

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Pedro Akira Bazaglia Kuroda

**EFEITO DO MOLIBDÊNIO SUBSTITUCIONAL NA ESTRUTURA,
MICROESTRUTURA E ALGUMAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS DO
SISTEMA Ti-20Zr-Mo**

Bauru (SP)

2015

Pedro Akira Bazaglia Kuroda

**EFEITO DO MOLIBDÊNIO SUBSTITUCIONAL NA ESTRUTURA,
MICROESTRUTURA E ALGUMAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS DO
SISTEMA Ti-20Zr-Mo**

Dissertação apresentado à Universidade Estadual Paulista – Curso de Mestrado, como um dos requisitos à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais, Área de Concentração Biomateriais, sob a orientação do Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini.

Bauru (SP)

2015

Kuroda, Pedro Akira Bazaglia.

Efeito do molibdênio substitucional na estrutura, microestrutura e algumas propriedades mecânicas de ligas do sistema Ti-20Zr-Mo / Pedro Akira Bazaglia
Kuroda, 2015

90 f. : il. CDROM

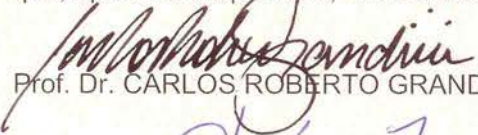
Orientador: Carlos Roberto Grandini

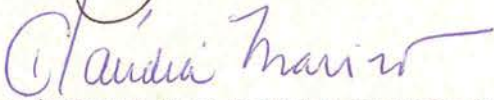
Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2015

1. Ligas de titânio. 2. Molibdênio. 3. Biomaterial. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE PEDRO AKIRA BAZAGLIA KURODA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 28 dias do mês de outubro do ano de 2015, às 14:00 horas, no(a) Sala de Videoconferência - 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, Profa. Dra. CLÁUDIA ELIANA BRUNO MARINO ZARBIN do(a) Setor de Tecnologia / Universidade Federal do Paraná, Profa. Dra. MARIA CRISTINA R ALVES REZENDE do(a) Departamento de Materiais Odontológicos e Prótese / Faculdade de Odontologia de Araçatuba, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de PEDRO AKIRA BAZAGLIA KURODA, intitulado "Efeito do molibdênio substitucional na estrutura, microestrutura e algumas propriedades mecânicas de ligas do sistema Ti-20Zr-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


Profa. Dra. CLÁUDIA ELIANA BRUNO MARINO ZARBIN


Profa. Dra. MARIA CRISTINA R ALVES REZENDE

AGRADECIMENTOS

Agradeço meus pais, Milton e Maria Diná, pelo amor e apoio ao longo dos estudos.

Aos meus irmãos Tiago, Paula, Lucas e Matheus pelo companheirismo e momento de descontração.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini, pela orientação deste trabalho e por todo incentivo e suporte dado desde a iniciação científica.

À Nágila pelo companheirismo e amor.

Aos meus amigos de graduação (Alex, Diego, Marcel e Caio). Aos amigos de laboratório, Renata, Luciano, Kirvis, Samira, Fábio, Zé Roberto, Raúl, Diego, Regiane, Daniela e Mariana. Ao Prof. Dr. Luís Rocha e seus alunos pela contribuição científica.

À técnica Thais Marques pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Ao técnico Willians Godezive pela ajuda e eficiência no trabalho

À Profa. Dra. Marília Afonso Rabelo Buzalaf do Laboratório de Bioquímica da Faculdade de Odontologia da USP, Bauru, pela colaboração nas medidas de microdureza Vickers.

À Profa. Dra. Cláudia Eliana Bruno Marino do Laboratório de Biomateriais e Eletroquímica da Universidade Federal do Paraná no departamento de Engenharia, pela realização das medidas de FRX.

Agradeço a CAPES pela bolsa de mestrado concedida.

OBRIGADO!

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

RESUMO

Titânio e suas ligas, atualmente, são utilizados como implantes por possuir excelente resistência à corrosão e propriedades mecânicas mais adequadas que os implantes de aço inoxidável e de Co-Cr. A liga de titânio mais utilizada para aplicações biomédicas é a liga Ti-6Al-4V, porém estudos mostraram que o vanádio causa reações alérgicas nos tecidos humanos e o alumínio tem sido associado com distúrbios neurológicos. Assim, para contornar este problema, novas ligas de titânio sem a presença desses elementos estão sendo estudadas. O objetivo desse trabalho é analisar a influência do soluto substitucional molibdênio na estrutura cristalina, microestrutura, microdureza e módulo de elasticidade de ligas ternárias do sistema Ti-20Zr-Mo, onde o teor de molibdênio foi variado de 0, 2,5, 5, 7,5 e 10 % em peso. A caracterização química dos materiais foi realizada pela técnica de espectroscopia por EDS, FRX, mapeamento químico e medidas de densidade. A análise estrutural foi efetuada por difração de raios X, com posterior refinamento do difratograma com o método de Rietveld, analisando a variação dos parâmetros de rede e quantidade de fases. A análise microestrutural foi realizada pela técnica de microscopia ótica e eletrônica de varredura. Uma análise das propriedades mecânicas da liga é obtida por intermédio de medidas de microdureza Vickers e módulo de elasticidade dinâmico. Os resultados de composição química mostraram que as amostras produzidas são de ótima qualidade. Os resultados estruturais e microestruturais indicam que a liga Ti-20Zr possui apenas a fase α' ; a liga Ti-20Zr-2,5Mo coexiste as fases α' e α'' ; As ligas Ti-20Zr-xMo ($x = 5, 7,5$ e 10% p.), possuem as fases α' e β . Os valores de dureza e o módulo de elasticidade das ligas são alterados com o acréscimo do teor de molibdênio. A dureza aumenta, devido ao endurecimento por solução sólida e o módulo diminui com altos teores de molibdênio devido à estabilização da fase β . A liga Ti-20Zr-10Mo mostrou melhor potencial para ser aplicado como um biomaterial.

Palavras-chave: Liga de Ti, molibdênio, módulo de elasticidade, biomaterial.

KURODA, P. A. B. **Effect of molybdenum substitutional on the structure, microstructure and selected mechanical properties of the Ti-20Zr-Mo alloys.** 2015. Dissertation (Master in Materials Science and Technology) UNESP, Bauru, 2015.

ABSTRACT

Titanium and alloys currently are used as implants possessing excellent corrosion resistance and mechanical properties more suited to stainless steel implants and Co-Cr. The titanium alloy used for most biomedical applications is Ti-6Al-4V, however studies showed that vanadium cause allergic reactions in human tissues and aluminum has been associated with neurological disorders. So to overcome this problem, new titanium alloys without the presence of these elements are being studied. The objective of this study is to analyze the influence of molybdenum substitutional solute in the structure, microstructure, hardness and elastic modulus of ternary alloy Ti-20Zr-Mo system, where the molybdenum content was varied from 0, 2.5, 5, 7.5 to 10% by weight. The chemical characterization of materials was performed by spectroscopy EDS, XRF, chemical mapping and density measurements. The structural analysis was performed by X-ray diffraction pattern with refinement of the Rietveld method, analyzing the variation of the lattice parameters and number of phases. Microstructural analysis was performed by the technique of optical microscopy and scanning electron. An analysis of the mechanical properties of the alloy is obtained by means of microhardness measurements and dynamic modulus of elasticity. The chemical composition results showed that the samples produced are of excellent quality. The structural and microstructural results indicate that Ti-20Zr alloy contains only the α' phase; Ti-20Zr-2.5Mo alloy coexists the α' and α'' phases; The Ti-20Zr-xMo alloys ($x = 5, 7.5$ and 10 wt.%) Having the phase α'' and β . The values of hardness and elastic modulus of alloy are changed with the increase of molybdenum content. The hardness increases due to solid solution hardening and the modulus decreases with higher levels of molybdenum due to the stabilization of the β phase. The Ti-20Zr-10Mo showed the best potential to be applied as a biomaterial.

Keywords: Ti alloys, molybdenum, modulus of elasticity, biomaterial.

SUMÁRIO

1.	Introdução	11
2.	Objetivo	13
3.	As fases do titânio e suas ligas	14
4.	As ligas do sistema Ti-Zr-Mo	16
4.1.	Sistema Ti-Zr-Mo	16
4.2.	Previsões teóricas	21
5.	Procedimento Experimental	26
5.1.	Preparação das ligas do sistema Ti-20Zr-xMo	26
5.2.	Caracterização das ligas do sistema Ti-20Zr-Mo	33
5.2.1.	Análise de composição química	33
5.2.2.	Densidade	33
5.2.3.	Difração de raios X	34
5.2.4.	Refinamento de Rietveld	34
5.2.5.	Microscopia óptica e eletrônica de varredura	36
5.2.6.	Dureza de vickers	37
5.2.7.	Módulo de elasticidade	38
6.	Resultado e Discussões	41
6.1.	Caracterização química	41
6.1.2.	EDS e FRX	41
6.1.3.	Medidas de densidade	45
6.2.	Efeito dos tratamento termomecânicos	46
6.3.	Efeito do elemento substitucional	68
6.4.	Análise comparativa	78
7.	Conclusão	84
8.	Sugestões para trabalhos futuros	85
9.	Referências	86

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Estruturas cristalinas do titânio	15
Figura 2 -	Efeito de elementos de liga nas fases do titânio e suas ligas	16
Figura 3 -	Diagrama de fase Ti-Zr	18
Figura 4 -	Diagrama de fase Ti-Mo	19
Figura 5 -	Diagrama alumínio e molibdênio equivalentes	23
Figura 6 -	Diagrama Bo-Md	25
Figura 7 -	Forno à arco voltaico	27
Figura 8 -	Fotografia do lingote Ti-20Zr	27
Figura 9 -	Fotografia do lingote Ti-20Zr-2,5Mo	27
Figura 10 -	Fotografia do lingote Ti-20Zr-5Mo	28
Figura 11 -	Fotografia do lingote Ti-20Zr-7,5Mo	28
Figura 12 -	Fotografia do lingote Ti-20Zr-10Mo	28
Figura 13 -	Diagrama do tratamento térmico realizado	29
Figura 14 -	Fotografia do sistema de tratamento térmico	30
Figura 15 -	Formato dos grãos após laminação	30
Figura 16 -	Imagens do forno mufla e laminadora	31
Figura 17 -	Imagem de uma amostra após o processo de laminação à quente	31
Figura 18 -	Fluxograma mostrando os processamentos e medidas realizadas em cada condição de trabalho	32
Figura 19 -	Aparelho de difração de raios X utilizado neste trabalho	35
Figura 20 -	Padrões de difração das fichas cristalográficas do titânio	36
Figura 21 -	Amostra Ti-20Zr embutida em molde de baquelite	37
Figura 22 -	Microscópio óptico utilizado	37
Figura 23 -	Microscópio eletrônico de varredura	38
Figura 24 -	Fotografia do microdurômetro	39
Figura 25 -	Fotografia do equipamento para medidas de Módulo de Elasticidade	40
Figura 26 -	Análise química qualitativa por EDS, para as amostras das ligas Ti-20Zr, Ti-20Zr-2,5Mo, Ti-20Zr-5Mo, Ti-20Zr-7,5Mo e Ti-20Zr-10Mo, após a fusão	42
Figura 27 -	Mapeamento químico, por EDS, para as amostras das ligas Ti-20Zr, Ti-20Zr-2,5Mo, Ti-20Zr-5Mo, Ti-20Zr-7,5Mo e Ti-20Zr-10Mo, após a fusão	44
Figura 28 -	Densidade das amostras da liga Ti-20Zr-Mo	45
Figura 29 -	Padrões de difração de raios X para as amostras das ligas Ti-20Zr, Ti-20Zr-2,5Mo, Ti-20Zr-5Mo, Ti-20Zr-7,5Mo e Ti-20Zr-10Mo, após a fusão e os tratamentos termomecânicos	48
Figura 30 -	Gráfico do refinamento do difratograma de raios X para uma amostra da liga Ti-20Zr, utilizando o Método de Rietveld, após a fusão	49
Figura 31 -	Comportamento do parâmetro de rede da fase β com o acréscimo de molibdênio	55
Figura 32 -	Micrografias para as amostras da liga Ti-20Zr após a fusão, tratamento térmico de homogeneização, laminação e recozimento	57
Figura 33 -	Micrografias para as amostras da liga Ti-20Zr-2,5Mo após a fusão, ...	58

	tratamento térmico de homogeneização, laminação e recozimento	
Figura 34 -	Micrografias para as amostras da liga Ti-20Zr-5Mo após a fusão, tratamento térmico de homogeneização, laminação e recozimento	59
Figura 35 -	Micrografias para as amostras da liga Ti-20Zr-7,5Mo após a fusão, tratamento térmico de homogeneização, laminação e recozimento	60
Figura 36 -	Micrografias para as amostras da liga Ti-20Zr-10Mo após a fusão, tratamento térmico de homogeneização, laminação e recozimento	61
Figura 37 -	Valores de microdureza Vickers para as amostras da liga Ti-20Zr após fusão e tratamentos termomecânicos	63
Figura 38 -	Valores de microdureza Vickers para as amostras da liga Ti-20Zr-2,5Mo após fusão e tratamentos termomecânicos	63
Figura 39 -	Valores de microdureza Vickers para as amostras da liga Ti-20Zr-5Mo após fusão e tratamentos termomecânicos	64
Figura 40 -	Valores de microdureza Vickers para as amostras da liga Ti-20Zr-7,5Mo após fusão e tratamentos termomecânicos	64
Figura 41 -	Valores de microdureza Vickers para as amostras da liga Ti-20Zr-10Mo após fusão e tratamentos termomecânicos	65
Figura 42 -	Valores de Módulo de Elasticidade para as amostras da liga Ti-20Zr após fusão e tratamentos termomecânicos	66
Figura 43 -	Valores de Módulo de Elasticidade para as amostras da liga Ti-20Zr-2,5Mo após fusão e tratamentos termomecânicos	66
Figura 44 -	Valores de Módulo de Elasticidade para as amostras da liga Ti-20Zr-5Mo após fusão e tratamentos termomecânicos	67
Figura 45 -	Valores de Módulo de Elasticidade para as amostras da liga Ti-20Zr-7,5Mo após fusão e tratamentos termomecânicos	67
Figura 46 -	Valores de Módulo de Elasticidade para as amostras da liga Ti-20Zr-10Mo após fusão e tratamentos termomecânicos	68
Figura 47 -	Difratogramas de raios X para as amostras das ligas do sistema Ti-20Zr-Mo, em função do teor de molibdênio, comparados com Ti-cp	70
Figura 48 -	Porcentagem de fases das ligas utilizadas neste trabalho, em função do molibdênio	71
Figura 49 -	Parâmetros de rede da fase α em função do zircônio e molibdênio	72
Figura 50 -	Parâmetros de rede da fase α'' em função do teor de molibdênio	73
Figura 51 -	Parâmetros de rede da fase β , em função do molibdênio	73
Figura 52 -	Micrografias para as amostras das ligas Ti-20Zr, Ti-20Zr-2,5Mo, Ti-20Zr-5Mo, Ti-20Zr-7,5Mo e Ti-20Zr-10Mo, após o recozimento	76
Figura 53 -	Microdureza Vickers em função do teor de molibdênio para as amostras das ligas do sistema Ti-20Zr-Mo, após recozimento	77
Figura 54 -	Módulo de elasticidade dinâmico em função do teor de molibdênio nas amostras das ligas do sistema Ti-20Zr-Mo, após recozimento	78
Figura 55 -	Análise da densidade	80
Figura 56 -	Dureza Vickers de ligas biomédicas	81
Figura 57 -	Módulo de elasticidade	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Características Físico-Químicas do titânio	14
Tabela 2 -	Características Físico-Químicas do zircônio	18
Tabela 3 -	Características Físico-Químicas do molibdênio	20
Tabela 4 -	Resumo das fases e propriedades mecânicas de ligas do sistema Ti-Zr-Mo.	22
Tabela 5 -	Valores <i>Bo</i> e <i>Md</i> para os elementos de liga	24
Tabela 6 -	Média dos parâmetros Bo-Md	25
Tabela 7 -	Análise química quantitativa por EDS, para as amostras do sistema Ti-20Zr-Mo	43
Tabela 8 -	Análise química quantitativa por FRX, para as amostras do sistema Ti-20Zr-Mo	43
Tabela 9 -	Parâmetros de mérito para a análise dos difratogramas de raios X, utilizando o Método de Rietveld, para as amostras da liga Ti-20Zr, após a fusão e tratamentos termomecânicos	50
Tabela 10 -	Parâmetros de mérito para a análise dos difratogramas de raios X, utilizando o Método de Rietveld, para as amostras da liga Ti-20Zr-2,5Mo, após a fusão e tratamentos termomecânicos	50
Tabela 11 -	Parâmetros de mérito para a análise dos difratogramas de raios X, utilizando o Método de Rietveld, para as amostras da liga Ti-20Zr-5Mo, após a fusão e tratamentos termomecânicos	50
Tabela 12 -	Parâmetros de mérito para a análise dos difratogramas de raios X, utilizando o Método de Rietveld, para as amostras da liga Ti-20Zr-7,5Mo, após a fusão e tratamentos termomecânicos	51
Tabela 13 -	Parâmetros de mérito para a análise dos difratogramas de raios X, utilizando o Método de Rietveld, para as amostras da liga Ti-20Zr-10Mo, após a fusão e tratamentos termomecânicos	51
Tabela 14 -	Porcentagem de fases e parâmetros de rede, para as amostras da liga Ti-20Zr, obtidos pelo Método de Rietveld, após cada condição de processamento	51
Tabela 15 -	Porcentagem de fases e parâmetros de rede, para as amostras da liga Ti-20Zr-2,5Mo, obtidos pelo Método de Rietveld, após cada condição de processamento	52
Tabela 16 -	Porcentagem de fases e parâmetros de rede, para as amostras da liga Ti-20Zr-5Mo, obtidos pelo Método de Rietveld, após cada condição de processamento	52
Tabela 17 -	Porcentagem de fases e parâmetros de rede, para as amostras da liga Ti-20Zr-7,5Mo, obtidos pelo Método de Rietveld, após cada condição de processamento	53
Tabela 18 -	Porcentagem de fases e parâmetros de rede, para as amostras da liga Ti-20Zr-10Mo, obtidos pelo Método de Rietveld, após cada condição de	

	processamento	53
Tabela 19 -	Análise comparativa das fases cristalinas	80
Tabela 20 -	Análise comparativa das fases cristalinas	83

1. INTRODUÇÃO

Existem relatos históricos da utilização de biomateriais em povos antigos de 32 mil anos atrás. Há 4000 a.C., já se usavam materiais de suturas. No Egito Antigo também há registros de uso de materiais naturais em tratamentos cranianos e na substituição de membros artificiais como olhos, orelhas, dentes e narizes. A revolução industrial, durante os séculos XVIII e XIX, promoveu um grande desenvolvimento na anatomia e fisiologia, proporcionando o aprimoramento das técnicas e materiais utilizados, como a utilização de anestésias. Somente no início do século XX começou-se a estudar materiais com propriedades mais favoráveis para a utilização no corpo humano (PARK e BRONZINO, 2003).

Nos dias atuais, o avanço tecnológico contribui para o aumento da qualidade de vida, contudo, com o aumento da expectativa de vida, tem-se a necessidade de construir novos instrumentos medicinais que suprem com maior eficácia as necessidades físicas e biológicas humanas. Em virtude desse aumento na longevidade, algumas doenças como a osteoporose chama a atenção para a utilização de dispositivos biomédicos que ofereçam mais qualidade de vida aos que necessitam desse tipo de cuidado. Estima-se que aproximadamente 10 milhões de brasileiros sofrem com osteoporose no Brasil, sendo que 2,4 milhões sofrem fraturas anualmente e destes, cerca de 200 mil morrerão em decorrência direta de suas fraturas (FREIRE e ARÃO, 2004).

Assim, novos tipos de biomateriais que atendam a essas necessidades, devido ao avanço da idade, devem ser desenvolvidos. Também temos os casos de acidentes naturais, como acidentes de trânsito e na prática de esportes.

No desenvolvimento de biomateriais ortopédicos, tem sido utilizados materiais como o aço inoxidável, ligas à base de cobalto e cromo, titânio comercialmente puro e as ligas de titânio (LONG e RACK, 1998). Os biomateriais metálicos são utilizados principalmente na reposição de partes do corpo, como ossos artificiais, próteses ortopédicas, implantes dentários e em aplicações cardiovasculares. Os metais utilizados na área biomédica devem possuir boa resistência à corrosão e ao desgaste, elevada resistência mecânica, ductilidade, trabalhabilidade e biocompatibilidade. (GEETHA et al., 2009).

Titânio comercialmente puro é, atualmente, o material metálico mais atrativo para aplicações biomédicas. Porém, apesar de possuir excelente resistência à corrosão, este elemento não possui propriedades mecânicas adequadas para ser utilizada como prótese de quadril. Desse modo, diversas de suas propriedades podem ser melhoradas com a adição de

elementos substitucionais e intersticiais, e por técnicas de processamentos termomecânicos, permitindo-lhe uma melhora em suas propriedades mecânicas (NIINOMI, 1998; NIINOMI, 2008; GEETHA, 2009).

A liga de titânio mais utilizada para aplicações biomédicas é a liga Ti-6Al-4V, porém estudos mostraram que o vanádio causa reações alérgicas nos tecidos humanos (MCLACHLAN, 1983) e o alumínio tem sido associado com desordens neurológicas (PERL, 1980). Assim, para contornar este problema, novas ligas de titânio sem a presença desses elementos estão sendo estudadas. Desta forma, novas ligas estão sendo processadas com a adição de diferentes elementos, geralmente os β -estabilizadores, que podem alterar sua microestrutura e propriedades mecânicas, podendo tornar o titânio ainda mais utilizado na área biomédica. Os materiais mais promissores como elementos de liga são o nióbio, zircônio, molibdênio e o tântalo (NIINOMI, 2008).

Infelizmente, os implantes metálicos têm demonstrado falha após o uso em longo prazo e uma das causas é o módulo de elasticidade elevado quando comparado ao do osso (GEETHA, 2009). O titânio puro apresenta o módulo de elasticidade relativamente baixo (~ 105 GPa) comparado com o aço inoxidável (~ 200 GPa) e as ligas de Co-Cr (220-230 GPa), porém sabe-se que o módulo elástico do titânio é superior ao do osso humano que varia em 10 a 30 GPa.

O módulo de elasticidade é uma importante propriedade a ser considerada para o uso de materiais como biomateriais. É fortemente influenciado pela estrutura cristalina, pois o módulo de ligas com mais de uma estrutura é determinado pela fração de volume de cada fase constituinte. As estruturas cristalinas possuem diferentes valores de módulo de elasticidade em ligas de titânio. A fase ω possui o maior valor do módulo de elasticidade, seguida pela fase α , fase α'' e a fase β , que tem o menor módulo (ZHOU, 2008; GEETHA, 2009).

2. OBJETIVOS

As propriedades físicas de metais e ligas são fortemente influenciadas pela presença de solutos substitucionais e intersticiais. Assim, o objetivo desse trabalho é analisar a influência do soluto substitucional molibdênio na estrutura cristalina, microestrutura, microdureza e módulo de elasticidade de ligas ternárias do sistema Ti-20Zr-Mo, onde o teor de molibdênio foi variado de 0, 2,5, 5, 7,5 e 10 % em peso. Também foram analisados a influência de tratamentos termomecânicos, como laminação a quente e tratamentos térmicos de recozimento.

3. AS FASES DO TITÂNIO E SUAS LIGAS

O titânio e suas ligas são amplamente utilizados na indústria aeronáutica, aeroespacial, biomédica e robótica. Este elemento é utilizado na área biomédica devido às características favoráveis que possui, como boa biocompatibilidade, boa relação resistência mecânica/densidade e elevada resistência à corrosão. A Tabela 1 apresenta algumas características físico-químicas do titânio.

O titânio é um metal de transição que possui uma transformação alotrópica em torno de 883 °C. Abaixo desta temperatura, sua estrutura cristalina é da forma hexagonal compacta (fase α). Possui uma estrutura cúbica de corpo centrado (fase β), sendo formada em temperaturas acima da beta transus e permanecendo estável até a fusão do metal (vide Figura 1). Essa característica oferece a possibilidade de se obter ligas com microestruturas do tipo α , β ou α/β , dependendo dos elementos ligantes que estabilizam uma ou outra fase (LEE e CHERM LIN, 2002)

Tabela 1 - Características Físico-Químicas do titânio (LIDE, 2005).

Elemento	Titânio
Símbolo	Ti
Número Atômico	22
Densidade(g/cm³)	$\alpha = 4,51$ a 20°C $\beta = 4,35$ a 885°C
Estrutura Cristalina	HCP, para T < 882°C CCC, para T > 882°C
Raio Atômico (nm)	0,145
Ponto de Fusão (°C)	1670
Massa atômica (<u>u</u>.m.a.)	47,90
Parâmetro de rede (nm)	$\alpha / a = 0,295$ c = 0,468 $\beta / a = 0,332$ a 900 °C

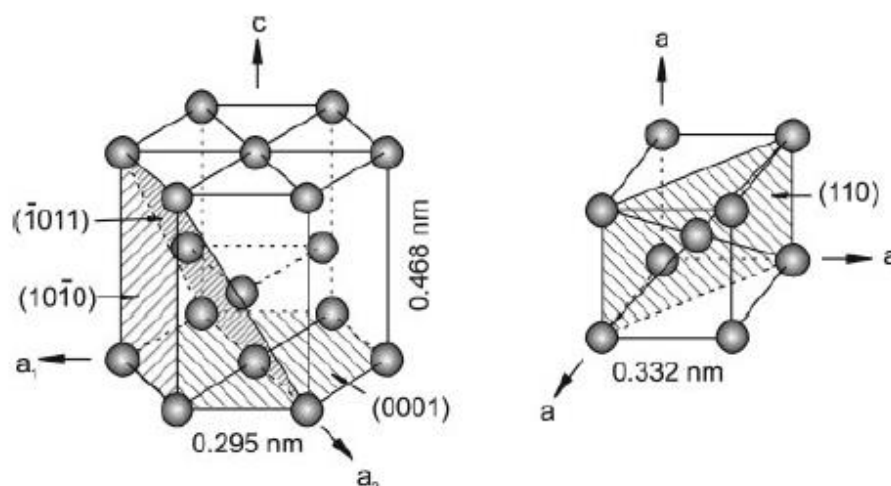


Figura 1 – Estruturas cristalinas do titânio (Adaptado de LEYENS e PETERS, 2003).

De acordo com a influência da transformação alotrópica, o titânio e suas ligas podem ser classificadas levando-se em consideração a concentração de elementos adicionados para modificar suas propriedades mecânicas. Os elementos de liga são divididos em α e β estabilizadores, os que aumentam a temperatura de transformação de fase e aqueles elementos que diminuem essa temperatura, respectivamente. Os elementos alumínio, gálio, germânio, carbono, oxigênio e nitrogênio são classificados como α -estabilizadores e os elementos β -estabilizadores são subdivididos em β -isomorfos ou β -eutetóides de acordo com a formação, ou não, de um composto intermetálico. Os elementos β -isomorfos são o molibdênio, vanádio, tântalo e nióbio, enquanto os β -eutetóides são o ferro, manganês, cromo, cobalto, níquel, cobre, silício e hidrogênio. Existem ainda os elementos neutros, que são aqueles elementos que não provocam grandes alterações na temperatura β -transus do titânio. Estes elementos neutros são o zircônio, estanho e háfnio (LEYENS E PETERS, 2003; LÜTJERING E WILLIAMS, 2003; LI et al, 2014). A Figura 2 apresenta as diferenças destes elementos na transformação de fase do titânio.

O titânio pode apresentar fases metaestáveis, aquelas que se formam fora do equilíbrio, impedindo o reagrupamento dos átomos por meio de difusão atômica ou deformação mecânica. A adição de elementos de liga pode modificar a taxa necessária para a formação destas fases metaestáveis.

A fase martensítica α' substitui a fase α devido a uma alta taxa de resfriamento a partir do campo de fase β . Possui estrutura cristalina hexagonal distorcida proveniente da falha de

crescimento difusional de β para α , é caracterizada por uma formação acicular na microestrutura (BANUMATHY, 2009).

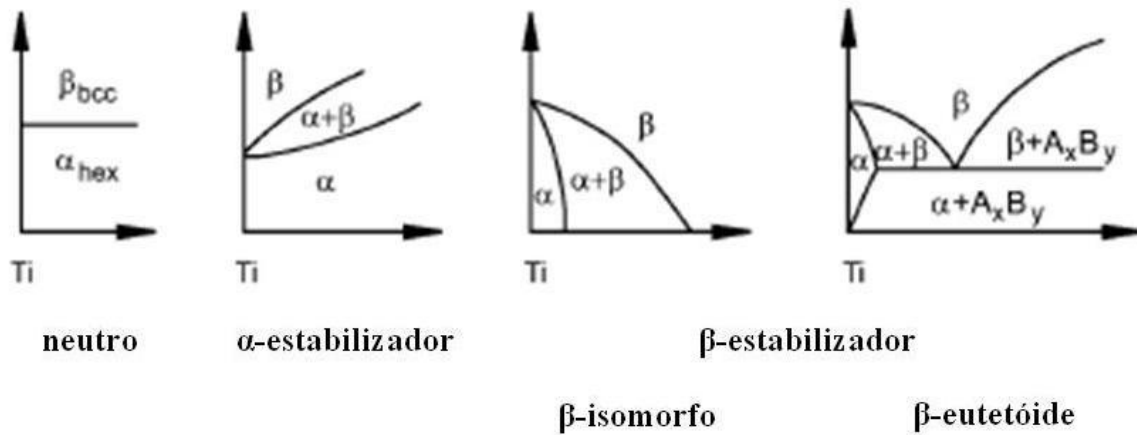


Figura 2 – Efeito de elementos de liga nas fases do titânio e suas ligas (Adaptado de LEYENS e PETERS, 2003).

A fase martensítica α'' possui estrutura ortorrômbica. É a fase de transformação da fase hexagonal compacta para cúbica de corpo centrado. Pode ser gerada por altas taxas de resfriamento ou pela deformação devido à aplicação de forças externas. Possui maior valor de dureza, comparado com as fases α , β e α' , possivelmente devido às tensões residuais internas causadas pela estrutura ortorrômbica (BANUMATHY, 2009).

A fase ω é uma fase de transição entre a formação de α para β , e possui uma estrutura trigonal ou hexagonal. Sua morfologia pode ser da forma elipsoidal ou cúbica, dependendo dos elementos de liga presentes no material. Possui módulo de elasticidade maior que a fase α (165 GPa), e apresenta os maiores valores de dureza em relação às fases do titânio. (LEYENS e PETERS, 2003; NAG, 2008).

4. AS LIGAS DO SISTEMA Ti-Zr-Mo

Nesta seção será apresentada uma revisão bibliográfica sobre os sistemas Ti-Zr, Ti-Mo e Ti-Zr-Mo e as previsões teóricas sobre as ligas do sistema Ti-Zr-Mo, utilizadas neste trabalho.

4.1. SISTEMA Ti-Zr-Mo

O zircônio é amplamente empregado em revestimentos de reatores nucleares e aplicações na indústria química. Este elemento pertence ao mesmo grupo do titânio na Tabela Periódica e possui propriedades químicas semelhantes (CHEN *et al.*, 2007). O zircônio possui uma transformação alotrópica em torno de 862 °C. Abaixo desta temperatura sua estrutura cristalina é da forma hexagonal compacta (α) e acima desta temperatura possui a estrutura cúbica de corpo centrado (β). Outra propriedade do zircônio é a sua elevada resistência à corrosão quando comparada com outras ligas, além de possuir boa resistência mecânica e biocompatibilidade. O zircônio é considerado um elemento neutro para formar ligas com titânio, contudo o elemento possui influência na diminuição da temperatura de início da transformação martensítica α' (LEYENS e PETERS, 2003; LIDE, 2005; HO *et al.*, 2009; CORREA *et al.*, 2014). A Figura 3 mostra o diagrama de fases para o sistema Ti-Zr (ASM HANDBOOK, 2005).

A Tabela 2 apresenta algumas características físico-químicas do zircônio.

Ho e colaboradores (2008), estudaram a estrutura, dureza e módulo de elasticidades de ligas do sistema Ti-xZr (x = 10, 20, 30 e 40 %p). Os resultados mostraram que o Zr diminui a temperatura de início da transformação martensítica α' . A dureza e o módulo de elasticidade das ligas apresentaram um aumento com o acréscimo de zircônio. A liga Ti-40Zr apresentou as melhores propriedades para ser aplicada como um biomaterial odontológico.

Correa e Vicente (2014) estudaram ligas do sistema Ti-Zr (x = 5, 10 e 15%p). Os resultados mostram que as ligas possuem a fase α' . O módulo de elasticidade foi sensível ao teor de zircônio, com valores próximos ao Ti-cp.

O molibdênio possui um dos mais altos pontos de fusão entre todos os elementos e com relação à sua estrutura cristalina, possui estrutura cúbica de corpo centrado. Em pequenas quantidades, é aplicado em diversas ligas para endurecimento e torná-las resistentes à corrosão. A adição de molibdênio diminuiu a temperatura de mudança de fase do titânio, a β -

transus. Este metal também tem aplicações na energia nuclear, em mísseis, partes de aeronaves e na indústria petroquímica (LIDE, 2005). O diagrama de fases do sistema Ti-Mo é mostrado na Figura 4, onde pode ser observada a elevada ação β -estabilizadora do elemento (ASM HANDBOOK, 2005).

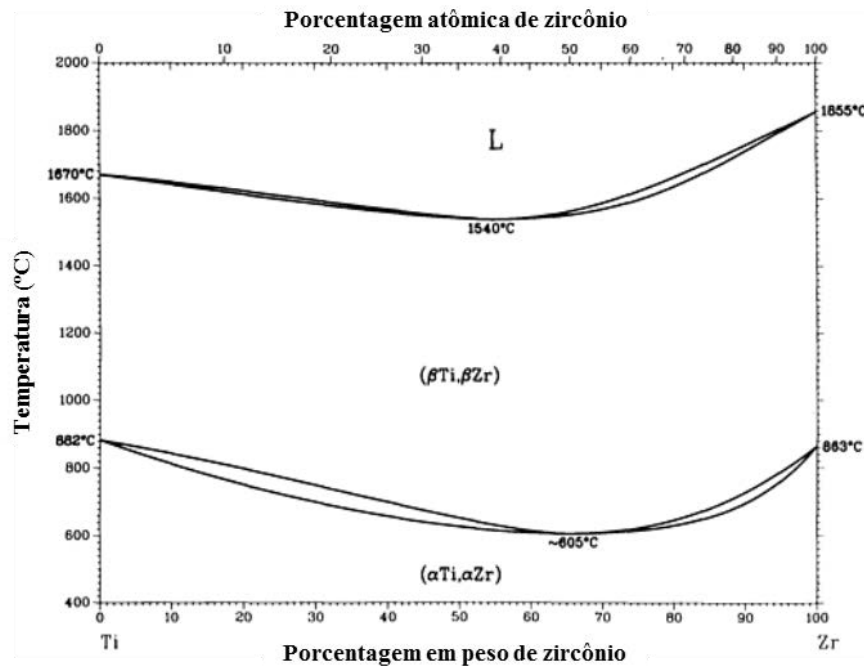


Figura 3 – Diagrama de fase Ti-Zr (Adaptado de ASM HANDBOOK, 2005).

Tabela 2 - Características Físico-Químicas do zircônio (LIDE, 2005).

Elemento	Zircônio
Símbolo	Zr
Número Atômico	40
Densidade (g/cm ³)	6,51
Estrutura Cristalina	HCP, para T < 862°C CCC, para T > 862°C
Raio Atômico (nm)	0,159
Ponto de Fusão (°C)	1852
Massa atômica (u.m.a.)	91,22
Parâmetro de rede (nm)	$\alpha / a = 0,318$ $c = 0,468$ $\beta / a = 0,332$ (900 °C)

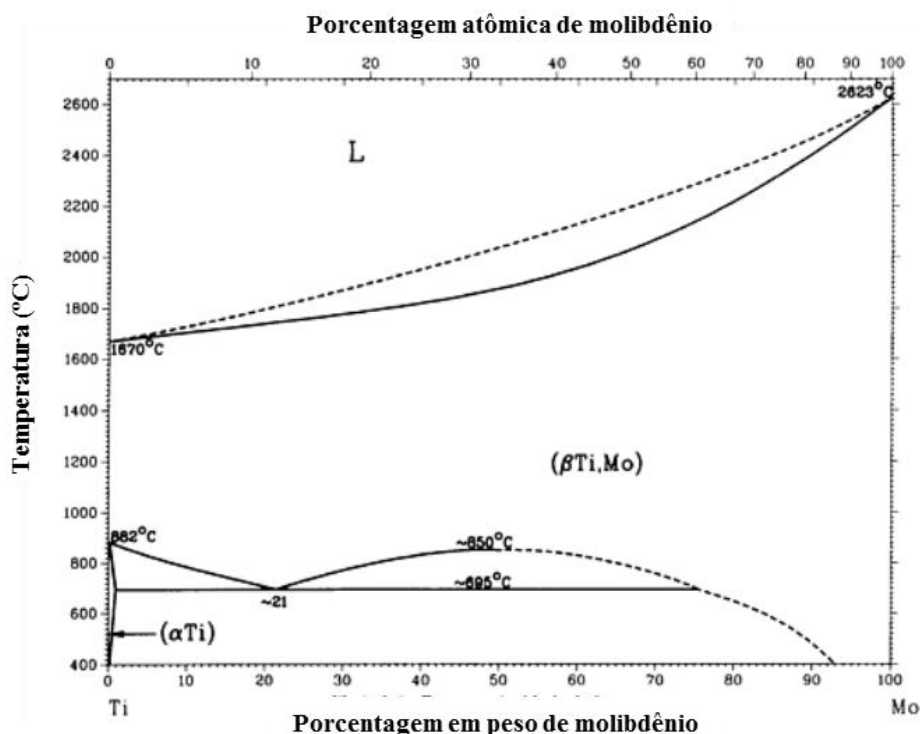


Figura 4 – Diagrama de fase Ti-Mo (Adaptado de ASM HANDBOOK, 2005).

A Tabela 3 apresenta algumas características físico-químicas do molibdênio. Ho e colaboradores (1999) estudaram as ligas do sistema Ti-Mo (6, 7,5, 9, 10, 12,5, 15, 17,5 e 20 %p) para aplicações como biomaterial. Observaram que com 6 %p de molibdênio uma pequena quantidade de fase α'' estava presente. Entre 6% e 9%p de molibdênio, coexistem as fases $\alpha'' + \beta$ e concentrações acima de 9 %p de molibdênio uma quantidade significativa de fase β se forma. A partir de 10 %p foi encontrada somente a formação de fase β . A liga de Ti-7,5Mo apresentou o melhor potencial para ser utilizada como um biomaterial, pois possui menor módulo de elasticidade das demais ligas.

Levando-se em consideração as diversas condições favoráveis das ligas dos sistemas Ti-Zr e Ti-Mo para aplicação como biomateriais, a formação de ligas ternárias do sistema Ti-Zr-Mo pode apresentar propriedades mais interessantes para a área biomédica, como a diminuição do módulo de elasticidade.

Zhao e colaboradores (2011) estudaram as propriedades mecânicas da liga Ti-5Zr-12Mo. A liga foi fundida com arco voltáico, sendo submetidas a um tratamento na temperatura de 1000°C por 10 horas e duas têmperas com duração de duas horas nas temperaturas de 780°C e 860°C e o resfriamento foi rápido com água. A liga Ti-5Zr-12Mo

apresentou a fase $\alpha'' + \beta$ na liga homogeneizada e fase β após a realização das têmperas. Os resultados da liga após a realização da têmpera a 860°C mostraram um baixo módulo de elasticidade (cerca de 64 GPa) e também uma boa resistência à corrosão, em comparação à liga Ti-6Al-4V.

Tabela 3 - Características Físico-Químicas do molibdênio (LIDE, 2005).

Elemento	Molibdênio
Símbolo	Mo
Número Atômico	42
Densidade(g/cm³)	10,23
Estrutura Cristalina	CCC
Raio Atômico (nm)	0,136
Ponto de Fusão (°C)	2617
Massa atômica (u.m.a.)	95,94
Parâmetro de rede (nm)	$a = 0,31653$

Ho e colaboradores (2012) estudaram a mudança estrutural de ligas do sistema Ti-Zr-Mo. Basicamente, as ligas produzidas continham 10%p de zircônio e variavam as concentrações de molibdênio entre 1 e 20 %p, na condição bruta de fusão. A liga Ti-10Zr apresentou somente a fase α' . Com o teor de 3%p de molibdênio (liga Ti-10Zr-3Mo) uma pequena quantidade de fase α'' foi encontrada. A estrutura foi alterada para α'' com a adição de 5%p de molibdênio (liga Ti-10Zr-5Mo). A partir de 7,5%p de molibdênio (liga Ti-10Zr-7,5Mo) os autores observaram a formação somente de estrutura tipo β . Os autores destacaram as ligas Ti-10Zr-7,5Mo e Ti-10Zr-12,5Mo por possuírem somente a fase β , como consequência das melhores propriedades mecânicas.

Zhao e colaboradores (2011) analisaram a influência do molibdênio no módulo de elasticidade de ligas de Ti-30Zr-Mo para aplicações biomédicas. Foram produzidas ligas com 30%p de zircônio e a concentração de molibdênio variou de 0 a 8 %p. A fusão foi realizada por arco voltaico, com os lingotes sendo submetidos a tratamentos de homogeneização, laminação e têmpera. As microestruturas e propriedades mecânicas das ligas deste sistema foram sensíveis ao teor de molibdênio. As ligas submetidas ao tratamento térmico de homogeneização exibem a fase α' para 0% e 2%p de molibdênio. A fase β metastável com dispersão para ω foi observada nas ligas com 5% e 7%p de molibdênio, e quase somente a

fase β , com 8%p de molibdênio. Com relação às propriedades mecânicas, a liga Ti-30Zr-6Mo mostrou os melhores resultados.

Correa e colaboradores (2014) e Correa (2015) investigaram a estrutura, microestrutura, dureza e módulo de elasticidade em ligas do sistema Ti-15Zr-Mo, onde o teor de molibdênio variou de 5 a 20% em peso. Foram apresentados dados das ligas após uma deformação mecânica pelo processo de laminação e resultados do tratamento térmico de recristalização. Foi observado que a liga com 5%p de molibdênio possui a coexistência entre as fases α'' e β . A liga com 10%p de molibdênio, por ser metaestável, mostrou uma variação de fases em cada etapa de processamento termomecânico. As demais ligas possuem a fase β em todas as condições do estudo. Os autores destacam a liga Ti-15-Zr-15Mo como a mais promissora do estudo por possuir o menor módulo de elasticidades das demais ligas.

Vicente e colaboradores (2014) estudaram o efeito do molibdênio substitucional na estrutura, microestrutura, dureza e módulo de elasticidade de ligas Ti-15Mo-xZr ($x = 5, 10$ e 15%p.). Foi observado que todas as ligas possuem predominância da fase β , com pequenas concentrações da fase martensítica α' . Foi concluído que as ligas desse sistema possuem valores de módulo de elasticidade menores em relação ao Ti-cp e a liga Ti-6Al-4V.

A Tabela 4 apresenta um resumo da composição e estrutura cristalina das ligas do sistema Ti-Zr-Mo.

4.2. PREVISÕES TEÓRICAS DA LIGA

A partir de resultados empíricos, é possível escolher composições das ligas nas quais as quantidades de elementos substitucionais podem estabilizar a fase β . A partir de dados da literatura, uma equação foi formulada com os indicadores da estabilização da fase β . Essa equação é a relação de porcentagem equivalente de molibdênio e de alumínio por serem os principais estabilizadores da fase β e α , respectivamente. A equação agrupa os elementos classificados como α e β estabilizadores juntamente com o titânio, podendo prever a microestrutura do material. (DONACHIE, 1988; LÜTJERING E WILLIAMS, 2003).

Tabela 4 - Resumo das fases e propriedades mecânicas de ligas do sistema Ti-Zr-Mo.

Liga	Condição	Fase	Dureza (HV)	Módulo (GPa)	Ref.
Ti-cp	-	α	~160	~100	Geetha, 2009
Ti-6Mo	Lingote	α''	~270	~64	Ho, 1999
Ti-7,5Mo	Lingote	$\alpha'' + \beta$	~260	~55	Ho, 1999
Ti-9Mo	Lingote	$\alpha'' + \beta$	~320	~75	Ho, 1999
Ti-10Mo	Lingote	β	~330	~95	Ho, 1999
Ti-12,5Mo	Lingote	β	~340	~82	Ho, 1999
Ti-15Mo	Lingote	β	~310	~71	Ho, 1999
Ti-17,5Mo	Lingote	β	~320	~80	Ho, 1999
Ti-20Mo	Lingote	β	~310	~105	Ho, 1999
Ti-5Zr	TT (1000 °C)	α'	~396	~95	Correa, 2014
Ti-5Zr-12Mo	TT (1000°C) e WQ	β	~396	~91	Zhao, 2011
Ti-5Zr-15Mo	TT (1000 °C)	β	~367	~75	Vicente, 2014
Ti-10Zr	TT (1000 °C)	α'	~266	~105	Correa, 2014
Ti-10Zr-1Mo	Lingote	α'	-	~110	Ho, 2012
Ti-10Zr-3Mo	Lingote	$\alpha' + \alpha''$	-	~105	Ho, 2012
Ti-10Zr-5Mo	Lingote	α''	-	~87	Ho, 2012
Ti-10Zr-7,5Mo	Lingote	$\beta + \omega$	-	~105	Ho, 2012
Ti-10Zr-10Mo	Lingote	β	-	~100	Ho, 2012
Ti-10Zr-12,5Mo	Lingote	β	-	~95	Ho, 2012
Ti-10Zr-15Mo	Lingote	β	-	~110	Ho, 2012
Ti-10Zr-17,5Mo	Lingote	β	-	~115	Ho, 2012
Ti-10Zr-20Mo	Lingote	β	-	~100	Ho, 2012
Ti-15Zr-5Mo	TT (1000 °C)	$\alpha' + \alpha''$	~370	~96	Correa, 2015
Ti-15Zr-7,5Mo	TT (1000 °C)	$\alpha'' + \beta$	~450	~100	Correa, 2015
Ti-15Zr-10Mo	TT (1000 °C)	β	~425	~80	Correa, 2015
Ti-15Zr-15Mo	TT (1000 °C)	β	~360	~75	Correa, 2015
Ti-15Zr-20Mo	TT (1000 °C)	β	~300	~90	Correa, 2015
Ti-30Zr	TT (850 °C) e WQ	α'	-	~100	Ho, 2008
Ti-30Zr-2Mo	TT (850 °C) e WQ	β	-	~90	Zhao, 2011a
Ti-30Zr-5Mo	TT (850 °C) e WQ	β	-	~80	Zhao, 2011a
Ti-30Zr-6Mo	TT (850 °C) e WQ	β	-	~60	Zhao, 2011a
Ti-30Zr-7Mo	TT (850 °C) e WQ	β	-	~60	Zhao, 2011a
Ti-30Zr-8Mo	TT (850 °C) e WQ	β	-	~60	Zhao, 2011a
Ti-40Zr	Lingote	α'	~ 350	~120	Ho , 2008

$$[Al]_{eq} = [Al] + \frac{[Zr]}{6} + \frac{[Sn]}{3} + 10[O] \quad (1)$$

$$[Mo]_{eq} = [Mo] + \frac{[Ta]}{5} + \frac{[Nb]}{3,6} + \frac{[W]}{2,5} + \frac{[V]}{1,5} + 1,25[Cr] + 1,25[Ni] + 1,7[Mn] + 1,7[Co] + 2,5[Fe] \quad (2)$$

onde: [X] indica a concentração em peso do elemento (BOYER, WELSCH e COLLINGS, 1994).

A Figura 5 mostra um diagrama de molibdênio e alumínio equivalentes, com a classificação das ligas de Ti (ATALLAH *et al*, 2009). No diagrama estão inseridos os valores das ligas que serão estudadas neste trabalho, onde a linha em azul corresponde ao sistema Ti-20Zr-xMo.

No diagrama é possível observar que as ligas Ti-20Zr e Ti-20Zr-2,5Mo estão localizadas próximas da região α . As ligas Ti-20Zr-5Mo e Ti-20Zr-7,5Mo estão localizadas próximas da região de ligas do tipo $\alpha+\beta$ e a liga Ti-20Zr-10Mo se aproxima das ligas do tipo β .

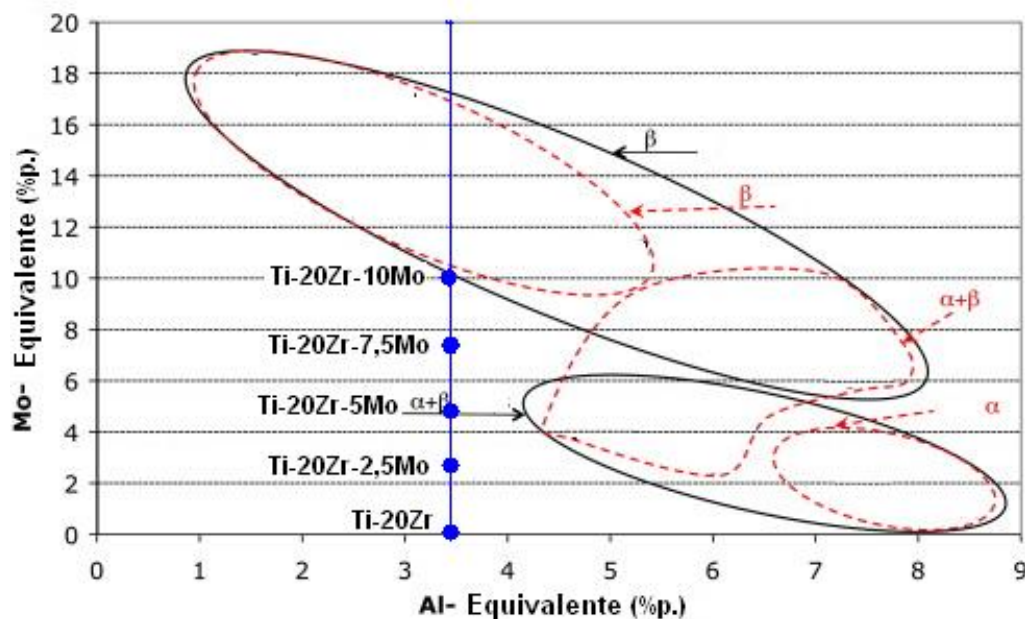


Figura 5 – Diagrama alumínio e molibdênio equivalentes (Adaptado de ATALLAH *et al*, 2009).

Outra técnica utilizada para prever fases em ligas de titânio é a teoria do orbital molecular DV- $X\alpha$. O método é baseado na aproximação de Hartree-Fock-Slater usando o potencial $X\alpha$ de Slater (MORINAGA E YUKAWA, 1997; ABDEL-HADY *et al*, 2007).

Para a utilização dessa técnica, devem ser conhecidos dois parâmetros eletrônicos, o primeiro, a ordem de ligação (*Bo*) e o segundo o nível de energia do orbital (*Md*).

O parâmetro de ordem de ligação *Bo* representa a intensidade da força de ligação entre o titânio e seus elementos de liga. O parâmetro de nível de energia *Md* é relacionado com a camada *d* do metal de transição que está sendo ligado. Este parâmetro está relacionado com a eletronegatividade e o raio metálico dos elementos adicionados ao titânio.

Na Tabela 5 são mostrados os valores de *Bo* e *Md* do titânio, zircônio e molibdênio. (ABDEL-HADY, HINOSHITA e MORINAGA, 2006).

Tabela 5 – Valores *Bo* e *Md* para os elementos de liga.

Elemento	<i>Bo</i>	<i>Md</i> (eV)
Ti	2,790	2,447
Zr	3,086	2,934
Mo	3,063	1,961

Para calcular os valores de *Bo* e *Md* para as ligas a serem utilizadas neste trabalho, é realizado um cálculo utilizando a porcentagem atômica de cada elemento em cada liga e os valores de *Bo* e *Md*, dos materiais precursores (ABDEL-HADY, HINOSHITA e MORINAGA, 2006):

$$\overline{Md} = \sum_i x_i Md_i \quad (3)$$

$$\overline{Bo} = \sum_i x_i Bo_i \quad (4)$$

onde: *x* é a porcentagem atômica do elemento de liga.

Em seguida, os valores são inseridos em um diagrama *Bo-Md* de acordo com a Figura 6. O cálculo dos parâmetros médios *Bo* e *Md* para as ligas utilizadas neste trabalho é apresentado na Tabela 6.

As ligas Ti-20Zr e Ti-20Zr-2,5Mo se encontram na região de fase α . As ligas Ti-20Zr-5Mo, Ti-20Zr-7,5Mo e Ti-20Zr-10Mo, se encontram em uma região próxima dos pontos de ligas com fase α'' .

Tabela 6 – Média dos parâmetros Bo-Md.

Liga	$\overline{Md}$	$\overline{Bo}$
Ti-20Zr	2,503	2,824
Ti-20Zr-2,5Mo	2,497	2,829
Ti-20Zr-5Mo	2,491	2,833
Ti-20Zr-7,5Mo	2,485	2,838
Ti-20Zr-10Mo	2,478	2,842

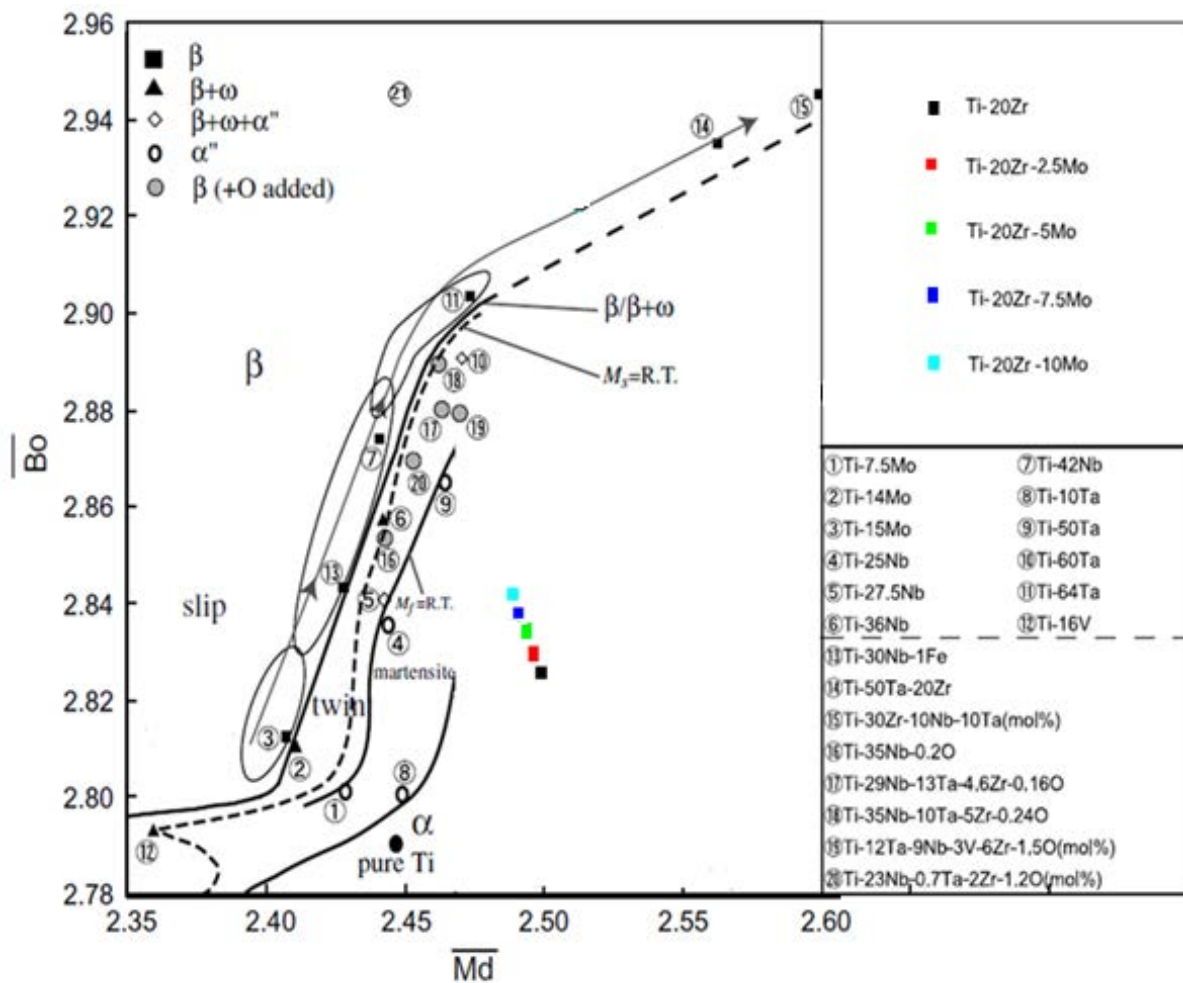


Figura 6 – Diagrama Bo-Md (adaptado de ABDEL-HADY, HINOSHITA e MORINAGA, 2006).

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo, será descrita a metodologia utilizada para a preparação e caracterização das amostras das ligas do sistema Ti-20Zr-Mo, que serão utilizadas neste trabalho.

5.1. Preparação das ligas do sistema Ti-20Zr-xMo

Para a preparação das amostras das ligas do sistema Ti-20Zr-xMo ($x = 0; 2,5; 5; 7,5$ e 10 %p), foram utilizados como materiais de partida o titânio comercialmente puro grau 2, adquirido da Sandinox, com formato de barra cilíndrica; zircônio comercialmente puro adquirido da Aldrich, com 99,8% de pureza, em formato de folha e molibdênio comercialmente puro, adquirido da Interchnik, na forma de fio com 99,9% de pureza.

Os materiais foram cortados usando uma cortadora de precisão Buehler, modelo Isomet 1000 e uma serra diamantada. Após o corte, os metais foram submetidos a uma decapagem química, com o intuito de retirar impurezas da superfície. Foi utilizada uma solução ácida composta de HNO_3 e HF na proporção volumétrica de 4:1 para o titânio e zircônio, e 6:1 para o molibdênio. Para concluir o método de limpeza superficial, foi utilizada uma lavadora ultrassônica modelo UNIQUE da Marconi, onde as ligas permaneceram imersas em acetona por 20 minutos.

Em seguida, os materiais tiveram as suas massas definidas para a fusão, dentro da estequiometria desejada. Para isso foi utilizada uma balança analítica OHAUS, modelo Explorer.

As fusões foram realizadas no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais (UNESP/Bauru), utilizando-se um forno à arco-voltaico, com cadinho de cobre refrigerado a água, eletrodo não-consumível de tungstênio e atmosfera controlada de argônio (Figura 7).

Os materiais foram colocados em um cadinho de cobre e submetidos a um vácuo de 10^{-2} mBar para eliminar impurezas da atmosfera. Para limpar a atmosfera no interior da câmara de fusão, foi adicionado argônio, deixando-o por cerca de 1 minuto. Em seguida, foi produzido novamente o vácuo da ordem de 10^{-2} mBar na câmara. Este procedimento, denominado purga, foi repetido por 5 vezes para garantir uma atmosfera inerte. Após a realização dos procedimentos citados, acionou-se a fonte elétrica do forno e ligou-se o sistema de refrigeração do cadinho de cobre. Com os metais no interior do cadinho, e com a diferença

de potencial entre o cadinho e o eletrodo gerado pela máquina de solda, ocorreu a formação de um arco elétrico que fundiu os metais precursores.

Para garantir uma boa homogeneidade a amostra foi refundida por mais cinco vezes, sempre sendo girada em 180°. A taxa de resfriamento não foi controlada.

As Figuras 8 a 12 são fotografias dos lingotes obtidos após o processo de fusão. Os lingotes apresentam uma coloração prateada indicadora da baixa concentração de impurezas e sem a verificação de trincas.



Figura 7 - Forno à arco voltaico.



Figura 8 - Fotografia do lingote Ti-20Zr



Figura 9 - Fotografia do lingote Ti-20Zr-
2,5Mo



Figura 10 - Fotografia do lingote Ti-20Zr-5Mo



Figura 11 - Fotografia do lingote Ti-20Zr-7,5Mo



Figura 12 - Fotografia do lingote Ti-20Zr-10Mo

Após o processo de fusão, pode ocorrer a formação de micro-segregações, que são regiões de composição não uniforme em curtas distâncias, causadas pelo processo de solidificação, onde o resfriamento não é uniforme. Um tratamento térmico de homogeneização pode reduzir estas regiões de micro segregação, os átomos se difundem para regiões de composição não uniforme obedecendo as leis da difusão. Neste tipo de tratamento, ocorrem todas as etapas descritas: a eliminação de tensões internas residuais, a eliminação da maior parte das discordâncias presentes no material, o crescimento dos grãos e a eliminação de micro segregações decorrente de um processo de solidificação não uniforme (VICENTE, 2014).

O tratamento térmico de homogeneização realizado neste trabalho consistiu em elevar a temperatura até 900 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, permanecendo neste patamar por 7 horas e taxa de resfriamento lento de 5°C/min.

A Figura 13 mostra um diagrama do tratamento térmico realizado e a Figura 14 mostra uma imagem do sistema de tratamentos térmicos utilizado.

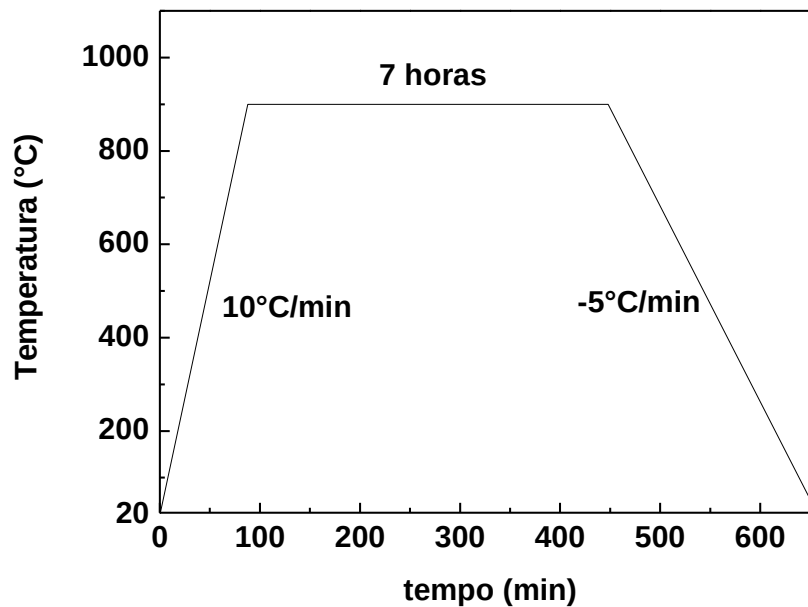


Figura 13 - Diagrama do tratamento térmico realizado.

Após o tratamento térmico de homogeneização, os lingotes passaram por um processo de laminação à quente para a obtenção de amostras em formato de lâminas. O tratamento térmico realizado na etapa anterior é importante para diminuir a probabilidade de ocasionarem trincas durante o processo de laminação.

A microestrutura do metal sofre alterações durante a laminação e a mudança mais visível é o formato do contorno de grão que se alonga no sentido da laminação. No caso de laminação à quente, a amostra é resfriada rapidamente após a sua passagem na laminadora, podendo reter a fase β do titânio. Na Figura 15 está apresentado um diagrama mostrando as alterações internas causadas pela laminação.

A laminação foi realizada em uma máquina FENN, no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), consistindo no aquecimento da amostra até a temperatura de 1000 °C, aproximadamente, e em seguida a redução de suas dimensões iniciais e resfriamento ao ar. A amostra foi finalizada com aproximadamente 4 mm de espessura. A parte (a) da Figura 16 mostra uma imagem do forno

mufla e a parte (b) da máquina utilizada para a laminação das amostras. A Figura 17 mostra uma fotografia de uma amostra após a laminação.



Figura 14 - Fotografia do sistema de tratamento térmico.

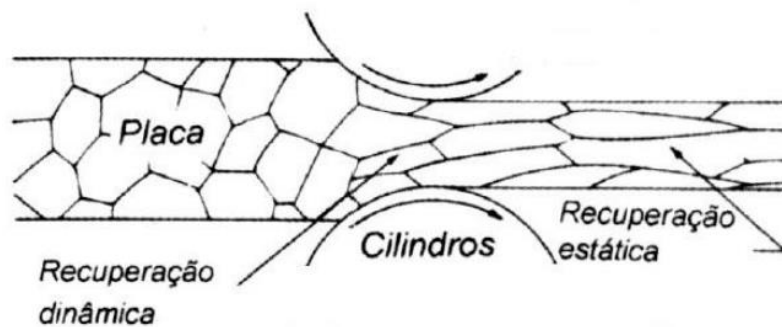


Figura 15 – Formato dos grãos após laminação. (BRESCIANI FILHO, 2011)



Figura 16 - Imagens do forno mufla (a) e laminadora (b).



Figura 17 - Imagem de uma amostra após o processo de laminação à quente.

Após a laminação, os materiais passaram por um processo de decapagem química para a retirada a camada de óxido formada na superfície do material.

É conhecido que a microestrutura do metal sofre alterações durante a laminação. Um tratamento térmico de recozimento pode reduzir as tensões internas causadas pelo processo mecânico de laminação. O objetivo do tratamento de recozimento é eliminar as tensões internas residuais, eliminar maior parte das discordâncias presentes no material e propiciar o crescimento dos grãos. O tratamento de recozimento consistiu em elevar a temperatura até 900 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, permanecendo neste patamar por 7 horas e taxa de resfriamento lento de 5°C/min.

Para melhorar a compreensão do trabalho, a Figura 18 mostra um fluxograma com as condições e processamentos realizados neste trabalho assim como as medidas realizadas em cada condição. As análises que estão escritas na cor preta são aquelas realizadas para verificar a qualidade da amostra; em vermelho são as medidas realizadas para avaliar o efeito do molibdênio substitucional no sistema Ti-20Zr-Mo e em azul são as medidas realizadas para analisar o efeito dos processos termomecânicos.

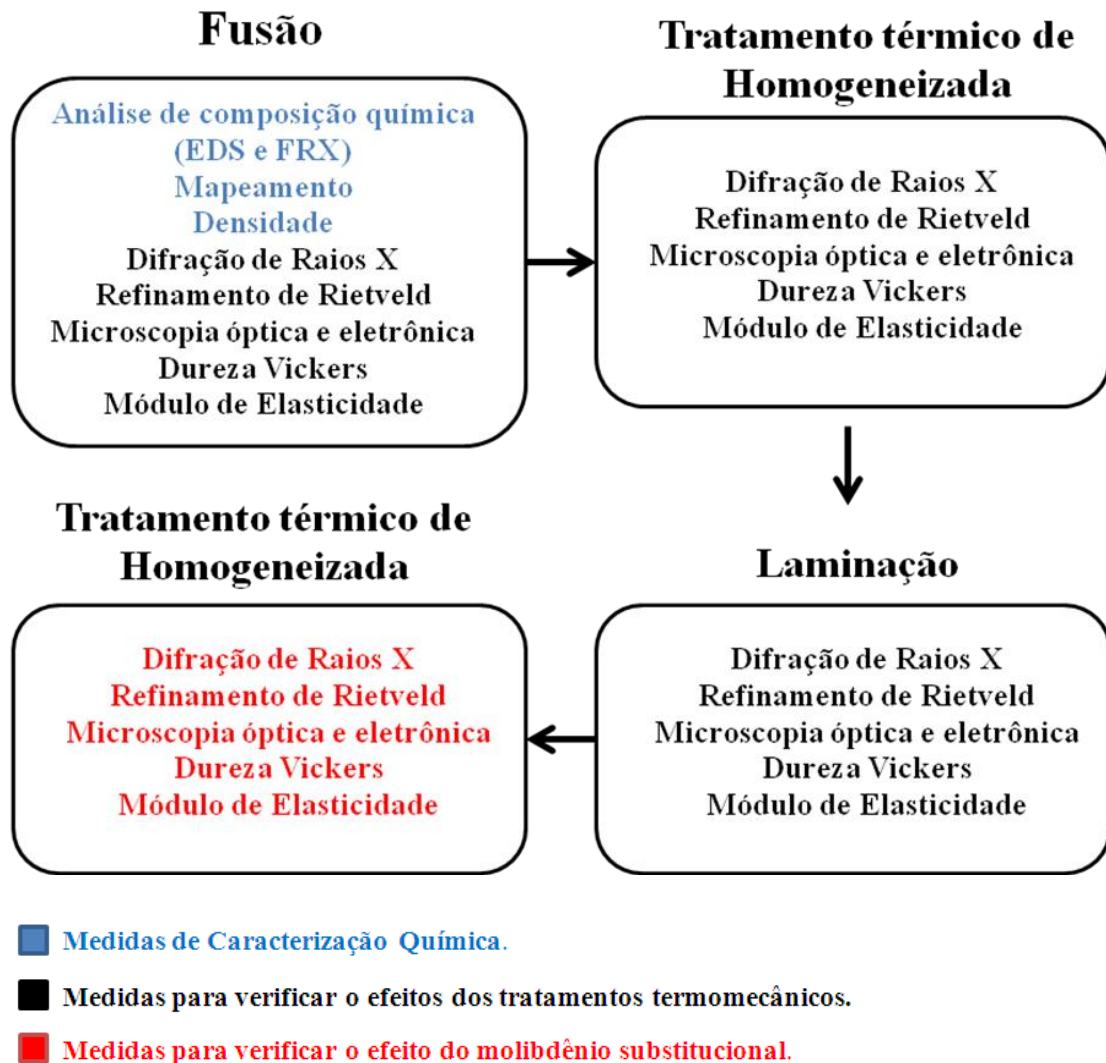


Figura 18 - Fluxograma mostrando os processamentos e medidas realizadas em cada condição de trabalho.

Após a laminação e o tratamento térmico de alívio de tensões, as amostras foram submetidas à caracterização química, estrutural, microestrutural e mecânica.

5.2. Caracterização das ligas do sistema Ti-20Zr-Mo

5.2.1. Análise de Composição Química

A técnica de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) e a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) são técnicas utilizadas para detectar elementos químicos em materiais.

Quando um feixe de elétrons é incidido no material, os elétrons das camadas mais externas do material são excitados, mudando de níveis energéticos e perdendo sua estabilidade. Para recuperar o seu estado de menor energia, os elétrons excitados voltam para as suas camadas iniciais e nesse processo é liberada a energia que foi adquirida pela colisão com o feixe eletrônico. Essa energia liberada é medida por um detector e como os elétrons de cada átomo possuem valores de energias distintas, é possível determinar quais elementos químicos estão presentes no ponto em que o feixe de elétrons foi incidido no material (ASKELAND, 2003).

O Espectrômetro FRX utilizado é um equipamento da Shimadzu modelo EDX-720. Utilizou-se as seguintes configurações: tensão do tubo de 15 keV (Na a Sc) e 50 keV (Ti a U) com corrente no tubo de 184 e 25 μA , respectivamente; colimador de 10 mm; tempo real de integração de 100s; atmosfera a vácuo e detector de Si(Li) refrigerado com nitrogênio líquido. As medidas de dureza foram realizadas na Universidade Federal do Paraná (UFPR), campus de Curitiba.

5.2.2. Densidade

Para efetuar as medidas de densidade, foi utilizada a mesma balança analítica utilizada na pesagem dos metais precursores. Para a obtenção da densidade, primeiramente deve-se medir a massa do corpo fora da água e depois medir a massa aparente da liga dentro da água, com densidade de aproximadamente 0,998 g/cm^3 na temperatura de 23°C (LIDE, 2005). A densidade das amostras foi obtida por intermédio da equação (5).

$$\rho_{amostra} = \frac{m}{(m - m_{liq})} \rho_{liq} \quad (5)$$

Essa equação relaciona a densidade de um sólido com a sua massa aparente em um fluido, massa no ar e densidade do fluido.

Os valores teóricos para a densidade de cada liga foram calculados utilizando a seguinte equação (ASKELAND, 2003):

$$\rho = \frac{\left(\frac{\rho_{Ti} m_{Ti}}{M_{Ti}} \right) + \left(\frac{\rho_{Zr} m_{Zr}}{M_{Zr}} \right) + \left(\frac{\rho_{Mo} m_{Mo}}{M_{Mo}} \right)}{\left(\frac{m_{Ti}}{M_{Ti}} + \frac{m_{Zr}}{M_{Zr}} + \frac{m_{Mo}}{M_{Mo}} \right)} \quad (6)$$

onde: ρ_{Ti} , ρ_{Mo} e ρ_{Zr} são as densidades teóricas de cada elemento que compões a liga, m_{Ti} , m_{Zr} , m_{Mo} são as massas de titânio, zircônio e molibdênio, M_{Ti} é a massa atômica do titânio, M_{Zr} é a massa atômica do zircônio e M_{Mo} é a massa atômica do molibdênio.

5.2.3. Difração de Raios X

As medidas de difração de raios X foram realizadas num difratômetro Rigaku D/Max 2100PC. O método utilizado para a realização das medidas foi o método do pó. Utilizaram-se os seguintes parâmetros: radiação Cu-K α ($\lambda = 1.544 \text{ \AA}$), corrente de 20 mA, potencial de 40 kV, tempo de permanência de 1,6s e passo de 0,02 graus, de 20° à 100°, modo de tempo fixo. A Figura 19 mostra uma fotografia do aparelho de difração de raios X utilizado.

Foi escolhido o método do pó para poder fazer o refinamento microestrutural pelo método de Rietveld, pois essa técnica apenas é utilizada para quantificar dados de difração de raios X para amostra em formato de pó.

5.2.4. Refinamento de Rietveld

O Método de Rietveld permite realizar o refinamento de estruturas cristalinas, a partir de dados de difração de raios X. É um método muito utilizado para detectar fases cristalinas, indexação de picos de difração, cálculo dos parâmetros de rede e quantidade de fases (RIETVELD, 1969; YOUNG, 1995; WILL, 2006).



Figura 19 - Aparelho de difração de raios X utilizado neste trabalho.

Índices estatísticos como R_{wp} , R_{exp} , χ^2 e RF^2 , definem a qualidade do refinamento. A diminuição do índice R_{wp} indica que o refinamento está sendo bem sucedido (YOUNG, 1995).

O refinamento dos difratogramas de raios X foi realizado utilizando o programa GSAS (LARSON e VON DREELE, 1994), com interface EXPEGUI (TOBI, 2001) e fichas cristalográficas do banco de dados do International Crystallographic Diffraction Data (ICDD).

O programa *General Analyzer System Structure* (GSAS), utiliza o parâmetro χ^2 (*goodness of fit*) para verificar a convergência do refinamento. Tal parâmetro é determinado por:

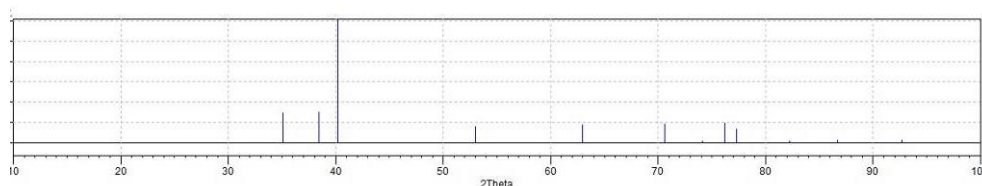
$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \frac{M}{N - P} \quad (7)$$

RF^2 é uma função das intensidades dos picos e relaciona a qualidade dos picos refinados com o modelo inserido da ficha cristalográfica (YOUNG, 1995):

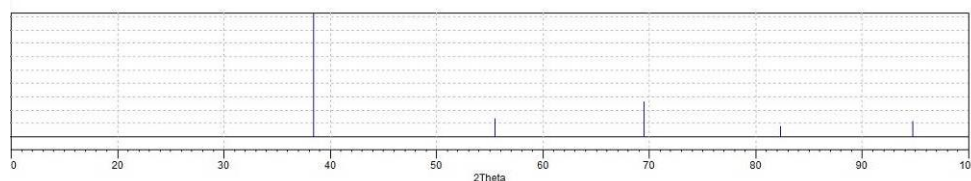
$$RF^2 = \frac{\sum_{hkl} |F_{hkl}(obs) - F_{hkl}(calc)|}{\sum_{hkl} |F_{hkl}(obs)|} \quad (8)$$

As fichas cristalográficas foram utilizadas baseando-se na estrutura cristalina do titânio, comparada com os picos de difração obtidos para as ligas.

A Figura 20 apresenta os padrões de difração das fichas cristalográficas utilizadas nos refinamentos. As informações da fase α'' foram inseridas manualmente seguindo resultados sugeridos por Banumathy (2009).



(a) Estrutura hexagonal compacta (P6₃/mmc) (ICCD, 2015)



(b) Estrutura cúbica de corpo centrado ($Im\bar{3}m$) (ICCD, 2015)

Figura 20 – Padrões de difração das fichas cristalográficas do titânio.

5.2.5. Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura

Antes das medidas de microscopia, as amostras necessitam de uma preparação especial para que sejam reveladas as fases presentes. Para a preparação das amostras para microscopia óptica, foi utilizada uma politriz da Arotec modelo Aropol. Para analisar a micrografia da liga, as amostras foram cortadas com um comprimento de aproximadamente de 2 milímetros e embutidas à quente em molde de baquelite em uma embutidora da Arotec modelo PRE 300. A Figura 21 mostra uma imagem da amostra Ti-20Zr embutida.



Figura 21 – Amostra Ti-20Zr embutida em molde de baquelite.

Em seguida, as amostras foram lixadas e polidas em politriz e as lixas d'água (marca 3M) utilizadas possuíam granulações de 360, 400, 500, 600, 1200 e 1500 mesh. Após o lixamento as amostras foram polidas em suspensão de diamante e alumina, com 1 μm e 0,25 μm , com tempo de 10 e 5 minutos, respectivamente.

Para revelar as superfícies das amostras, foi realizado um ataque químico, utilizando uma solução volumétrica de 15% de HNO_3 , 5% de HF e 80% de H_2O .

Para a obtenção das imagens foi utilizado um microscópio Olympus modelo BX51M, cuja fotografia é mostrada na Figura 22. As imagens foram obtidas com ampliações de 100x, 200x, 500x e 1000x. Já as medidas de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um microscópio Carls Zeiss, modelo EVO-015, cuja imagem é mostrada na Figura 23.



Figura 22 – Microscópio óptico utilizado.



Figura 23 – Microscópio eletrônico de varredura.

5.2.6. Dureza Vickers

O valor de dureza Vickers (HV) é o quociente da carga aplicada pela área de impressão deixada na amostra (ASM INTERNATIONAL, 2005):

$$HV = \frac{F}{A} \quad (9)$$

onde: F é a carga aplicada e A é a área de impressão deixada na amostra.

O microdurômetro utilizado nas medidas de dureza foi um Shimadzu modelo HMV-2, ligado a um microcomputador que fornece os valores obtidos pelo experimento por meio de um software, Newase Testing Instruments, cuja fotografia é mostrada na Figura 24. As medidas de dureza foram realizadas no Laboratório de Bioquímica, da Universidade de São Paulo (USP), campus de Bauru.

De maneira análoga à microscopia, as ligas foram embutidas, lixadas e polidas, fazendo com que as duas superfícies de maior contato, sejam paralelas. Na amostra foram realizadas 5 identações, com força de 0,245 N, carga de 25 g em uma duração de 60 segundos.



Figura 24 - Fotografia do microdurômetro.

5.2.7. Módulo de Elasticidade

Módulo de elasticidade é uma medida para a rigidez do material, é uma propriedade importante a ser estudada para possíveis materiais que podem ser utilizadas como implantes, pois se existir uma grande diferença do módulo de elasticidade do implante como o osso, pode levar a perda óssea e do material implantado. Seu valor depende das ligações atômicas na rede cristalina e as distâncias entre os átomos, portanto, esse valor é sensível à adição de elementos e de processamentos termomecânicos e deformação (ASKELAND, 2003).

Se existe uma diferença do módulo de elasticidade entre o osso e o implante pode acontecer o fenômeno chamado *stress-shielding* (NAGELS, 2003). Quando o implante possuir maior módulo de elasticidade que o osso, o material possui maior capacidade de absorção da carga, diminuindo a carga que era aplicada diretamente no osso. Isso ocorre porque o osso humano se modela conforme as resultantes das cargas que são aplicadas no mesmo. Se o valor da carga diminuir, o carregamento em um osso diminui, e o osso se torna mais frágil, menos denso e mais fraco (SUMNER, 1998).

Para as medidas do módulo de elasticidade, foi utilizado um equipamento Sonelastic®, baseadas na técnica de excitação por impulso. A Figura 25 mostra uma imagem do equipamento utilizado.

Cada material ao ser golpeado emite um som característico que depende das suas propriedades elásticas, dimensão geométrica e massa. O som emitido contém informações que permitem determinar as propriedades elásticas, como o módulo de elasticidade e as frequências naturais de vibração pela pancada (ATPC ENGENHARIA FÍSICA, 2013).

A amostra é presa pelos seus pontos nodais e um ponteiro magnético excita o corpo de prova com um leve impulso mecânico. Um microfone captura o som emitido e mede a frequências de atenuação da resposta acústica. Assim, é possível calcular o módulo de elasticidade do material (ASTM E1876, 2009).



Figura 25 - Fotografia do equipamento para medidas de Módulo de Elasticidade.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste Capítulo serão apresentados os resultados obtidos e as discussões envolvendo tais resultados.

6.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

A caracterização química foi realizada inicialmente por Espectrometria por Dispersão de Elétrons (EDS), posteriormente uma análise de mais cuidadosa foi realizada utilizando a técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX).

A medida de densidade e o mapeamento químico por EDS são as análises finais importantes para analisar a estequiometria dos materiais.

6.1.1. EDS e FRX

Na Figura 26 são apresentados os espectros de EDS das ligas na condição bruta de fusão. O elemento titânio é representado pela cor vermelha, o zircônio pela cor verde e molibdênio branco.

Nos espectros, é possível observar somente a presença de picos dos elementos de liga titânio, zircônio e molibdênio. São encontrados picos com energias $K\alpha$, $L\alpha$ e $K\beta$ do titânio. O pico mais intenso do zircônio e molibdênio corresponde as suas camadas $L\alpha$.

A Tabela 7 apresenta os resultados da análise quantitativa de EDS obtida a partir dos espectros da Figura 26 e a Tabela 8 apresenta os resultados por FRX.

Os resultados de composição química por EDS mostra que a quantidade de cada elemento em porcentagem em peso é próximo do valor nominal, tendo uma variação máxima de diferença de 13% de erro de zircônio na liga Ti-20Zr-5Mo e de molibdênio na liga Ti-20Zr-10Mo.

Segundo a norma ASTM 2066 (2008) uma liga binária Ti-15%p.Mo deve possuir uma composição química molibdênio entre 14%p. e 16%p. Analisando a margem de erro das ligas Ti-20Zr-xMo e comparando a norma estabelecida pela ASTM 2066, nota-se que a ligas foram obtidas de forma satisfatória.

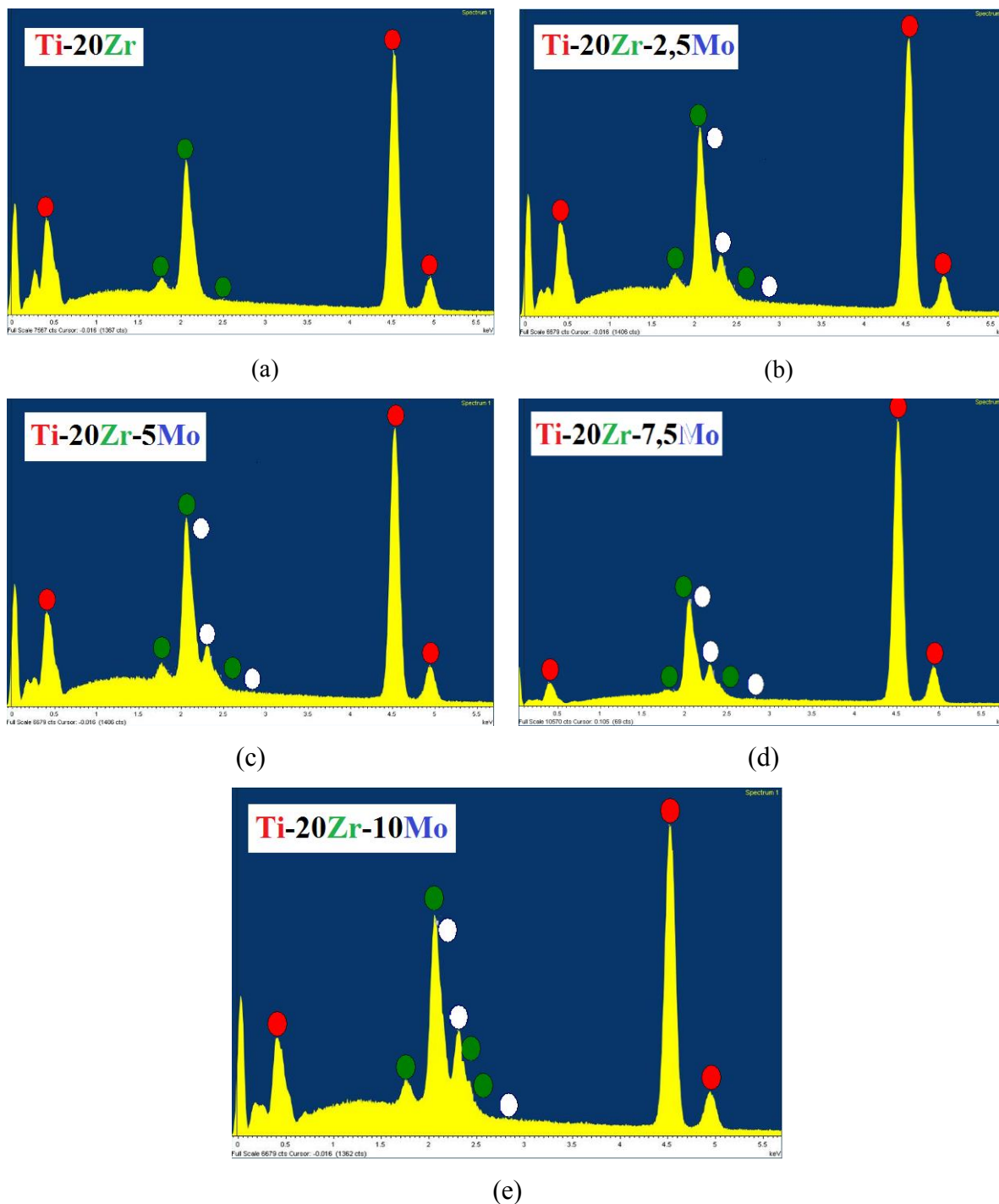


Figura 26 – Análise química qualitativa por EDS, para as amostras das ligas Ti-20Zr (a), Ti-20Zr-2,5Mo (b), Ti-20Zr-5Mo (c), Ti-20Zr-7,5Mo (c) e Ti-20Zr-10Mo (e), após a fusão.

Os resultados de composição por FRX são apresentados na Tabela 8, nota-se uma pequena quantidade de impureza silício, esse teor detectado é resíduo do material que compõe o receptor de radiação do espectrômetro. É possível notar também que o teor de zircônio

possui aproximadamente 1% em peso a menos do esperado, já o molibdênio, possui 1% em peso a mais que o valor estipulado, essa foi uma tendência observada em todas as ligas. As energias de emissão de raios-x do zircônio e molibdênio são próximos entre 2,0 KeV e 2,5 KeV, se tratando de ondas, pode ocorrer a soma de intensidade de picos, tendo uma troca de informações na quantificação nesse dois elementos químicos.

Tabela 7 – Análise química quantitativa por EDS, para as amostras do sistema Ti-20Zr-Mo.

Liga	Ti (%p.)	Zr (%p.)	Mo (%p.)
Ti-20Zr	78,1 ± 0,2	21,9 ± 0,2	-
Ti-20Zr-2,5Mo	76,3 ± 0,2	21,1 ± 0,2	2,7 ± 0,2
Ti-20Zr-5Mo	71,2 ± 0,2	22,8 ± 0,2	5,9 ± 0,2
Ti-20Zr-7,5Mo	71,1 ± 0,2	21,0 ± 0,2	7,9 ± 0,2
Ti-20Zr-10Mo	66,2 ± 0,2	22,4 ± 0,2	11,4 ± 0,2

Tabela 8 – Análise química quantitativa por FRX, para as amostras do sistema Ti-20Zr-Mo.

Liga	Si (%p.) (impureza)	Zr (%p.)	Mo (%p.)
Ti-20Zr	1,3	18,9	0,1
Ti-20Zr-2,5Mo	1,3	18,5	3,5
Ti-20Zr-5Mo	1,3	18,7	6,5
Ti-20Zr-7,5Mo	1,2	18,2	8,9
Ti-20Zr-10Mo	1,1	17,8	11,4

Na Figura 27 são mostrados os mapeamentos da distribuição dos elementos por eds que constituem a liga. Observa-se uma ótima distribuição, indiciando que o procedimento realizado garantiu uma amostra bem homogênea, sem a presença de aglomerados ou segregados.

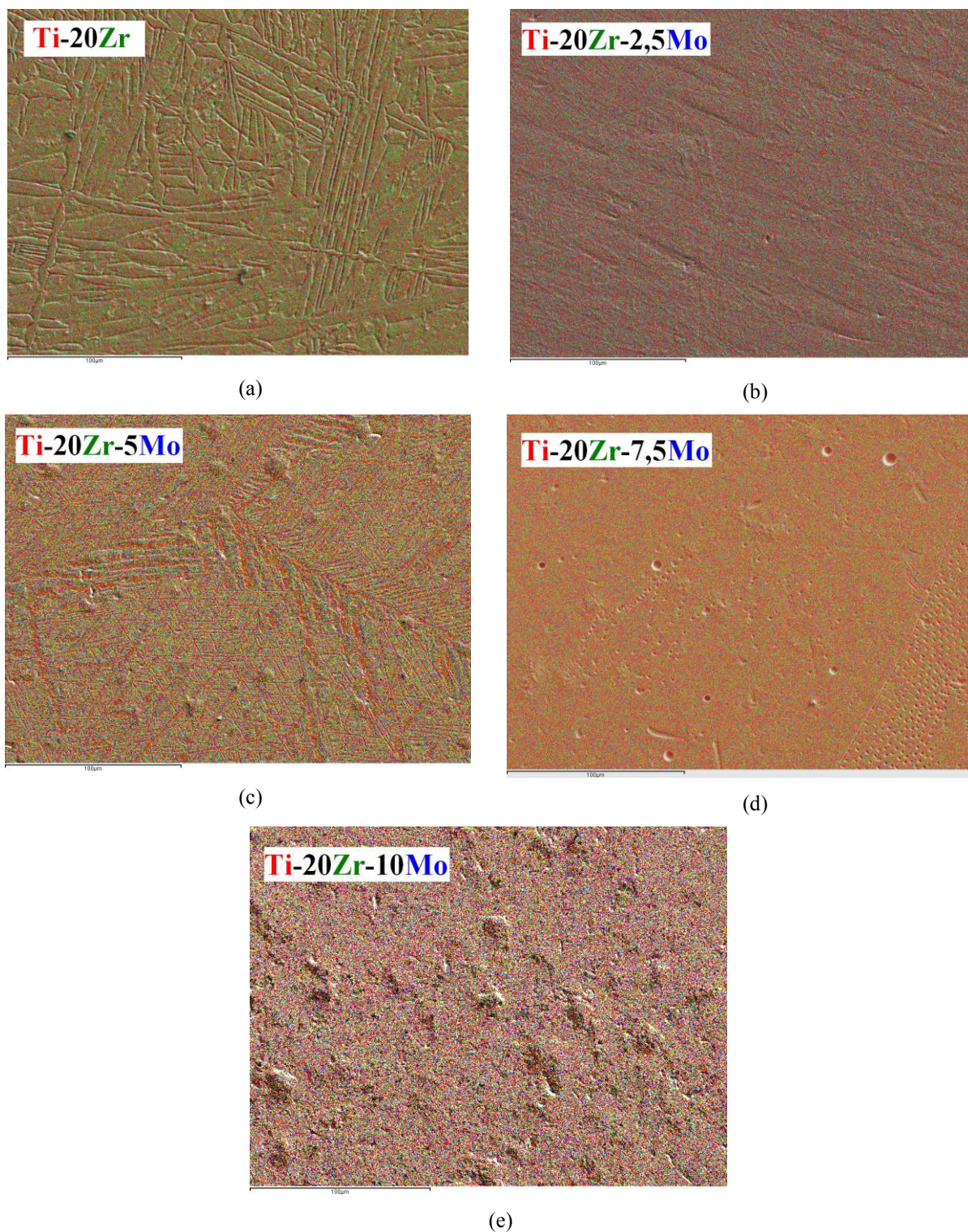


Figura 27 – Mapeamento químico, por EDS, para as amostras das ligas Ti-20Zr (a), Ti-20Zr-2,5Mo (b), Ti-20Zr-5Mo (c), Ti-20Zr-7,5Mo (c) e Ti-20Zr-10Mo (e), após a fusão.

6.1.2. Medidas de densidade.

Os resultados de densidade mostram pouca variação nos valores experimental com os valores teóricos, os valores permanecendo próximos ao valor teórico calculado para cada liga, indicando que a composição das ligas está próxima aos valores estequiométricos. Observa-se ainda, que a o valor da densidade da liga aumentou comparado com o valor da densidade do titânio puro, pois a massa atômica do molibdênio e zircônio são quase o dobro do titânio (Vide Tabela 1, 2 e 3), proporcionando assim um acréscimo do valor da densidade. A Figura 28 mostra os valores para a densidade das amostras da liga após a fusão.

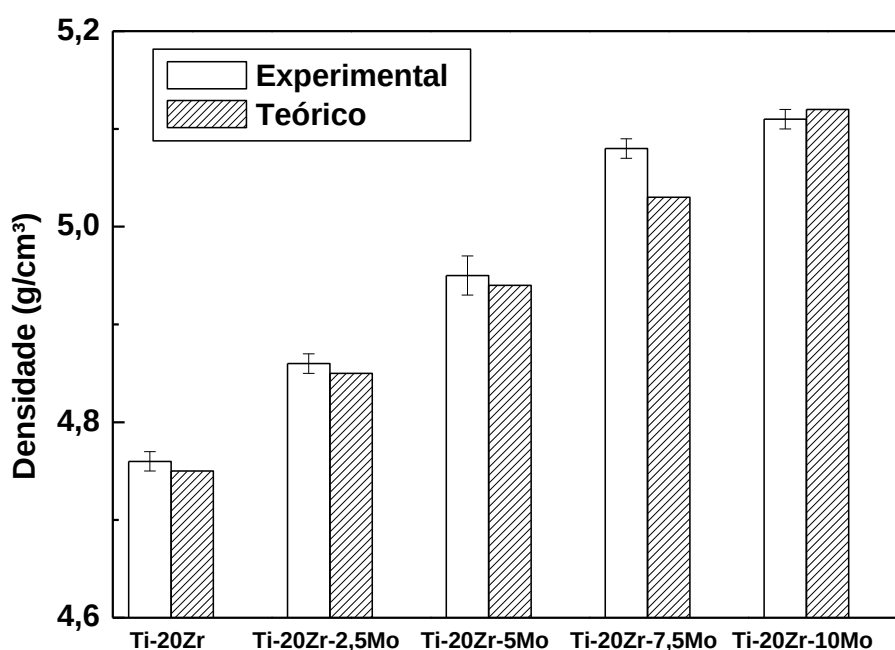


Figura 28 – Densidade das amostras da liga Ti-20Zr-Mo.

De forma geral, os resultados da análise química por EDS indicaram que as ligas produzidas possuíam composição química próxima aos valores nominais. Valores de impurezas não foram detectados pela técnica. O mapeamento e medida de densidade mostraram resultados satisfatórios com relação à homogeneidade química, o que indica uma boa qualidade para serem utilizadas no estudo.

6.2. EFEITO DOS TRATAMENTOS TERMOMECÂNICOS

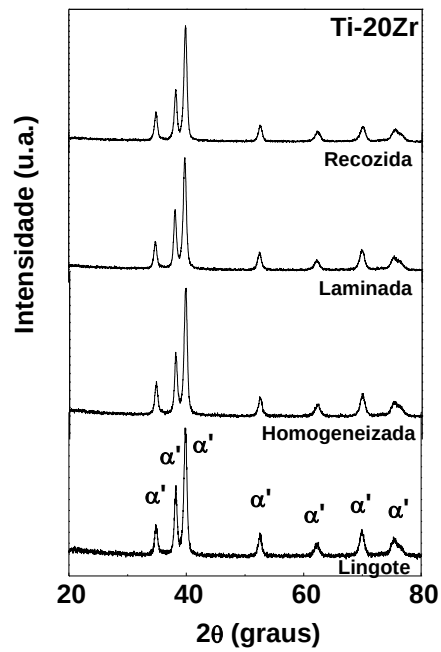
Nesta seção será analisado o efeito do processamento, isto é, serão mostrados resultados da caracterização das ligas após a fusão, tratamento térmico de homogeneização, laminação e tratamento térmico de recozimento.

Os difratogramas de raios X para as amostras das ligas do sistema Ti-20Zr-Mo, após a fusão e os processamentos termomecânicos, são exibidos na Figura 29. Pode ser observado que em algumas ligas a estrutura cristalina foi sensível aos processamentos termomecânicos.

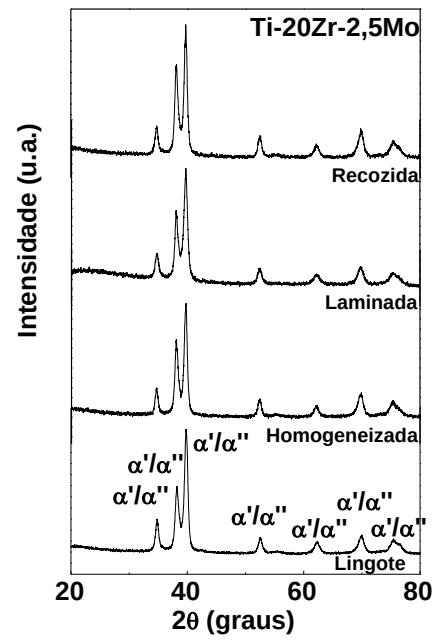
Os padrões de difração de raios X das liga Ti-20Zr e Ti-20Zr-2,5Mo apresentaram picos da fase α' e $\alpha'+\alpha''$, respectivamente. Pode ser observado que os tratamentos modificaram a intensidade dos picos e suas larguras, que pode estar relacionado com a mudança nos parâmetros de rede, tamanho de cristalito, microdeformação e, no caso de amostras policristalinas, a porcentagem de fase (WEISS E SEMIATIN, 1998; LEYENS E PETERS, 2003). Pode-se observar uma maior intensidade dos picos α' para as amostras nas condições tratadas termicamente (homogeneizada e recozida) que pode estar relacionada com a estabilidade desta fase devido ao processo térmico.

Os padrões de difração das ligas Ti-20Zr-5Mo, Ti-20Zr-7,5Mo e Ti-20Zr-10Mo apresentaram picos da fase α'' e β . Nas ligas com 5 e 7,5%p de molibdênio os tratamentos, novamente, alteraram apenas a intensidades dos picos. Na liga Ti-20Zr-10Mo na condição homogeneizada é possível notar picos característicos da fase α'' com baixa intensidade e picos β com maior intensidade, mostrando sua predominância. Nesta mesma liga após a laminação apenas são observados picos β e após o recozimento os pequenos picos α'' apareceram.

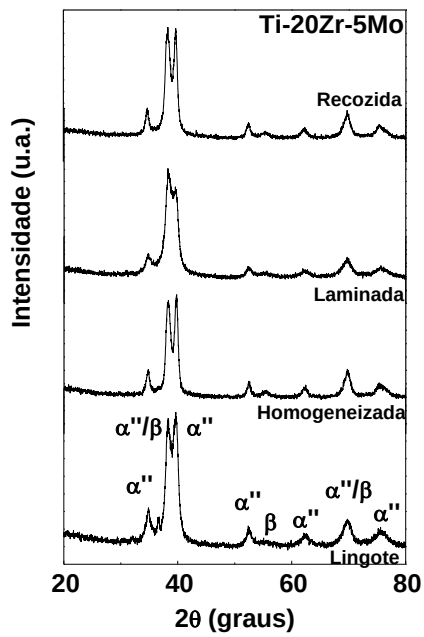
Como os tratamentos térmicos de homogeneização e recozimento são efetuados em temperaturas acima da β -transus, com resfriamento a uma taxa lenta, o material metaestável consegue mudar a sua estrutura cristalina quando a temperatura decai após passar pela β -transus, devido ao tempo necessário para a estrutura β se modificar para a estrutura α'' . Já em um resfriamento rápido, a estrutura β é mantida no material como acontece no processo de fusão e laminação (LÜTJERING E WILLIAMS, 2003; CORREA, 2015).



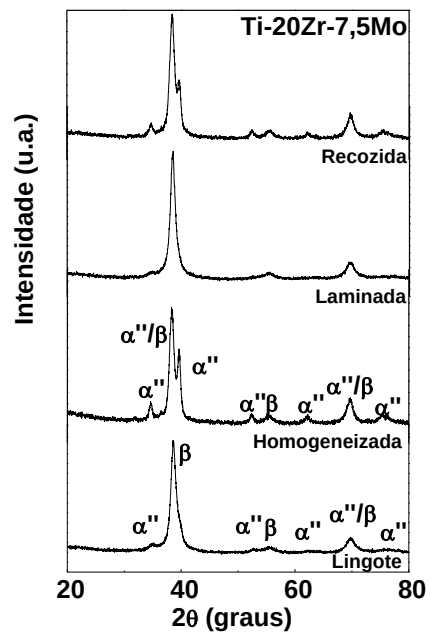
(a)



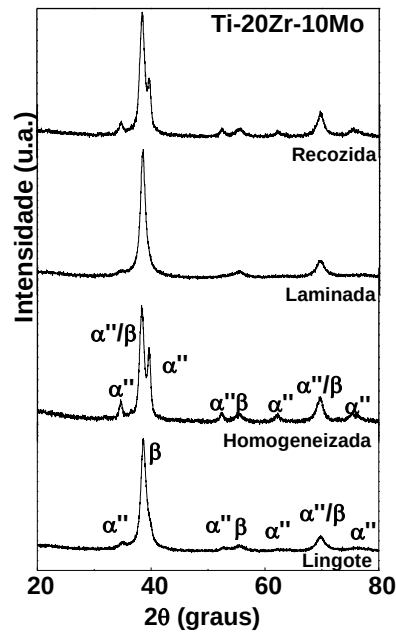
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 29 - Padrões de difração de raios X para as amostras das ligas Ti-20Zr(a), Ti-20Zr-2,5Mo (b), Ti-20Zr-5Mo (c), Ti-20Zr-7,5Mo (d) e Ti-20Zr-10Mo (e), após a fusão e os tratamentos termomecânicos.

Para obter maiores informações dos dados experimentais da técnica de difração de raios X, foi feito um refinamento estrutural teórico dos difratogramas. Um exemplo do refinamento do difratograma de raios X obtido para a amostra da liga Ti-20Zr é mostrado na Figura 30. A linha em preto indica os dados experimentais do difratograma, a linha vermelha indica a intensidade calculada pelo refinamento, a linha verde mostra o background e a linha azul mostra o resíduo, que é a diferença entre a intensidade experimental e calculada. O gráfico mostra uma boa aproximação entre as intensidades experimental e calculada, o que indica um bom refinamento dos dados.

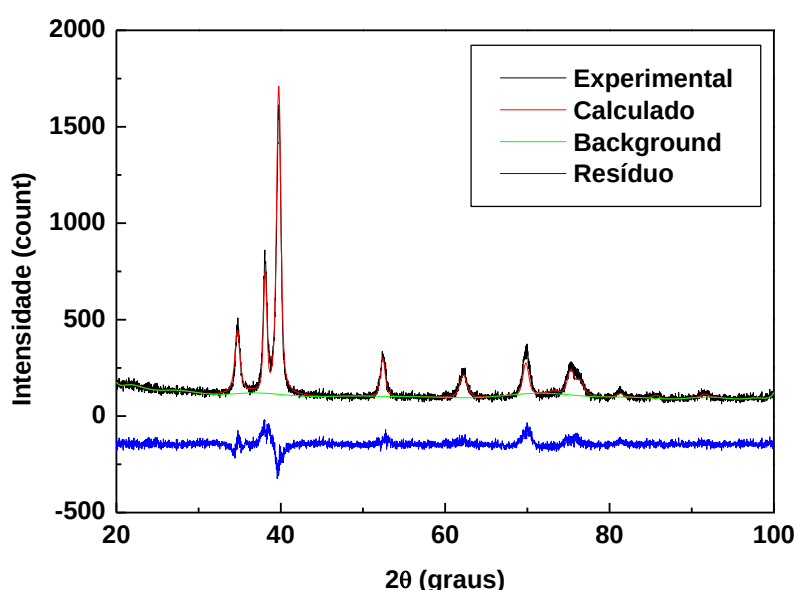


Figura 30 - Gráfico do refinamento do difratograma de raios X para uma amostra da liga Ti-20Zr, utilizando o Método de Rietveld, após a fusão.

Na Tabela 9 são apresentados os parâmetros de mérito do refinamento do difratograma para a amostra da liga Ti-20Zr. Os resultados mostram valores de χ^2 baixos, o que indica um bom refinamento dos dados. O χ^2 deve ser igual a 1 para um refinamento perfeito, porém valores abaixo de 5 já refletem um refinamento otimizado. As Tabelas 10 a 13 apresentam os parâmetros de mérito do refinamento dos difratogramas de Raios X para as demais amostras utilizadas neste trabalho, nas condições de fusão e tratamentos termomecânicos. Pode ser observado, que para todas as condições e em todas as amostras, o χ^2 esteve abaixo de 2,5, indicando a boa qualidade dos refinamentos.

Tabela 9 - Parâmetros de mérito para a análise dos difratogramas de raios X, utilizando o Método de Rietveld, para as amostras da liga Ti-20Zr, após a fusão e tratamentos termomecânicos.

Ti-20Zr	χ^2	RF² (%)
Lingote	1,647	13,56
Homogeneizada	1,928	19,04
Laminada	2,026	15,63
Recozida	2,013	14,61

Tabela 10 - Parâmetros de mérito para a análise dos difratogramas de raios X, utilizando o Método de Rietveld, para as amostras da liga Ti-20Zr-2,5Mo, após a fusão e tratamentos termomecânicos.

Ti-20Zr-2,5Mo	χ^2	RF² (%)
Lingote	1,944	12,01
Homogeneizada	1,866	28,63
Laminada	1,606	14,76
Recozida	2,318	20,98

Tabela 11 - Parâmetros de mérito para a análise dos difratogramas de raios X, utilizando o Método de Rietveld, para as amostras da liga Ti-20Zr-5Mo, após a fusão e tratamentos termomecânicos.

Ti-20Zr-5Mo	χ^2	RF² (%)
Lingote	1,322	10,72
Homogeneizada	1,300	6,32
Laminada	1,317	3,40
Recozida	1,419	15,63

Tabela 12 - Parâmetros de mérito para a análise dos difratogramas de raios X, utilizando o Método de Rietveld, para as amostras da liga Ti-20Zr-7,5Mo, após a fusão e tratamentos termomecânicos.

Ti-20Zr-7,5Mo	χ^2	RF ² (%)
Lingote	1,665	13,36
Homogeneizada	1,247	5,34
Laminada	1,553	11,24
Recozida	1,292	14,76

Tabela 13 - Parâmetros de mérito para a análise dos difratogramas de raios X, utilizando o Método de Rietveld, para as amostras da liga Ti-20Zr-10Mo, após a fusão e tratamentos termomecânicos.

Ti-20Zr-10Mo	χ^2	RF ² (%)
Lingote	1,514	5,69
Homogeneizada	1,394	5,22
Laminada	1,194	4,40
Recozida	1,405	5,78

As Tabelas 14 a 18 mostram os resultados obtidos para a análise qualitativa de fases e os parâmetros de rede para as amostras utilizadas neste trabalho para cada condição de processamento.

Tabela 14 – Porcentagem de fases e parâmetros de rede, para as amostras da liga Ti-20Zr, obtidos pelo Método de Rietveld, após cada condição de processamento.

Ti-20Zr	Fase (%)			Parâmetro de rede (Å)		
	α'	α''	β	a	b	c
Lingote	100	0	0	2,999 (1)	2,999 (1)	4,731 (1)
Homogeneizada	100	0	0	2,976 (1)	2,976 (1)	4,723 (1)
Laminada	100	0	0	2,993 (1)	2,993 (1)	4,744 (1)
Recozida	100	0	0	2,992 (1)	2,992 (1)	4,740 (1)

Tabela 15 - Porcentagem de fases e parâmetros de rede, para as amostras da liga Ti-20Zr-2,5Mo, obtidos pelo Método de Rietveld, após cada condição de processamento.

Ti-20Zr-2,5Mo	Fase (%)			Parâmetro de rede (Å)		
	α'	α''	β	a	b	C
	64	36	0	2,928 (1)	2,928 (1)	4,731 (1)
				3,311 (1)	5,130 (7)	4,721 (1)
Homogeneizada	76	24	0	2.991 (1)	2.991 (1)	4.734 (1)
				3.346 (1)	5.146 (7)	4.718 (4)
Laminada	63	37	0	2,990 (1)	2,990 (1)	4.739 (1)
				3.251 (4)	5,057 (7)	4,683 (7)
Recozida	72	28	0	2,991 (1)	2,991 (1)	4,738 (1)
				3,260 (9)	5,090 (9)	4,690 (9)

Tabela 16 - Porcentagem de fases e parâmetros de rede, para as amostras da liga Ti-20Zr-5Mo, obtidos pelo Método de Rietveld, após cada condição de processamento.

Ti-20Zr-5Mo	Fase (%)			Parâmetro de rede (Å)		
	α'	α''	β	a	b	c
Lingote	0	48	52	3,011 (2)	5,132 (3)	4,722
				3,324 (2)	3,324 (2)	3,324 (2)
Homogeneizada	0	63	37	3.001 (1)	5.152 (2)	4.730 (2)
				3.312 (1)	3,312 (1)	3,312 (1)
Laminada	0	57	43	3,017 (2)	5,127 (4)	4.711 (3)
				3.322 (2)	3.322 (2)	3.322 (2)
Recozida	0	60	40	2,999 (1)	5.164 (2)	4,730 (2)
				3,313 (1)	3,313 (1)	3,313 (1)

Tabela 17 - Porcentagem de fases e parâmetros de rede, para as amostras da liga Ti-20Zr-7,5Mo, obtidos pelo Método de Rietveld, após cada condição de processamento.

Ti-20Zr-7,5Mo	Fase (%)			Parâmetro de rede (Å)		
	α'	α''	β	a	b	c
Lingote	0	34	66	3.093 (6)	5.030 (8)	4.701 (6)
				3,317 (1)	3,317 (1)	3,317 (1)
Homogeneizada	0	38	62	3.002 (2)	5.168 (3)	4.717 (3)
				3.313 (1)	3,313 (1)	3,313 (1)
Laminada	0	29	71	3,138 (5)	5,115 (8)	4.610 (8)
				3.319 (1)	3.319 (1)	3.319 (1)
Recozida	0	35	65	2,998 (2)	5,162 (4)	4,719 (3)
				3,310 (1)	3,310 (1)	3,310 (1)

Tabela 18 - Porcentagem de fases e parâmetros de rede, para as amostras da liga Ti-20Zr-10Mo, obtidos pelo Método de Rietveld, após cada condição de processamento.

Ti-20Zr-10Mo	Fase (%)			Parâmetro de rede (Å)		
	α'	α''	β	a	b	c
Lingote	0	1	99	2,900 (1)	4,900 (1)	4,700 (1)
				3,312 (1)	3,312 (1)	3,312 (1)
Homogeneizada	0	2	98	2,900(1)	5.300(2)	4.300(2)
				3.297 (1)	3.297 (1)	3.297 (1)
Laminada	0	0	100	3,313 (1)	3,313 (1)	3,313 (1)
Recozida	0	0	100	3,297 (1)	3,297 (1)	3,297 (1)

Pode ser observado que, os parâmetros de rede da fase α' se encontram dilatados em relação ao titânio, devido à adição de zircônio, que em razão de seu maior raio atômico distorce a estrutura cristalina do titânio. Com relação aos efeitos dos processos termomecânicos, os resultados do refinamento mostraram que a liga Ti-20Zr não teve alterações quantitativas nas fases devido aos processamentos. E os parâmetros de rede não tiveram mudanças significativas, apenas houve uma pequena diminuição do volume da célula unitária após o tratamento térmico de homogeneização.

Na liga Ti-20Zr-2,5Mo observa-se a coexistência das fases α' em maior quantidade. A liga bruta de fusão possui uma fração de 64% de fase α' e 36% de α'' . Após o tratamento térmico de homogeneização a porcentagem da fase α' aumentou (76%) e α'' caiu (24%), devido a recristalização da amostra. Após a laminação, observa-se um aumento na porcentagem da fase α'' (37%), e o tratamento de recozimento diminui a mesma, voltando nas condições próximas após o primeiro tratamento térmico (28%). A laminação gera altas taxas de resfriamento e deformações externas nas ligas, condições necessárias para a formação da fase metaestável α'' . O tratamento térmico de recozimento alivia as tensões internas da laminação diminuindo a porcentagem da fase α'' (CORREA, 2014).

Com relação ao valor dos parâmetros de rede, os valores a e c da fase α' se alteraram após o tratamento térmico de homogeneização, devido à recristalização do material. Para a fase α'' , os parâmetros a , b e c , diminuíram após a laminação. A laminação causa distorções na rede cristalina e altera os parâmetros de rede dos materiais, por isso foi observado uma queda no valor dos parâmetros de rede da fase α'' da liga após a laminação. O tratamento térmico de recozimento não foi suficiente para retirar totalmente as tensões internas provocadas pela laminação e os parâmetros voltaram a aumentar, mas não o suficiente para ser semelhante à condição homogeneizada. Um novo tratamento térmico de recozimento com a temperatura acima de 900°C (acima do utilizado neste trabalho) e/ou um tempo maior de duração do tratamento pode fornecer as condições necessárias para o materiais recuperar sua microestrutura e recristalizar voltando nas condições semelhantes após o processo térmico de homogeneização.

No caso das amostras da liga Ti-20Zr-5Mo, os resultados do refinamento mostraram que não houve grandes alterações nas fases em decorrência dos processos termomecânicos. Após o tratamento térmico de homogeneização a liga possui 63% de fase α'' e 37% de fase β . Após a laminação, houve um aumento na porcentagem da fase β (43%) e o tratamento de recozimento novamente diminuiu a mesma (40%).

A liga Ti-20Zr-7,5Mo tem um comportamento idêntico ao da liga com 5%p de molibdênio. Os resultados do refinamento mostram uma coexistência das fases α'' e β na liga. Verificou-se que a laminação aumentou a porcentagem de fase β (71%, pois na condição homogeneizada possuía 62% de fase β) e o tratamento térmico de recozimento diminuiu a porcentagem (65%).

Por fim, a liga Ti-20Zr-10Mo possui predominância da fase β . A homogeneização induziu apenas 2% de fase α'' . Na laminação apenas observa-se a fase β . E o recozimento foi

realizado em condições não suficientes para induzir o surgimento da fase α'' , apenas foi observada a fase β .

Com relação aos parâmetros de rede, o valor do parâmetro b da fase α'' mudou em cada processamento e a laminação dilatou os parâmetros de rede da fase β . A mesma discussão para a alteração dos parâmetros de rede da liga Ti-20Zr-2,5Mo é válida. A laminação diminuiu o parâmetro b da fase α'' e aumentou da fase β , devido à distorções na rede cristalina e o tratamento térmico de recozimento elimina as tensões internas provocadas pela laminação, por isso os parâmetros voltam a ter valores próximos da condição homogeneizada.

A Figura 31 mostra o comportamento na mudança do parâmetro de rede β de acordo com a concentração de molibdênio e dos processamentos térmicos. É possível observar que os valores dos parâmetros de rede tendem a diminuir com o aumento na concentração de molibdênio. Esta diminuição está relacionada com o menor raio atômico do molibdênio (0,136 nm) em relação ao titânio (0,145 nm) e zircônio (0,159 nm) (LIDE, 2005).

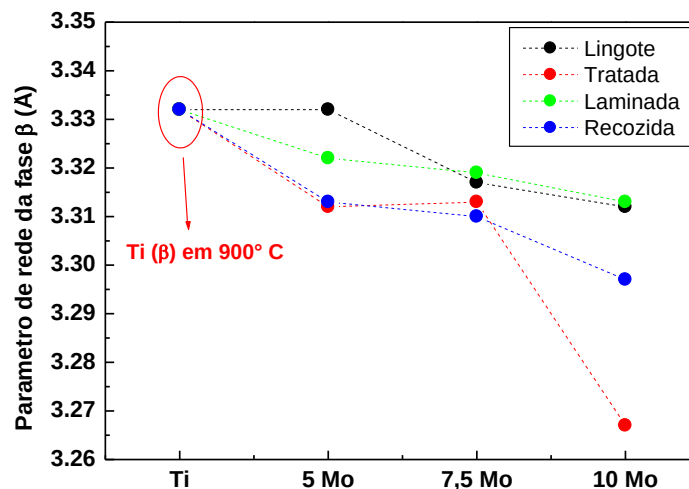


Figura 31 – Comportamento do parâmetro de rede da fase β com o acréscimo de molibdênio.

A microestrutura de ligas de titânio pode ser alterada conforme o processamento termomecânico realizado. Por exemplo, em uma liga $\alpha+\beta$, um tratamento térmico com baixas taxas de resfriamento pode gerar fases martensíticas α' e α'' ; a fase α'' pode ser gerada por altas taxas de resfriamento ou pela deformação devido à aplicação de forças externas; e a fase β em altas taxas de resfriamento do campo β -transus até a temperatura ambiente.

Uma análise cuidadosa da superfície do material pode indicar as fases presentes em uma liga de titânio. Empiricamente é conhecido que ligas do tipo β apresentam grãos equiaxiais na sua superfície. A presença de estruturas lamelares são características de ligas α e α' , e agulhas aciculares finas são características encontradas na superfície de ligas do tipo α'' . Assim as lamelas podem ser obtidas com tratamentos de homogeneização, estruturas aciculares em conformações mecânicas, e grãos β em envelhecimento realizados em temperaturas acima da temperatura de mudança de fase (BANBERJEE e WILLIANS, 2013).

As imagens microscópicas (micrografias) da superfície das cinco ligas estudadas neste trabalho, após fusão, tratamento térmico de homogeneização, laminação e recozimento, obtidas por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, são mostradas nas Figuras 32 a 36.

Pode ser observado, que todas as micrografias obtidas, corroboraram os resultados obtidos nos difratogramas de raios X.

A microestrutura da liga Ti-20Zr é composta por estruturas aciculares típicas da fase martensítica α' . No caso da liga Ti-20Zr-2,5Mo, a microestrutura é composta por agulhas que são típicas de estruturas das fases α' e α'' . Já para as ligas Ti-20Zr-5Mo, Ti-20Zr-7,5Mo e Ti-20Zr-10Mo, as micrografias apresentaram pequenas agulhas características da fase martensítica α'' e contorno de grão característicos de amostras do tipo β .

O tratamento térmico promove um crescimento das estruturas aciculares e de grãos. A laminação diminui o tamanho dos grãos e das agulhas, devido à deformação mecânica. Como descrito anteriormente, foi observado nas micrografias referente às amostras das ligas Ti-20Zr e Ti-20Zr-2,5Mo, que a laminação refinou a largura de agulhas características das fases martensíticas e o tratamento de recozimento promoveu um crescimento destas agulhas, recuperando sua microestrutura obtida antes da laminação.

Nas micrografias para as amostras das ligas Ti-20Zr-5Mo, Ti-20Zr-7,5Mo e Ti-20Zr-10Mo, após tratamento térmico de homogeneização, foram encontradas agulhas aciculares características de ligas com fase α'' e contornos de grãos com morfologia característicos da fase β . Na laminação é mais visível a morfologia da fase β e nas micrografias das ligas recozidas, observam-se semelhante àqueles após a homogeneização.

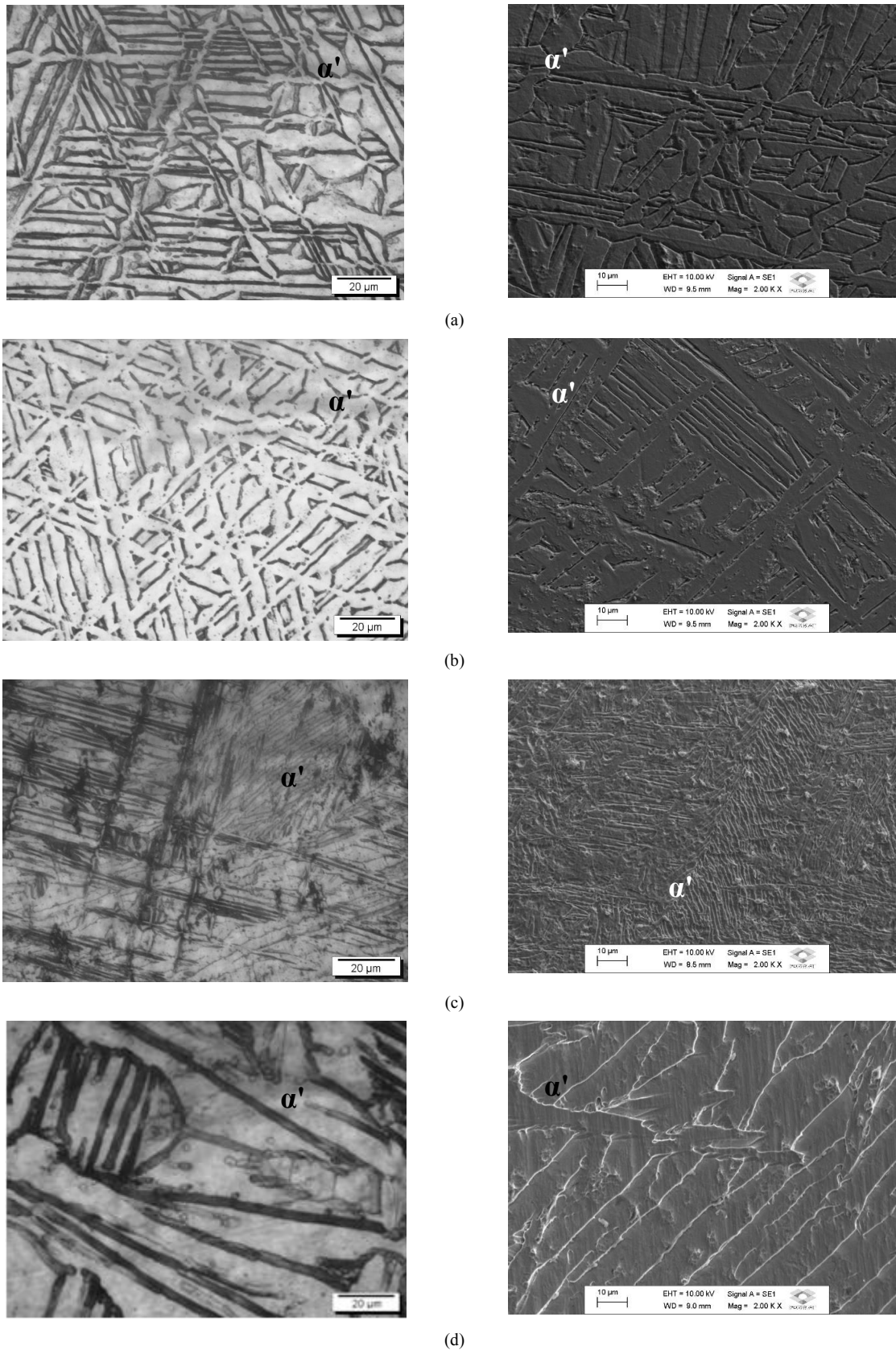
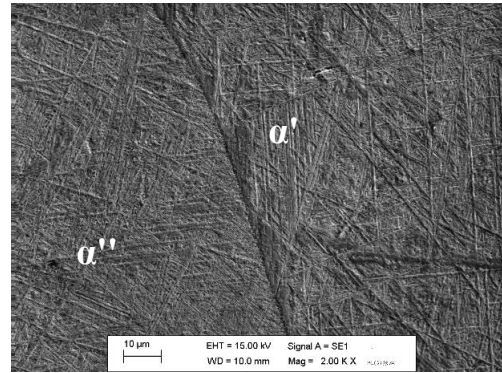
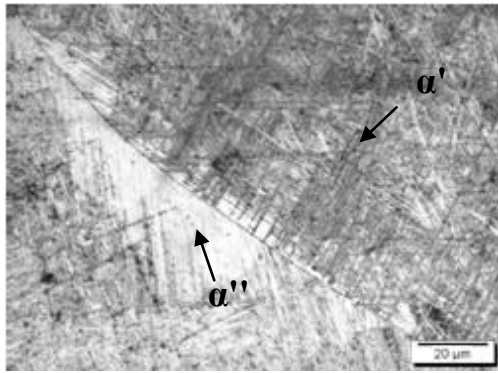
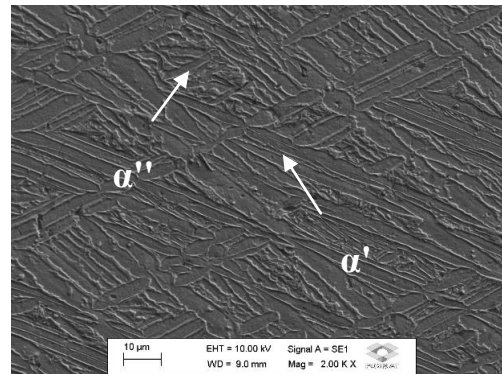
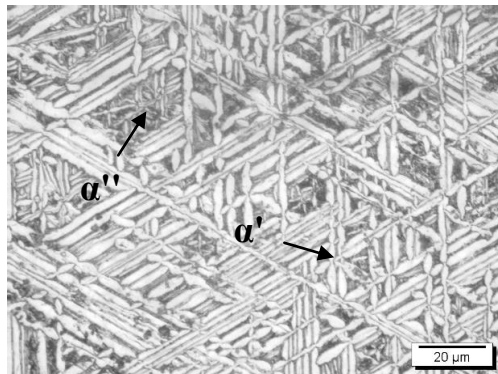


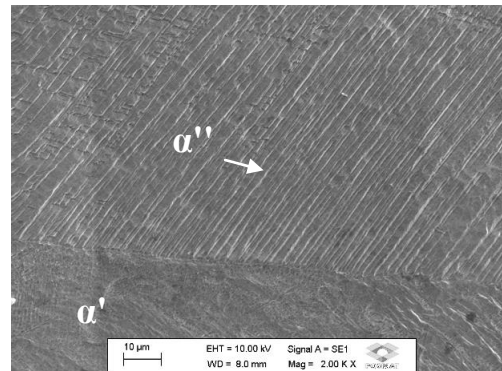
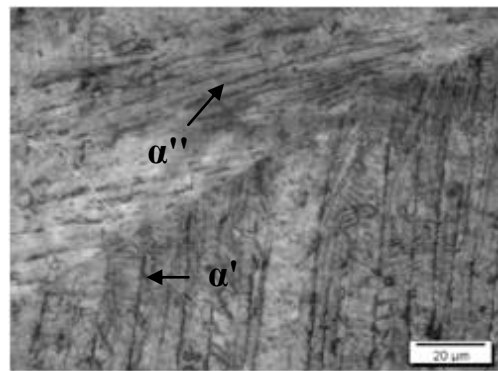
Figura 32 - Micrografias para as amostras da liga Ti-20Zr após a fusão (a), tratamento térmico de homogeneização (b), laminação (c) e recozimento (d).



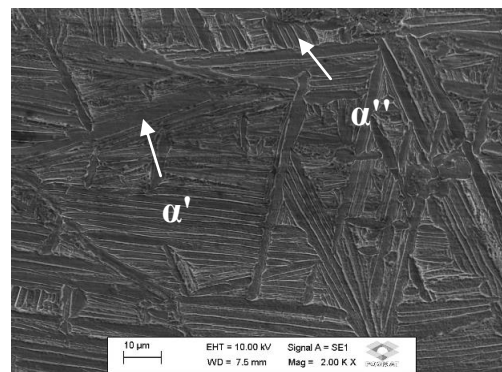
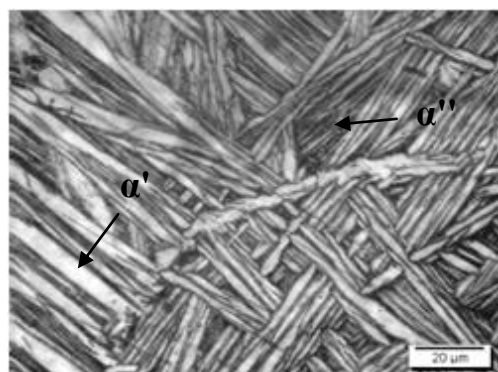
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 33 - Micrografias para as amostras da liga Ti-20Zr-2,5Mo após a fusão (a), tratamento térmico de homogeneização (b), laminação (c) e recozimento (d).

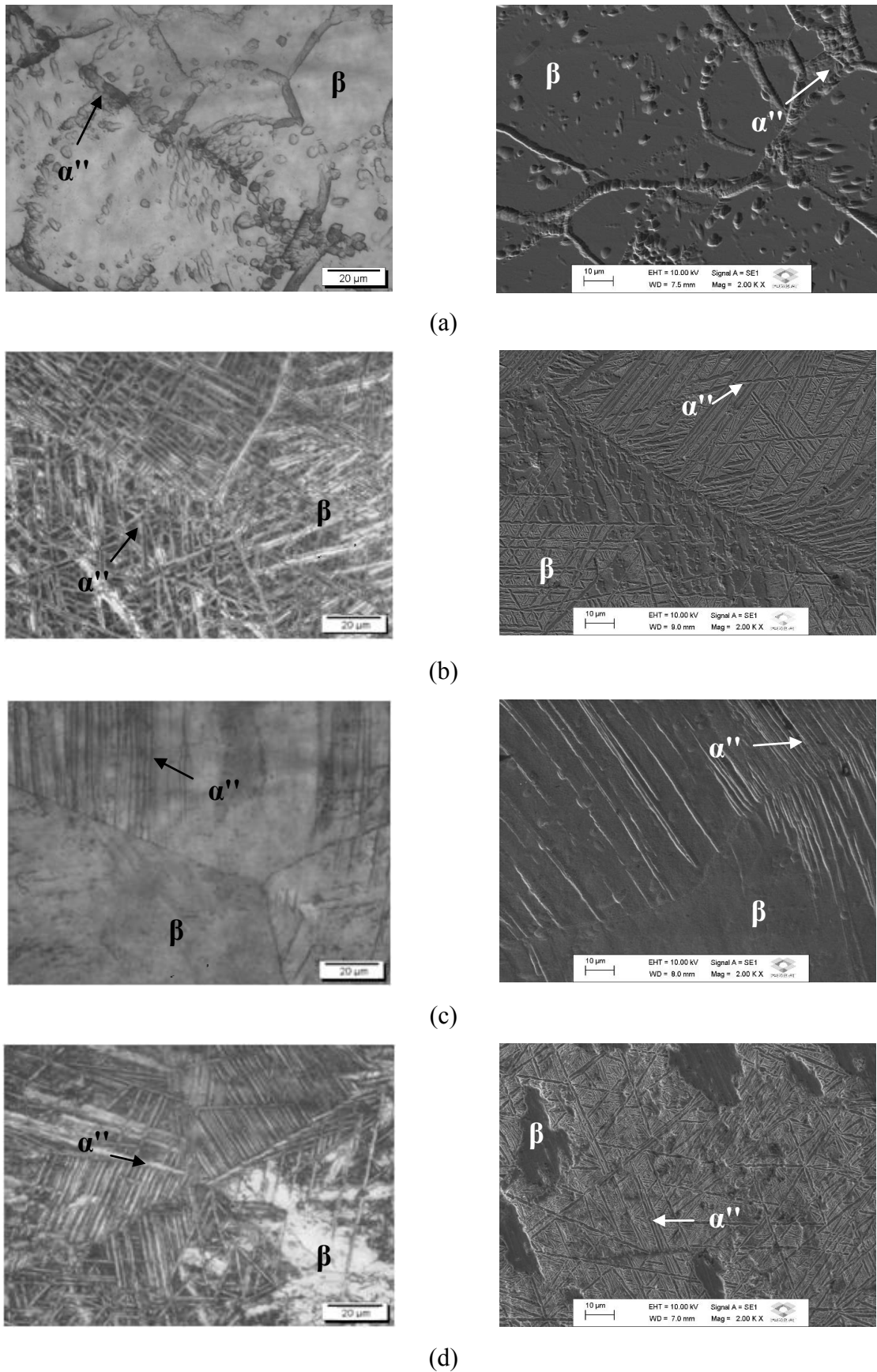


Figura 34 - Micrografias para as amostras da liga Ti-20Zr-5Mo após a fusão (a), tratamento térmico de homogeneização (b), laminação (c) e recozimento (d).

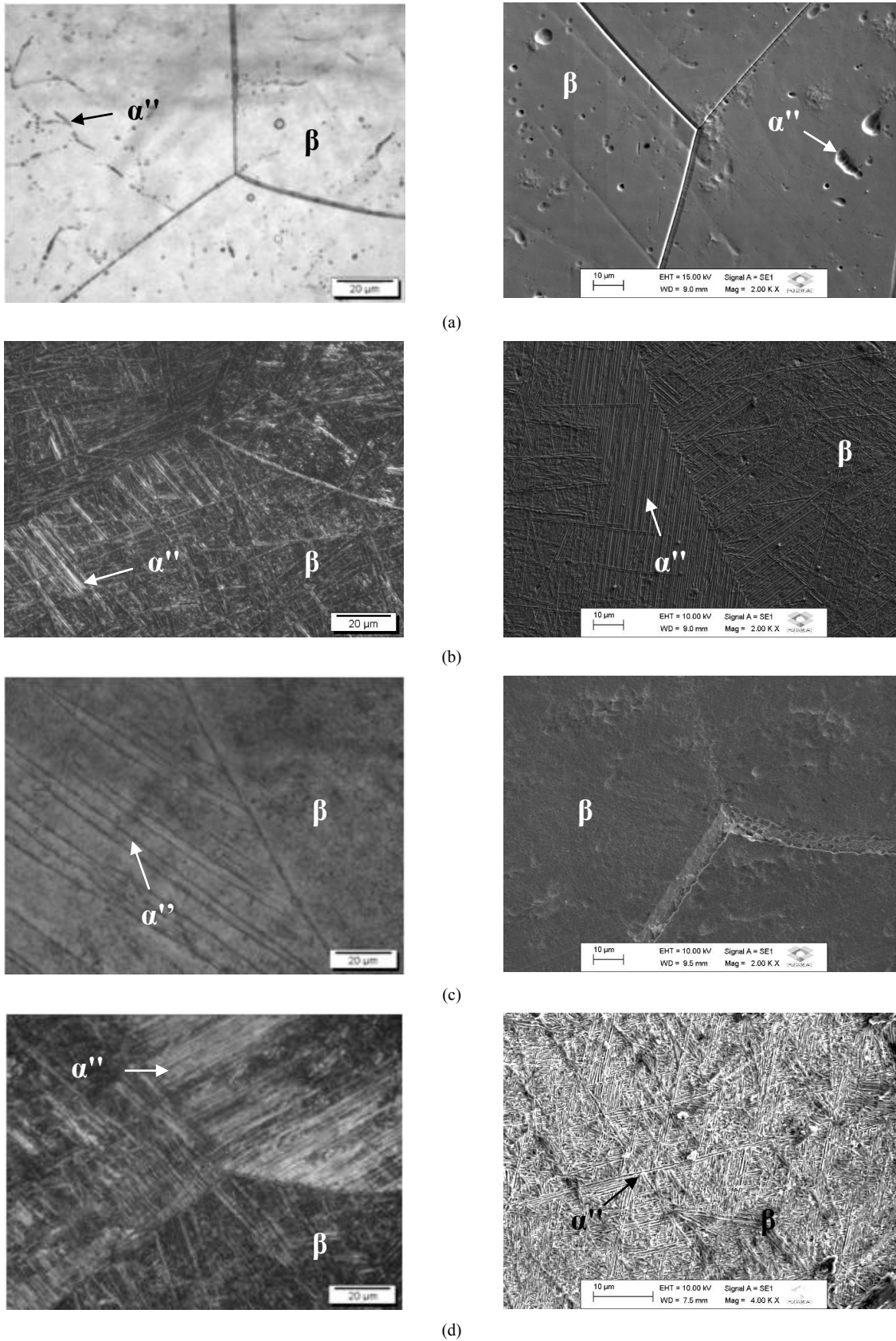
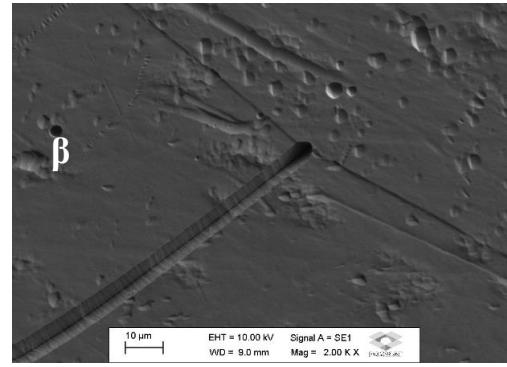
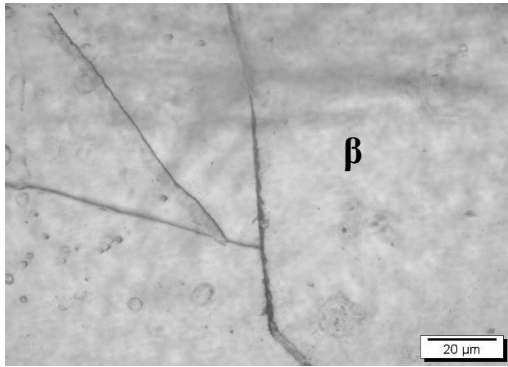
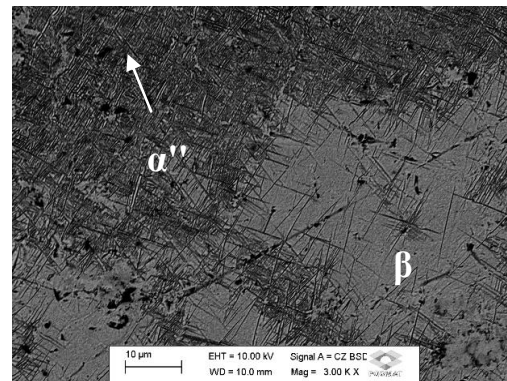
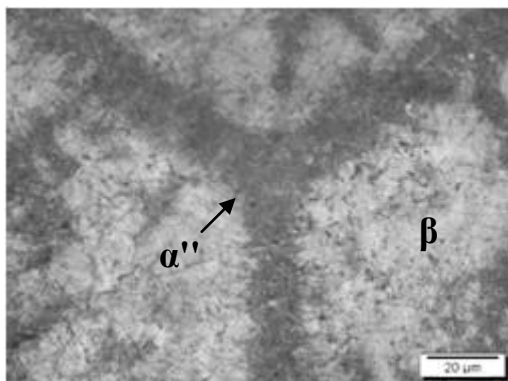


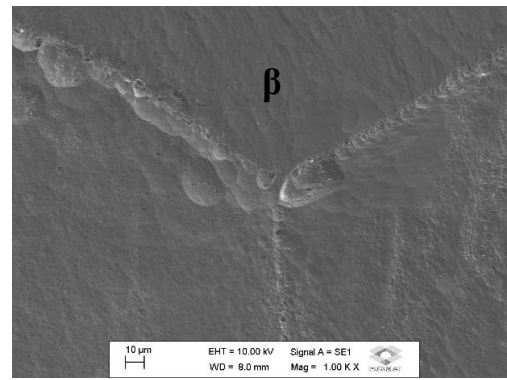
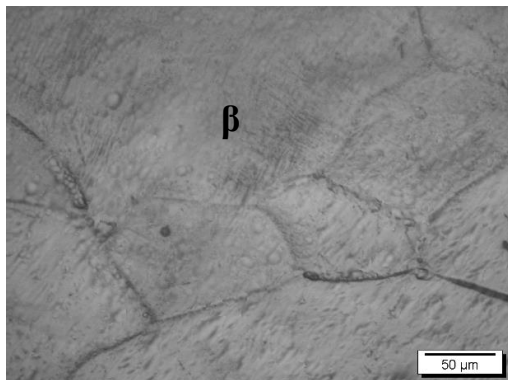
Figura 35 - Micrografias para as amostras da liga Ti-20Zr-7,5Mo após a fusão (a), tratamento térmico de homogeneização (b), laminação (c) e recozimento (d).



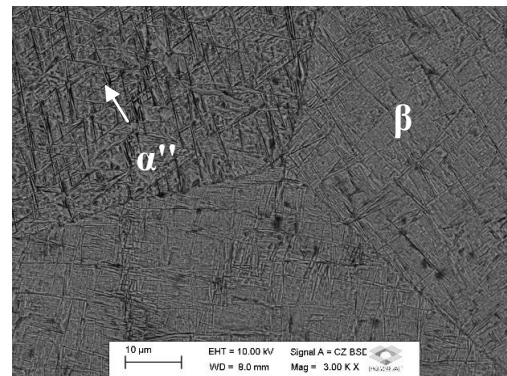
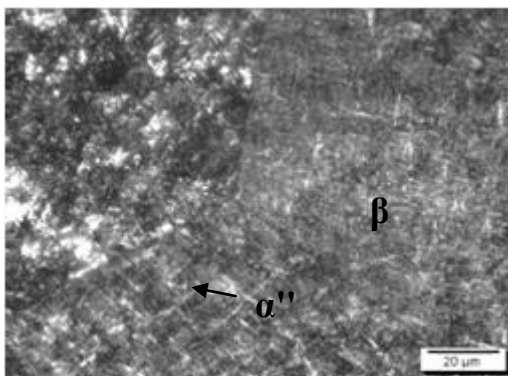
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 36- Micrografias para as amostras da liga Ti-20Zr-10Mo após a fusão (a), tratamento térmico de homogeneização (b), laminação (c) e recozimento (d).

A partir das micrografias observa-se que o tratamento térmico de homogeneização promoveu um crescimento das estruturas aciculares, como consequência, houve um aumento da fase martensítica α'' . A laminação inibiu a formação de agulhas devido ao aumento da matriz de fase β e deformou os grãos, estando distorcidos longitudinalmente. O recozimento influenciou na estrutura cristalina deformada pelo encruamento da laminação, como pode ser observado na parte (d) das Figuras 40 a 44, que os grãos não estão mais distorcidos e surgimentos de agulhas martensíticas.

Observa-se que as ligas do sistema Ti-20Zr-xMo ($x = 0, 2,5, 5, 7,5$ e 10%p.) são metaestáveis, pois sua estrutura cristalina se modifica facilmente em cada processo termomecânico. É conhecido que as propriedades mecânicas de ligas de titânio dependem da microestrutura, da fase cristalina e sua quantidade volumétrica no material. Como exemplo a dureza e o módulo de elasticidade, uma liga de titânio com a predominância da fase α'' possui maior valor de dureza, comparado com as fases α , β e α' , possivelmente devido às tensões residuais internas causadas pela estrutura ortorrômbica (BANUMATHY, 2009). Uma liga de titânio com a fase ω , uma fase de transição entre a formação de α para β , possui módulo de elasticidade maior que a fase α (165 GPa), e apresenta os maiores valores de dureza em relação às fases do titânio. (LEYENS e PETERS, 2003; NAG, 2008).

Nas Figuras 37 a 41 são mostrados os valores de dureza para cada processamento realizado nas amostras de cada liga utilizada neste trabalho.

Os resultados encontrados tiveram uma mesma tendência. Observa-se que após o processo de laminação, possuem um alto valor de dureza, devido às discordâncias causadas pelo processamento mecânico. Após o tratamento de recozimento, houve uma redução do valor da dureza, devido à diminuição das tensões internas provenientes do processo de laminação, provocadas pela deformação mecânica. Apenas a Liga Ti-20Zr-10Mo não apresentou a mesma tendência de queda do valor de dureza após o recozimento.

A função do tratamento térmico de recozimento é recrystalizar o material deformado, porem os parâmetros de tempo e/ou temperatura utilizados para a realização do experimento talvez não foram suficientes para recrystalizar o material, retendo uma fase intermediária entre a β e a α'' , que é a fase ω , que apresenta os maiores valores de dureza em relação às fases do titânio.

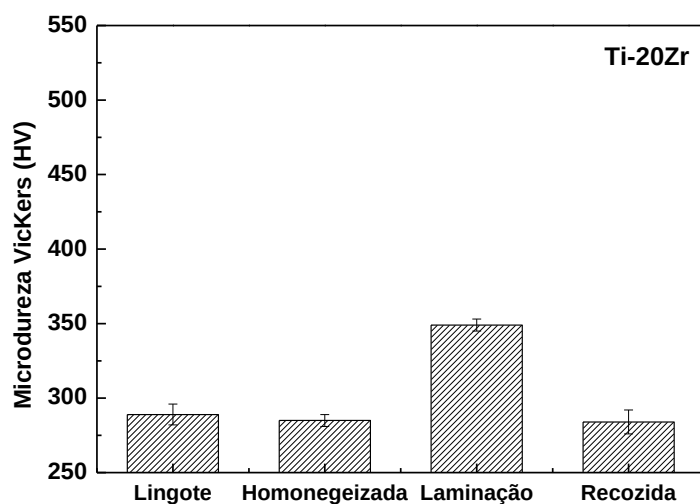


Figura 37 - Valores de microdureza Vickers para as amostras da liga Ti-20Zr após fusão e tratamentos termomecânicos.

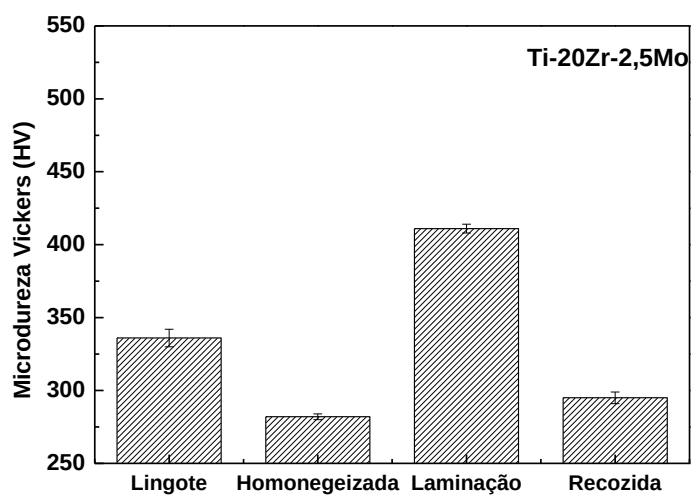


Figura 38 - Valores de microdureza Vickers para as amostras da liga Ti-20Zr-2,5Mo após fusão e tratamentos termomecânicos.

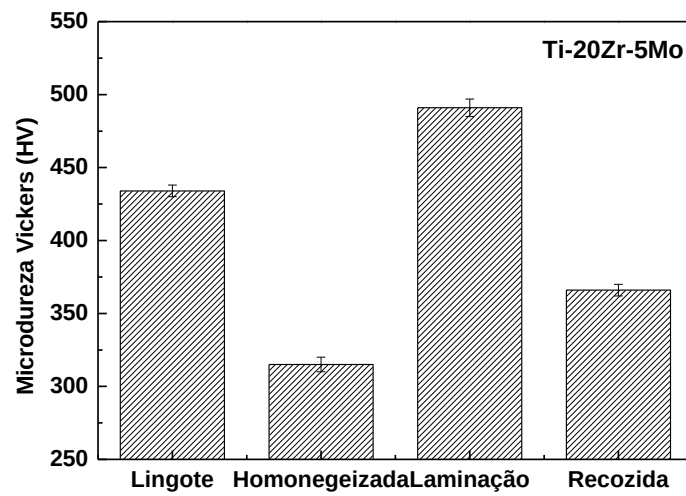


Figura 39 - Valores de microdureza Vickers para as amostras da liga Ti-20Zr-5Mo após fusão e tratamentos termomecânicos.

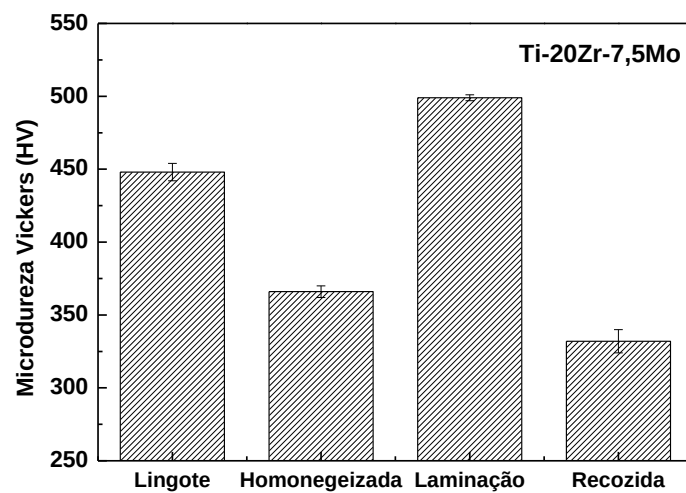


Figura 40 - Valores de microdureza Vickers para as amostras da liga Ti-20Zr-7,5Mo após fusão e tratamentos termomecânicos.

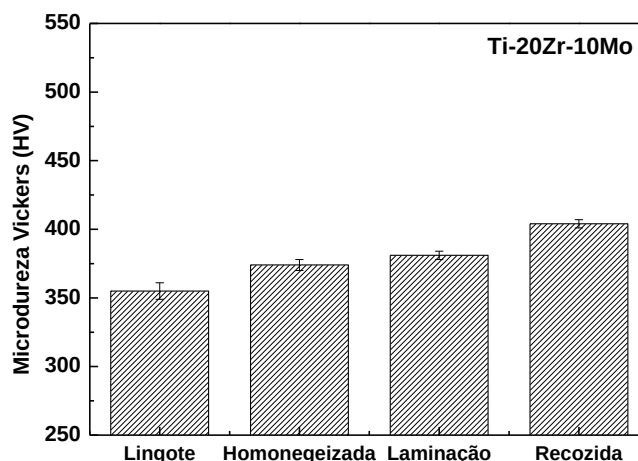


Figura 41 - Valores de microdureza Vickers para as amostras da liga Ti-20Zr-10Mo após fusão e tratamentos termomecânicos.

Nas Figuras 42 a 46 são mostrados os valores do módulo de elasticidade dinâmico, para as amostras de todas as ligas utilizadas neste trabalho, em todas as condições estudadas.

Por intermédio das Figuras 42 e 43, pode-se observar que o módulo de elasticidade das ligas Ti-20Zr e Ti-20Zr-2,5Mo na condição homogeneizada foram de aproximadamente 101 e 98 GPa, respectivamente. Após a laminação e o tratamento de recozimento os valores do módulo não tiveram alterações significativas. Como foi visto anteriormente pela análise estrutural utilizando o Método de Rietveld, os processos termomecânicos não foram suficientes para mudar a porcentagem de fases e houve pouca dilatação nos parâmetros de rede da liga, assim as forças de interação entre os átomos não tiveram alterações significativas, como consequência, o módulo também não sofre alteração.

Os resultados para as ligas Ti-20Zr-5Mo, Ti-20Zr-7,5Mo e Ti-20Zr-10Mo, mostram que os processos termomecânicos alteram o valor do módulo de elasticidade. A liga Ti-20Zr-5Mo, na condição homogeneizada, possui o módulo de elasticidade em torno de 101 GPa. Este valor foi alterado para 93 GPa na liga laminada e voltou a aumentar no processo de recristalização (105GPa). As mesmas tendências de comportamento são observadas para as ligas Ti-20Zr-7,5Mo (101, 88 e 100 GPa para as condições homogeneizadas, laminada e recozida, respectivamente) e Ti-20Zr-10Mo (97, 79 e 104 GPa para as condições homogeneizadas, laminada e recozida, respectivamente).

Após a laminação, tem-se um aumento na porcentagem da fase β , o que faz o valor do módulo de elasticidade diminuir, pois a fase β possui o menor módulo de elasticidade entre as

fases em ligas de titânio. A laminação gera uma alta taxa de resfriamento quando a amostra é passada pelo rolo da laminadora, retendo a fase β . O recozimento diminuiu a porcentagem de fase β devido à recristalização da amostra, e aumentou a fase martensítica α'' , que possui maior módulo de elasticidade do que a fase β .

Pode ser concluído que amostras que possuem uma maior fração de fases formadas fora do equilíbrio, metaestáveis, são mais sensíveis e propícias a alterações no valor do módulo de elasticidade, quando submetidos a processos termomecânicos.

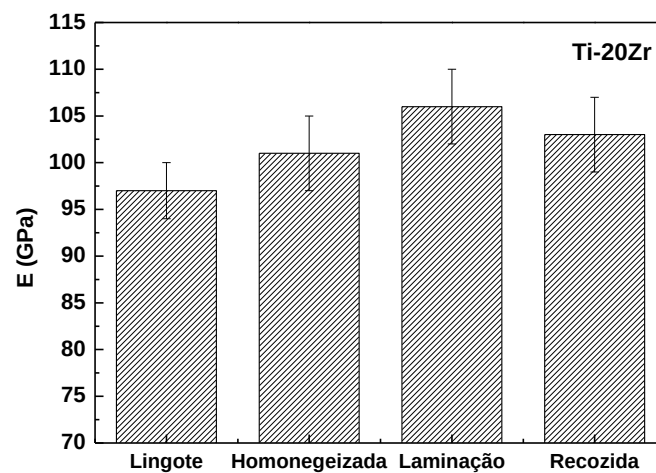


Figura 42 - Valores de Módulo de Elasticidade para as amostras da liga Ti-20Zr após fusão e tratamentos termomecânicos.

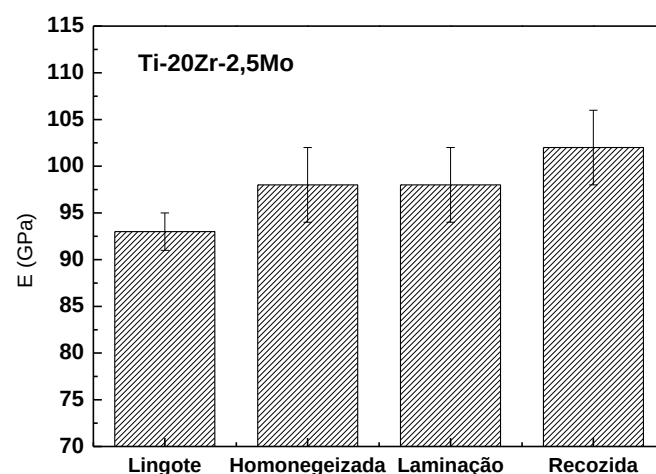


Figura 43 - Valores de Módulo de Elasticidade para as amostras da liga Ti-20Zr-2,5Mo após fusão e tratamentos termomecânicos.

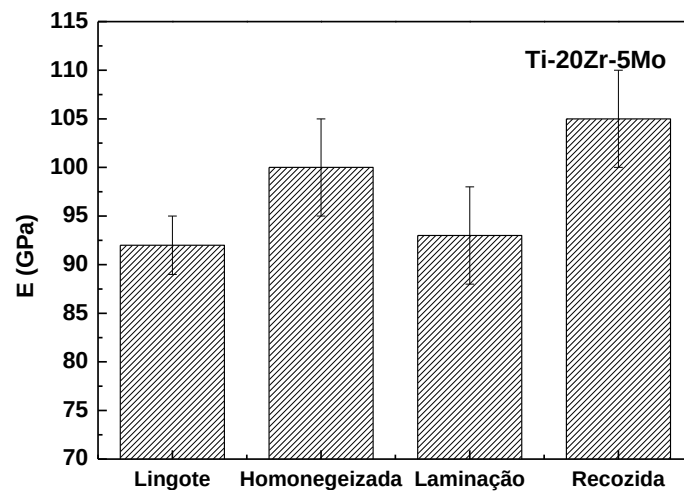


Figura 44 - Valores de Módulo de Elasticidade para as amostras da liga Ti-20Zr-5Mo após fusão e tratamentos termomecânicos.

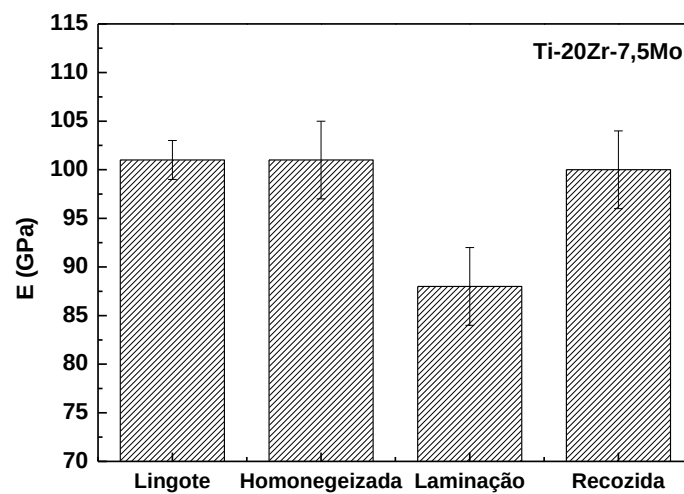


Figura 45 - Valores de Módulo de Elasticidade para as amostras da liga Ti-20Zr-7,5Mo após fusão e tratamentos termomecânicos.

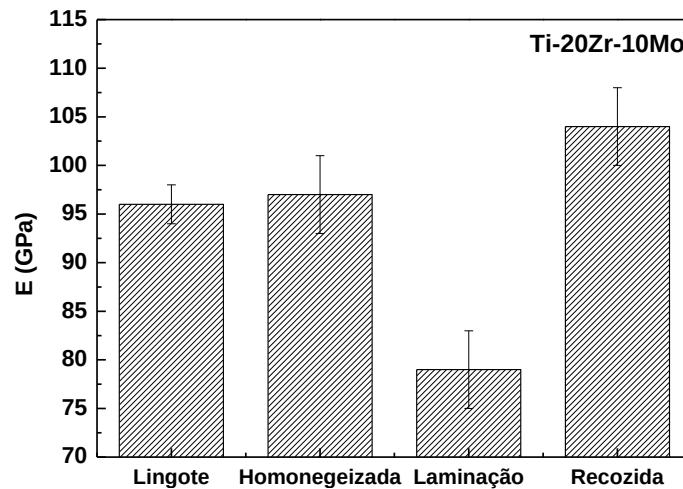


Figura 46 - Valores de Módulo de Elasticidade para as amostras da liga Ti-20Zr-10Mo após fusão e tratamentos termomecânicos.

6.3. EFEITO DO ELEMENTO SUBSTITUCIONAL

Nesta seção será analisado o efeito do molibdênio substitucional nas amostras das ligas do sistema Ti-20Zr-Mo. Os resultados apresentados correspondem à condição após o segundo tratamento térmico, isto é, após o recozimento.

A Figura 47 mostra um gráfico comparativo dos padrões de difração de raios X para as amostras das ligas em função do molibdênio. Após a fusão verifica-se que a liga base, Ti-20Zr, apresentou apenas picos da fase martensítica α' , com estrutura hexagonal distorcida. A liga com 2,5% em peso de molibdênio (Ti-20Zr-2,5Mo) também apresentou picos da fase martensítica α' , porém picos da fase α'' também foram observados. Com 5 e 7,5% em peso de molibdênio (Ti-20Zr-5Mo e Ti-20Zr-7,5Mo) as ligas apresentaram picos da fase martensítica α'' e da fase β , com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado. E por fim, a liga com 10% em peso de molibdênio (Ti-20Zr-10Mo) apresentou somente picos referentes à fase β .

O molibdênio é um elemento fortemente β -estabilizador e que estabiliza completamente a fase β com teores de molibdênio acima de 10 %p (HO, 2012). Ho e colaboradores (1999) estudaram as ligas do sistema Ti-Mo e observaram que com 6 %p de molibdênio uma pequena quantidade de fase α'' começa a se formar e acima de 9 %p de molibdênio uma quantidade significativa de fase β estava presente. Pode-se observar que a

presença de elementos β -estabilizadores faz com que o zircônio deixe de ser neutro e passe a atuar na estabilização da fase β na liga (HO, 2012).

Ho e colaboradores (2012) estudaram a mudança estrutural de uma liga do sistema Ti-Zr-Mo. Basicamente as ligas produzidas continham 10%p. de Zr e variavam as concentrações de Mo ente 1, 3, 5, 7,5, 10, 12,5, 15, 17,5 e 20 %p, na condição bruta de fusão. De maneira semelhante a este trabalho, a liga Ti-10Zr apresentou somente estrutura α' . Com o teor de 3%p. de molibdênio (Ti-10Zr-3Mo) uma pequena quantidade de fase α'' é encontrada. A estrutura é totalmente alterada para α'' com a adição de 5%p de molibdênio (Ti-10Zr-5Mo). A partir de 7,5%p de molibdênio (Ti-10Zr-7,5Mo), os autores observaram a formação somente de estrutura tipo β . Estes resultados, comparados com os resultados do sistema binário Ti-Mo, mostram que a adição de Zr apresenta uma leve ação β -estabilizadora (MIN et al, 2008; ZHAO, 2011a).

No presente trabalho, picos da fase α'' na liga Ti-20Zr-2,5Mo e presença de picos provenientes da fase β nas ligas Ti-20Zr-5Mo e Ti-20Zr-7,5Mo, estão relacionados com a ação do zircônio, que juntamente com o molibdênio, atuam na diminuição da temperatura β -transus.

A seguir, serão mostrados os difratogramas de raios X, refinados pelo Método de Rietveld, onde serão fornecidas maiores informações a respeito das ligas estudadas.

Pelo método de Rietveld foi possível detectar as fases cristalinas, parâmetros de rede e quantidade de fase. Na Figura 48 é apresentada a análise quantitativa de fases, obtidas pelo refinamento estrutural dos difratogramas de raios X após o recozimento, utilizando o Método de Rietveld. A liga Ti-20Zr apresentou completamente a formação de fase α' . Já a liga Ti-20Zr-2,5Mo apresentou a coexistência de duas fases cristalinas, α' com aproximadamente 72% e α'' , com aproximadamente 28%. As ligas Ti20Zr-5Mo e Ti-20Zr7,5Mo também mostraram a coexistência de duas fases, α'' com 60% de fase e β , com 40%, para a liga com 5%p de molibdênio e no caso da liga com 7,5%p. de molibdênio, 35% de fase α'' e 65% de fase β . Por fim, a liga Ti-20Zr-10Mo apenas apresentou a fase β em sua composição.

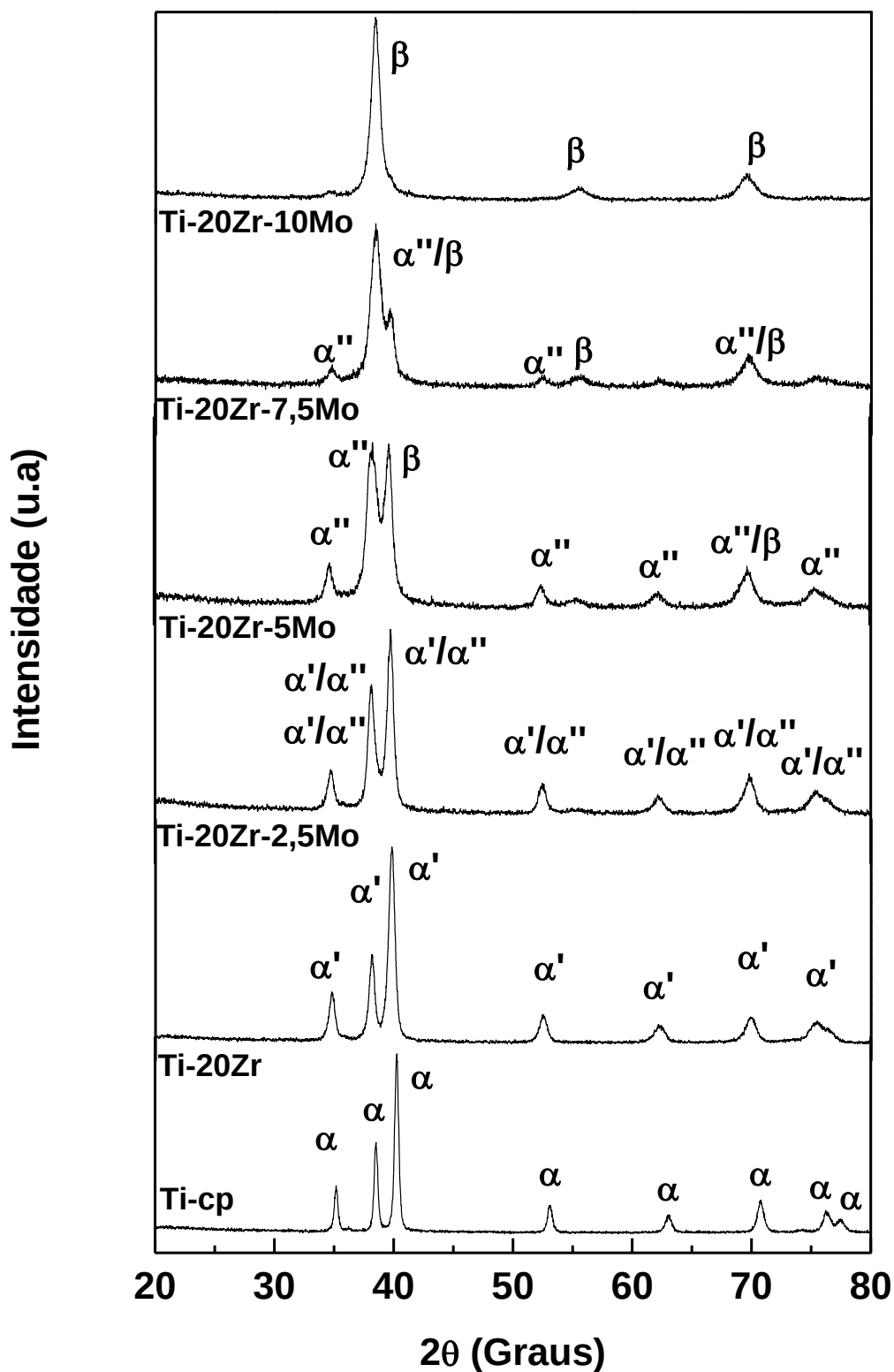


Figura 47 – Difratomogramas de raios X para as amostras das ligas do sistema Ti-20Zr-Mo, em função do teor de molibdênio, comparados com Ti-Cp.

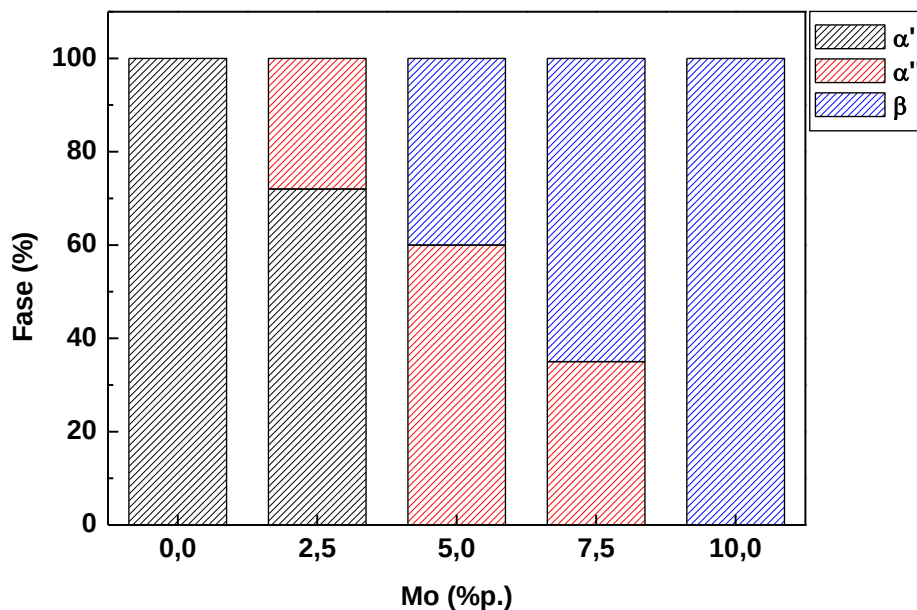


Figura 48 - Porcentagem de fases das ligas utilizadas neste trabalho, em função do molibdênio.

Por intermédio da Figura 48 é possível observar a ação β -estabilizadora do molibdênio, pois sua inclusão nas ligas do sistema Ti-20Zr diminui gradativamente as porcentagens da fase α' e aumenta rapidamente a porcentagem da fase β . (LEYENS E PETERS, 2003; LÜTJERING E WILLIAMS, 2003).

A Figura 49 apresenta os parâmetros de rede a e c da fase α' das ligas do sistema Ti-xZr ($x = 0, 5, 10, 15$ e $20\%p$) e depois o acréscimo de $2,5\%p$. de molibdênio na liga Ti-20Zr. Os resultados do sistema binário Ti-Zr foram obtidos por Vicente (2014). Observa-se um acréscimo linear no valor do parâmetro de rede com o acréscimo do zircônio. Os parâmetros de rede a e c do zircônio é maior que o titânio e os incrementos regulares de zircônio nas ligas são responsáveis pela tendência linear. Observa-se ainda, na liga Ti-20Zr-2,5Mo, o decaimento do parâmetro de rede da fase α' devido a ação β -estabilizadora do molibdênio e pelo surgimento da fase α'' .

Resultados semelhantes foram encontrados por DOBROMYSLOV e ELKIN (2006). Os autores analisaram o efeito de metais de transição nos parâmetros de rede do titânio. A

adição de molibdênio produziu uma diminuição dos parâmetros de rede a e c da estrutura hexagonal compacta.

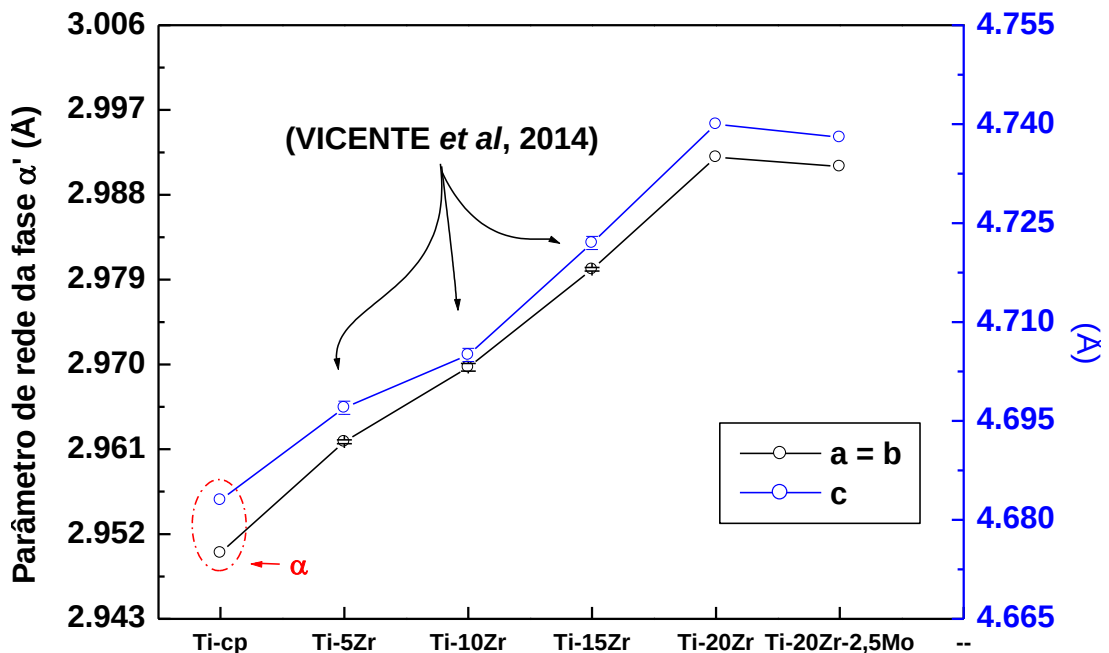


Figura 49 - Parâmetros de rede da fase α em função do zircônio e molibdênio (VICENTE, 2014).

A Figura 50 mostra os parâmetros de rede da fase α'' das ligas utilizadas neste trabalho. Em todas as ligas, foi possível observar uma variação aleatória nos valores dos parâmetros de rede. Verifica-se que o parâmetro de rede fase α'' tem um aumento de valor com acréscimo de molibdênio até a faixa 5%p, em razão de seu surgimento devido à ação β -estabilizadora do molibdênio e devido a maior concentração de α'' nessa porcentagem. Com teores de molibdênio acima de 5%p, começa a surgir a fase β , e então, a fase α'' começa a ser suprimida, diminuindo o seu parâmetro.

A Figura 51 contém informações sobre os parâmetros de rede da fase β , onde foi observada uma pequena queda no valor do parâmetro de rede com o aumento de molibdênio. O parâmetro de rede da fase β tem uma diminuição de acordo com o aumento da quantidade de molibdênio, em virtude do seu menor raio atômico ($\text{Mo} = 0,136 \text{ nm}$) em relação aos

demais elementos de liga ($\text{Ti} = 0,145 \text{ nm}$ e $\text{Zr} = 0,159 \text{ nm}$), que faz com que a célula cúbica de corpo centrado seja contraída (LEYENS e PETERS, 2003; LIDE, 2005).

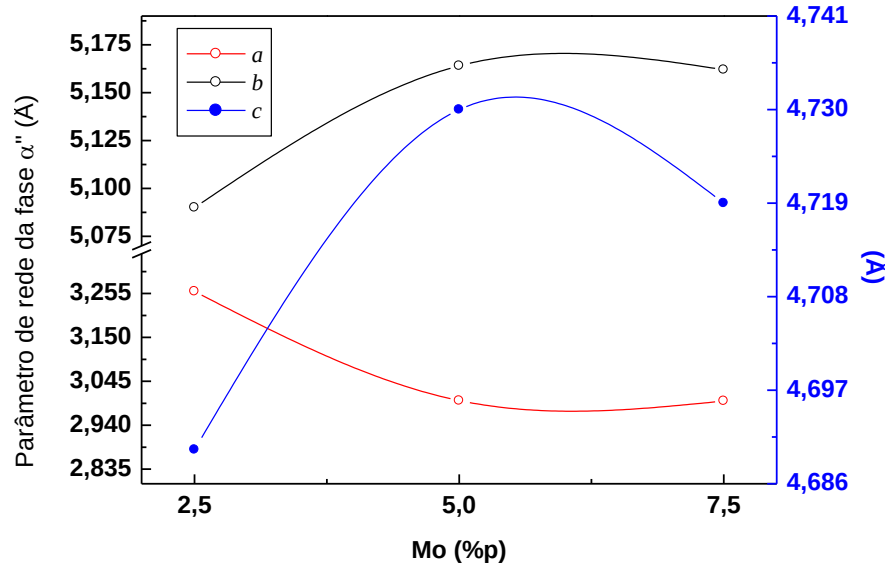


Figura 50 - Parâmetros de rede da fase α'' em função do teor de molibdênio.

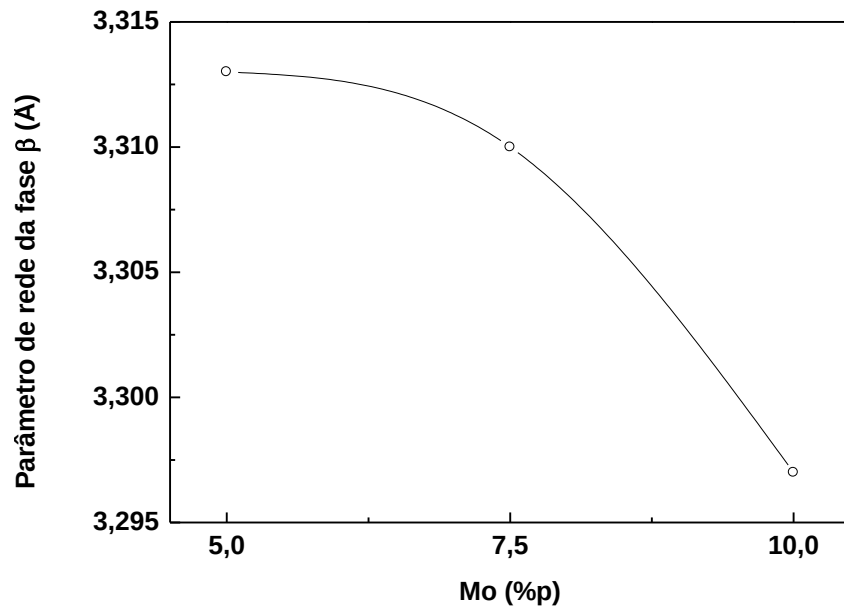


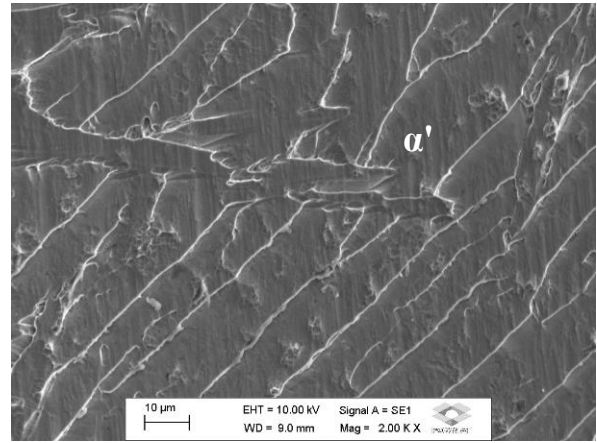
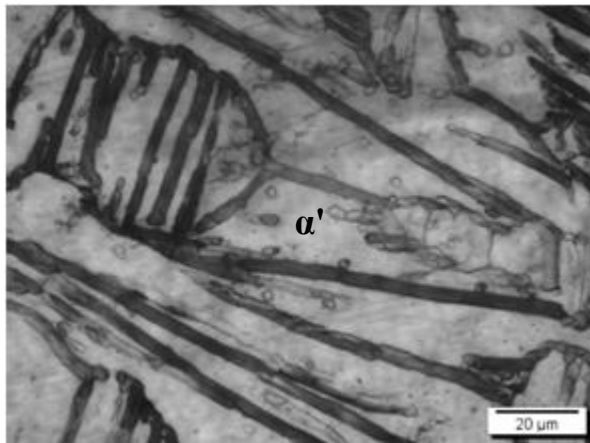
Figura 51 - Parâmetros de rede da fase β , em função do molibdênio.

A Figura 52 apresenta as micrografias obtidas por microscopia óptica e eletrônica de varredura, para as amostras das ligas utilizadas neste trabalho, após o recozimento.

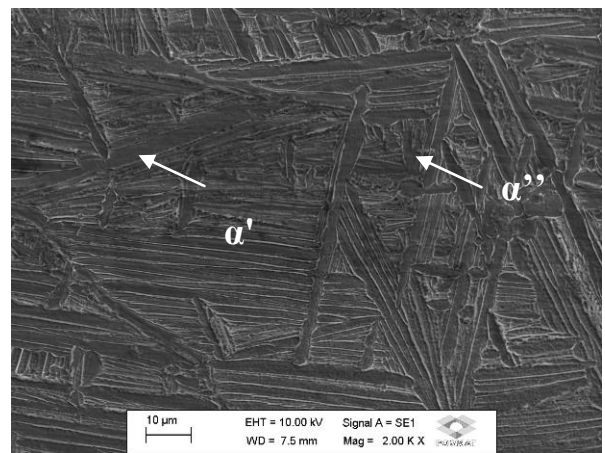
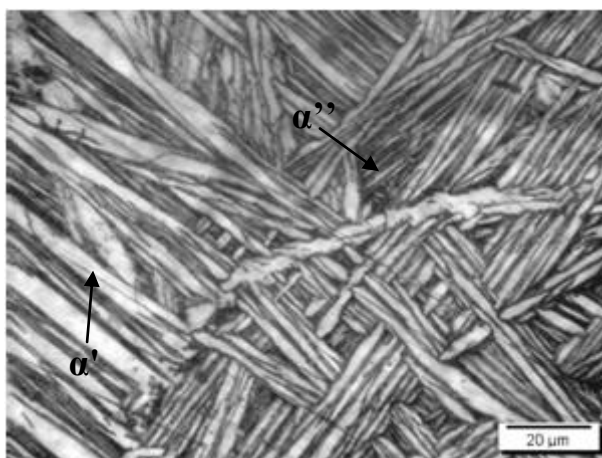
A microestrutura da liga Ti-20Zr é composta por estruturas aciculares típicas da fase martensítica α' . No caso da liga Ti-20Zr-2,5Mo, a microestrutura é composta por agulhas que são típicas de estruturas das fases α' e α'' . Já para as ligas Ti-20Zr-5Mo, Ti-20Zr-7,5Mo e Ti-20Zr-10Mo, as micrografias apresentaram pequenas agulhas características da fase martensítica α'' e contorno de grão característicos de amostras do tipo β . Todas as imagens corroboraram os resultados experimentais de difração de raios X.

A microestrutura foi sensível ao teor de molibdênio. Podem-se observar as morfologias da fase α' , α'' e β do titânio. Foi possível observar ainda, uma diminuição do tamanho e quantidades de agulhas das fases martensíticas com o aumento do molibdênio β -estabilizador. Em contra partida, aumenta a presença somente de grãos equiaxiais característicos da fase β .

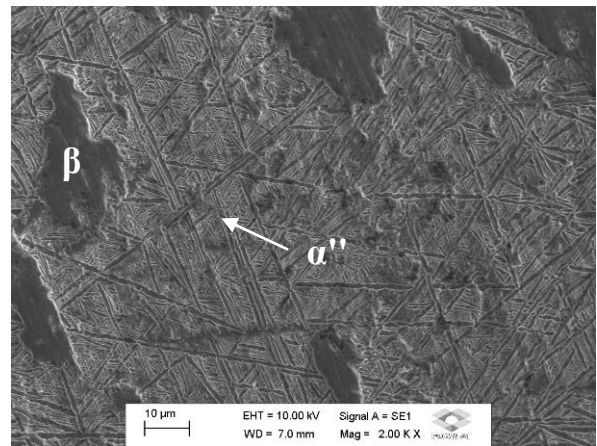
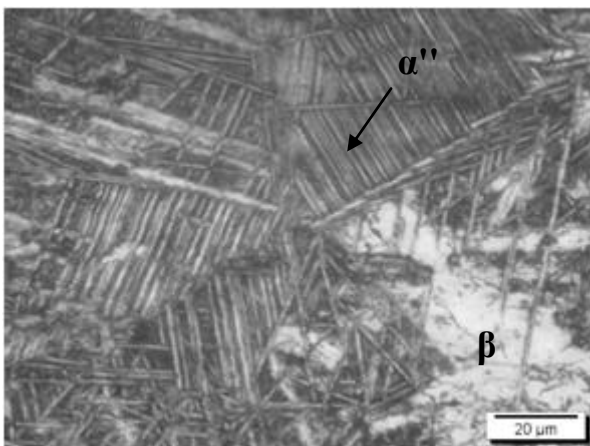
A Figura 53 mostra os valores de dureza em função da concentração de molibdênio, para as amostras das ligas do sistema Ti-20Zr-Mo, utilizadas neste trabalho, após o recozimento. Todas as ligas permaneceram com valores de dureza acima do Ti-cp, devido ao endurecimento por solução sólida causada pela adição de zircônio e molibdênio (BOYER, WELSCH e COLLINGS, 1994). A liga Ti-20Zr apresentou menor dureza por não possuir o elemento molibdênio. As ligas Ti-20Zr-2,5Mo, Ti-20Zr-5Mo, Ti-20Zr-7,5Mo e Ti-20Zr-10Mo apresentaram uma maior dureza que a Ti-20Zr, pois com o aumento do teor de molibdênio houve um acréscimo de dureza devido à formação da fase α'' , que apresenta maior dureza que a fase α' . As ligas Ti-20Zr-5Mo e Ti-20Zr-10Mo apresentaram um maior valor de dureza do sistema estudado, possivelmente devido à precipitação de fase ω nessas ligas (HO, JU e CHERN LIN, 1999).



(a)



(b)



(c)

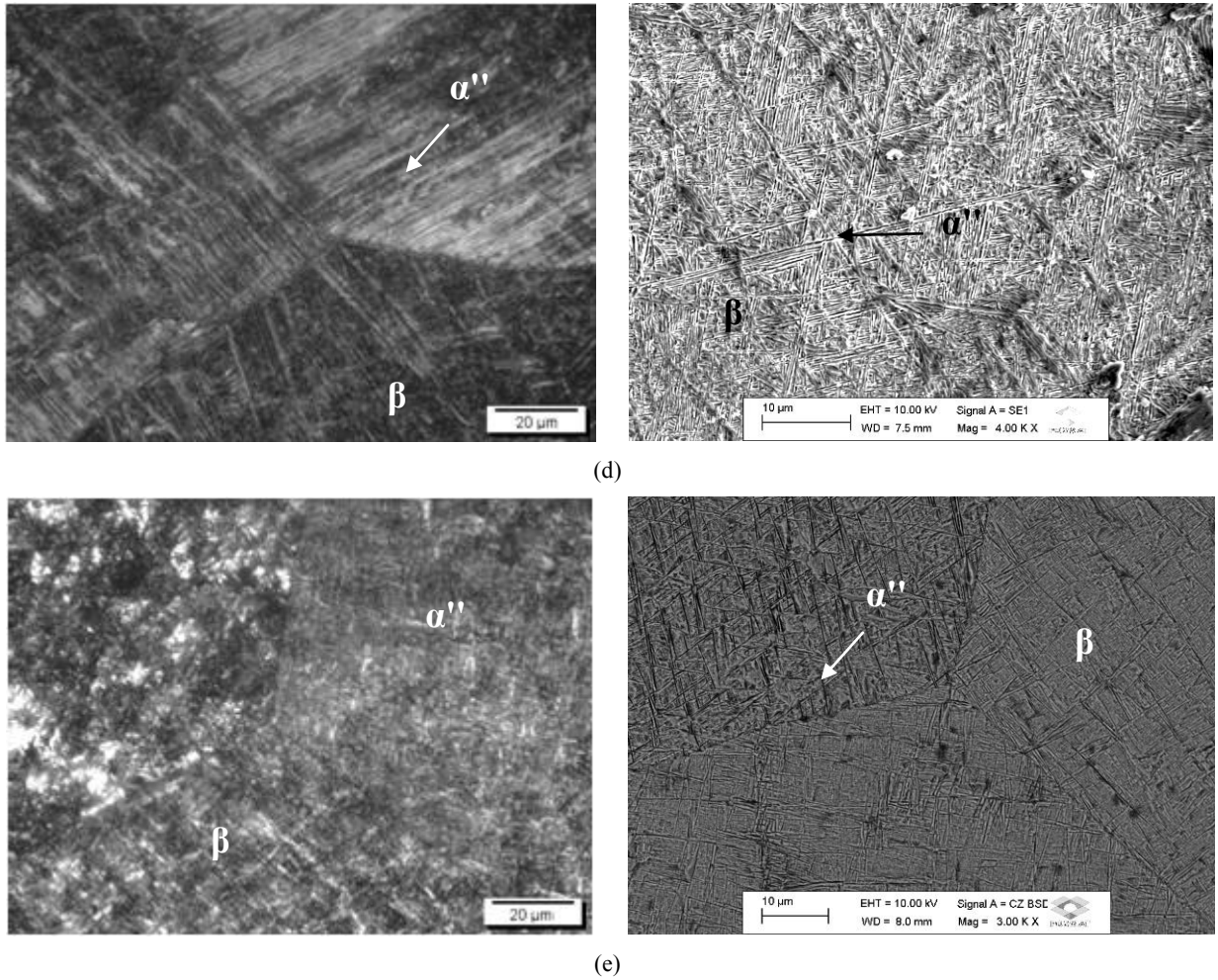


Figura 52 – Micrografias para as amostras das ligas Ti-20Zr (a), Ti-20Zr-2,5Mo (b), Ti-20Zr-5Mo (c), Ti-20Zr-7,5Mo (d) e Ti-20Zr-10Mo (e), após o recozimento.

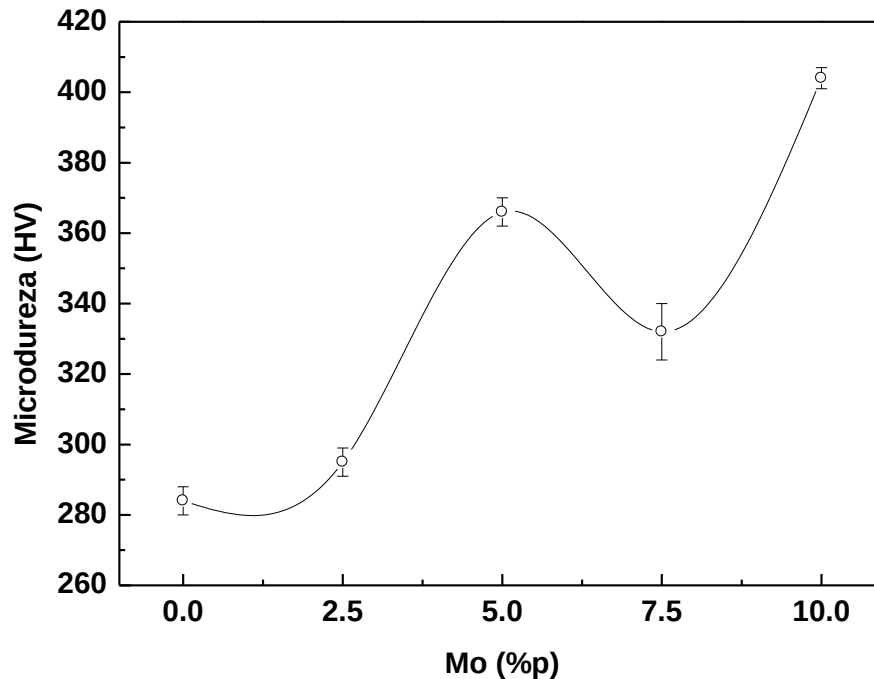


Figura 53 - Microdureza Vickers em função do teor de molibdênio para as amostras das ligas do sistema Ti-20Zr-Mo, após recozimento.

A Figura 54 mostra os resultados do módulo de elasticidade dinâmico em função do teor de molibdênio, para as amostras das ligas do sistema Ti-20Zr-Mo, utilizadas neste trabalho. Pode ser observado que a adição do molibdênio afetou o módulo de elasticidade das ligas. O módulo de elasticidade apresenta inicialmente uma diminuição da liga com Ti-Zr até 2,5%p de molibdênio, devido à formação de fase martensítica α' , até atingir um mínimo com a formação da fase martensítica α'' . A partir de 5%p de molibdênio é observada uma região de aumento no módulo, atribuída possivelmente à formação da fase ω metaestável. A partir de 7,5%p de molibdênio é observada uma tendência de queda no valor do módulo de elasticidade. E por fim, a liga com 10%p de molibdênio apresenta um alto valor no módulo de elasticidade, atribuído à formação da fase ω metaestável. Nota-se que a maioria das ligas possuem o módulo de elasticidade menor que o Ti-cp.

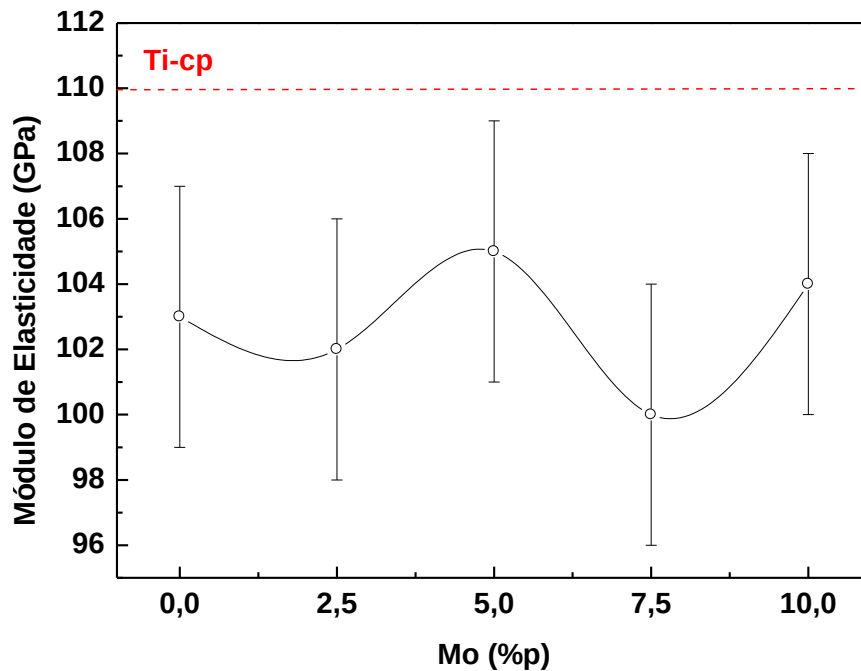


Figura 54 – Módulo de elasticidade dinâmico em função do teor de molibdênio nas amostras das ligas do sistema Ti-20Zr-Mo, após recozimento.

6.4. ANÁLISE COMPARATIVA

Este estudo propôs desenvolver novas ligas de titânio para a área biomédica. As ligas propostas do sistema Ti-20Zr-xMo ($x = 0, 2,5, 5, 7,5$ e 10% p) foram caracterizadas por técnicas de análise estrutural, microestrutural e propriedades mecânicas. Nessa seção será realizada uma análise comparativa das ligas desenvolvidas neste trabalho com algumas ligas comerciais e promissoras na área biomédica (Ti-cp, Ti-6Al-4V, Ti-15Mo e a TNTZ).

O Ti-cp é, atualmente, o material metálico mais atrativo para aplicações biomédicas. Porém, apesar de possuir excelente resistência à corrosão, este elemento não possui propriedades mecânicas adequadas para ser utilizada como prótese de quadril. Desse modo, diversas de suas propriedades podem ser melhoradas com a adição de elementos substitucionais e intersticiais, e por técnicas de processamentos termomecânicos, permitindo-lhe uma melhora em suas propriedades mecânicas (GEETHA, 2009; NIINOMI, 2008).

A liga de titânio mais utilizada para aplicações biomédicas é a liga Ti-6Al-4V, porém estudos mostraram que o vanádio causa reações alérgicas nos tecidos humanos (MCLACHLAN, 1983) e o alumínio tem sido associado com desordens neurológicas (PERL, 1980). Assim têm-se desenvolvidos novas ligas de titânio como a TNTZ (Ti-35Nb-5Ta-7Zr).

A TNTZ é uma liga de titânio desenvolvida para a área biomédica sem a presença dos elementos tóxicos alumínio e vanádio, é constituído por dois elementos β -estabilizadores e o zircônio como elementos neutro. Essa liga tem demonstrado grande interesse na área de metais biomédicos, pois possui uma boa compatibilidade mecânica com o osso e alta resistência a corrosão devido a presença do tântalo e nióbio (LONG e RACK, 1998).

A liga Ti-15Mo se destaca por possuir excelente resistência à corrosão, boas propriedades mecânicas (fadiga, dureza e resistência ao desgaste). Devido às essas características favoráveis para ser usada como um biomaterial, a liga Ti-15Mo está incluída na American Society for Testing and Materials (ASTM) (MATINS Jr, 2010; MARTINS Jr *et al*, 2011).

Uma liga que apresenta um bom potencial para ser utilizada como um biomaterial deve possuir uma baixa densidade, fase β , menor dureza e baixo módulo de elasticidade, além de baixo custo (VICENTE, 2014).

As densidades de biomateriais metálicos são geralmente muito mais elevadas do que a do osso humano. Se a densidade do implante é muito elevada do que a do osso pode causar afrouxamento dos implantes no corpo, perda óssea e re-fratura. Portanto, a densidade deve ser o mais baixo possível para evitar esses incidentes citados. A Figura 55 compara a densidades das ligas do sistema Ti-20Zr-Mo com as ligas biomédicas.

A Figura 55 mostra que a liga Ti-6Al-4V possui menor valor de densidade, pois a massa atômica do Alumínio (27 u.m.a) é inferior do titânio (47 u.m.a,) proporcionando um decréscimo do valor da densidade. Por outro lado, a TNTZ possui a maior densidade devido a presença do nióbio (92 u.m.a.) e principalmente ao tântalo (180 u.m.a), ambos possuem maior massa atômica que o titânio. As ligas produzidas neste trabalho e a Ti-15Mo possuem valores intermediário de densidade. No quesito densidade a Ti-6Al-4V possui o melhor resultado.

As propriedades mecânicas de ligas de titânio são fortemente influenciadas pela estrutura cristalina, é influenciado pela fração de volume de cada estrutura constituinte. As estruturas cristalinas possuem diferentes magnitudes de módulo de elasticidade em ligas de Ti. A fase ômega ω tem o maior módulo de elasticidade em ligas de titânio. A fase α tem

maior módulo de elasticidade do que a fase α'' e β o menor módulo (GEETHA, 2009; ZHOU, 2008). Já para a dureza a fase α'' possui maior valor de dureza, comparado com as fases α , β e α' .

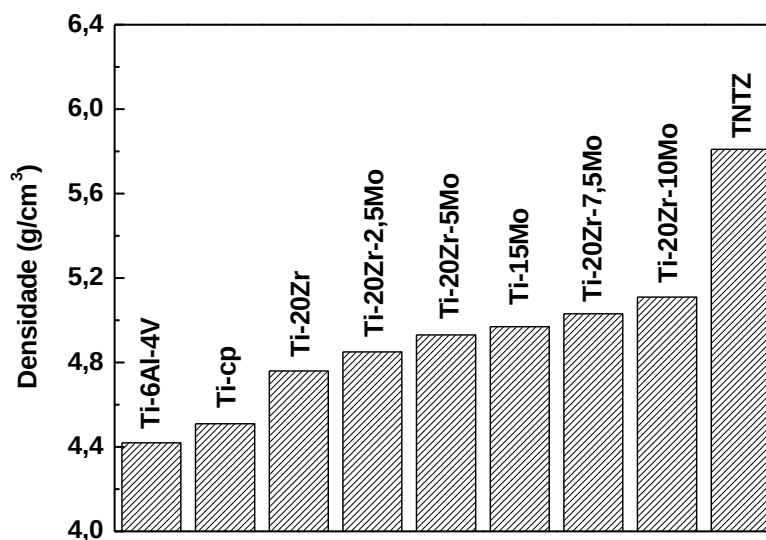


Figura 55 - Análise da densidade (MARTINS JR, 2011; OLIVEIRA, 2006, LONG e RACK, 1998).

Visto que a microestrutura pode alterar as propriedades mecânicas de um liga, a Tabela 19 mostra as fases presente nas ligas em comparação.

Tabela 19 - Análise comparativa das fases cristalinas (MARTINS JR, et al . 2011; OLIVEIRA, 2006, LONG e RACK, 1998, GEETHA, 2009).

Liga	Fases	Ref.
Ti-cp (ASTM F67-06)	α	(GEETHA, 2009)
Ti-20Zr	α'	-
Ti-20Zr-2,5Mo	$\alpha' + \alpha''$	-
Ti-6Al-4V (ASTM F136-11)	$\alpha' + \beta$	(LONG e RACK, 1998)
Ti-20Zr-5Mo	$\alpha'' + \beta$	-
Ti-20Zr-7,5Mo	$\alpha'' + \beta$	-
Ti-15Mo (ASTM F2066-08)	β	(MARTINS JR, 2011)
Ti-20Zr-10Mo	β	-
TNTZ	β	(OLIVEIRA , 2006)

Por intermédio da Tabela 19 é possível observar que o Ti-cp, Ti-20Zr e Ti-20Zr-2,5Mo possuem a fase α . As ligas Ti-20Zr-5Mo e Ti-20Zr-7,5Mo possuem a coexistência das fases $\alpha + \beta$. Por fim as ligas Ti-15Mo, Ti-20Zr-10Mo e TNTZ possuem apenas a fase β . Novos trabalhos em ligas de titânio têm sido desenvolvidos em ligas do tipo β , pois demonstram um melhor desempenho como implante (baixo módulo de elasticidade) que as ligas do tipo α . Assim, as ligas Ti-15Mo, Ti-20Zr-10Mo e TNTZ se destacam.

Um grande problema na confecção de próteses de titânio é a conformação mecânica, um material biomédico deve ser facilmente conformado para facilitar o seu manuseio para a produção de parafusos, chapas, entre outros. A medida de microdureza de um material é um indicativo se o mesmo conforma-se facilmente (baixo valor de dureza) ou é um material duro e quebradiço. A Figura 56 compara as ligas biomédicas com as desenvolvidas neste trabalho na condição homogeneizada e laminada, pois possuem o menor e o maior valor de dureza, respectivamente.

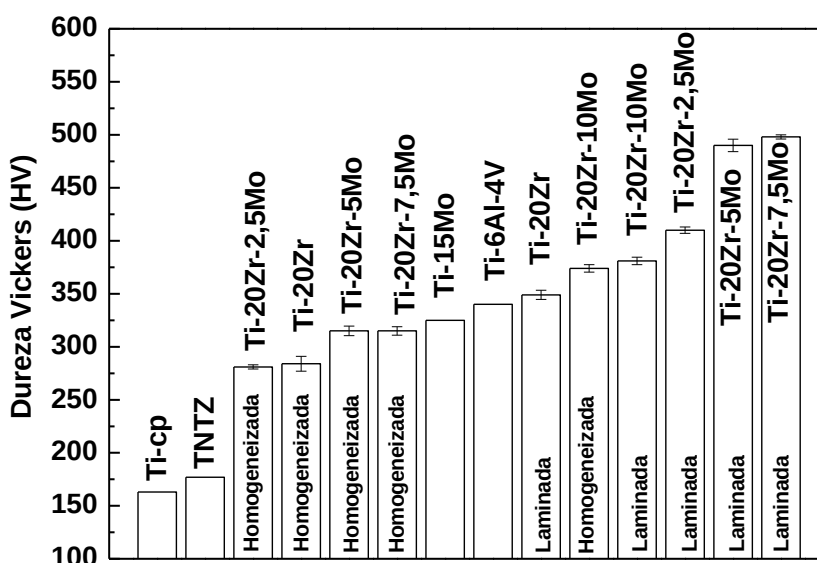


Figura 56 - Dureza Vickers de ligas biomédicas (MARTINS JR *et al.* 2011; OLIVEIRA, 2006; LONG e RACK, 1998; GEETHA, 2009).

Por intermédio da Figura 56 é possível observar que o Ti-cp e o TNTZ possuem o menor valor de microdureza. Já as ligas laminadas possuem o maior valor devido ao aumento das tensões internas decorrentes do processo mecânico de laminação, dificultando o

deslizamento dos átomos. O Ti-cp e a liga TNTZ, no quesito microdureza, têm os melhores resultados para serem utilizados como um biomaterial.

O módulo de elasticidade é uma importante propriedade a ser considerada para o uso de materiais como biomateriais. A Figura 57 faz uma comparação das ligas do sistema Ti-20Zr-Mo na condição homogeneizada e laminada com ligas utilizadas atualmente como próteses. As ligas produzida na condição laminada, com exceção da Ti-20Zr, possuem melhor valor de módulo de elasticidade que o Ti-cp, Ti-6Al-4V e a Ti-15Mo, devido a predominância da fase β . Entre elas se destaca a Ti-20Zr-10Mo que possui o menor valor do módulo de elasticidade (78 GPa). O aço inoxidável 316L, as ligas cromo-cobalto (Co-Cr), que são amplamente utilizados para implantes cirúrgicos, possuem o módulo de elasticidade superior que as ligas de titânio (GEETHA, 2009).

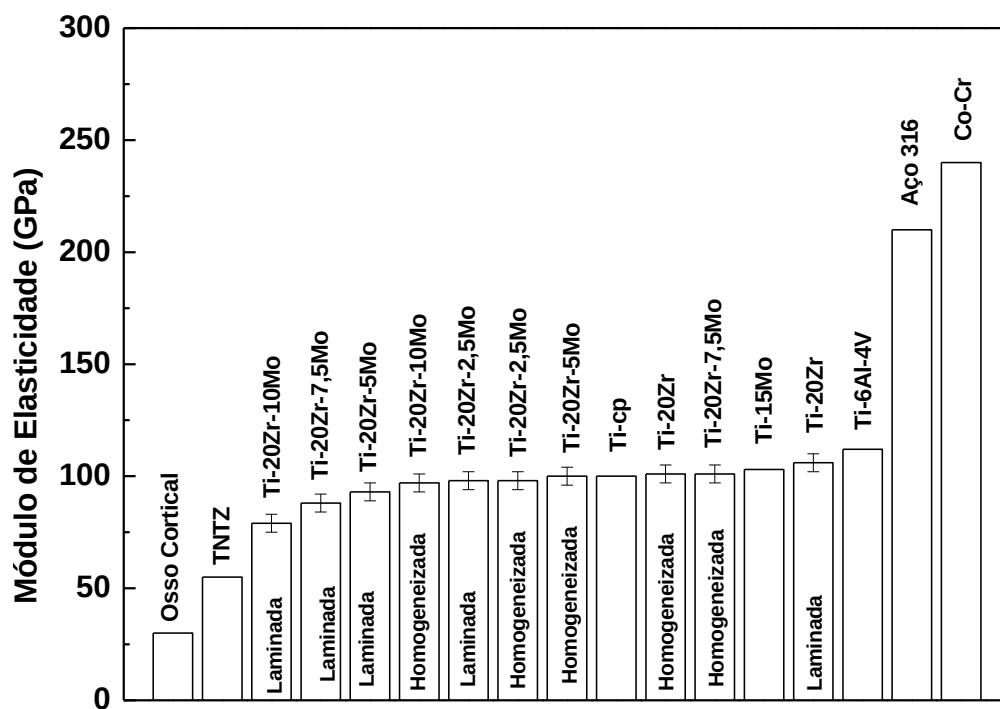


Figura 57 – Módulo de elasticidade (LONG e RACK, 1998, GEETHA, 2009; MARTINS JR, et al . 2011)

Na Tabela 20 é mostrado um pequeno resumo dos três melhores resultados obtidos nas ligas estudadas neste trabalho.

Tabela 20 – Resumo dos melhores resultados esperados de um biomaterial.

Liga	Condição	Densidade	fase β	Dureza	Módulo
Ti-20Zr	Lingote	x			
	Tratada Termicamente			x	
	Laminação				
	Recozida			x	
Ti-20Zr-2,5Mo	Lingote	x			
	Tratada Termicamente			x	
	Laminação				
	Recozida				
Ti-20Zr-5Mo	Lingote	x			
	Tratada Termicamente				x
	Laminação				
	Recozida				
Ti-20Zr-7,5Mo	Lingote				
	Tratada Termicamente				x
	Laminação				
	Recozida				
Ti-20Zr-10Mo	Lingote		x		
	Tratada Termicamente				
	Laminação		x		x
	Recozida		x		

Observa-se que as ligas sem a presença do elemento molibdênio possuem melhores resultados de densidade, porem inferiores ao Ti-cp e Ti-6Al-4V [Ti-cp < Ti-6Al-4V < Ti-20Zr-xMo (x = 0, 2,5 e 5%p.) < Ti-15Mo < TNTZ], e dureza, valores inferiores ao Ti-cp e do TNTZ [Ti-cp < TNTZ < Ti-20Zr-xMo (x = 0, 2,5, 5 e 7,5%p.) < Ti-15Mo < Ti-6Al-4V].

Por outro lado, as ligas com maior teor de molibdênio possuem apenas a fase β e melhores resultados de módulo de elasticidade na condição laminada.

7. CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados é possível concluir que:

- As previsões teóricas para as ligas a partir do diagrama de Al e Mo equivalente se mostrou eficaz, pois os resultados teóricos estão de acordo com os resultados experimentais;
- A fusão das ligas foi bem sucedida, produzindo materiais de ótima qualidade, conforme mostrado pela análise de composição química por EDS, mapeamento e medidas de densidade;
- Os resultados da difração de raios X e microscopia mostraram que a estrutura cristalina das ligas foi sensível à adição de molibdênio;
- Por intermédio do Método de Rietveld, foi possível quantificar as fases presentes nas ligas e observar as variações nos parâmetros de rede causadas pelo zircônio e molibdênio:
 - A liga Ti-20Zr possui apenas a fase α' ;
 - A liga Ti-20Zr-2,5Mo coexiste as fases α' e α'' ;
 - As ligas Ti-20Zr-xMo (x=5, 7,5 e 10%p.), possuem as fases α'' e β .
- O zircônio atuou como elemento β junto com o molibdênio;
- A dureza e o módulo de elasticidade são alterados com o acréscimo do teor de molibdênio. A dureza aumenta, devido ao endurecimento por solução sólida e o módulo diminui com altos teores de molibdênio devido à estabilização da fase β ;
- O processo termomecânico de laminação aumenta o valor de dureza das ligas devido ao aumento das discordâncias;
- O processo termomecânico de laminação retém a fase β , melhorando os valores de módulo de elasticidade dos materiais e
- A liga Ti-20Zr-10Mo apresentou melhor compatibilidade mecânica.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.

As sugestões para trabalhos futuros são:

- Realizar medidas de microscopia eletrônica de transmissão para verificar a existência da fase ω nas ligas metaestáveis.
- Analisar o efeito do molibdênio substitucional em outras propriedades mecânicas, como a fadiga e tração das ligas, obtendo o limite de escoamento elástico, resistência à tração, tensão e a deformação, e o módulo de cisalhamento.
- Analisar a corrosão das ligas, pois a superfície dos metais biomédicos em contato com fluidos corpóreos podem corroer, diminuindo a longevidade do implante.
- Realizar ensaios biológicos de biocompatibilidade para verificar se o material possui caráter citotóxico no organismo humano.

10. REFERÊNCIAS

- ABDEL-HADY, M. et al. Phase stability change with Zr content in β -type Ti-Nb alloys. **Scripta Materialia**, v. 57, n. 11, p. 1000-1003, 2007.
- ABDEL-HADY, M.; HINOSHITA, K.; MORINAGA, M. General approach to phase stability and elastic properties of β -type Ti-alloys using electronic parameters. **Scripta Materialia**, v. 55, p. 477-480, 2006.
- ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P., **The Science and Engineering of Materials**, 4^a Ed, Brooks/Cole-Thomson Learning, Califórnia, 2003
- ASM HANDBOOK. **Alloy phase diagrams**. v. 3, ASM International: EUA. 2005.
- ASM HANDBOOK. **Heat Treatment**. v. 4, ASM International: EUA. 2005.
- ASM HANDBOOK. **Powder metal technologies and applications**. v. 7, ASM International: EUA. 2005.
- ASM HANDBOOK. **Metallography and Microstructure**. v. 9, ASM International: EUA. 2005.
- ASM HANDBOOK. **Forming and forging**. v. 14, ASM International: EUA. 2005.
- ASTM E1876-09. Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration. 16 p. ASTM International: EUA, 2009.
- ASTM E384-11. Standard test method of Knoop and Vickers hardness of materials. ASTM International: EUA, 2009.
- ASTM F136-11. Standard specification for wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) alloy for surgical implant applications (UNS R65401). ASTM International: EUA, 2011
- ASTM F2066-08. Standard specification for wrought titanium-15 molybdenum alloy for surgical implant applications. Philadelphia (USA): ASTM, p. 1–5, 2008.
- ASTM F67-06. Standard specification for unalloyed titanium, for surgical implant applications (UNS R50250, UNS R50400, UNS R50550, UNS R50700). ASTM International: EUA, 2006.
- ATALLAH, M. M. et al. Comparative determination of the α/β phase fraction in $\alpha+\beta$ -titanium alloys using X-ray diffraction and electron microscopy. **Materials Characterization**, v. 60, p. 1248-1256, 2009.

- ATCP Engenharia Física. Disponível em: www.atcp.com.br. Acesso em: 10 de novembro de 2015.
- BANERJEE, D.; WILLIAMS, J. C. Perspectives on titanium science and technology. **Acta Materialia**, v. 61, p. 844-879, 2013.
- BANUMATHY, S.; MANDAL, R. K.; SINGH, A. K. Structure of orthorhombic martensitic phase in binary Ti-Nb alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 106, 6 p., 2009.
- BOYER, R.; WELSCH, G.; COLLINGS, E. W. **Materials properties handbook: titanium alloys**. ASM International: USA. 1994.
- BRESCIANI FILHO, E et al, **Conformação Plástica dos Metais**, 6ª Ed, versão digital, 2011.
- CHEN, X.B.; NOURI, A.; HODGSON, P.D.; WEN, C.E. Advanced Materials. Research, p.15 17, 2007.
- CORREA, D. R. N. Efeito de elementos substitucionais e intersticiais nas propriedades mecânicas e na biocompatibilidade de ligas do sistema Ti-15Zr-xMo. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais), Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2015.
- CORREA, D. R. N. et. al. The effect of the solute on the structure, selected mechanical properties, and biocompatibility of Ti-Zr system alloys for dental applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 34, p. 354-359, 2014.
- CORREA, D. R. N.; KURODA, P. A. B.; GRANDINI, C. R. Structure, microstructure, and selected mechanical properties of Ti-Zr-Mo alloys for biomedical applications. **Advanced Materials Research**, v. 922, p. 75-80, 2014.
- DOBROMYSLOV, A. V.; ELKIN, V. A. The orthorhombic α'' -phase in binary titanium-based alloys with d-metals of V-VII groups. **Materials Science and Engineering A**, v. 438-440, p. 324-326, 2006.
- DONACHIE, M. J. **Titanium – a technical guide**. ASM International: Ohio. 1988.
- FREIRE, F. M., ARAGÃO, K. G. B. A.; Osteoporose um Artigo de Atualização. Universidade Católica de Goiás, Goiânia, 2004
- GEETHA, M. et al. Ti-based biomaterials, the ultimate choice for implants – A review. **Progress in Materials Science**, v. 54, p. 397-425, 2009.
- HO, W. F. et al. Effects of molybdenum content on the structure and mechanical properties of as-cast Ti-10Zr-based alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 32, p. 517-522, 2012.
- HO, W. F. et al. Evaluation of low-fusing porcelain bonded to dental cast Ti-Zr alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 471, p. 185-189, 2009.

- HO, W. F. et al. Structure, mechanical properties and grindability of dental Ti-10Zr-X alloys. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, p. 36-43, 2009.
- HO, W. F. et al. Structure, mechanical properties, and grindability of dental Ti-Zr alloys. **Journal Materials Science: Materials in Medicine**, v. 19, p. 3179-3186, 2008.
- HO, W. F.; JU, C. P.; CHERN LIN, J. H. Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys. **Biomaterials**, v. 20, p. 2115-2122, 1999.
- INORGANIC STRUCTURE CRYSTAL DATABASE (ICSD). Disponível em: <http://icsd.ill.eu/icsd/index.php>. Acesso em: 1 maio de 2015.
- LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. “**General Structure Analysis System (GSAS)**”, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 1994.
- LEE, C. M.; JU, C. P.; CHERN LIN, J. H. Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys. **Journal of Oral Rehabilitation**, v. 29, p. 314-322, 2002.
- LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and titanium alloys – fundamentals and applications**. Wiley-VHC: Weinheim. 2003.
- LI, Y. et al. New developments of Ti-based alloys for biomedical applications. **Materials**, v. 7, p. 1709-1800, 2014.
- LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**. 80 ed. CRC Press: New York, 2005.
- LONG, M.; RACK, H. J. **Titanium alloys in total joint replacement** – A materials science perspective. **Biomaterials**, v. 19, p. 1621-1639, 1998.
- LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. **Titanium – Engineering Materials and Processes**, Springer: New York, EUA, 2003.
- MARTINS JR, J.R.S. Efeito do oxigênio na biocompatibilidade e propriedades da liga Ti-15Mo. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais), Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2010.
- MARTINS JR, J.R.S., NOGUEIRA, R.A., ARAUJO, R.O.; DONATO, T.A.G., ARANA-CHAVES, V. E., CLARO, A.P.R.A., MORAES, J.C.S., BUZALAF, M.A.R., GRANDINI, C.R. Preparation and characterization of Ti-15Mo alloy used as biomaterial. **Materials Research**, v. 14, p. 107-112, 2011.
- McLACHLAN, D.R.C. , SARKAR, B. (Ed.). **Biological Aspects of Metals and Metal Related Diseases**. New York (USA). Raven Press. 1983.
- MIN, X. H. et al. Effect of Fe and Zr additions on ω phase formation in β -type Ti-Mo alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 497, p. 74-78, 2008.

- MORINAGA, M.; YUKAWA, H. Alloy design with the aid of molecular orbital method. **Bulletin of Materials Science**, v. 20, n. 6, p. 805-815, 1997.
- NAG, S. Influence of beta instabilities on the early stages of nucleation and growth of alpha in beta titanium alloys. 2008. 315f. Tese The Ohio State University. Ohio (EUA). 2008.
- NAGELS, J., STOKDILK, M., ROZING, P. M. Stress shielding and bone resorption in shoulder arthroplasty, *Journal of shoulder and elbow surgery*, v. 12, pg. 35-39, 2003.
- 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.
- OLIVEIRA, V. M. Liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr : microestrutura e propriedades mecânicas e de corrosão. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual DE CAMPINAS, Campinas, 2006.
- PARK, J. B.; BRONZINO, J. D. **Biomaterials – Principles and Applications**. CRC Press: New York. 2003.
- PERL, D.P., BRODYU, A.R. Alzheimer's disease: X-ray spectrometric evidence of aluminum accumulation in neurofibrillary tangle-bearing neurons. *Science*, v.208, n.4441. p. 297-299, 1980.
- RIETVELD, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal Applied Crystallography**, v. 2, p. 65-72, 1969.
- SUMNER, D.R. et al. Functional Adaptation and Ingrowth of Bone Vary as a Function of Hip Implant Stiffness. *Journal of Biomechanics*, v.31, p.909-917, 1998.
- TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal Applied Crystallography**, n. 34, p. 210-213, 2001.
- VICENTE, F. B. Efeito do oxigênio intersticial no módulo de elasticidade de ligas Ti-15Mo-xZr (x= 5, 10 , 15%p). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais), Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2014.
- VICENTE, F. B. et al. The influence of small quantities of oxygen in the structure, microstructure, hardness, elasticity modulus and cytocompatibility of Ti-Zr alloys for dental applications. **Materials**, v. 7, p. 542-553, 2014.
- WEISS, I.; SEMIATIN, S. L. Thermomechanical processing of beta titanium alloys – an overview. **Materials Science and Engineering A**, v. 243, p. 46-65, 1998.

- WILL, G. **Powder diffraction: the Rietveld method and the Two-Stage method**. Springer: Alemanha, 2006.
- WILLIAMS, D. B.; BARRY-CARTER, C. **Transmission electron microscopy**. 2 ed. Springer: New York. 2009.
- YOUNG, R. A. **The Rietveld method**. School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta. 1995.
- ZHAO, C.; ZHANG, X.; CAO, P. Mechanical and electrochemical characterization of Ti-12Mo-5Zr alloy for biomedical application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 8235-8238, 2011.
- ZHAO, X. et al. Development of high Zr-containing Ti-based alloys with low Young's modulus for use in removable implants. **Materials Science and Engineering C**, v. 31, p. 1436-1444, 2011a.
- ZHOU, Y. L.; LUO, D. M. Microstructures and mechanical properties of Ti-Mo alloys cold-rolled and heat treated. **Materials Characterization**, v. 62, p. 931-937, 2011.
- ZHOU, Y.L., NIINOMI, M. Microstructures and mechanical properties of Ti 50mass% Ta alloy for biomedical applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v.466, p.535-542, 2008.