalho Ho (2008) e Zhao e colaboradores (2012) estudaram o efeito da fase ω em propriedades mecânicas (como o módulo de elasticidade) e microestrutura de ligas do sistema Ti-Mo, Ho (2008) não observou a presença da fase ω a partir de 15%p. de Mo, enquanto Zhao e colaboradores (2012) observaram a fase ω até 16%p. de Mo em ligas solubilizadas, os autores relacionam os altos valores de módulo de elasticidade e dureza com a presença da fase ω , e indicam que a presença desta fase diminui com o aumento na concentração de Mo, estando relacionada com a estabilização da fase β .

Comparando-se as estruturas cristalinas cúbica de corpo centrado e hexagonal compacta, verifica-se que a distância entre os átomos é maior na fase β , o que influencia em menores valores para os módulos de elasticidade (LÜTJERING, 2003). Apesar de ser conhecido que a fase ω possui maior módulo de elasticidade do que a fase α' , e esta maior do que a fase α'' , sendo a fase β com menor módulo (COLLINGS, 1984), Ho e colaboradores (1999) e (2008) encontraram menores valores para a fase α'' (Ti-7,5Mo), sugerindo que efeitos como as diferentes forças de ligações atômicas por átomos distintos além da estrutura cristalina afetam o módulo de elasticidade.

Pelos resultados de módulo de elasticidade do sistema Ti-Mo com predominância da fase beta, pode-se verificar pela Fig. 69 e de acordo com a literatura, que entre 10% e 16% em peso de molibdênio o módulo de elasticidade do sistema sofre uma queda devido ao aumento da porcentagem em peso do elemento molibdênio, ocasionando uma maior estabilidade da fase beta, diminuindo a ocorrência de outras fases que possuem um maior módulo como a fase ω e a fase α' (HO, 1999; HO, 2008b; MARTINS Jr. *et al*, 2011; ZHAO, 2012). Zhao e colaboradores (2012) indicaram um aumento no módulo de elasticidade com o aumento na concentração de molibdênio 17%p. para 18%p., segundo o autor estas ligas apresentavam somente a fase β e o aumento no módulo de elasticidade foi atribuído à diminuição nos

parâmetros de rede devido a maior concentração de elemento substitucional. A mesma observação pode ser verificada para as ligas Ti-25Mo e Ti-30Mo, onde há um pequeno aumento nos valores de módulo de elasticidade (PUSKAR, 2001).

Nas Figs. 70 e 71 são apresentados os módulos elásticos das ligas em função da concentração de oxigênio. Observa-se que não há uma relação entre as pequenas variações nas concentrações de oxigênio com os valores de módulo de elasticidade e nem com os processamentos aos quais as ligas foram submetidas.

Figura 70: Módulo de elasticidade em função da concentração de oxigênio para Ti-25Mo

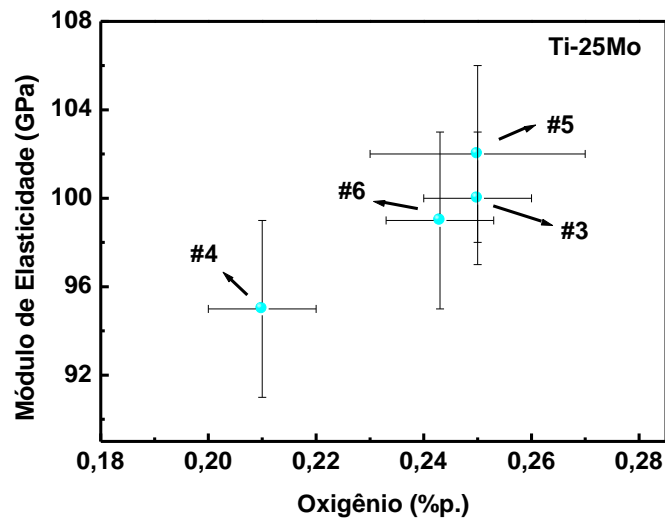
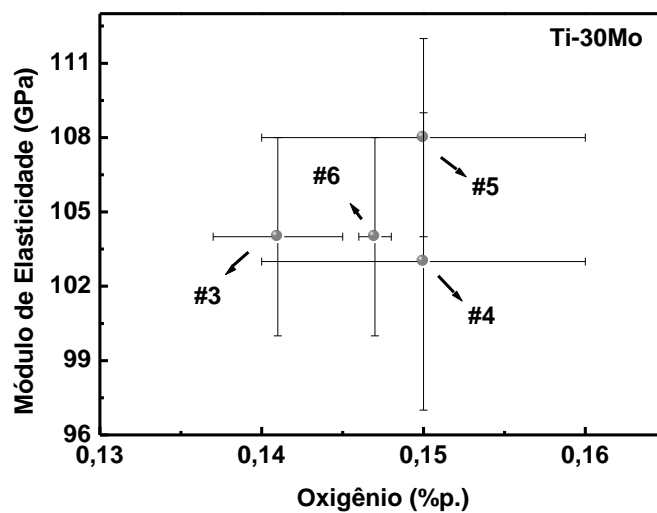


Figura 71: Módulo de elasticidade em função da concentração de oxigênio para Ti-30Mo



5. CONCLUSÕES

Foi realizada a preparação e caracterização das ligas Ti-25Mo e Ti-30Mo por análise química por espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser, EDS, análises de gases, medidas de densidade, difração de raios X e análise dos difratogramas pelo método de Rietveld, microscopias óptica e eletrônica de varredura, microdureza e módulo de elasticidade.

As ligas foram submetidas a vários tipos de processamentos, como tratamentos termomecânicos: homogeneização, laminação, recozimento e tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio. A cada tipo de processamento realizado as amostras foram novamente caracterizadas para avaliar a influência dos processamentos, na estrutura, microestrutura e propriedades mecânicas das ligas.

As medidas de densidade estão bem próximas aos valores teóricos indicando que a estequiometria das ligas foi obedecida, o que foi confirmado pela análise de composição química obtida pelo espectrômetro de emissão óptica e pela espectroscopia de energia dispersiva. Por intermédio do EDS, ainda foi possível mostrar que a liga possui uma boa homogeneidade.

Os resultados de análises de gases mostraram poucas variações no teor de oxigênio devido aos tipos de processamentos realizados. As amostras de Ti-25Mo possuem maiores quantidades de oxigênio do que as da Ti-30Mo o que pode estar relacionado à maior facilidade do elemento ocupar um interstício devido aos seus maiores parâmetros de rede em relação a Ti-30Mo

Os difratogramas de raios X mostraram que o titânio é sensível à concentração de molibdênio, passando da estrutura hexagonal compacta estável em temperatura ambiente para cúbica de corpo centrado, com a adição de 25% e 30% em peso de molibdênio em liga.

Com o método de Rietveld foi possível refinar os difratogramas de raios X, obtendo informações com relação à microestrutura das ligas, como a presença da fase beta, além dos parâmetros de rede de sua estrutura cristalina.

As micrografias obtidas pelo microscópio óptico e pelo MEV mostraram uma boa homogeneidade corroborando com os resultados de EDS. Uma morfologia característica da fase beta e corrosões por pite devido ao ataque químico foram observadas, além de revelar alterações no formato e no tamanho dos grãos devido aos processamentos aos quais as ligas foram submetidas. Após os tratamentos térmicos as micrografias apresentaram grãos

definidos e maiores, enquanto após a laminação os grãos se mostraram alongados e distorcidos. Posteriormente à dopagem há uma recuperação nos formatos dos grãos.

Os resultados de microdureza indicam um aumento da dureza em relação ao Ti-cp com as concentrações de 25%p e 30%p de molibdênio em liga, o que é devido ao endurecimento por solução sólida, entretanto, as duas ligas apresentam a mesma microdureza após a fusão. Após o primeiro tratamento térmico as ligas apresentaram uma redução nas durezas. Houve uma elevação na dureza após a laminação seguida por uma redução nos valores após outro tratamento térmico e os tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio elevaram a microdureza das ligas. Não foi possível observar variações nas microdurezas das ligas devido às quantidades de oxigênio estudadas.

Os módulos elásticos das ligas Ti-25Mo e Ti-30Mo estão bem próximos aos encontrados na literatura (PUSKAR, 2001). Não foi possível observar grandes variações nos módulos de elasticidade em decorrência dos tipos de processamentos e do teor de oxigênio. O módulo de elasticidade sofreu um pequeno acréscimo com o acréscimo de 25% para 30% em peso de molibdênio.

A liga Ti-25Mo apresenta nas propriedades estudadas melhores condições do que a Ti-30Mo para utilização como biomaterial, pois possui menor ponto de fusão (o que facilita sua preparação), e menores valores de densidade e módulo de elasticidade, além de possuir um menor custo devido a menor concentração em peso de molibdênio.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A realização de ensaios de biocompatibilidade com o objetivo de assegurar que as ligas não apresentaram resultados indesejáveis ao hospedeiro.

Poderiam ser realizados outros tipos de tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio com pressões mais elevadas em maiores temperaturas e taxas de permanências para aumentar o teor deste elemento em liga. Tratamento térmico de solubilização e posteriormente tratamentos térmicos de envelhecimento em regiões abaixo da temperatura beta transus, e verificar possíveis precipitados de α' , verificar a presença desta fase por meio do método de Rietveld, e analisar os possíveis efeitos das maiores concentrações de oxigênio e da presença de outras fases na microestrutura, e nas propriedades mecânicas.

Medidas de espectroscopia mecânica a fim de identificar processos de relaxação devido à reorientação induzida por elementos intersticiais em torno dos elementos que compõem a liga.

7. REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA.** Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em 10 de jan. 2013.
- ALMEIDA, A. et al. Laser-assisted synthesis of Ti-Mo alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 32, p. 1190-1195, 2012.
- ALVES, A.P.R. et al. “A study on corrosion resistance of the Ti–10Mo experimental alloy after different processing methods”, **Materials Science and Engineering C**, v. 24, n.5, p. 693-696, 2004
- ANKEM, S. et al. Recent developments in microstructure/property relationships of beta titanium alloys. **Materials Science and Engineering A**, v.263, n.2, p.127-131, 1999.
- ANUSAVICE, K.J. **Phillips' Science of Dental Materials**. 11° ed., Elsevier, St. Louis, 2003.
- ASKELAND, D.R.; PHULÉ, P.P. **The Science and Engineering of Materials**. 4.ed. California: Brooks/Cole-Thomson Learning, 2003.
- ASTM designation E1876-09. **Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration**. p.1-16, 2009.
- ASTM designation F2066-08. **Standard specification for wrought titanium-15molybdenum alloy for surgical implant applications**. Philadelphia (USA): ASTM, 2008, p. 1-5.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ARTIGOS E EQUIPAMENTOS MÉDICOS, ODONTOLÓGICOS, HOSPITALARES E DE LABORATÓRIOS.** Disponível em: < <http://www.abimo.org.br>>. Acesso em 10 de jan. 2013.
- AZEVEDO, C. R. F.; HIPPERT JR, E. Failure analysis of surgical implants in Brazil. **Engineering Failure Analysis**, v. 9, n. 6, p. 621-633, 2002.
- BANERJEE, S.; MUKHOPADHYAY, P. **Phase Transformations, Examples from Titanium and Zirconium Alloys**. 1.ed. Elsevier, Oxford (UK), 2007
- BANIA, P.J. Beta titanium alloys and their role in the titanium industry. **Journal of Metals**, v.46, n.7, p.16-19, 1994.
- BALUSAMY, T. et al. Corrosion resistant Ti alloy for sulphuric acid medium: Suitability of Ti–Mo alloys. **Materials and Corrosion**, v. 63, n. 9, p. 803-806, 2012.
- BLACK, J. **Biological Performance of Materials: fundamentals of biocompatibility**. Marcel Dekker, New York, 1992
- BOYER H.E.; GAL T.L. **Metals Handbook**, ASM, Ohio (USA), 1985.

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

CENTRO DE INFORMAÇÃO METAL MECÂNICA. Disponível em: <http://www.cimm.com.br/portal/material_didatico/6560-teste-da-microdureza#.Ue3yLdK1HfU>. Acesso em 23 de jul. 2013.

CHEN, Y. Microstructures and properties of titanium alloys Ti-Mo for dental use. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v.16, p. s824-s828, 2006.

CLARKE, A. R.; EBERHARDT, C. N. **Microscopy techniques for materials science**. CRC Press: New York, 2002.

COLLINGS, E.W. **The Physical Metallurgy of Titanium Alloys**. ASM, Ohio, 1984.

COSSOLINO, L. C.; PEREIRA, A. H. A. **Módulos elásticos: visão geral e métodos de caracterização**. Disponível em <<http://atcp.com.br>>. Acesso em 11 jan. 2013.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Amsterdam, 1978.

DAVIS, R. et al. The decomposition of Ti-Mo alloy martensites by nucleation and growth and spinodal mechanisms. **Acta Metallurgica**, v.27, n. 6, p. 1041-1052, 1979.

DEE, K. C.; PULEO D. A.; BUZIOS, R. **An introduction to tissue-biomaterial interactions**. John Willey & Sons Inc., New Jersey, 2002.

DELVAT, E. et al. Microstructure, mechanical properties and cytocompatibility of stable beta Ti-Mo-Ta sintered alloys. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 1, n. 4, p. 345-351, 2008.

FURUHARA, T. et al. Morphology and Crystallography of a Precipitates in b Ti-Mo Binary Alloys. **Materials Transactions**. v. 39, n.1, p.31-39, 1998.

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

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

GONZÁLEZ, J.E.G.; MIRZA-ROSCA, J.C. Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 471, p. 109-115, 1999.

GRANDINI, C. R.; GOVEDISE, W.; BORGES, A. C. Projeto e Construção de um Sistema para Tratamentos Térmicos em Ultra-Alto-Vácuo In: I Conferência Brasileira sobre Temas de Tratamentos Térmicos, 2003, Indaiatuba. **Anais da I Conferência Brasileira sobre Temas de Tratamentos Térmicos**. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica. p.391-401, 2003.

GULYAVEV, A. **Physical Metallurgy**. v 1. Mir Publishers. Moscou. 1980.

HALL, E. L. Analytical Electron Microscopy. In: THOMAS, E. L. **Materials Science and Technology: A comprehensive Treatment**. v 2A. New York. 1992.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R. MERRIL, J. **Fundamentos de Física 2**, LTC Editora, Rio de Janeiro, 1992.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos da Física 4: Ótica e Física Moderna**. 4ª edição, Livros Técnicos e Científicos S.A., Rio de Janeiro- RJ, 1996.

HIN, T. S. **Engineering materials for biomedical applications**. v. 1. World Scientific Publishing: Singapore. 2004.

HO, W. F. A comparison of tensile properties and corrosion behavior of cast Ti-7.5Mo with c.p. Ti, Ti-15Mo and Ti-6Al-4V alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 464, n. 1-2, p. 580-583, 2008. (a)

HO, W. F. Effect of Omega Phase on Mechanical Properties of Ti-Mo Alloys for Biomedical Applications. **Journal of Medical and Biological Engineering**, v. 28, n. 1, p. 47-51, 2008. (b)

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

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_visualiza.php?id_noticia=207>. Acesso em 20 de fev. 2010.

KANEKO, T. Relation Between Flexional Resonant Frequency Equations for the Flexional Vibration of Cylindrical Rods. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**. V. 64B, p. 237, 1960.

KUMAR, S. et al. Influence of fluoride ion on the electrochemical behavior of β -Ti alloy for dental implant application. **Corrosion Science**. v. 52, p. 1721-1727, 2010.

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

KUMAR, S.; NARAYANAN, T.S.N.S. Evaluation of corrosion behavior of Ti-25Mo alloy in chloride medium. **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 41, p. 123-127, 2011.

LAING, P.G.; FERGUSON Jr., A.B.; HODGE, E.S. Tissue reaction in rabbit muscle exposed to metallic implants. **Journal of Biomedical Materials Research**, v.1, p. 135-149, 1967.

LARSO, A.C., VON DREELE, R.B.. **General Structure Analysis System (GSAS)**, Los Alamos (USA): Los Alamos National Laboratory, 2000.

LASKOVSKI, A. N. **BIOMEDICAL ENGINEERING, TRENDS IN MATERIALS SCIENCE**. InTech: Croácia, 2011.

LIDE, D.R. **Handbook of Chemistry and Physics**, 87.ed. CRC Press: New York (USA), 2007.

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

LÜTJERING, D.; WILLIAMS, J. **Titanium**. London (UK): Pergamon Press, 2003.

MARTINS Fr., J.R.S. et al. Difusion of Oxygen and Nitrogen in the Ti-15Mo Alloy used for Biomedical Applications. **Defect and Diffusion Forum**, vols. 326-328, p. 696-701, 2012.

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

MARTINS Jr., J.R.S.; GRANDINI, C.R. Structural characterization of Ti-15Mo alloys used as biomaterial by Rietveld method. **Journal of Applied Physics**, v.111, p.083535, 2012.

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

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

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

NOGUEIRA, R.A., GRANDINI, C.R. Oxygen Diffusion in Ti-20Mo Alloys, used as Biomaterial, Measured by Mechanical Spectroscopy. **Defect and Diffusion Forum**, vols. 326-328, p. 702-707, 2012.

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

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

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

PICKETT, G. Equations for Computing Elastic Constants from Flexional and Torsional Resonant Frequencies of Vibration of Prisms and Cylinders. **American Society for Testing and Materials**. V. 45, p. 846-865, 1945.

POLEMAR I.J.. **Light Alloys, Metallurgy of the Light Metals**. 3 Ed., Arnould, Great Britain, 1995.

PUSKAR, A. **Internal Friction of Materials**. Cambridge (UK): Cambridge International Science Publishing, 2001.

RATNER, B. D. et al. **Biomaterial Science: An Introduction to Materials in Medicine**. 2^o ed., Elsevier Academic Press: Londres. 2004.

RIETVELD, H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structure **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65-71, 1969.

RIUS, D.R. (1999) **Obtención de capas de nitruro de titânio mediante tratamiento termoquímico em titânio y Ti6Al4V y caracterización de SUS propiedades para aplicaciones biomédicas**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona.

SANTOS JR, D. MARTINS, L.; D.; TERELHO, L.V.G; KRUG, F.J; VIEIRA JR, N. D. V. Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) - Fundamentos, aplicações e perspectivas. **Revista Analytica**, n.24. 2006.

SCHNEIDER, S. G. **Obtenção e caracterização da liga Ti-13Nb-13Zr para aplicação como biomaterial**. 2001. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

SHI, D. **Introduction to biomaterials**. World Scientific Publishing: Singapore. 2006.

SINGH, V. K.; RAI, A. K. Prospects for laser-induced breakdown spectroscopy for biomedical applications: a review. **Lasers in Medical Science**. v. 26, p. 673-687, 2011.

SNYDER, R. L. X-Ray Diffraction In: **Materials Science and Technology: a comprehensive treatment**, VCH, New York, 1992.

SUGANO, M.; TSUCHIDA, Y.; SATAKE, T.; IKEDA, M. A microstructural study of fatigue fracture in titanium- molybdenum alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 243, n.1, p. 163-168, 1998.

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

TOBY, B.H. EXPGUI, a Graphical User Interface for GSAS, **Journal of Applied Crystallography**. v. 34, p. 210-213, 2001.

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

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

VANDER VOORT, G.F., **Metallography: principles and practice**, McGraw-Hill, New York, 1984.

WONG, J. Y; BRONZINO, J. D. **BIOMATERIALS**. CRC Press: New York. 2007.

ZHAO, X. et al. Beta type Ti–Mo alloys with changeable Young’s modulus for spinal fixation applications. **Acta Biomaterialia**, v. 8, p. 1990-1997, 2012.

ZHOU, Y. L.; LUO, D.M. Corrosion behavior of Ti-Mo alloys cold rolled and heat treated. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 509, p. 6267-6272, 2011.

ZHOU, Y. L.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T. Effects of Ta content on Young’s modulus and tensile properties of binary Ti–Ta alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: A**, v. 371, p. 283-290, 2004.