

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Regiane Aparecida Pineiz

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, MECÂNICA E  
ANELÁSTICA DE LIGAS DO SISTEMA Ti-Ta CONTENDO OXIGÊNIO  
INTERSTICIAL, PARA USO BIOMÉDICO**

**Bauru (SP)**

**2014**

**Regiane Aparecida Pineiz**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, MECÂNICA E  
ANELÁSTICA DE LIGAS DO SISTEMA Ti-Ta CONTENDO OXIGÊNIO  
INTERSTICIAL, PARA USO BIOMÉDICO**

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

**Bauru (SP)**

**2014**

Pineiz, Regiane Aparecida.

Preparação e Caracterização Estrutural, Mecânica e Anelástica de Ligas do Sistema Ti-Ta Contendo Oxigênio Intersticial, para Uso Biomédico / Regiane Aparecida Pineiz, 2014

90 f.: il. CDROM

Orientador: Carlos Roberto Grandini

Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2014

1. Ligas de Titânio. 2. Biomateriais Metálicos. 3. Oxigênio intersticial. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.



**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE REGIANE APARECIDA PINEIZ, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.**

Aos 11 dias do mês de julho do ano de 2014, às 08:30 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. CONRADO RAMOS MOREIRA AFONSO do(a) Departamento de Engenharia de Materiais / Universidade Federal de São Carlos, Prof. Dr. PETERSON LUIZ FERRANDINI do(a) Departamento de Materiais e Tecnologia / Faculdade de Engenharia de Guaratingueta, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de REGIANE APARECIDA PINEIZ, intitulada "PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, MECÂNICA E ANELÁSTICA DE LIGAS DO SISTEMA Ti-Ta CONTENDO OXIGÊNIO INTERSTICIAL, PARA USO BIOMÉDICO". Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

  
Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI

  
Prof. Dr. CONRADO RAMOS MOREIRA AFONSO

  
Prof. Dr. PETERSON LUIZ FERRANDINI

Dedico este trabalho aos meus pais  
Julia e Ademir Pineiz pelo amor  
incondicional, e a minha irmã  
Tatiane pelo carinho e amizade.

---

---

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Julia e Ademir, pela educação, apoio e carinho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini, por ter por ter acreditado em mim e ter me dado oportunidade de fazer iniciação científica, pela paciência, incentivo e por todo apoio durante o período de trabalho. E a sua esposa Nádia Grandini pela amizade.

À prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Ana Paula Rosifini Alves Claro pela colaboração na fusão das amostras utilizadas neste trabalho.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Marília Afonso Rabelo Buzalaf pela possibilidade de realização dos testes de microdureza.

Aos amigos de laboratório Samira, Renata, Mariana, Fábio, Pedro, Raul, Marcos (Kirvis), Diego, Luciano Monteiro, Daniela e José Roberto, pelo conhecimento compartilhado, amizade e pelos momentos divertidos.

Ao técnico Willians Govedise, por sempre atender prontamente aos nossos chamados, e pelo excelente trabalho realizado.

Ao Prof. Luís Augusto Sousa Marques da Rocha pelas valiosas discussões e pela amizade.

Aos professores e funcionários do POSMAT.

Aos meus amigos de graduação, em especial Larissa Guerra, Angélica Paes e Camila Tonon, pela companhia nos estudos e pelos momentos de descontração.

Aos meus amigos de São Manuel pela amizade e companhia.

À Capes e ao CNPq pelo apoio financeiro.

À minha irmã Tatiane pelo incentivo e companheirismo.

Ao meu afilhado, Caio, por todos os momentos de alegria.

Ao Guilherme Martins Ortolan, pela paciência, apoio e amor.

À todos que acreditaram em mim e me apoiaram de alguma forma.

Muito obrigada a todos!

**“Na vida, não vale tanto o que temos, nem tanto importa o que somos.  
Vale o que realizamos com aquilo que possuímos e, acima de tudo,  
importa o que fazemos de nós”.**

Chico Xavier

PINEIZ, R.A. **Preparação e Caracterização Estrutural, Mecânica e Anelástica de Ligas do Sistema Ti-Ta Contendo Oxigênio Intersticial, para Uso Biomédico.** 2014. 90f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2014.

## RESUMO

Com o envelhecimento da população, os problemas de saúde relacionados à idade aumentam, como osteoartrite e a osteoporose, doenças que afetam articulações e ossos, e muitas vezes exigem cirurgia para aliviar a dor e aumentar a mobilidade, requerendo o uso de biomateriais. Além disso, há também uma busca por próteses ortopédicas devido a acidentes no trânsito e na prática de esportes. O titânio e suas ligas têm se destacado entre os biomateriais metálicos por possuir propriedades adequadas para tal fim. Para este trabalho, foram preparadas ligas de titânio com 19 e 23% em peso de tântalo, utilizando um forno a arco voltaico, e posteriormente as amostras passaram por tratamento térmico de homogeneização, laminação, tratamento térmico de alívio de tensões e tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio com o objetivo de que as amostras fossem dopadas, uma vez que a introdução deste elemento pode melhorar diversas propriedades do titânio. Para caracterizar as amostras, foram efetuadas análises da composição química e de gases, medidas de densidade, difração de raios X (DRX), com análise pelo método de Rietveld, microscopias óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV), com microanálises via Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Também foram efetuadas medidas de microdureza e módulo de elasticidade, com a finalidade de estudar o efeito de oxigênio em algumas propriedades mecânicas das ligas. Os resultados de composição química e EDS mostram que as ligas possuem boa qualidade. Os difratogramas de Raios X apresentaram estrutura hexagonal compacta para todas as amostras estudadas, corroborando com as micrografias, onde foi possível observar a formação de agulhas, características da fase  $\alpha'$  (martensítica). A liga com 23% em peso de tântalo apresenta uma dureza maior do que a liga com 19% em peso de tântalo. As variações nos valores da dureza das ligas foram atribuídas ao processamento, não sendo possível observar variações nos valores em função da adição de oxigênio. Os valores de módulo de elasticidade não sofreram alterações devido ao aumento na concentração de tântalo, adição de oxigênio e processamento, permanecendo constante.

**Palavras-Chave:** Ligas de titânio; Biomateriais Metálicos; Oxigênio Intersticial.

---

PINEIZ, R.A. **Preparation and Structural, Mechanical and Anelastic Characterization of Ti-Ta Alloys System Containing Interstitial Oxygen for Biomedical Use.** 2014. 90f. Dissertation (Master in Materials Science and Tecnology). UNESP, Bauru, 2014.

## **ABSTRACT**

With the population aging, health problems related to increasing age, such as osteoarthritis and osteoporosis, diseases that affect the joints and bones, and often require surgery to relieve pain and increase mobility, requiring the use of biomaterials. In addition, there is also a search for orthopedic prostheses due to traffic accidents and sports. Titanium and its alloys have been highlighted among metallic biomaterials because have suitable properties for the purpose. For this study, were prepared titanium alloys with 19 and 23 % in weight of tantalum, using an arc-furnace, and after the samples have undergone by homogenization heat treatment, cold rolling, solubilization heat treatment, and heat in oxygen atmosphere in order to doping the samples, since the introduction of this element can improve various properties of titanium. To characterize the samples, were performed analysis of chemical and gas composition, density, X-ray diffraction (XRD) with Rietveld analysis, optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM), with microanalysis by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) measurements. Microhardness and elastic modulus measurements were also made, in order to study the effect of oxygen on some mechanical properties of the alloys. The results of the chemical composition and EDS showed that the alloys have good quality. The X-ray diffraction showed hexagonal compact structure for all samples, where could be observed the formation of needles, characteristics of phase  $\alpha'$  (martensite). The alloy with 23 wt% of tantalum has higher hardness than the alloy with 19 wt% of tantalum. The variations in hardness values of the alloys were attributed to processing; it is not possible to observe variations in the values due to the addition of oxygen. The values of elastic modulus did not change due to the increase in the concentration of tantalum, oxygen addition and processing, remaining constant.

**Keywords:** Titanium Alloys, Metallic biomaterials; Interstitial Oxygen.

---

---

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Esperança de vida do brasileiro ao nascer (IBGE, 2013).....	17
<b>Figura 2</b> – a) Prótese total de joelho, b) prótese total de quadril, c) prótese de ombro, d) parafusos para implante dentário.....	18
<b>Figura 3</b> – Estrutura cristalina (a) Hexagonal Compacta, (b) Cúbica de Corpo Centrado (CETEC, 2013).....	22
<b>Figura 4</b> – Módulo de elasticidade para alguns materiais (GEETHA, 2009).....	25
<b>Figura 5</b> – Diagrama de fases para o Sistema Ti-Ta (MASSALKI, 1990).....	27
<b>Figura 6</b> – Difusão intersticial.....	28
<b>Figura 7</b> – Sítios intersticiais octaedrais e tetraedrais nas redes (a) cúbica de corpo centrado e (b) hexagonal compacta (MIRANDA, 1994).....	30
<b>Figura 8</b> – (a) Barra de titânio puro grau 2 e (b) lâmina de tântalo, utilizados para a confecção das ligas Ti-Ta.....	31
<b>Figura 9</b> – Forno de fusão a arco voltaico.....	32
<b>Figura 10</b> – Fotografia do lingote obtido após a fusão.....	33
<b>Figura 11</b> – Laminadora FENN.....	33
<b>Figura 12</b> – Diagrama do sistema de tratamentos térmicos (GRANDINI, 2003).....	34
<b>Figura 13</b> – Sistema de tratamento térmico utilizado.....	35
<b>Figura 14</b> – Diagrama de temperatura em função do tempo para o processo de recozimento.....	37
<b>Figura 15</b> – Diagrama de temperatura em função do tempo para os processos de dopagem com oxigênio.....	37
<b>Figura 16</b> – Fluxograma de preparação das amostras.....	38

<b>Figura 17</b> – Difração de raios X nos planos cristalinos.....	42
<b>Figura 18</b> – Fotografia do difratômetro de Raios X.....	43
<b>Figura 19</b> – Máquina de corte utilizada.....	45
<b>Figura 20</b> – Embutidora utilizada.....	46
<b>Figura 21</b> – Politriz utilizada para o lixamento e polimento.....	46
<b>Figura 22</b> – Microscópio óptico utilizado.....	47
<b>Figura 23</b> – Microscópio eletrônico de varredura utilizado.....	48
<b>Figura 24</b> – Identador vickers: a) Angulação; b) Impressão sobre a amostra.....	49
<b>Figura 25</b> – Microdurometro utilizado.....	50
<b>Figura 26</b> – Representação de uma barra vibrando no modo fundamental.....	51
<b>Figura 27</b> – Amostra montada no suporte do equipamento Sonelastic®.....	51
<b>Figura 28</b> – Fotografia do sistema Sonelastic®.....	52
<b>Figura 29</b> – Espectros obtidos por EDS, para a amostra da liga Ti-19Ta.....	54
<b>Figura 30</b> – Espectros obtidos por EDS, para a amostra da liga Ti-23Ta.....	55
<b>Figura 31</b> – Mapeamento dos elementos titânio e tântalo para a amostra da liga Ti-19Ta.....	55
<b>Figura 32</b> – Mapeamento dos elementos titânio e tântalo para a amostra da liga Ti-23Ta.....	56
<b>Figura 33</b> – Mapeamento dos elementos titânio e tântalo para a amostra da liga Ti-19Ta.....	56
<b>Figura 34</b> – Camada de óxido formada na superfície das amostras.....	58
<b>Figura 35</b> – Densidade das ligas Ti-Ta em função do oxigênio.....	59
<b>Figura 36</b> – Difratogramas de raios X da liga Ti-19Ta#2 na sua forma original e em do pó.....	60

<b>Figura 37</b> – Difratomogramas de raios X da liga Ti-23Ta#2 na sua forma original e em do pó.....	60
<b>Figura 38</b> – Difratomogramas de raios X para as amostras das ligas Ti-19Ta e Ti-23Ta nas condições #0 e #1 e Ti-cp.....	62
<b>Figura 39</b> – Difratomogramas de raios X para as amostras da liga Ti-19Ta.....	63
<b>Figura 40</b> – Difratomogramas de raios X para as amostras da liga Ti-23Ta.....	63
<b>Figura 41</b> – Difrátograma de Raios X analisado utilizando o Método de Rietveld para a amostra da liga Ti-19Ta após a fusão.....	64
<b>Figura 42</b> – Difrátograma de Raios X analisado utilizando o Método de Rietveld para a amostra da liga Ti-19Ta após a laminação.....	64
<b>Figura 43</b> – Difrátograma de Raios X analisado utilizando o Método de Rietveld para a amostra da liga Ti-19Ta após o tratamento térmico.....	65
<b>Figura 44</b> – Difrátograma de Raios X analisado utilizando o Método de Rietveld para a amostra da liga Ti-19Ta após a primeira dopagem com oxigênio.....	65
<b>Figura 45</b> – Difrátograma de Raios X analisado utilizando o Método de Rietveld para a amostra da liga Ti-19Ta após a segunda dopagem com oxigênio.....	66
<b>Figura 46</b> – Difrátograma de Raios X analisado utilizando o Método de Rietveld para a amostra da liga Ti-23Ta após a fusão.....	66
<b>Figura 47</b> – Difrátograma de Raios X analisado utilizando o Método de Rietveld para a amostra da liga Ti-23Ta após a laminação.....	67
<b>Figura 48</b> – Difrátograma de Raios X analisado utilizando o Método de Rietveld para a amostra da liga Ti-23Ta após o tratamento térmico.....	67
<b>Figura 49</b> – Difrátograma de Raios X analisado utilizando o Método de Rietveld para a amostra da liga Ti-23Ta após a primeira dopagem com oxigênio.....	68
<b>Figura 50</b> – Difrátograma de Raios X analisado utilizando o Método de Rietveld para a amostra da liga Ti-23Ta após a segunda dopagem com oxigênio.....	68

<b>Figuras 51</b> – Parâmetros de rede da estrutura hexagonal compacta para as amostras da liga com 19% em peso de tântalo, em função do teor de oxigênio.....	71
<b>Figuras 52</b> – Parâmetros de rede da estrutura hexagonal compacta para as amostras da liga com 23% em peso de tântalo, em função do teor de oxigênio.....	72
<b>Figura 53</b> – Micrografias das amostras da liga Ti-19Ta após fusão.....	72
<b>Figura 54</b> – Micrografias das amostras da liga Ti-19Ta após laminação.....	73
<b>Figura 55</b> – Micrografias das amostra Ti-23Ta após fusão.....	73
<b>Figura 56</b> – Micrografias das amostras da liga Ti-23Ta após laminação.....	73
<b>Figura 57</b> – Micrografias das amostras da liga Ti-19Ta após tratamento térmico.....	75
<b>Figura 58</b> – Micrografias das amostras da liga Ti-23Ta após o tratamento térmico.....	75
<b>Figura 59</b> – Micrografias das amostras da liga Ti-19Ta após dopagem com pressão parcial de $10^0$ Torr de oxigênio (condição #3).....	75
<b>Figura 60</b> – Micrografias das amostras da liga Ti-19Ta após dopagem com pressão parcial de $10^1$ Torr de oxigênio (condição #4).....	76
<b>Figura 61</b> – Micrografias das amostras da liga Ti-23Ta após dopagem com pressão parcial de $10^0$ Torr de oxigênio (condição #3).....	76
<b>Figura 62</b> – Micrografias das amostras da liga Ti-23Ta após dopagem com pressão parcial de $10^1$ Torr de oxigênio (condição #4).....	76
<b>Figura 63</b> – Gráfico da microdureza das amostras das ligas Ti-19Ta e Ti-23Ta, após fusão e laminação, comparadas com o Ti-cp.....	78
<b>Figura 64</b> – Gráfico da microdureza em função do teor de oxigênio para as amostras das ligas após o tratamento térmico e as duas dopagens com oxigênio.....	78
<b>Figura 65</b> – Gráfico da microdureza em função da distância medida a partir da borda da amostra, para as ligas com 19% em peso de tântalo.....	79

- Figura 66** – Gráfico da microdureza em função da distância medida a partir da borda da amostra, para as ligas com 23% em peso de tântalo..... 80
- Figura 67** – Módulo de elasticidade de ligas do sistema Ti-Ta (ZHOU, 2004 e ZHOU, 2009 - adaptado)..... 81
- Figura 68** – Módulo de elasticidade em função do teor de oxigênio, para as ligas com 19 e 23% em peso de tântalo..... 82

---

---

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Características físico-químicas do Ti (LIDE, 2007 e ASKELAND, 2003).....	22
<b>Tabela 2</b> – Características físico-químicas do Ta (LIDE, 2007 e ASKELAND, 2003).....	25
<b>Tabela 3</b> – Nomenclatura das amostras após cada condição de processamento.....	38
<b>Tabela 4</b> – Composição química das amostras estudadas.....	53
<b>Tabela 5</b> – Composição das ligas estudadas, obtidas por meio do EDS.....	54
<b>Tabela 6</b> – Teor de oxigênio nas amostras com 19% em peso de tântalo.....	57
<b>Tabela 7</b> – Teor de oxigênio nas amostras com 23% em peso de tântalo.....	57
<b>Tabela 8</b> – Densidade das ligas Ti-Ta estudadas.....	58
<b>Tabela 9</b> – Parâmetros estatísticos do refinamento de Rietveld para as amostras da liga Ti-19Ta.....	69
<b>Tabela 10</b> – Parâmetros estatísticos do refinamento de Rietveld para as amostras da ligaTi-23Ta.....	69
<b>Tabela 11</b> – Porcentagem das fases e parâmetros de rede para as amostras das ligas Ti-19Ta.....	70
<b>Tabela 12</b> – Porcentagem das fases e parâmetros de rede para as amostras das ligas Ti-23Ta.....	70
<b>Tabela 13</b> – Resultados das medidas de microdureza Vickers.....	77

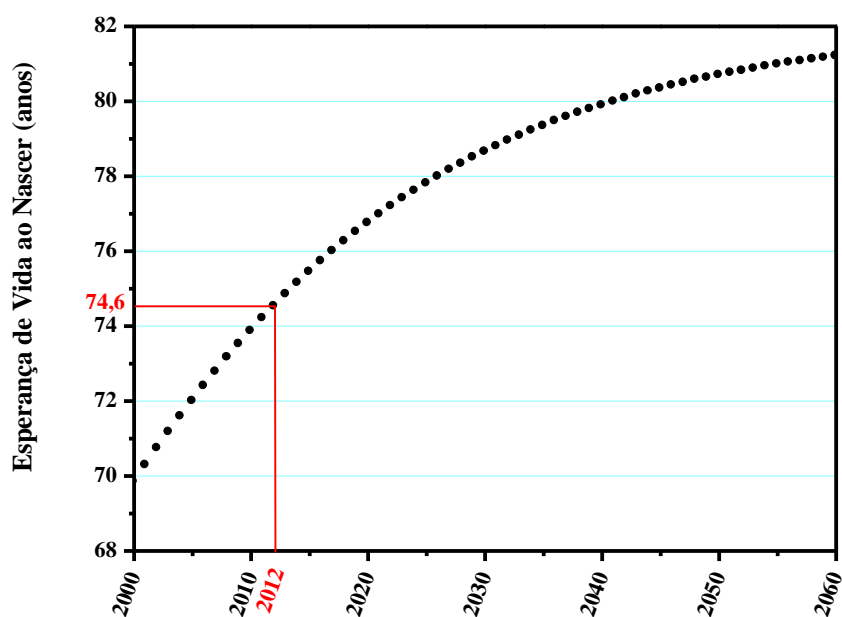
## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
<b>2. OBJETIVO.....</b>	<b>20</b>
<b>3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....</b>	<b>21</b>
3.1. Titânio e suas ligas.....	21
3.2. Tântalo.....	24
3.3. Sistema Ti-Ta.....	26
3.4. Solução intersticial.....	27
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>31</b>
4.1. Obtenção das Amostras.....	31
4.2. Tratamentos térmicos.....	34
4.2.1. Recozimento.....	35
4.2.2. Dopagem com Oxigênio.....	36
4.3. Nomenclatura das amostras.....	38
4.4. Análise química.....	39
4.5. Análise de gases.....	39
4.6. Densidade.....	39
4.7. Difração de Raios X.....	41
4.8. Método de Rietveld.....	43
4.9. Preparação das amostras para análise microestrutural e de microdureza.	45
4.10. Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura.....	47
4.11. Microdureza Vickers.....	48
4.12. Módulo de elasticidade.....	50
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>53</b>
5.1. Composição Química.....	53
5.2. Análise de gases.....	57
5.3. Densidade.....	58
5.4. Difração de Raios X.....	59
5.5. Análise dos Difratomogramas pelo Método de Rietveld.....	64
5.6. Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura.....	72

5.7. Microdureza Vickers.....	77
5.8. Módulo de Elasticidade Dinâmico.....	80
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>83</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>85</b>
<b>8. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>86</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Dados divulgados pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) em dezembro de 2013 mostram que em 2012, a expectativa de vida ao nascer do brasileiro passou para 74,6 anos, um acréscimo de 5 meses e 12 dias em relação ao valor estimado para o ano de 2011 (74,1 anos) (IBGE, 2013). A Figura 1 mostra uma projeção da população que indica que a esperança de vida ao nascer dos brasileiros deve atingir os 81,2 anos em 2060. Esse aumento na expectativa de vida, acompanhado da queda de fecundidade, vem provocando um envelhecimento acelerado da população brasileira.



**Figura 1** – Esperança de vida do brasileiro ao nascer (IBGE, 2013).

Com o envelhecimento da população, os problemas de saúde relacionados à idade aumentam, como osteoartrite e a osteoporose, doenças que afetam articulações e ossos, e muitas vezes requerem cirurgia para aliviar a dor e aumentar a mobilidade, levando à procura por biomateriais (LONG, 1998). Há também uma busca por próteses ortopédicas devido a acidentes no trânsito e na prática de esportes.

Segundo Park (2007), um biomaterial pode ser definido como “qualquer material usado para fabricar dispositivos para substituir uma parte ou uma função do corpo de maneira segura, confiável, econômica, e fisiologicamente aceitável”. Park (2007) ainda define biomaterial como um “material sintético utilizado para substituir parte de um sistema vivo ou para funcionar em contato íntimo com o tecido vivo”.

Biomateriais podem ser utilizados em diferentes partes do corpo humano, sendo empregados em áreas como cardiovascular, ortopédica, odontológica, oftalmológica e na otorrinolaringologia. Os biomateriais metálicos são utilizados para substituir tecidos duros falhados, isto é, parafusos para ossos, placas ósseas, parafusos de compressão de quadril, articulações artificiais de quadril, joelhos artificiais, instrumentos da coluna vertebral, e implantes dentários (OKAZAKI, 2012).



**Figura 2 - a) Prótese total de joelho, b) prótese total de quadril, c) prótese de ombro, d) parafusos para implante dentário.**

Biomateriais devem ter propriedades adequadas para atender as necessidades de uma determinada aplicação, com utilização a longo prazo e sem rejeição. Por exemplo, um biomaterial tem de ser biocompatível, não-carcinogênico, resistente à corrosão, ter uma baixa toxicidade e ser resistente ao desgaste (RATNER, 2004). Entretanto, dependendo da

aplicação, diferentes requisitos podem surgir, como por exemplo, biomateriais para aplicação ortopédica devem possuir módulo de elasticidade próximo o do osso (EISENBARTH, 2004).

Os materiais mais utilizados atualmente em implantes são aço inoxidável, ligas de cromo-cobalto, titânio e suas ligas, porém o uso do titânio tem aumentado como opção ao aço inoxidável e as ligas Cr-Co, uma vez que esses materiais possuem elevado módulo de elasticidade (HIN, 2004 e NIINOMI, 2003). A grande diferença no módulo de elasticidade entre o material do implante e o osso pode induzir a atrofia óssea, uma vez que a distribuição de tensões entre o dispositivo de implante e o osso não é homogênea, causando a reabsorção óssea ("stress shielding"), resultando no afrouxando e conseqüentemente falha do implante (GEETHA, 2009, NASAB, 2010, SUMITOMO, 2010). Desta forma não só as cirurgias de substituição tendem a aumentar, mas as cirurgias de revisão de próteses também aumentarão.

A composição de um biomaterial deve ser cuidadosamente escolhida para minimizar reações adversas do corpo, pois estudos sobre o comportamento biológico de elementos metálicos mostram que reações teciduais adversas são originárias da liberação de íons metálicos do implante, que dependem da taxa de corrosão da liga (LONG, 1998).

A liga Ti-6Al-4V tem sido extensivamente utilizada para diversas aplicações ortopédicas (OKAZAKI, 2012). Essa liga foi primeiramente desenvolvida para ser usada na indústria aeroespacial. Porém estudos anteriores indicam que o alumínio e o vanádio liberados a partir da liga Ti-6Al-4V causam problemas de saúde a longo prazo. Há relatos de que o vanádio causa reações adversas em alguns tecidos, e o alumínio causa distúrbios neurológicos, tal como o Mal de Alzheimer (LAING, 1967; PERL, 1980 e BLACK, 1992).

Assim, devido às limitações dos materiais de implante, há uma necessidade de desenvolver ligas de titânio com propriedades adequadas (NAKAI, 2011), e elementos de liga não tóxicos como tântalo, nióbio, e zircônio, para melhorar a qualidade de vida e aumentar a longevidade dos implantes.

## **2. OBJETIVO**

O objetivo deste trabalho foi caracterizar ligas de titânio com 19 e 23% em peso de tântalo através de análises da composição química e de gases, medidas de densidade, difração de raios X (DRX), microscopias óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV), além de microanálises via Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), e estudar o efeito do oxigênio em algumas propriedades mecânicas dessas ligas, como dureza e módulo de elasticidade, uma vez que a presença de elementos intersticiais podem alterar as propriedades mecânicas de ligas.

### 3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo serão apresentados os fundamentos teóricos utilizados para uma maior compreensão do trabalho.

#### 3.1. Titânio e suas ligas

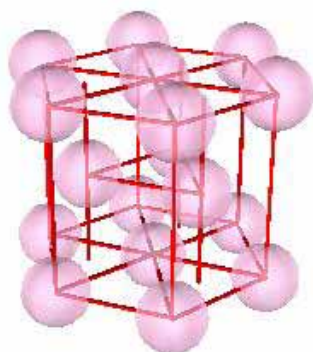
O titânio foi descoberto por Gregor em 1791, e nomeado por Klaproth em 1795. O titânio puro (99,9 %) foi obtido pela primeira vez em em 1910 por Hunter. O elemento é o nono mais abundante na crosta terrestre, e está presente em rochas ígneas e nos sedimentos derivados delas. Ocorre nos minerais rutilo, ilmenite, esfênio, e também como titanato em minas de ferro. Depósitos de ilmenita e rutilo são encontrados na Flórida, Califórnia, Tennessee, e Nova York, nos Estados Unidos, além da Austrália, Noruega, Malásia, Índia e China (LIDE, 2007).

O titânio e suas ligas, devido às suas excelentes propriedades, como baixa densidade, excelente relação resistência mecânica/densidade e um bom comportamento a temperaturas elevadas, é útil nos campos da indústria aeroespacial e militar. O titânio também apresenta excelente resistência à corrosão, causada por uma camada de óxido de titânio, que se forma espontaneamente na superfície do material ao entrar em contato com a atmosfera, expandindo o seu uso para indústria química (KUBLI, 1983 e WELSH, 1994). Os estudos realizados até agora mostram que a biocompatibilidade do titânio é excelente, ampliando sua aplicação para a área biomédica, que abrange implantes dentários, peças para a cirurgia ortodôntica, peças de substituição da articulação e dispositivos de fixação óssea, marcapassos e válvulas cardíacas artificiais, instrumentos cirúrgicos, e aplicações de memória de forma, como stents (BANERGEE, 2013). Na Tabela 1, são apresentadas as características físico-químicas do titânio.

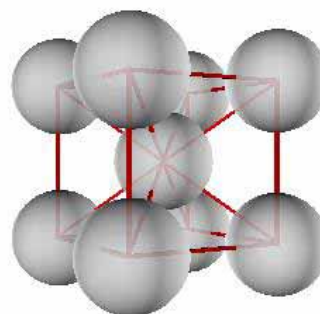
O titânio puro apresenta dimorfismo, sofrendo uma transformação alotrópica a 882°C. À baixas temperaturas, o titânio apresenta uma estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), chamada fase  $\alpha$ , e acima de 882°C, a estrutura é cúbica de corpo centrado (CCC), chamada de fase  $\beta$  (COLLINGS, 1884). Quando são adicionados elementos para formar ligas, esta temperatura de transição aumenta ou diminui.

**Tabela 1** - Características físico-químicas do Ti (LIDE, 2007 e ASKELAND, 2003).

Nome do Elemento	Titânio
<b>Símbolo</b>	Ti
<b>Número Atômico</b>	22
<b>Massa Atômica (g/mol)</b>	47,88
<b>Raio Atômico (nm)</b>	0,148
<b>Valência</b>	+2, +3 e +4
<b>Eletronegatividade</b>	1,54
<b>Estrutura Cristalina</b>	T < 882°C $\alpha$ (HC) T > 882°C $\beta$ (CCC)
<b>Temperatura de transição (<math>\alpha</math> / <math>\beta</math>)</b>	882°C $\pm$ 2°C
<b>Densidade do Sólido (g/cm<sup>3</sup>)</b>	fase $\alpha$ (20°C) 4,51 fase $\beta$ (885°C) 4,35
<b>Ponto de Fusão (°C)</b>	1.670 $\pm$ 5
<b>Ponto de ebulição</b>	3.260



(a)



(b)

**Figura 3** – Estrutura cristalina (a) Hexagonal Compacta, (b) Cúbica de Corpo Centrado (CETEC, 2013).

A fase  $\alpha$  possui alta resistência mecânica. Os mais importantes elementos  $\alpha$ -estabilizadores, que aumentam a temperatura em que a fase  $\alpha$  é estável, são alumínio, oxigênio, carbono e nitrogênio. Já a fase  $\beta$  caracteriza-se por possuir baixo módulo de elasticidade, elevada resistência à corrosão e melhor resistência ao desgaste. Os elementos que estabilizam a fase  $\beta$  são aqueles que permitem que esta fase seja estável em temperaturas

menores que a transição  $\beta$  (EISENBARTH, 2004). Os elementos  $\beta$ -estabilizadores podem ser divididos em dois grupos: os  $\beta$ -isomorfos, como tântalo, molibdênio, nióbio, e vanádio; e os  $\beta$ -eutetóides, como manganês, cromo, ferro, silício, cobalto, níquel e cobre. Esses grupos se diferenciam pelo grau de solubilidade no Ti. Os elementos  $\beta$ -isomorfos possuem uma alta solubilidade, e os  $\beta$ -eutetóides possuem solubilidade restrita, com uma tendência a formar compostos intermetálicos, o que provoca degradação das propriedades mecânicas das ligas. (ANKEM, 1999 e LIU, 2004).

As ligas de titânio podem ser classificadas em cinco categorias:  $\alpha$ , quase- $\alpha$  (quando coexistem as duas fases com predominância da fase  $\alpha$ ),  $\alpha+\beta$ , quase- $\beta$  (quando coexistem as duas fases com predominância da fase  $\beta$ ), e  $\beta$  (STEINEMANN, 1980, LÜTJERING, 1998 e ALMEIDA, 2008). As ligas com apenas  $\alpha$  estabilizadores ou que consistem inteiramente de fase  $\alpha$  são conhecidos como ligas  $\alpha$ . As ligas contendo cerca de 5-10% de fase  $\beta$  são denominadas como quase- $\alpha$ . As ligas que contêm quantidades mais elevadas de  $\beta$  estabilizadores, o que resulta em 10-30% de fase  $\beta$  na microestrutura são conhecidas como ligas  $\alpha+\beta$ . As ligas com ainda mais elevadas quantidades de  $\beta$  estabilizadores, onde fase  $\beta$  pode ser retida por um resfriamento rápido, são conhecidas como ligas  $\beta$  metaestáveis (GEETHA, 2009).

Fases secundárias podem estar presentes em ligas de titânio quando estas são processadas em determinada composição química e temperatura (BOYER, 1994 e BROSSIA, 2004). Dentre estas fases, as principais são as denominadas fases martensíticas. Nessa transformação, não há tempo para os átomos difundirem-se e formarem estruturas estáveis de baixa energia, uma vez que a fase martensítica surge a partir do resfriamento rápido da fase  $\beta$  até temperaturas baixas. Esta fase é caracterizada pela formação de microestrutura com aparência de agulhas. As ligas que contêm elementos estabilizadores de fase  $\beta$ , formam dois tipos de estruturas martensíticas. Para pequenas quantidades de  $\beta$ -estabilizadores, forma-se estrutura martensítica  $\alpha'$  (estrutura hexagonal compacta) e quando a concentração de  $\beta$ -estabilizadores é aumentada, forma-se a estrutura martensítica  $\alpha''$  (estrutura ortorrômbica) (ALEIXO, 2006). A estrutura ortorrômbica é considerada como um produto da transição entre as estruturas  $\alpha'$  e  $\beta$  e algumas características dessa liga são intermediárias em relação às ligas  $\alpha'$  e  $\beta$ , como a resistência ao desgaste (ligas de fase  $\beta$  apresentam o melhor desempenho) e intermediária também em relação ao módulo de elasticidade (ZHOU, 2004 e ZHOU, 2005).

Sabe-se que a fase  $\beta$  possui menor módulo de elasticidade do que a fase  $\alpha$ , uma vez que esta propriedade depende da distância entre os átomos. Essa distância é maior na

estrutura cúbica de corpo centrado (fase  $\beta$ ) do que na estrutura hexagonal compacta (fase  $\alpha$ ), com uma força de atração menor, tornando o valor do módulo de elasticidade menor (LÜTJERING, 1998). A adição de elementos  $\beta$ -estabilizadores, além de estabilizar a fase, pode interferir na distância de ligação entre os átomos da liga (LÜTJERING, 1998).

A partir do resfriamento rápido das ligas, e dependendo da quantidade de elemento substitucional, também pode ser formada a fase  $\omega$ . Essa fase ainda pode surgir pela variação na velocidade de aquecimento e deformação. A fase  $\omega$  possui estrutura cristalina hexagonal (TANE, 2013), e altera de maneira significativa as propriedades mecânicas das ligas, e é caracterizada por possuir um alto valor de módulo de elasticidade (NAKAI, 2011).

O titânio é um dos metais que apresenta menor módulo de elasticidade, porém seu valor ainda é maior do que o osso humano. Entretanto, como já foi citado, as ligas de titânio podem apresentar um módulo de elasticidade mais baixo. A Figura 4 mostra o valor do módulo de elasticidade do osso cortical, do titânio comercialmente puro, e de algumas ligas utilizadas como biomaterial para fim de comparação.

### 3.2. Tântalo

O tântalo foi descoberto em 1802 por Ekeberg, porém o primeiro tântalo relativamente puro foi produzido por von Bolton em 1903. Minérios de tântalo são encontrados na Austrália, Brasil, Ruanda, Zimbábue, Congo Kinshasa, Nigéria e Canadá, e é usado principalmente para fazer capacitores eletrolíticos e partes de fornos a vácuo. O metal também é amplamente utilizado para fabricar equipamentos de processos químicos, peças de reatores nucleares e de mísseis.

O tântalo apresenta alta temperatura de fusão, pois sua ligação interatômica é extremamente forte, o que também explica o alto valor de módulo elástico, alta resistência mecânica e alta dureza (CALLISTER, 2006). A Tabela 2 apresenta as características físico-químicas do tântalo.

Por ser resistente a corrosão e possuir excelente biocompatibilidade, tem encontrado largo uso em implantes cirúrgicos em medicina, como eletrodos de marcapasso, placas de cranioplastia e como marcadores radiopacos (LIDE, 2007; LEVINE, 2006 e BLACK, 1994).

Matsuno e colaboradores (2001), implantaram fios de tântalo em tecidos moles e em fêmures de ratos para determinar as reações dos tecidos moles e duros com esse metal. Foi

observado que o tântalo possui boa biocompatibilidade, não apresentando uma resposta inflamatória. Foi observado também uma excelente resistência à corrosão, e após 4 semanas de implantação, não houve dissolução do tântalo.

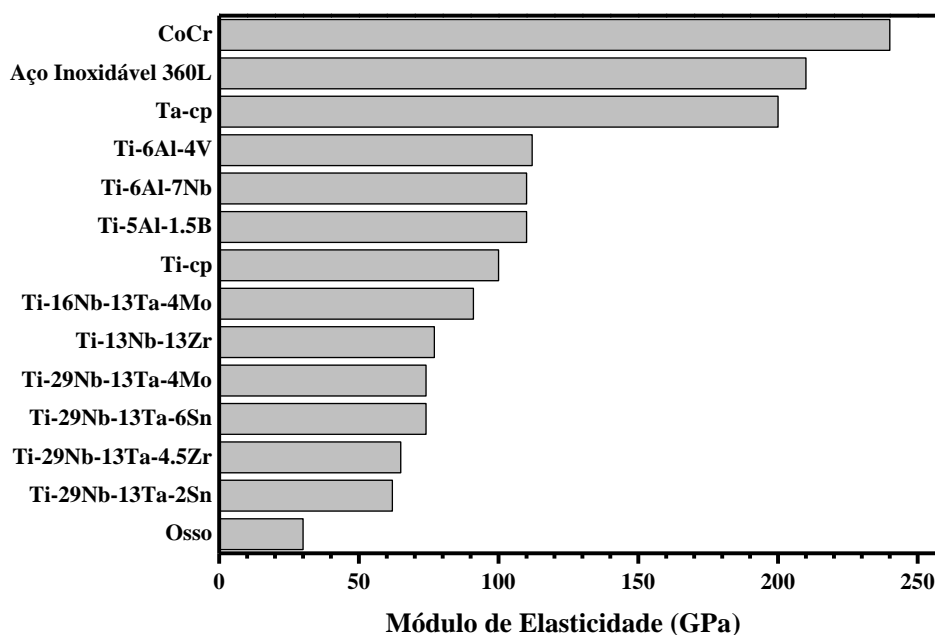


Figura 4 – Módulo de elasticidade para alguns materiais (GEETHA, 2009).

Tabela 2 - Características físico-químicas do Ta (LIDE, 2007 e ASKELAND, 2003).

Nome do Elemento	Tântalo
<b>Símbolo</b>	Ta
<b>Número Atômico</b>	73
<b>Massa Atômica (g/mol)</b>	180,95
<b>Raio Atômico (nm)</b>	0,143
<b>Valência</b>	+2, +3, +4 e +5
<b>Eletronegatividade</b>	1,5
<b>Estrutura Cristalina</b>	CCC
<b>Densidade do Sólido (g/cm<sup>3</sup>)</b>	16,6
<b>Ponto de Fusão (°C)</b>	3,017
<b>Ponto de ebulição (°C)</b>	5.458

### 3.3. Sistema Ti-Ta

Para solubilização completa entre os metais, algumas condições devem ser satisfeitas, conforme definem as Regras de Hume-Rothery (SHACKELFORD, 2008):

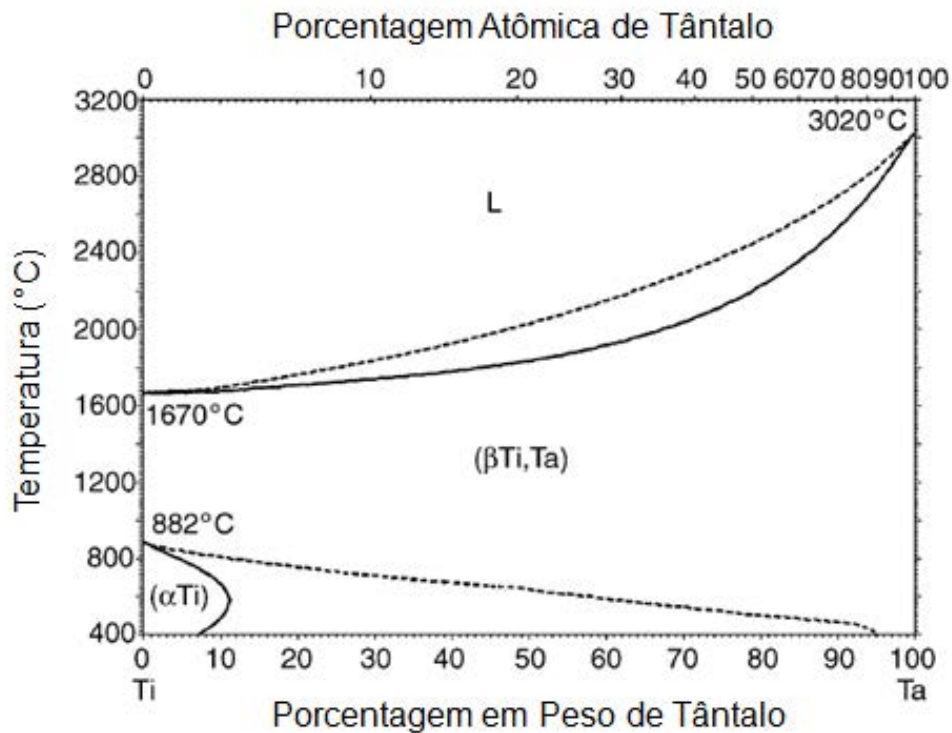
- Menos de 15% de diferença nos raios atômicos;
- A mesma estrutura cristalina;
- Eletronegatividades semelhantes (a capacidade de o átomo atrair um elétron);
- A mesma valência.

Nas Tabelas 1 e 2 é possível observar que a diferença entre os raios atômicos do titânio e do tântalo é menor do que 2%, os metais possuem a mesma estrutura cristalina acima de 882 °C (CCC), as eletronegatividades são próximas, assim como a valência. Portanto, de acordo com as Regras de Hume-Rothery o titânio e o tântalo possuem boa capacidade para formar solução sólida.

O Diagrama de Fases ou Diagrama de Equilíbrio, como é também chamado, é um mapa para a determinação das fases presentes na liga em função da temperatura e composição. Em um sistema binário com composição e temperatura conhecidas, e em estado de equilíbrio, também é possível obter informações como a composição química das fases, e sua proporção. A Figura 5 apresenta o diagrama de fases para o Sistema Ti-Ta.

Alguns estudos relatam que as ligas de Ti-Ta são biomateriais promissores, pois possuem melhores propriedades mecânicas e módulo de elasticidade mais baixos (entre 64-104 GPa) se comparado com titânio puro (100 GPa) e tântalo puro (200 GPa) (ZHOU, 2004; ZHOU, 2005; ZHOU, 2009 e GEETHA, 2009)

A resistência à corrosão e ao desgaste, além da citotoxicidade de ligas de titânio com 10, 30 e 70 % de tântalo foram estudadas por Zhou (2005). A resistência à corrosão das ligas é melhorada devido a formação uma filme de óxido que atua como uma camada protetora na superfície metálica. Foi observado que a adição do tântalo aumenta a resistência à corrosão da liga, pois a camada natural de óxidos de tântalo ( $Ta_2O_5$ ) reforça a camada de óxido do titânio ( $TiO_2$ ). As ligas Ti-Ta não apresentaram citotoxicidade e a resistência ao desgaste é melhor do que a da liga Ti-6Al-4V. A estrutura cristalina mostrou pouca influência sobre a resistência à corrosão e citotoxicidade das ligas Ti-Ta estudadas.



**Figura 5** - Diagrama de fases para o Sistema Ti-Ta (MASSALKI, 1990).

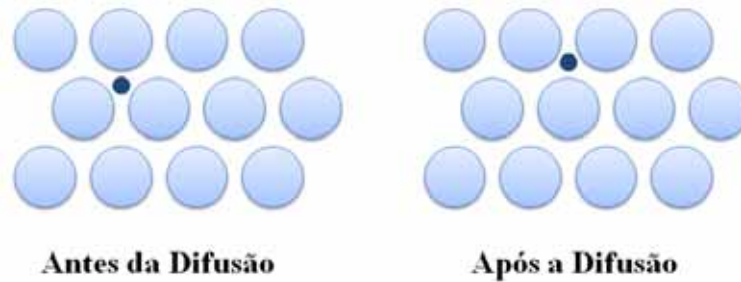
Segundo Geetha (2009) os estudos sobre a viabilidade celular de Ti-xTa revelou que as ligas Ti-Ta apresentam excelente biocompatibilidade em comparação com a liga de Ti-6Al-4V, além de possuir uma resistência ao desgaste superior.

### 3.4. Solução intersticial

No processo de dopagem, os átomos do gás são transportados para o interior da estrutura cristalina do metal. Nesse processo, as seguintes reações estão envolvidas (MIRANDA, 1994):

- Transporte de átomos ou íons da fase gasosa até a superfície metal;
- Processo de adsorção. O gás torna-se preso à superfície sólida na sua forma molecular original;
- Reação de Penetração através de Interface;
- Difusão dos átomos na rede cristalina.

A difusão pode ser definida como a migração em etapas de átomos de um sítio de rede para outro sítio da rede. A difusão intersticial envolve átomos que se migram de uma posição intersticial para outra vizinha que esteja vazia (CALLISTER, 2006).



**Figura 6** – Difusão intersticial.

Difusão é um processo que depende do tempo, isto é, num sentido microscópico, a quantidade de um elemento que é transportado dentro de um outro é uma função do tempo.

A taxa de transferência de massa é frequentemente expressa como um fluxo de difusão ( $J$ ), que é definido como a massa (ou, equivalentemente, o número de átomos)  $M$  que se difundem perpendicularmente por unidade de área através de uma seção reta do sólido por unidade de tempo, expresso como (CALLISTER, 2006):

$$J = \frac{M}{At} \quad (1)$$

Coefficiente de difusão ( $D$ ) do soluto é o coeficiente de proporcionalidade entre o fluxo ( $J$ ) do soluto e o gradiente de concentração  $dC/dx$  do mesmo (MIRANDA, 1994 e SHACKELFORD, 2008), ou seja:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (2)$$

A equação (2) é denominada Primeira Lei de Fick.

Para muitas situações práticas de difusão, o fluxo de difusão e o gradiente de concentração em algum ponto particular num sólido variam com o tempo, e pode ser

estabelecido por intermédio da Segunda Lei de Fick (MIRANDA, 1994 e SHACKELFORD, 2008):

$$\frac{dC}{dx} = D \frac{d^2C}{dx^2} \quad (3)$$

Aplicando condições de contorno favoráveis, a solução desta equação para uma situação particular é (SHACKELFORD, 2008):

$$\frac{c_s - c_x}{c_s - c_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (4)$$

onde:

$c_s$  é a concentração de átomos na superfície do material;

$c_x$  é a concentração de átomos localizados na posição  $x$ ;

$c_0$  é a concentração inicial de átomos no material;

$\operatorname{erf}$  é a função erro.

Para se atingir uma distribuição homogênea de concentração numa dada peça em forma de placa, cilindro ou esfera, a solução da Segunda Lei de Fick para a difusão leva a valores de tempo  $t$ , descritos aproximadamente (MIRANDA, 1994):

$$t \approx \frac{L^2}{D} \quad (5)$$

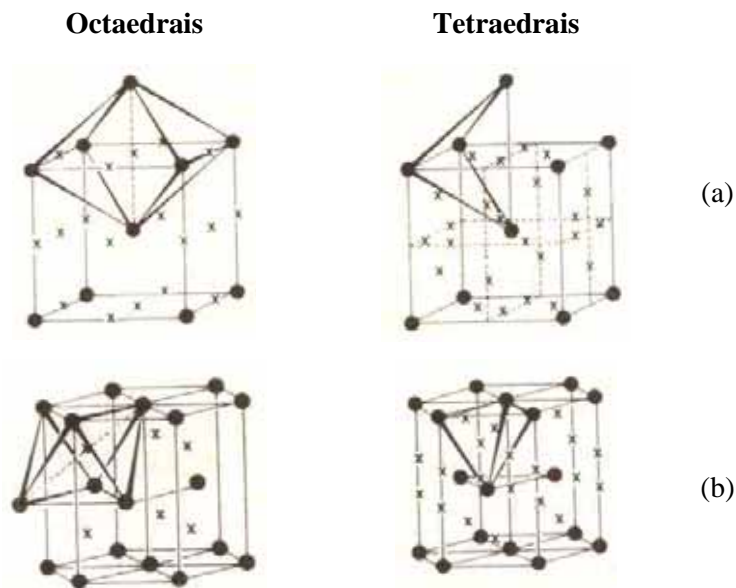
onde:  $L$  é o raio do cilindro ou esfera, ou a meia espessura da placa.

Quando os átomos de gás se dissolvem intersticialmente na matriz metálica, podem surgir grandes mudanças nas propriedades dos metais e ligas. As propriedades mecânicas do titânio e suas ligas são fortemente influenciadas devido à adição de elementos intersticiais como carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. A reatividade do titânio com esses elementos depende da temperatura. Em temperaturas acima de 700 °C, os elementos podem difundir-se intersticialmente através da rede cristalina (WELSH, 1994).

Metais com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) e hexagonal compacta (HC) possuem dois sítios intersticiais, octaédricos e tetraédricos (MIRANDA, 1994). A Figura 7 mostra os sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos das redes cúbica de corpo centrado (CCC) e hexagonal compacta (HC).

Os elementos intersticiais podem causar diferentes efeitos na liga, por exemplo, o carbono tende a formar precipitados devido a sua baixa solubilidade no titânio (BROOKS, 1982). Já o hidrogênio possui alta difusibilidade no titânio, com raio atômico reduzido, apresentando poucos efeitos sobre as propriedades mecânicas quando em baixa concentração. O nitrogênio e o oxigênio possuem influência na ductilidade do material.

O oxigênio também pode influenciar o módulo de elasticidade dos materiais. O módulo de elasticidade dos materiais está relacionado com as forças de atração e repulsão entre os átomos. A introdução de oxigênio intersticialmente na liga irá causar um aumento na distância entre os átomos e uma diminuição na intensidade das ligações, resultando em uma diminuição no módulo de elasticidade (GEETHA, 2009).



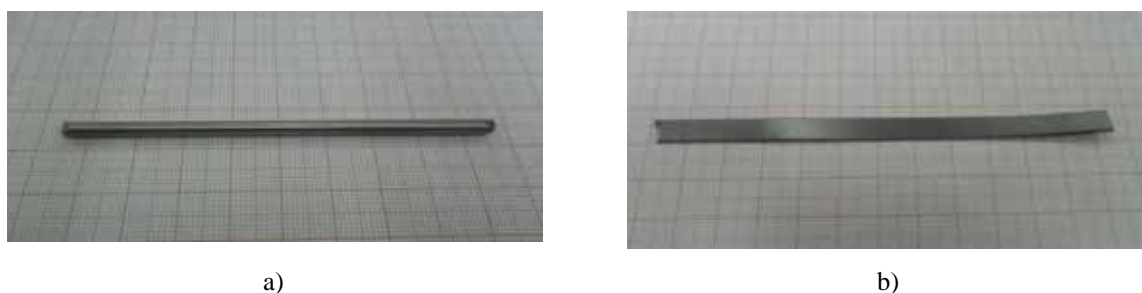
**Figura 7** – Sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos nas redes (a) cúbica de corpo centrado e (b) hexagonal compacta (MIRANDA, 1994).

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão apresentadas todas as técnicas utilizadas para preparação das amostras, caracterização química, microestrutural, e algumas propriedades mecânicas das ligas Ti-19Ta e Ti-23Ta utilizadas neste trabalho.

### 4.1. Obtenção das Amostras

As ligas utilizadas neste estudo foram obtidas a partir de barras cilíndricas de titânio puro grau 2, e chapas de tântalo, adquiridos no comércio nacional. A Figura 8 mostra fotografias dos metais precursores utilizados para a confecção das ligas.



**Figura 8** – a) Barra de titânio puro grau 2 e b) lâmina de tântalo, utilizados para a confecção das ligas Ti-Ta.

Os materiais precursores foram decapados quimicamente em uma solução de ácido nítrico e ácido fluorídrico, na proporção 4:1, para remoção de óxidos da superfície e impurezas. Após a decapagem, os elementos foram lavados com acetona durante 20 minutos em uma lavadora ultrassônica Marconi, modelo UNIQUE, e pesados em uma balança analítica da Ohaus Corporation, modelo Explorer, nas quantidades adequadas para obter lingotes de 60g de ligas do sistema Ti-Ta, com 19 e 23% em peso de tântalo.

A fusão foi realizada em um forno arco voltaico (Figura 9), composto por um cadinho de cobre refrigerado a água, eletrodo não consumível de tungstênio, braço móvel e uma câmara vedada ligada a um sistema de injeção de argônio e uma bomba de vácuo. A fusão foi realizada em atmosfera de argônio devido à alta reatividade do titânio com o ar.



**Figura 9** – Forno de fusão a arco voltaico.

Os materiais foram colocados no cadinho e, em seguida, foi feito vácuo na câmara até uma pressão de  $10^{-2}$  mbar. Após 5 minutos foi liberado argônio no interior do forno até alcançar a pressão de  $10^0$  mbar. Esta etapa foi repetida cinco vezes, sendo que a última permaneceu em vácuo por 15 minutos.

Após garantir uma atmosfera inerte de argônio no interior da câmara, foi ligada a água para refrigerar o cadinho, e a fonte elétrica do forno. Com o auxílio de uma máscara de proteção para os olhos, o gatilho do forno foi acionado para iniciar a fusão. Depois de fundir toda a extensão do material, aguardou-se o resfriamento do lingote para girá-lo de  $180^\circ$  na largura dentro do cadinho, repetindo-se o processo. Os lingotes foram refundidos 5 vezes para obter uma maior homogeneidade. A Figura 10 mostra uma fotografia do lingote após a fusão. A fusão foi realizada no Laboratório de Metalurgia da Faculdade de Engenharia da UNESP, Campus de Guaratinguetá, com a colaboração da Professora Dra. Ana Paula Rosifini Alves Claro.

Para se obter amostras com formato desejado, foi realizado um processo de laminação. As amostras foram aquecidas em forno mufla até temperatura de aproximadamente  $1000^\circ\text{C}$ , e foram introduzidas rapidamente no equipamento de laminação. O processamento foi repetido várias vezes, diminuindo a espessura da amostra com passo de 1 mm, até obter amostras com 5 mm de espessura. Este processamento, com alta deformação plástica, causa alterações na microestrutura e nas propriedades das amostras, sendo que esses

efeitos podem ser revertidos por meio de tratamento térmico de recozimento (CALLISTER, 2006).



**Figura 10** – Fotografia do lingote obtido após a fusão.

O processo de laminação foi realizado em uma laminadora FENN, pertencente ao Laboratório de Fusão por Feixe de Elétrons e Tratamentos Termomecânicos, Departamento de Engenharia de Materiais, na Faculdade de Engenharia Mecânica, da UNICAMP. A Figura 11 mostra uma fotografia da laminadora utilizada para a conformação mecânica das amostras.



**Figura 11** – Laminadora FENN.

## 4.2. Tratamentos térmicos

Um modo de alterar estrutura do metal é através do emprego de tratamentos térmicos. O tratamento térmico consiste em três etapas: aquecimento controlado até a temperatura desejada, manutenção nesta temperatura e resfriamento.

Para realizar os tratamentos térmicos foi utilizado um sistema de tratamento térmico, composto basicamente por uma câmara para inserir a amostra, um posicionador magnético, um tubo de quartzo e um forno tipo túnel, como mostra o diagrama na Figura 12. A Figura 13 mostra uma fotografia do sistema de tratamento térmico utilizado.

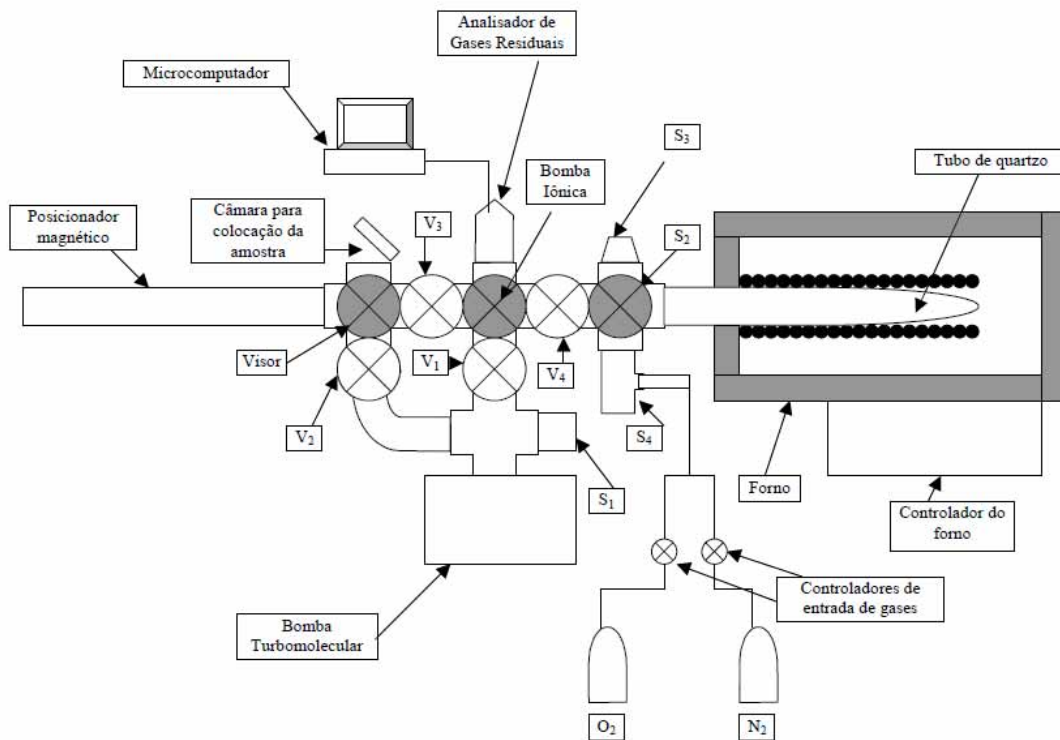


Figura 12- Diagrama do sistema de tratamentos térmicos (GRANDINI, 2003).



**Figura 13** – Sistema de tratamento térmico utilizado.

Antes de realizar os tratamentos térmicos, as amostras foram decapadas quimicamente por uma solução de ácido nítrico e ácido fluorídrico, e lavadas na lavadora ultrassônica novamente.

As ligas foram colocadas diretamente no tubo de quartzo devido às dimensões da amostra, não utilizando o posicionador linear magnético. Em seguida, foi feito vácuo no tubo de quartzo, por meio de uma bomba turbomolecular, até que o sensor mostrasse  $10^{-4}$  Torr, e depois foi acionada a bomba iônica para atingir um vácuo de  $10^{-6}$  Torr. Após as amostras ficarem em vácuo por 24 horas, foi iniciado o processo de aquecimento.

Neste trabalho foram realizados dois tipos de tratamento térmico, recozimento e dopagem com oxigênio, e ambos foram realizados no laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, da UNESP, Câmpus de Bauru.

#### **4.2.1. Recozimento**

O recozimento consiste no aquecimento do material, seguido de um resfriamento lento, e tem como objetivo homogeneizar estruturas brutas de fusão, e aliviar ou remover tensões em sua estrutura provenientes de processos mecânicos, como a laminação. O material

deve ser mantido na temperatura recomendada um tempo longo suficiente para atingir uma temperatura uniforme. A alta temperatura permite uma maior difusão atômica, e com isso é possível liberar a energia de deformação armazenada nas discordâncias, diminuir o seu número, e originar discordâncias com uma menor energia de deformação. (CALLISTER, 2006)

As amostras foram aquecidas a uma taxa de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até atingir a temperatura de  $1000^{\circ}\text{C}$ , sendo mantidas nesta temperatura por mais 24 horas. Em seguida as amostras foram resfriadas lentamente com a inércia do forno. A Figura 14 mostra um diagrama do recozimento.

Após o recozimento, as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio, visando a dopagem com este gás.

#### **4.2.2. Dopagem com Oxigênio**

A dopagem do material com oxigênio pode alterar as suas propriedades mecânica. Assim, para analisar seu efeito sobre as propriedades mecânicas, as amostra foram aquecidas até  $850^{\circ}\text{C}$ , a uma taxa de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Quando atingiu-se a temperatura desejada, adicionou-se oxigênio (pressão parcial de  $10^0$  Torr em uma amostra e  $10^1$  Torr em uma segunda amostra), permanecendo nesta temperatura por 2 horas, e em seguida foram resfriadas rapidamente com água. O tempo de 2 horas foi calculado em trabalhos anteriores do grupo através da Segunda Lei de Fick, visando atingir uma distribuição homogênea da concentração do teor de oxigênio na amostra.

A Figura 15 mostra um diagrama do processo de dopagem com oxigênio.

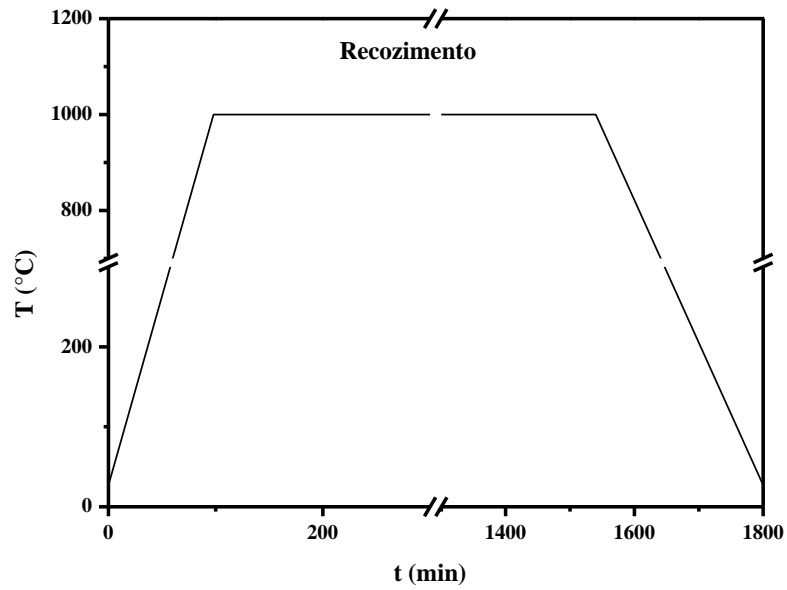


Figura 14 - Diagrama de temperatura em função do tempo para o processo de recozimento.

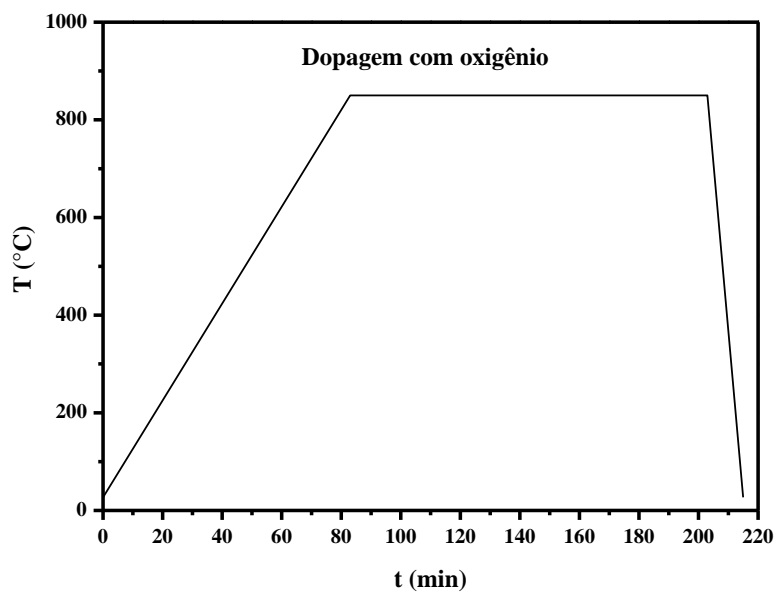


Figura 15 - Diagrama de temperatura em função do tempo para os processos de dopagem com oxigênio.

Para facilitar a apresentação e a análise dos resultados, as amostras foram nomeadas de acordo com o processamento a que foram submetidas.

### 4.3. Nomenclatura das amostras

As amostras foram analisadas de acordo com o fluxograma mostrado na Figura 16.

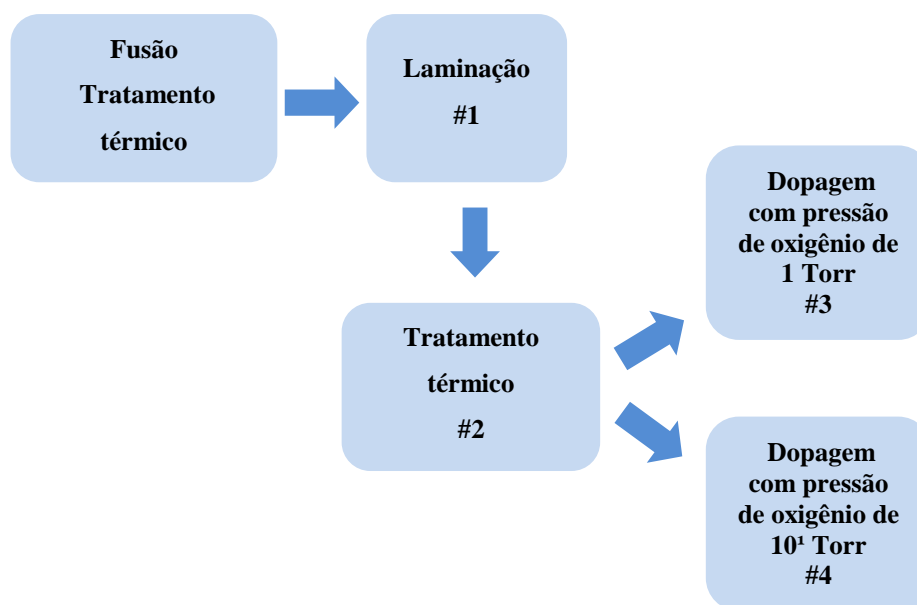


Figura 16 – Fluxograma de preparação das amostras.

Após o processamento, a nomenclatura adotada nas amostras Ti-19%pTa e Ti-23%pTa é mostrada na Tabela 3, para melhor compreensão dos resultados.

Tabela 3 – Nomenclatura das amostras após cada condição de processamento.

Amostra	Condição de estudo
#0	Fusão + Tratamento térmico
#1	Fusão + Tratamento térmico Laminação
#2	Fusão + Tratamento térmico Laminação Tratamento térmico
#3	Fusão + Tratamento térmico Laminação Tratamento térmico Dopagem com pressão de 10 <sup>0</sup> Torr
#4	Fusão + Tratamento térmico Laminação Tratamento térmico Dopagem com pressão de 10 <sup>1</sup> Torr

#### **4.4. Análise química**

As amostras foram submetidas à análise da composição química com o objetivo de determinar os elementos constituintes das ligas e verificar a estequiometria das mesmas.

A preparação das amostras foi realizada de acordo com procedimento interno AQ-371 ver.002. Os elementos de interesse foram determinados por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido ICP-OES (IT AQ-206 rev.012), equipamento modelo Vista, da marca Varian.

As análises foram realizadas no Centro e Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), na UFSCar.

A composição química das ligas também medida por EDS, que permite a identificação de elementos químicos por intermédio da excitação de átomos e moléculas da superfície da amostra, devido à energia de um laser. Os átomos e íons emitem fótons de raios X característicos resultantes do bombardeio da amostra com elétrons (SHACKELFORD, 2008).

Foi utilizado um equipamento da marca Oxford modelo INCA X-ACT e o software INCA ANALYZER.

#### **4.5. Análise de gases**

O teor de oxigênio na amostra foi determinado utilizando o método de fusão sob gás inerte e detecção por absorção de radiação infravermelha, em equipamento LECO modelo TC400.

A análise foi realizada no Laboratório de Metalurgia Física e Solidificação, Faculdade de Engenharia Mecânica, na UNICAMP.

#### **4.6. Densidade**

O método utilizado para determinar a densidade ( $\rho$ ) da amostra foi o princípio de Arquimedes. O princípio estabelece que um corpo, completamente, ou parcialmente imerso em um fluido, receberá ação de uma força para cima, igual ao peso do fluido que o corpo desloca (HALLIDAY, 2006).

Quando o objeto é imerso em um fluido, a força resultante que atua no objeto é dada por:

$$P_{Ar} = P_{liq} + E \quad (6)$$

Em que:

$$P = mg \quad (7)$$

$E$  é o empuxo, e seu módulo deve ser igual ao módulo do peso, podendo ser escrito como:

$$E = \rho_{liq} Vg \quad (8)$$

Temos então que:

$$m_{Ar} = m_{liq} + \rho_{liq} V \quad (9)$$

$V$  é o volume do fluido deslocado quando o objeto é imerso, dado por:

$$V = \frac{m_{Ar}}{\rho_{objeto}} \quad (10)$$

Substituindo (10) em (9), encontramos:

$$\rho_{objeto} = \frac{m_{Ar}}{m_{Ar} - m_{liq}} \rho_{liq} \quad (11)$$

Com a equação (11), é possível obter a densidade de qualquer material sólido, conhecendo-se a densidade do líquido utilizado e medindo-se a massa do objeto no ar e no líquido.

O valor teórico da densidade do material em função da sua concentração é dado por (CALLISTER, 2006):

$$\rho_{esperado} = \frac{\rho_{Ti} \left( \frac{m_{Ti}}{M_{Ti}} \right) + \rho_{Ta} \left( \frac{m_{Ta}}{M_{Ta}} \right)}{\left( \frac{m_{Ti}}{M_{Ti}} \right) + \left( \frac{m_{Ta}}{M_{Ta}} \right)} \quad (12)$$

onde:  $\rho_{esperado}$  é o valor de densidade esperado (teórico);  $\rho_{Ti}$  é a densidade do titânio;  $m_{Ti}$  é a massa de titânio utilizada na amostra;  $M_{Ti}$  é o peso molecular do titânio;  $\rho_{Ta}$  é a densidade do tântalo;  $m_{Ta}$  é a massa de tântalo utilizada na amostra;  $M_{Ta}$  é o peso molecular do tântalo.

O erro experimental é dado pela equação:

$$Erro = \frac{\rho_t - \rho_e}{\rho_t \cdot 100} \quad (13)$$

em que,  $\rho_t$  é a densidade teórica e  $\rho_e$  é a densidade experimental.

Para realizar as medidas de densidade a massa da amostra foi medida no ar, e utilizando um kit de densidade a massa da amostra foi medida na água. A medida foi repetida cinco vezes para obter uma média. Em seguida, obteve-se o erro experimental comparado ao valor teórico.

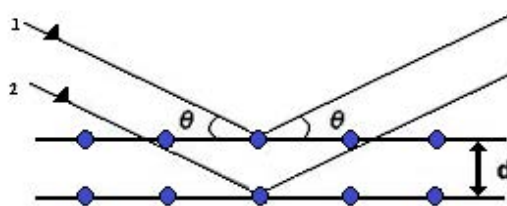
Para as medidas de densidade, foi utilizada uma balança analítica da Ohaus Corporation, modelo Explorer, e um kit de determinação de densidade.

#### 4.7. Difração de Raios X

Raios X são radiações eletromagnéticas, com comprimento de onda de aproximadamente 0,5 – 2,5 Å, ocupando a região entre os raios gamas e ultravioleta. Os raios X são produzidos quando um feixe de elétrons de alta energia, acelerado por uma diferença de potencial, é desacelerado ao atingir o alvo. Quando o elétron atinge o alvo, é liberado um elétron de uma camada de um átomo na forma de fóton, fazendo com que haja uma vacância nessa camada. Para ocupar o espaço deixado por esse elétron, outro elétron de uma camada mais externa passa à camada com vacância para preencher o buraco, liberando energia na forma de um fóton de Raios X (CULLITY, 1978). A difração ocorre quando a radiação passa por obstáculos, como um orifício, cujo espaçamento é da mesma ordem de grandeza que o seu comprimento de onda.

A técnica de difração de raios X utiliza a estrutura cristalina como uma rede de difração tridimensional, e é uma ferramenta importante para se conhecer informações estruturais do material.

Quando um feixe de raios X atinge um material, os raios X são espalhados em todas as direções. A maioria da radiação espalhada por um átomo é anulada por outro. Porém, quando os raios X incidem em planos paralelos de átomos no interior do cristal com ângulos específicos, há uma interferência construtiva de ondas espalhadas pelo arranjo, conforme mostra a Figura 17 (CULLITY, 1978).



**Figura 17** - Difração de raios X nos planos cristalinos.

A diferença entre os caminhos percorridos por dois feixes de raios X adjacentes, incidentes em dois planos paralelos, separados por uma distância  $d$ , é dada por  $2d\sin\theta$ , onde  $\theta$  é o ângulo medido a partir do plano de átomos. A interferência construtiva deverá ocorrer quando essa diferença de caminho for um múltiplo inteiro do comprimento de onda ( $\lambda$ ). A equação de Bragg descreve esse fenômeno.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (14)$$

em que  $n = 1, 2, 3, \dots$ ,  $\theta$  é o ângulo de incidência dos raios X, e  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X.

As medidas de difração de raios X foram efetuadas com radiação  $K\alpha$  do cobre, com comprimento de onda de  $1,546\text{Å}$ , corrente de 20mA e potencial de 40KV, e intervalo de 20 a  $100^\circ$  ( $\theta$ ), tempo fixo de 1,6 s, passo de  $0,02^\circ$ , no modo contínuo, utilizando o método do pó. As medidas foram realizadas em um equipamento Rigaku, modelo D/MAS – 2100/PC, pertencente ao Departamento de Física da UNESP, em Bauru (SP).

#### 4.8. Método de Rietveld

O Método de Rietveld (RIETVELD, 1969) é um método de refinamento de estruturas cristalinas, que usa dados de difração de raios X ou nêutrons, pelo método do pó. A estrutura cristalina é refinada, de forma que o difratograma calculado, com base na estrutura cristalina, fique o mais próximo possível do difratograma observado.



**Figura 18** - Fotografia do difratômetro de Raios X.

O difratograma observado deve ser obtido num processo de varredura passo-a-passo com incremento  $\Delta 2\theta$  constante. O difratograma teórico é calculado a partir dos dados cristalográficos das fases de interesse.

O ajuste entre os difratogramas observado e teórico é realizado através do método dos mínimos-quadrados. Esse método procura encontrar o melhor ajuste para um conjunto de dados tentando minimizar a soma dos quadrados das diferenças entre o valor estimado e os dados observados. Essas diferenças são chamadas resíduos.

A quantidade minimizada no refinamento é dada pelo resíduo  $S_y$  (RIETVELD, 1969).

$$S_y = \sum_{i=1}^n w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (15)$$

Em que:

$$w_i = 1/y_i;$$

$y_i$  é a intensidade observada no passo  $i$ ;

$y_{ci}$  é a intensidade calculada no passo  $i$ .

A intensidade calculada é dada por (RIETVELD, 1969):

$$y_{ci} = \varphi_{rsi} \Sigma_{\varphi} S_{\varphi} \Sigma_{h\varphi} J_{h\varphi} L_{ph\varphi} |F_{h\varphi}|^2 G_{h\varphi i} a_{h\varphi i} P_{h\varphi} + y_{bi} \quad (16)$$

onde:

$\varphi_{rsi}$  é a correção da rugosidade superficial no ponto  $i$ ;

$S$  é o fator de escala que é uma constante que ajusta a intensidade a altura dos picos;

$J_h$  é a multiplicidade da reflexão  $h$ ;

$L_{ph}$  é o fator de Lorentz e de polarização;

$F_h$  é o fator de estrutura;

$G_{hi}$  é a função perfil que serve para ajustar a forma dos picos em um padrão de difração;

$A_{hi}$  é a função de assimetria do  $i$  éximo ponto;

$P_h$  é a função para corrigir a orientação preferencial;

$y_{bi}$  é a intensidade da radiação de fundo no  $i$  éximo ponto.

Para verificar se o refinamento está sendo realizado de forma satisfatória, há os indicadores estatísticos, ou indicadores de qualidade do refinamento. Do ponto de vista matemático,  $R_{wp}$  é o índice que melhor reflete o progresso do refinamento, pois o numerador é o resíduo o qual é minimizado. O índice  $R_{exp}$  é o valor esperado para o  $R_{wp}$ .

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^n w_i (y_i(obs) - y_i(cal))^2}{\sum_{i=1}^n (w_i y_i(obs))^2} \right\}^{1/2} \quad (17)$$

$$R_{exp} = 100 \left\{ \frac{(n - p)}{\sum_{i=1}^n w_i y_i^2} \right\}^{1/2} \quad (18)$$

Sendo  $n$  o número de pontos efetivamente sendo utilizados no refinamento,  $p$  é o número de parâmetros refinados.

O goodness off fit (GOF) é um critério numérico considerando bom quando o valor estiver próximo de 1, e pode ser definido pela equação (14). Esse fator significa que nada

mais pode ser melhorado, pois o  $R_{wp}$  já atingiu o limite que se pode esperar para aqueles dados de difração medidos (PAIVA, 2009).

$$\chi^2 = R_{wp}/R_{exp} \quad (19)$$

Além dos indicadores, é importante a observação visual dos ajustes gráficos dos difratogramas observado e calculado, onde erros grosseiros são visíveis.

Para a realização dos cálculos, foi utilizado o programa General Structure Analysis System (GSAS) e uma interface gráfica (EXPGUI). Foram analisadas a fase  $\alpha'$  (hexagonal compacta), e fase  $\beta$  (cúbica de corpo centrado), com as fichas cristalográficas retiradas do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

#### 4.9. Preparação das amostras para análise microestrutural e de microdureza

As amostras foram cortadas utilizando uma máquina de corte Buehler Isomet 1000 Precision (Figura 19), com disco diamantado, e embutidas em uma embutidora semi-automática modelo PRE 30Mi da Arotec (Figura 20), com o objetivo de facilitar o manuseio durante o lixamento e polimento.



**Figura 19** - Máquina de corte utilizada.



**Figura 20** – Embutidora utilizada.

O lixamento foi feito com *granulometria* de 600, 1200 e 1500, para obtenção de uma superfície plana. Para o polimento foi utilizado pano de polimento, suspensão de diamante de 9  $\mu\text{m}$  por 15 minutos, e alumina de 1  $\mu\text{m}$ , também por 15 minutos, em uma politriz da marca Arotec, modelo Aropol 2V, mostrada na Figura 21.



**Figura 21** – Politriz utilizada para o lixamento e polimento.

Para obter as micrografias, foi realizado um ataque químico com uma mistura de água, ácido nítrico e de ácido fluorídrico, com o objetivo de produzir uma textura diferente para cada fase, sendo distinguidas umas das outras.

#### 4.10. Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura.

A microscopia óptica é uma técnica que permite caracterizar a microestrutura dos materiais. O microscópio óptico utiliza a luz visível e um sistema de lentes, que ficam em um tubo óptico, para ampliar imagens de amostras pequenas, impossíveis de serem visualizadas a olho nu.

As micrografias ópticas foram obtidas utilizando um microscópio Olympus BX51M, mostrado na Figura 22, pertencente ao Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, da UNESP em Bauru (SP).



Figura 22 - Microscópio óptico utilizado.

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que utiliza um feixe de elétrons para explorar a superfície de uma amostra.

O microscópio eletrônico de varredura é capaz de produzir imagens de alta ampliação até 300.000 vezes, e seu funcionamento consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), por intermédio de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. A parte positiva em relação ao filamento do

microscópio atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada por lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes que os elétrons atinjam a superfície da amostra. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo. Essa interação entre a amostra e o elétron é capaz de produzir diferentes sinais, como os elétrons secundários, que revelam a topografia da superfície; os elétrons retroespalhados, que possuem informações da composição ou orientação; e os raios X, que são captados para análise química.



**Figura 23** – Microscópio eletrônico de varredura utilizado.

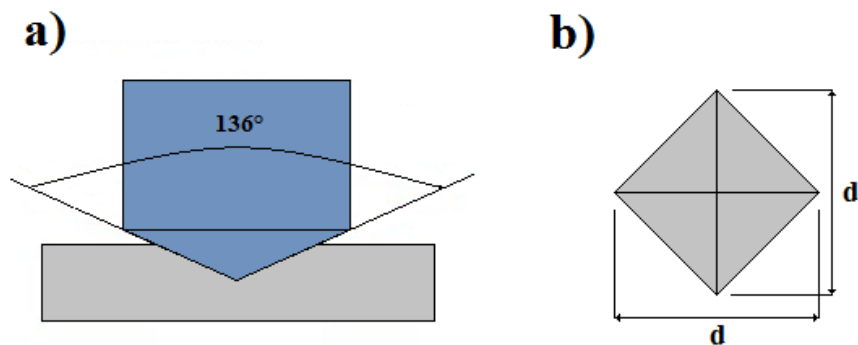
As micrografias eletrônicas de varreduras foram realizadas em um microscópio Carl Zeiss LS15, com software SMARTSEM Zeiss, pertencente à UNESP, em Bauru (SP).

#### **4.11. Microdureza Vickers**

O ensaio de microdureza permite medir a resistência do metal em relação a uma deformação plástica localizada. A deformação plástica do material depende do movimento de discordâncias, e qualquer mecanismo que dificulte esse movimento, como redução do

tamanho de grão, solução sólida, presença de intersticiais, ou precipitação de uma nova fase, poderá aumentar a dureza e a resistência do material (CALLISTER, 2006).

Para o ensaio, um penetrador com ponta piramidal de diamante e ângulo de  $136^\circ$  entre as faces opostas, como mostra a Figura 24, foi pressionado contra a superfície do corpo-de-prova, com uma carga de 1,961N, durante 60 segundos. As dimensões da marca da penetração deixada na superfície foram observadas por um microscópio e medidas. Quanto maior for a impressão, menor será a dureza do material.



**Figura 24** – Identador vickers: a) Angulação; b) Impressão sobre a amostra.

O valor da microdureza Vickers (HV) é a razão entre a carga aplicada e a área de impressão deixada na amostra (SOUZA, 1982):

$$HV = \frac{F}{A} \quad (20)$$

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

A área da pirâmide de base quadrada pode ser calculada por meio das medidas das diagonais da indentação:

$$A = \frac{d^2}{2\text{sen}\left(\frac{136^\circ}{2}\right)} \quad (21)$$

Substituindo (21) em (20) obtém-se a equação para o cálculo do valor da dureza Vickers (WANG, 2009):

$$HV = \frac{F}{d^2 / 2 \sin 68^\circ} = 1,8544F \quad (22)$$

Foram realizados 5 ensaios para cada amostra para obter uma média.

O microdurômetro utilizado foi um Shimadzu, modelo HMV-2 ligado a um microcomputador, pertencente ao Laboratório de Bioquímica da Faculdade de Odontologia da USP, Campus de Bauru, em colaboração com a Profa. Dra. Marília Afonso Rabelo Buzalaf.



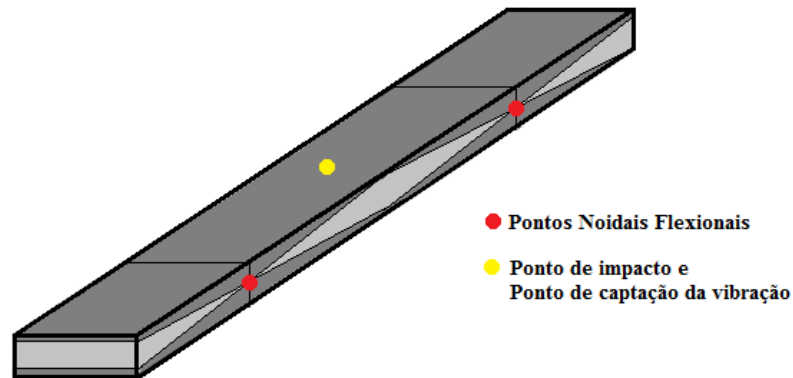
**Figura 25** – Microdurometro utilizado.

#### **4.12. Módulo de elasticidade**

O módulo de elasticidade é uma propriedade importante a ser estudada quando se trata de biomateriais, já que valores altos de módulo de elasticidade podem ocasionar danos à região do implante e perda óssea.

Para medir o módulo de elasticidade foi usado o método dinâmico de excitação por impulso, de acordo com a norma ASTM-E1876 (2009). Este método consiste em calcular o módulo elástico a partir das frequências naturais de vibração do corpo de prova e de seus parâmetros geométricos. O módulo dinâmico medido por este método é mais preciso do que o módulo de elasticidade estático medido por um ensaio de tração (ZHOU, 2004).

A amostra foi apoiada por fios em seus pontos nodais, 0,224 do seu comprimento em cada extremidade, e em seguida sofreu uma leve pancada na superfície central, causando uma vibração. A Figura 26 mostra uma representação da barra vibrando no modo fundamental e a Figura 27 uma fotografia da amostra montada no sistema.



**Figura 26** – Representação de uma barra vibrando no modo fundamental.

Um microfone capta a frequência de vibração da amostra, e envia os dados para que um software, utilizando os parâmetros geométricos, calculando o módulo de elasticidade por intermédio de ferramentas matemáticas.



**Figura 27** - Amostra montada no suporte do equipamento Sonelastic®.

O módulo de elasticidade de uma barra de secção retangular excitada em flexão é (ASTM-E1876, 2009):

$$E = 0,9465 \left( \frac{m f_f^2}{b} \right) \left( \frac{L^3}{t^3} \right) T_1 \quad (23)$$

onde que  $m$  é a massa,  $L$  o comprimento,  $b$  a largura, e  $t$  a altura da barra;  $f_f$  é a frequência de ressonância fundamental flexional e  $T_1$  é um fator de correção que depende da razão  $L/t$ .

Se  $L/t \geq 20$ , o fator de correção  $T_1$  é dado por:

$$T_1 = \left[ 1,000 + 6,585 \left( \frac{t}{L} \right)^2 \right] \quad (24)$$

Se  $L/t < 20$  e a razão de Poisson ( $\mu$ ) é conhecida,  $T_1$  é dado por:

$$T_1 = 1 + 6,585(1 + 0,0725\mu + 0,8109 \mu^2) \left( \frac{t}{L} \right)^2 - 0,868 \left( \frac{t}{L} \right)^4 - \left[ \frac{8,340 (1 + 0,2023\mu + 2,173\mu^2) \left( \frac{t}{L} \right)^4}{1,000 + 6,338 (1 + 0,1408\mu + 1,536\mu^2) \left( \frac{t}{L} \right)^2} \right] \quad (25)$$

Se  $L/t < 20$  e a razão de Poisson não é conhecida, então um processo iterativo deve ser usado para calcular a razão de Poisson, baseando-se nos módulos de Young e cisalhamento experimentais.

O módulo de elasticidade foi obtido utilizando o equipamento Sonelastic®, pertencente ao Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP em Bauru (SP), cuja fotografia é mostrada na Figura 28.



**Figura 28** – Fotografia do sistema Sonelastic®.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste Capítulo serão apresentados os resultados da caracterização química, estrutural, microestrutural e de algumas propriedades mecânicas para as amostras das ligas Ti-19Ta e Ti-23Ta, após todas as etapas do processamento, visando analisar o efeito oxigênio como elemento intersticial.

### 5.1. Composição Química

A análise química das amostras Ti-19%pTa e Ti-23%pTa é apresentada na Tabela 4, cujos teores encontrados estão em % em peso.

**Tabela 4** – Composição química das amostras estudadas.

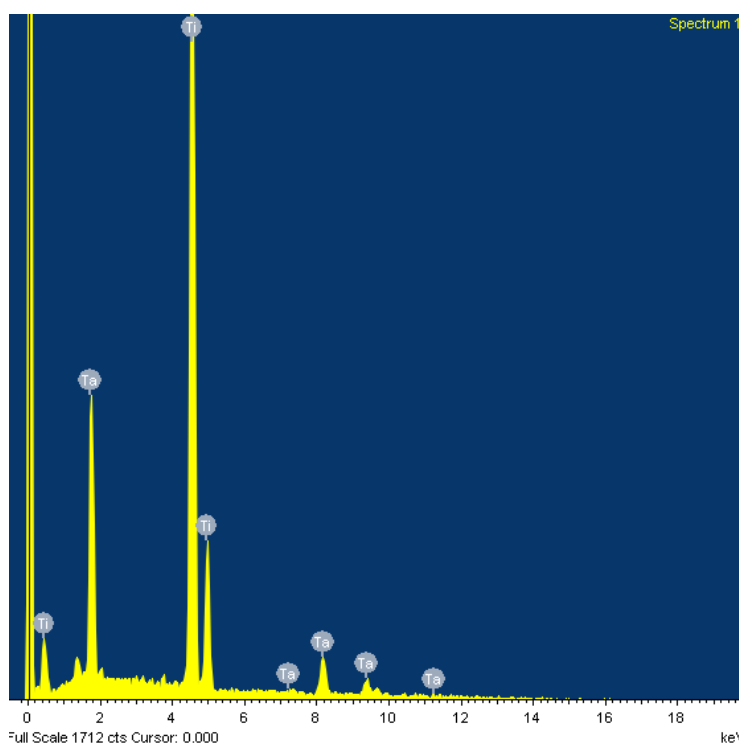
<b>Elementos (% em peso)</b>	<b>Ti-19Ta</b>	<b>Ti-23Ta</b>
<b>Mo</b>	0,01	0,01
<b>Zr</b>	0,01	0,01
<b>Ta</b>	19,29	22,5
<b>Fe</b>	0,01	0,01
<b>Al</b>	0,02	0,02
<b>Ni</b>	0,002	0,002
<b>Mn</b>	< 0,001	< 0,001
<b>Si</b>	0,002	0,002
<b>Cu</b>	0,002	0,002
<b>Cr</b>	0,006	0,006
<b>Ti</b>	balanço	balanço

Os resultados obtidos mostram que as ligas preparadas atendem à estequiometria desejada, com valores obtidos próximos aos valores nominais. Os resíduos observados são decorrentes do processo de fusão, porém são encontrados em pequenas quantidades, indicando a boa qualidade das ligas preparadas.

A composição das ligas também foi obtida por intermédio do EDS, como mostra a Tabela 5. Os espectros obtidos são mostrados nas Figuras 29 e 30, para as amostras com 19 e 23% em peso de tântalo.

**Tabela 5** – Composição das ligas estudadas, obtidas por meio do EDS.

Ligas	% em peso de Tântalo
<b>Ti-19Ta</b>	17,8 ± 0,6
<b>Ti-23Ta</b>	23,4 ± 0,7



**Figura 29** - Espectros obtidos por EDS, para a amostra da liga Ti-19Ta.

Por intermédio da espectroscopia por energia dispersiva de raios X, foi realizado um mapeamento da distribuição dos elementos constituintes das ligas por 30 minutos. O mapeamento foi realizado na amostra na condição #0, e pode ser observado nas Figuras 31 e 32. Os pontos verdes representam o tântalo, e os pontos vermelhos representam o titânio. Observa-se que as ligas possuem uma boa homogeneidade, reforçando sua qualidade. A homogeneidade da composição depende da capacidade de difusão dos elementos químicos, a qual é controlada pelo tempo e temperatura a qual a liga está submetida.

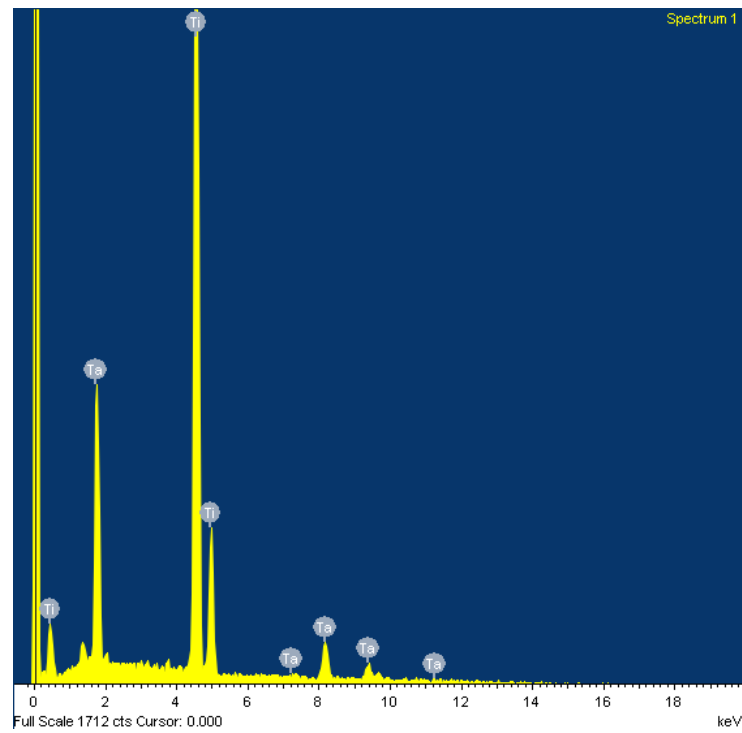


Figura 30 - Espectros obtidos por EDS, para a amostra da liga Ti-23Ta.

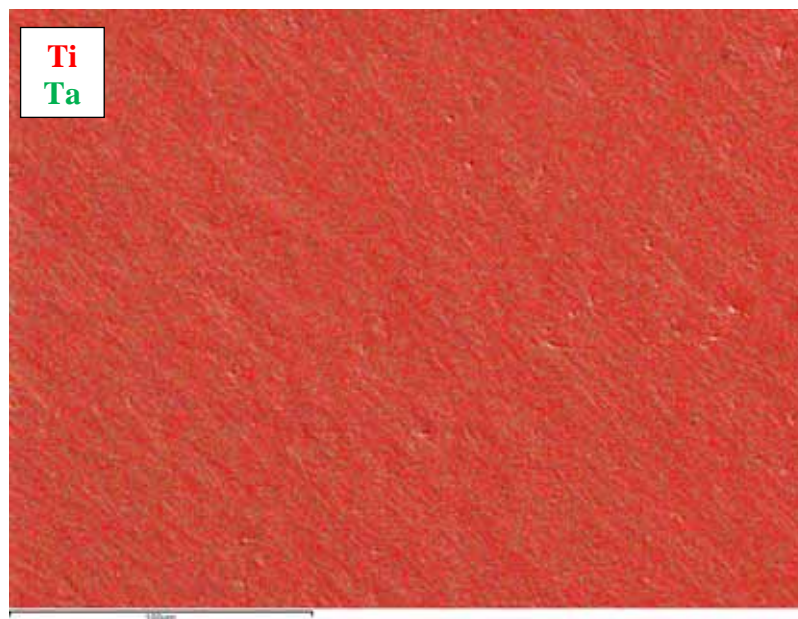


Figura 31 - Mapeamento dos elementos titânio e tântalo para a amostra da liga Ti-19Ta, realizado por 30 minutos.



**Figura 32** - Mapeamento dos elementos titânio e tântalo para a amostra da liga Ti-23Ta, , realizado por 30 minutos.

Também foi realizado um mapeamento via EDS por 60 minutos na amostra Ti-19Ta, como mostra a Figura 33, em que é possível observar uma boa distribuição dos pontos verdes e vermelhos, indicando que a amostra possui uma boa homogeneidade, não sendo observadas alterações em relação os mapeamentos via EDS realizados com 30 minutos.



**Figura 33** - Mapeamento dos elementos titânio e tântalo para a amostra da liga Ti-19Ta, , realizado por 60 minutos.

O objetivo deste trabalho é analisar a influência do oxigênio nas propriedades das ligas Ti-Ta e, portanto, foi efetuada a medida de sua concentração nas amostras estudadas.

## 5.2. Análise de gases

As Tabelas 6 e 7 apresentam o teor de oxigênio presente nas amostras estudadas.

**Tabela 6** – Teor de oxigênio nas amostras com 19% em peso de tântalo.

Amostra	Concentração de Oxigênio (%p.)
Ti-19Ta#0	0,122 ± 0,002
Ti-19Ta#1	0,146 ± 0,007
Ti-19Ta#2	0,144 ± 0,008
Ti-19Ta#3	0,150 ± 0,002
Ti-19Ta#4	0,156 ± 0,003

**Tabela 7** – Teor de oxigênio nas amostras com 23% em peso de tântalo.

Amostra	Concentração de Oxigênio (%p)
Ti-23Ta#0	0,111 ± 0,003
Ti-23Ta#1	0,123 ± 0,001
Ti-23Ta#2	0,145 ± 0,002
Ti-23Ta#3	0,140 ± 0,006
Ti-23Ta#4	0,162 ± 0,011

Por meio dos resultados foi possível verificar um pequeno aumento de oxigênio nas ligas estudadas. Esse pequeno aumento pode ser atribuído a dificuldade no processo de dopagem, uma vez que as ligas possuem estrutura hexagonal compacta, com fator de empacotamento maior que o de uma estrutura cúbica de corpo centrado, dificultando a ocupação do oxigênio nas posições intersticiais (CALLISTER, 2006), e formando uma camada de óxido na superfície do material, que é removida após a decapagem. A Figura 34 mostra a liga estudada com a camada de óxido que foi formada na superfície do material.



**Figura 34** – Camada de óxido formada na superfície das amostras.

### 5.3. Densidade

A tabela 8 mostra os valores de densidade de todas as ligas estudadas.

**Tabela 8** - Densidade das ligas Ti-Ta estudadas.

Amostra	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
Ti-19Ta#0	5,18 ± 0,01
Ti-19Ta#1	5,20 ± 0,01
Ti-19Ta#2	5,17 ± 0,01
Ti-19Ta#3	5,18 ± 0,01
Ti-19Ta#4	5,19 ± 0,01
Ti-23Ta#0	5,41 ± 0,01
Ti-23Ta#1	5,39 ± 0,01
Ti-23Ta#2	5,42 ± 0,01
Ti-23Ta#3	5,39 ± 0,01
Ti-23Ta#4	5,41 ± 0,01

Os valores de densidade mostram que a introdução de tântalo resultou em um aumento na densidade das ligas estudadas. Isto é explicado pela grande diferença de valores entre a densidade do titânio (4,51 g/cm<sup>3</sup>) e do tântalo (16,6 g/cm<sup>3</sup>).

A densidade teórica, obtida através da equação (7), é 5,22 g/cm<sup>3</sup> para a liga Ti-19Ta, e 5,40 g/cm para a liga Ti-23Ta. A partir dos valores encontrados, o erro calculado para a densidade teórica e experimental da liga Ti-19Ta, na condição fundida (#0) é igual 0,77%, enquanto para a liga Ti-23Ta, é de 0,19%. O pequeno erro entre o valor calculado e o valor

experimental indica que as ligas são de boa qualidade, respeitando-se a estequiometria proposta, como indicado pelos resultados da análise química e EDS.

Não se observa mudanças significativas nos valores de densidade das amostras estudadas devido as etapas de processamento, como os tratamentos térmicos e laminação.

A Figura 35 mostra a densidade em função do teor de oxigênio. Pode ser observado que a adição de oxigênio não altera de maneira significativa a densidade das ligas, uma vez que a que a densidade do oxigênio é muito pequena,  $1,42 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$  (LIDE, 2007), quando comparada ao titânio e ao tântalo.

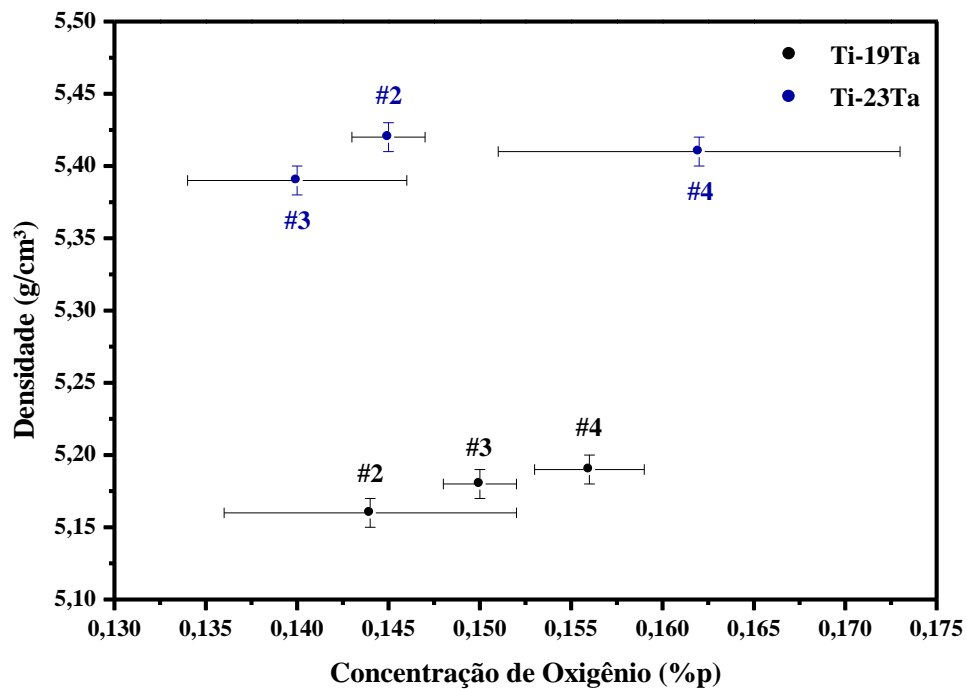
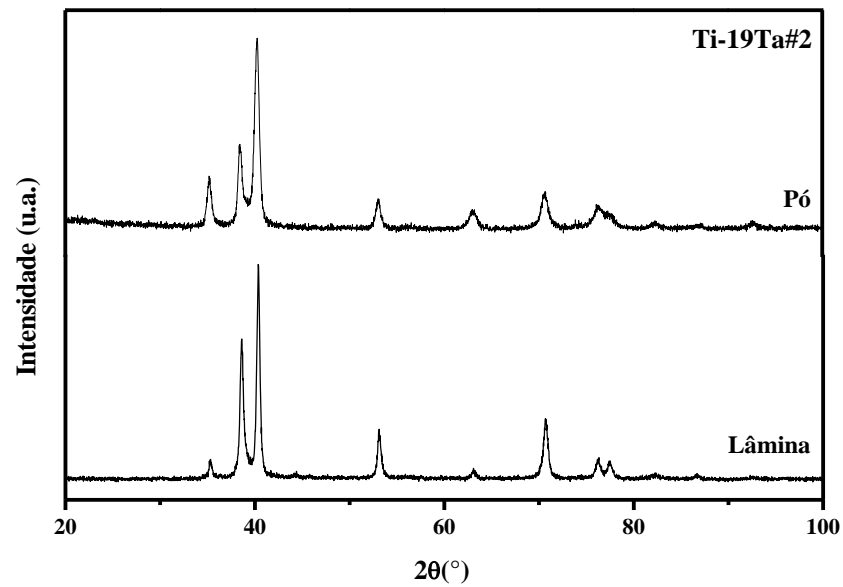


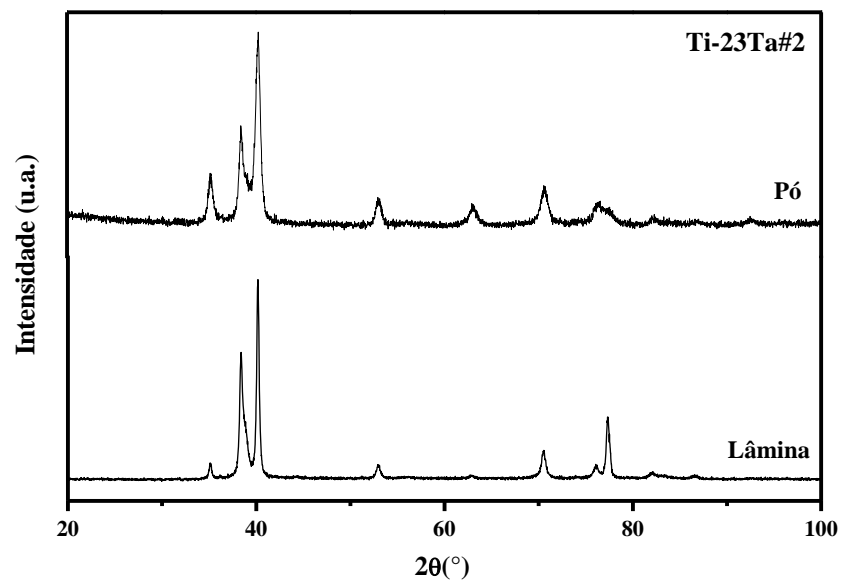
Figura 35 - Densidade das ligas Ti-Ta em função do oxigênio.

#### 5.4. Difração de Raios X

As Figuras 36 e 37 mostram uma comparação entre os difratogramas realizados nas amostras na sua forma original (lâminas) e pelo método do pó, para as amostras tratadas termicamente (condição #2).



**Figura 36** – Difratogramas de raios X da liga Ti-19Ta#2 na sua forma original e em do pó.



**Figura 37** – Difratogramas de raios X da liga Ti-23Ta#2 na sua forma original e em do pó.

Através da comparação dos difratogramas das amostras na sua forma original e em pó, é possível observar que a estrutura cristalina permanece a mesma, uma vez que está relacionada com a posição dos picos. É possível observar apenas diferenças de intensidade e

largura a meia altura dos picos, que variam devido às condições experimentais e pelas características das amostras, como tamanho de cristalito e microdeformações da rede.

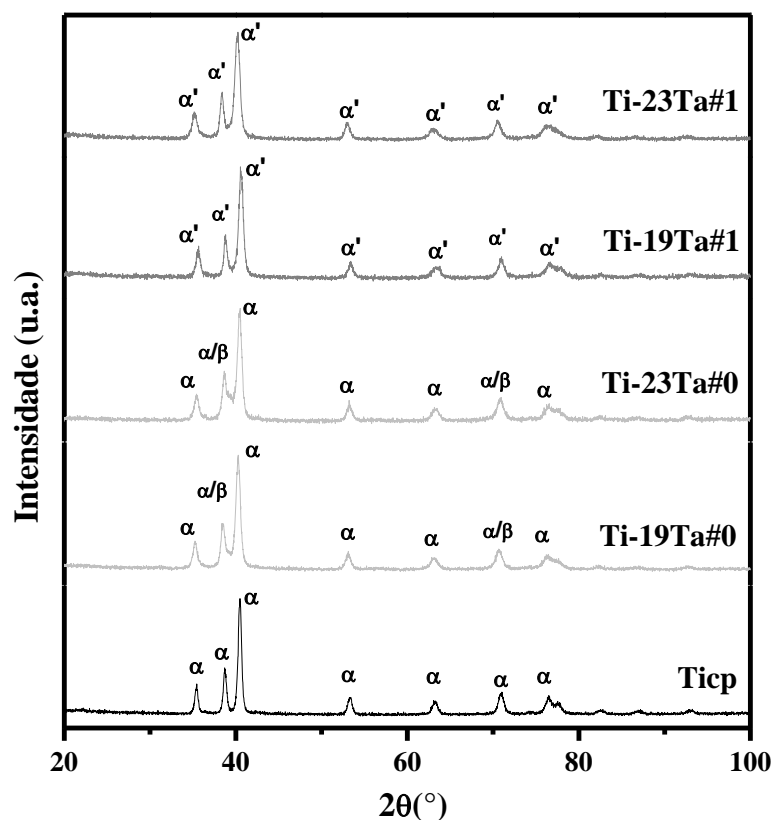
Para se obter o pó do material, é utilizado uma lima, que pode aumentar as microdeformações na rede cristalina, e além disso, diminuir o tamanho do cristalito. Esses efeitos levam ao alargamento dos picos de difração de raios-X e uma consequente diminuição nas alturas dos picos, para os difratogramas das amostras na forma de pó, como pode ser visto nos gráficos.

Como o objetivo deste trabalho é caracterizar as amostras estudadas, e não foi possível verificar mudança estrutural entre os difratogramas das amostras na forma de lâmina e na forma de pó, escolheu-se utilizar o método do pó para todas as condições estudadas, uma vez que através deste método é possível realizar o refinamento por meio do método de Rietveld.

A Figura 38 mostra os difratogramas de raios X do titânio comercialmente puro e das amostras com 19% e 23% em peso de tântalo, após fusão (condição #0) e após laminação (condição #1).

Segundo Zhou (2008) as ligas do sistema Ti-Ta são sensíveis ao teor de tântalo, exibindo predominantemente fase  $\alpha'$  (estrutura hexagonal compacta) para teores abaixo de 20% em peso de tântalo, fase  $\alpha''$  (estrutura ortorrômbica) para ligas com teores de tântalo entre 30 e 50% em peso, e somente acima de 60% em peso de tântalo as ligas apresentam-se predominantemente com fase  $\beta$  (estrutura cúbica de corpo centrado). Porém, segundo Murray (1987), o surgimento da fase  $\beta$  se inicia em pequenas quantidades para ligas acima 3,6%at (aproximadamente 12,4%p) de tântalo.

Comparando os difratogramas de raios X das ligas estudadas do sistema Ti-Ta, com o difratograma do titânio comercialmente puro (mostrados na Figura 38), observa-se que adição de tântalo não alterou a estrutura cristalina da liga de modo significativo, apresentando predominantemente estrutura hexagonal compacta. Após a laminação as ligas apresentaram predominantemente fase  $\alpha'$ , que é uma fase que possui estrutura hexagonal compacta com alguma distorção decorrente do resfriamento rápido. Esses resultados serão discutidos mais profundamente através da análise pelo método de Rietveld.



**Figura 38** – Difratomogramas de raios X para as amostras das ligas Ti-19Ta e Ti-23Ta nas condições #0 e #1 e Ti-cp.

As Figuras 39 e 40 mostram os difratogramas de raios X para as amostras das ligas Ti-19Ta e Ti-23Ta, respectivamente, tratadas térmicamente (condição #2) e dopadas com oxigênio (condições #3 e #4).

Por intermédio dos gráficos mostrados nas Figuras 39 e 40, observa-se que não existem alterações significativas na estrutura cristalina das ligas decorrentes do tratamento térmico e da dopagem com oxigênio, sendo possível verificar a presença da estrutura hexagonal compacta ( $\alpha$ ) para as amostras tratadas térmicamente, e  $\alpha'$  para as amostras que passaram por um resfriamento rápido.

As análises dos difratogramas de raios X pelo método de Rietveld fornecem mais informações a respeito dos materiais estudados, como as quantidades das fases presentes nas ligas e os parâmetros de rede.

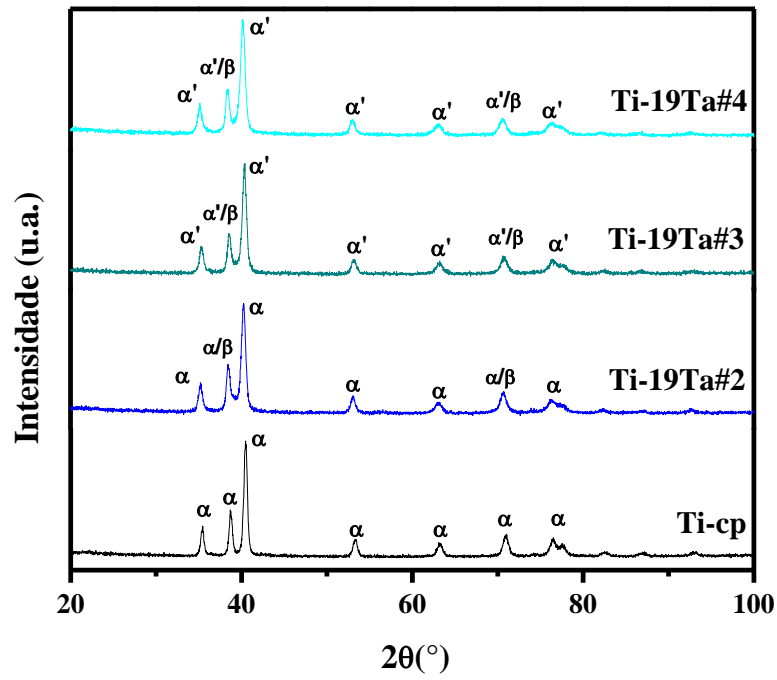


Figura 39 – Difratoogramas de raios X para as amostras da liga Ti-19Ta.

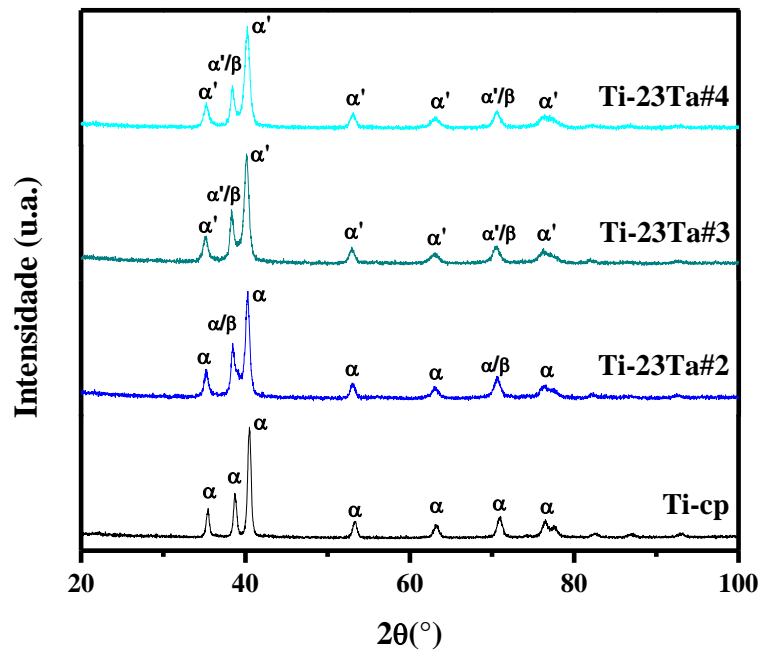
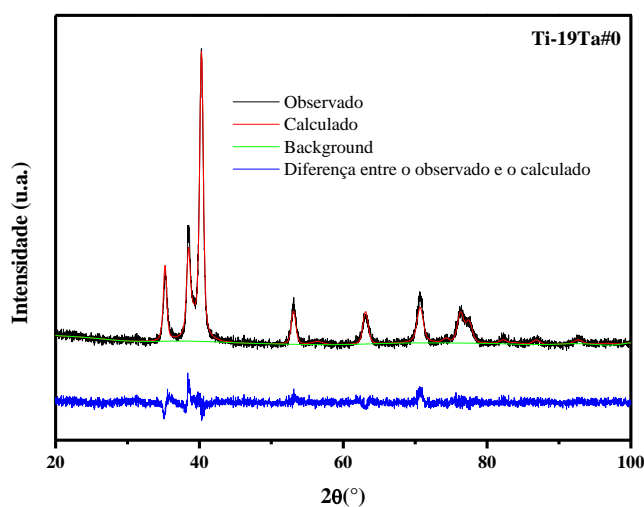


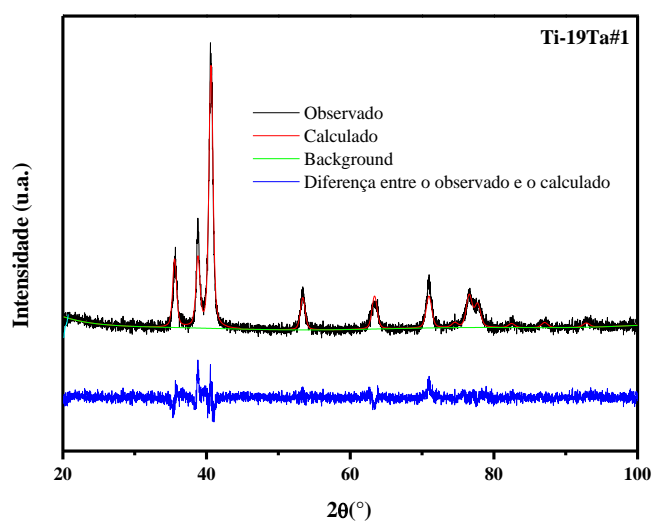
Figura 40 – Difratoogramas de raios X para as amostras da liga Ti-23Ta.

## 5.5. Análise dos Difratogramas pelo Método de Rietveld

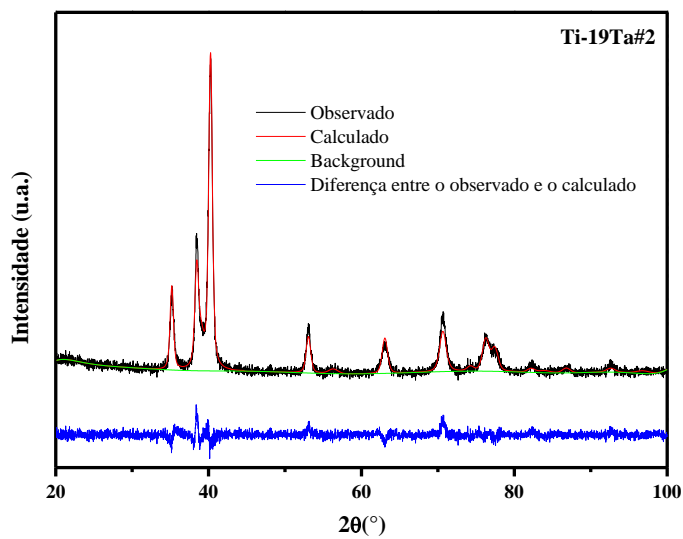
As Figuras 41 a 45 mostram a comparação dos difratogramas obtidos experimentalmente e as curvas calculadas pelo refinamento utilizando o método de Rietveld para a liga Ti-19Ta.



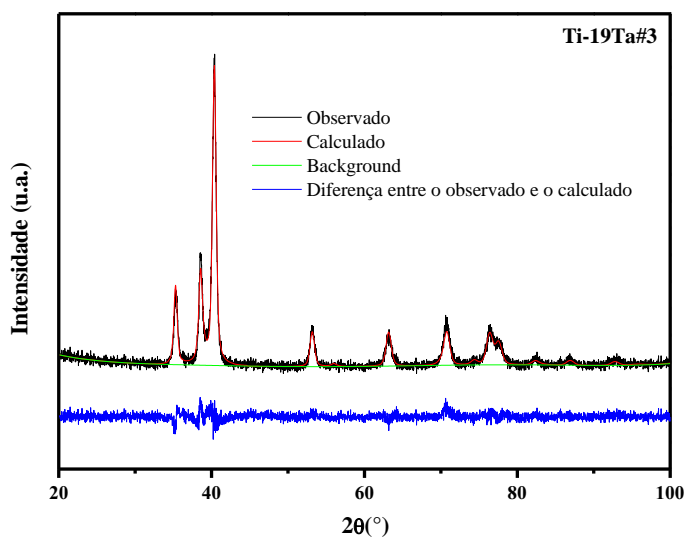
**Figura 41** – Difratograma de Raios X analisado utilizando o Método de Rietveld para a amostra da liga Ti-19Ta após a fusão.



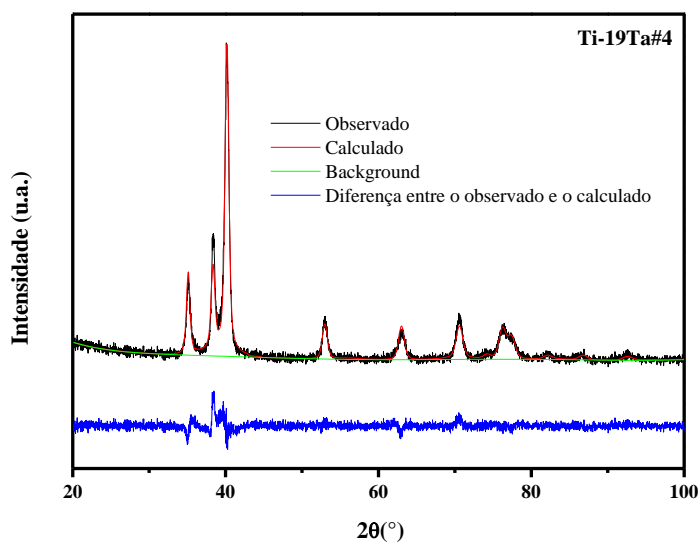
**Figura 42** – Difratograma de Raios X analisado utilizando o Método de Rietveld para a amostra da liga Ti-19Ta após a laminação.



**Figura 43** – Difratoograma de Raios X analisado utilizando o Método de Rietveld para a amostra da liga Ti-19Ta após o tratamento térmico.

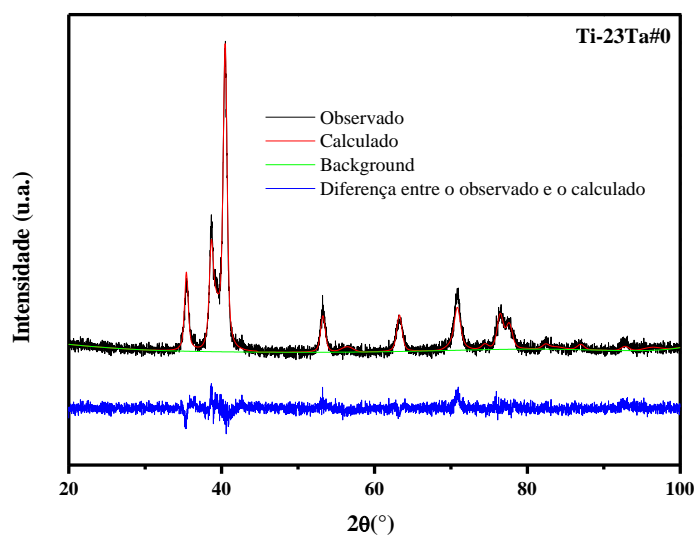


**Figura 44** – Difratoograma de Raios X analisado utilizando o Método de Rietveld para a amostra da liga Ti-19Ta após a primeira dopagem com oxigênio.

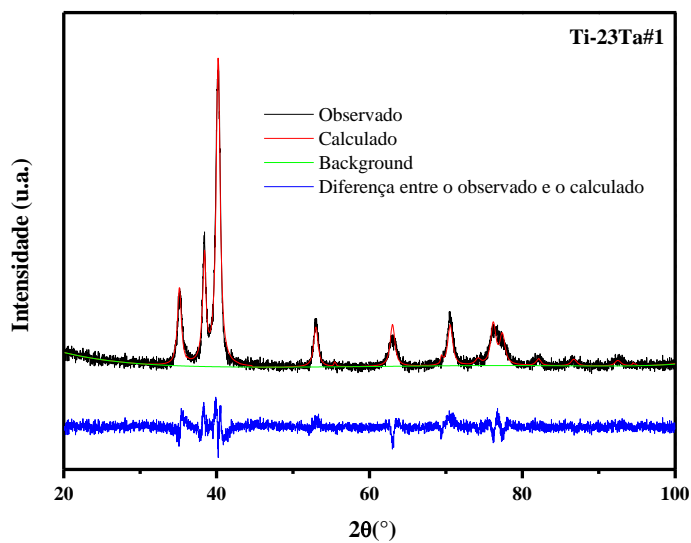


**Figura 45** – Difratoograma de Raios X analisado utilizando o Método de Rietveld para a amostra da liga Ti-19Ta após a segunda dopagem com oxigênio.

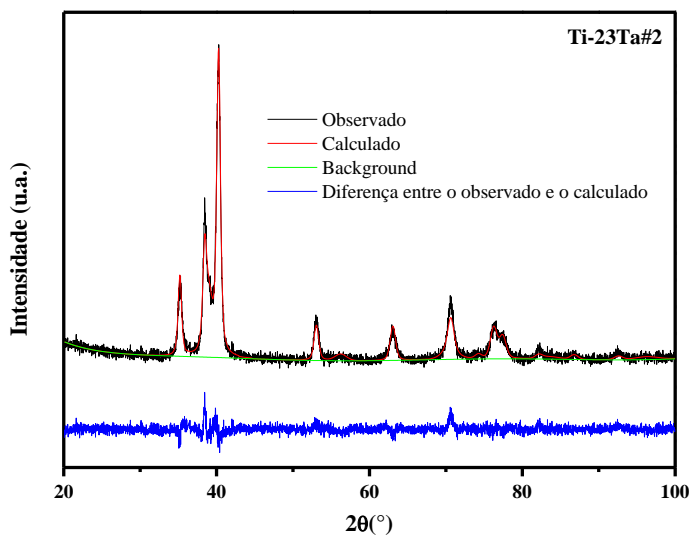
As Figuras 46 a 50 mostram os difratogramas de raios X analisados utilizando o método de Rietveld para as amostras da liga Ti-23Ta em todas as condições estudadas.



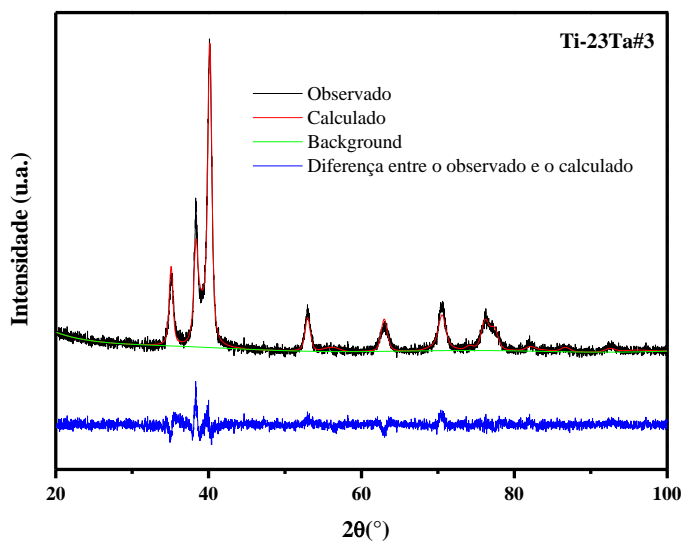
**Figura 46** – Difratoograma de Raios X analisado utilizando o Método de Rietveld para a amostra da liga Ti-23Ta após a fusão.



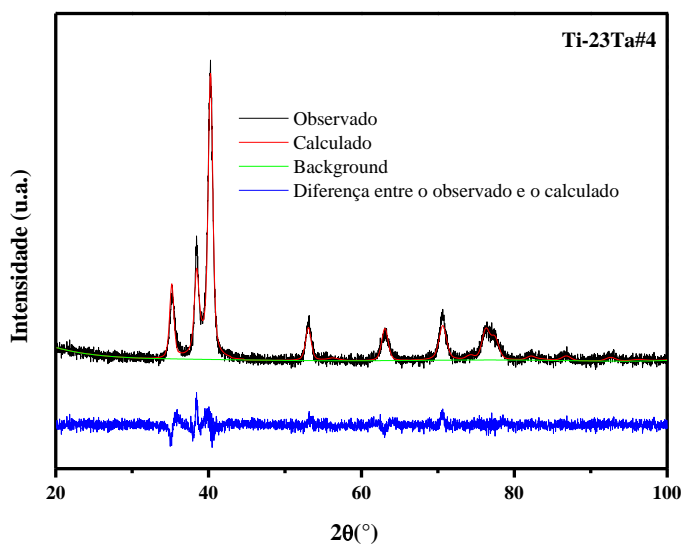
**Figura 47** – Difratoograma de Raios X analisado utilizando o Método de Rietveld para a amostra da liga Ti-23Ta após a laminação.



**Figura 48** – Difratoograma de Raios X analisado utilizando o Método de Rietveld para a amostra da liga Ti-23Ta após o tratamento térmico.



**Figura 49** – Difratoograma de Raios X analisado utilizando o Método de Rietveld para a amostra da liga Ti-23Ta após a primeira dopagem com oxigênio.



**Figura 50** – Difratoograma de Raios X analisado utilizando o Método de Rietveld para a amostra da liga Ti-23Ta após a segunda dopagem com oxigênio.

Analisando todos os gráficos é possível observar a boa concordância existente entre os difratogramas experimentais e aqueles calculados pelo Método de Rietveld.

As Tabelas 9 e 10 apresentam os parâmetros estatísticos do refinamento para as amostras das ligas Ti-19Ta e Ti-23Ta, respectivamente, para todas as condições de processamento.

**Tabela 9** - Parâmetros estatísticos do refinamento de Rietveld para as amostras da liga Ti-19Ta.

Amostra	$R_{wp}$	$R_{exp}$	$\chi^2$
<b>Ti-19Ta#0</b>	0,0892	0,0707	1,389
<b>Ti-19Ta #1</b>	0,1206	0,0952	1,312
<b>Ti-19Ta #2</b>	0,0971	0,0767	1,304
<b>Ti-19Ta #3</b>	0,1025	0,0809	1,234
<b>Ti-19Ta #4</b>	0,0927	0,0734	1,299

**Tabela 10** - Parâmetros estatísticos do refinamento de Rietveld para as amostras da ligaTi-23Ta.

Amostra	$R_{wp}$	$R_{exp}$	$\chi^2$
<b>Ti-23Ta #0</b>	0,0973	0,0770	1,324
<b>Ti-23Ta #1</b>	0,1040	0,0828	1,584
<b>Ti-23Ta #2</b>	0,0936	0,0740	1,252
<b>Ti-23Ta #3</b>	0,0892	0,0710	1,328
<b>Ti-23Ta #4</b>	0,0953	0,0753	1,278

Por intermédio dos parâmetros estatísticos mostrados nas Tabelas 9 e 10, é possível observar que o refinamento foi realizado de forma satisfatória.  $R_{wp}$  é o índice que melhor reflete o progresso do refinamento, pois o numerador é o resíduo o qual é minimizado, e o índice  $R_{exp}$  é o valor esperado para o  $R_{wp}$ , logo esses índices devem ter valores próximos. O  $\chi^2$  deve ser igual a 1 para um refinamento perfeito, porém valores abaixo de 5 já refletem um refinamento otimizado.

As Tabelas 11 e 12 mostram as porcentagens das fases  $\alpha$  e  $\beta$ , e os parâmetros de rede, para as amostras das ligas Ti-19Ta e Ti-23Ta, respectivamente, para todas as condições de processamento.

**Tabela 11** - Porcentagem das fases e parâmetros de rede para as amostras das ligas Ti-19Ta.

Amostra	HC (%p)	a = b (Å)	c (Å)	CCC (%p)	a = b = c (Å)
<b>Ti-19Ta#0</b>	90,7	2,9549 ± 0,0005	4,6979 ± 0,0008	9,3	3,266 ± 0,005
<b>Ti-19Ta #1</b>	99,9	2,9555 ± 0,0005	4,6999 ± 0,0009	0,1	-
<b>Ti-19Ta #2</b>	88,5	2,9555 ± 0,0005	4,6983 ± 0,0008	11,5	3,257 ± 0,003
<b>Ti-19Ta #3</b>	93,1	2,9538 ± 0,0005	4,6972 ± 0,0009	6,9	3,276 ± 0,007
<b>Ti-19Ta #4</b>	93,4	2,9545 ± 0,0005	4,6981 ± 0,0008	6,6	3,286 ± 0,007

As amostras estudadas possuem predominantemente estrutura hexagonal compacta (HC). As amostras fundidas (condição #0) apresentam 90,7% de fase  $\alpha$  e 9,3% de fase  $\beta$ , para a liga com 19%p de tântalo, e 85,4% de fase  $\alpha$  e 14,6% de fase  $\beta$  para a liga com 23%p de tântalo. As amostras laminadas (condição #1) apresentam fase  $\alpha'$ , com um aumento da porcentagem de estrutura hexagonal compacta, sendo 99,9% para a amostra Ti-19Ta e 97,5% para a amostra Ti-23Ta. Essa retenção da fase  $\alpha'$  após a laminação pode ter ocorrido devido a amostra ter sido aquecida para o processamento, seguido de um resfriamento rápido. Depois do tratamento térmico de homogeneização (condição#2), há uma recuperação da fase  $\beta$ .

**Tabela 12** - Porcentagem das fases e parâmetros de rede para as amostras das ligas Ti-23Ta.

Amostra	HC (%p)	a = b (Å)	c (Å)	CCC (%p)	a = b = c (Å)
<b>Ti-23Ta #0</b>	85,4	2,9540 ± 0,0005	4,6995 ± 0,0009	14,6	3,272 ± 0,004
<b>Ti-23Ta #1</b>	97,5	2,9554 ± 0,0004	4,7024 ± 0,0008	2,5	-
<b>Ti-23Ta #2</b>	79,9	2,9554 ± 0,0005	4,7020 ± 0,0009	20,1	3,274 ± 0,004
<b>Ti-23Ta #3</b>	86,3	2,9547 ± 0,0006	4,7022 ± 0,0009	13,7	3,287 ± 0,006
<b>Ti-23Ta #4</b>	90,0	2,9540 ± 0,0006	4,701 ± 0,001	9,7	3,274 ± 0,003

As amostras dopadas com oxigênio (condições #3 e #4) apresentam fase  $\alpha'$ , com um aumento da estrutura hexagonal compacta em relação à amostra tratada termicamente (condição #2). Para introduzir oxigênio, as amostras são aquecidas até 850°C, quando se adiciona uma pressão de oxigênio, permanecendo nesta temperatura por 2 horas, e em seguida

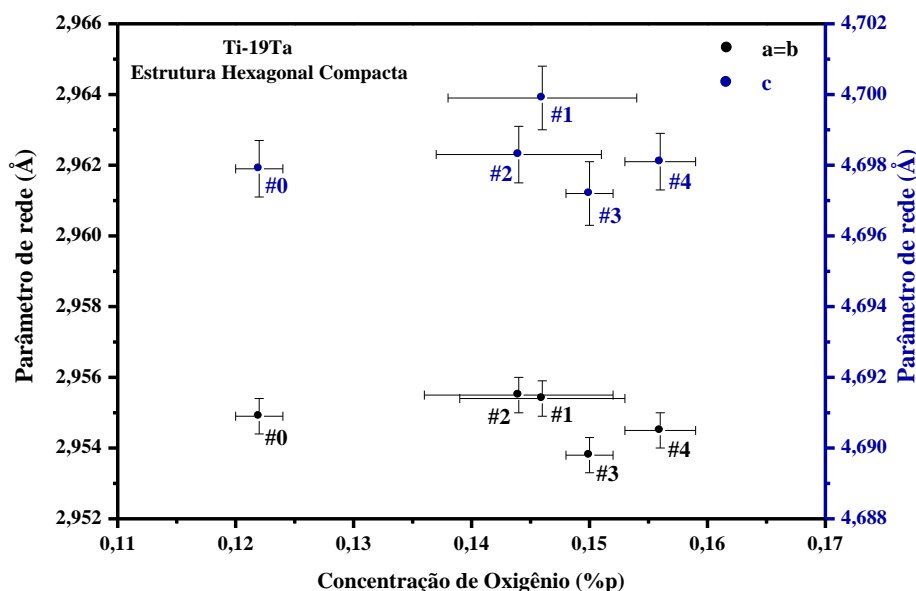
são resfriadas rapidamente com água. Esse resfriamento rápido retém a fase  $\alpha'$ , como é possível se observar nas Tabelas 11 e 12.

As Figuras 51 e 52 mostram os parâmetros de rede para as amostras das ligas Ti-19Ta e Ti-23Ta, respectivamente, para todas as condições de processamento, como função do teor de oxigênio.

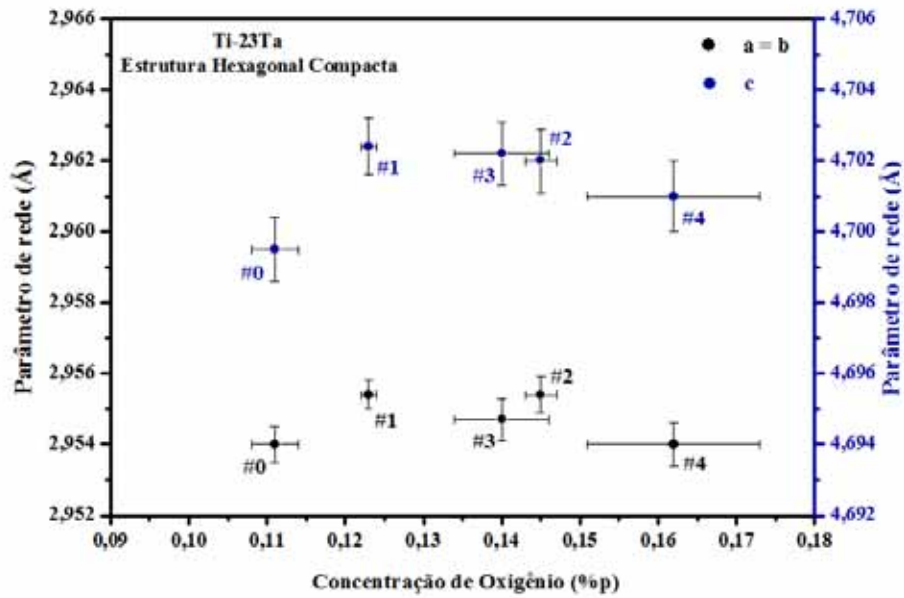
Dentro da margem de erro experimental, não se pode afirmar que foi possível observar uma mudança no valor do parâmetro de rede em função da adição de tântalo, devido ao fato de que o raio atômico do tântalo tem o valor muito próximo do raio atômico do titânio.

A adição de oxigênio tende a causar sensíveis distorções na rede cristalina e aumentar os seus parâmetros. Porém não houve um aumento significativo no teor de oxigênio das amostras estudadas, e conseqüentemente, não foram observadas alterações significativas nos parâmetros de rede, além disso, o fator de empacotamento da estrutura hexagonal compacta é elevado, dificultando a entrada de oxigênio intersticialmente em sua estrutura.

Também não foi possível observar alterações significativas devido a laminação e tratamento térmico.



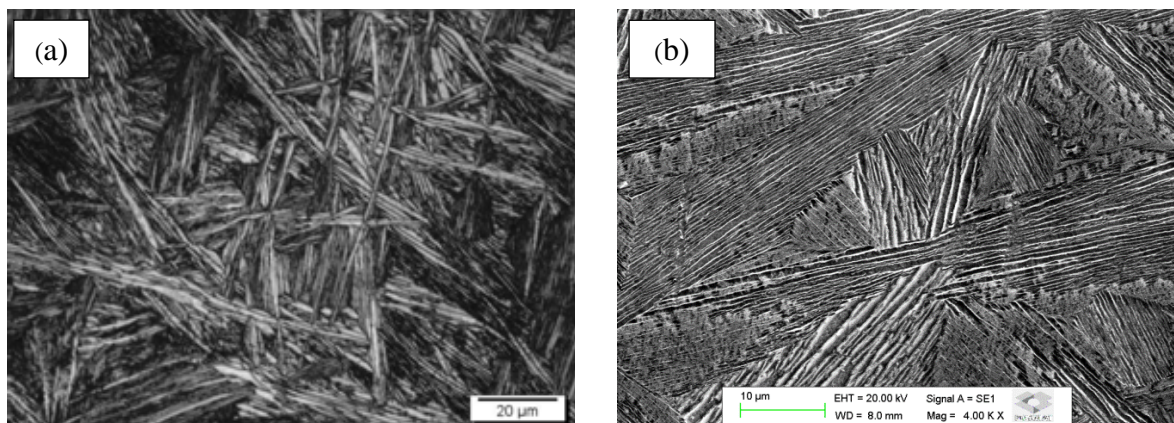
**Figuras 51** - Parâmetros de rede da estrutura hexagonal compacta para as amostras da liga com 19% em peso de tântalo, em função do teor de oxigênio.



**Figuras 52** - Parâmetros de rede da estrutura hexagonal compacta para as amostras da liga com 23% em peso de tântalo, em função do teor de oxigênio.

## 5.6. Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias das amostras da liga Ti-19Ta após a fusão (condição #0) e após a laminação (condição #1) são mostradas nas Figuras 53 e 54, respectivamente e as micrografias das amostras da liga Ti-23Ta nas mesmas condições de processamento são mostradas nas Figuras 55 e 56, respectivamente. A parte (a) das figuras mostram as micrografias obtidas por microscopia óptica e a parte (b) as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura.



**Figura 53** - Micrografias das amostras da liga Ti-19Ta após fusão.

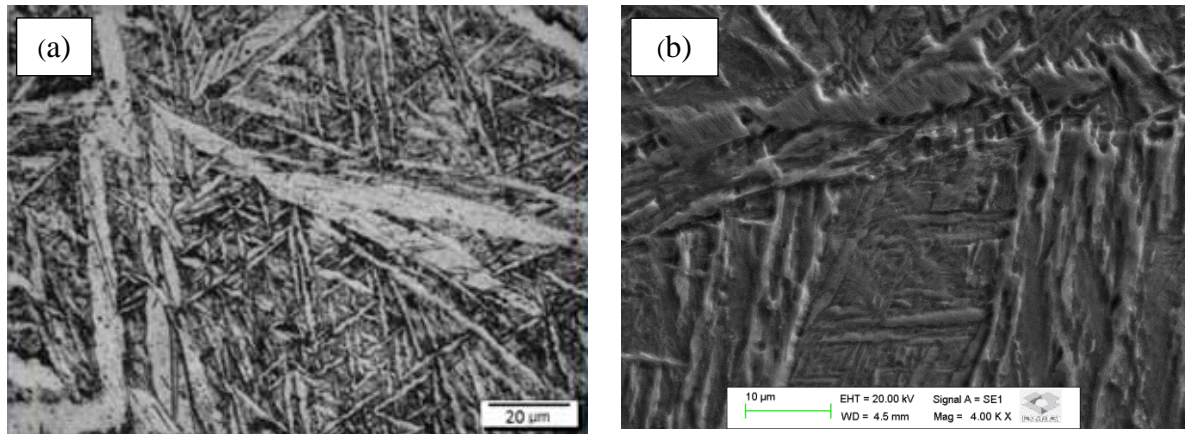


Figura 54 - Micrografias das amostras da liga Ti-19Ta após laminação.

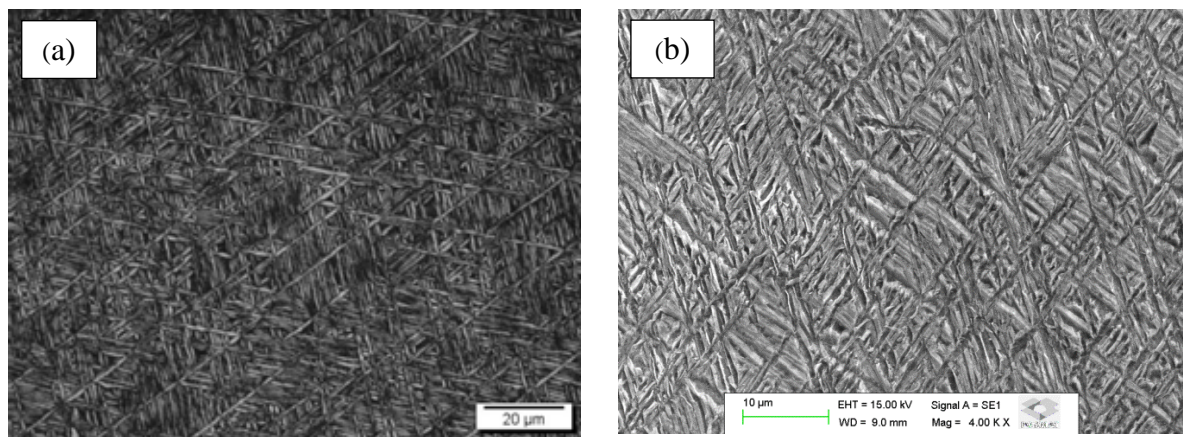


Figura 55 - Micrografias das amostra Ti-23Ta após fusão.

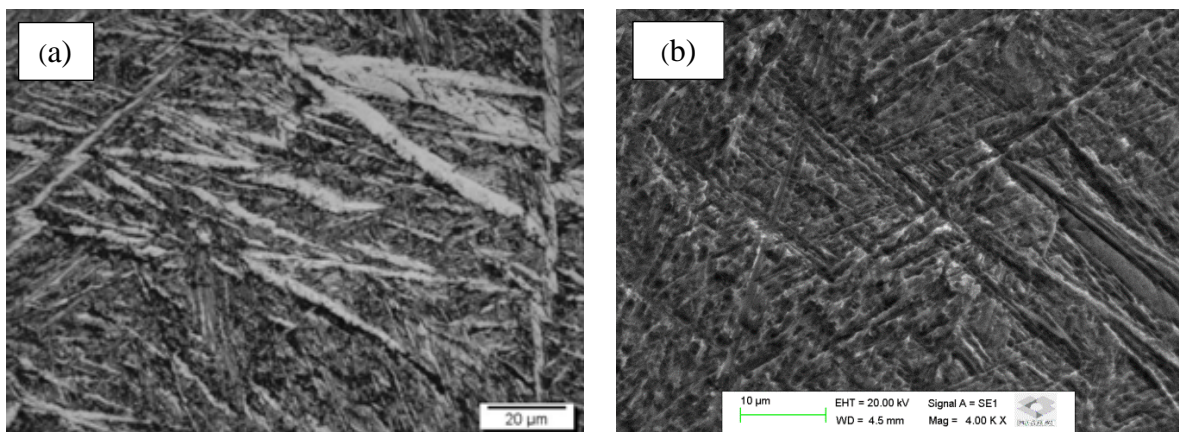


Figura 56 - Micrografias das amostras da liga Ti-23Ta após laminação.

Tanto nas ligas com 19% em peso de tântalo, como nas ligas com 23% em peso de tântalo é possível verificar micrografias com formação de agulhas, características das fases  $\alpha$  e  $\alpha'$  (martensítica), semelhantes a morfologia microestrutural encontrada por Zhou (2008) para ligas com 10 e 20% de tântalo, corroborando os resultados de DRX.

Quando ligas de titânio são resfriadas a taxas suficientemente baixas a partir da fase  $\beta$ , a fase  $\alpha$  nucleia preferencialmente nos contornos de grãos de  $\beta$ , e continuam a crescer no interior dos grãos como placas paralelas até encontrarem outras colônias de fase  $\alpha$ . Com o aumento da taxa de resfriamento, o tamanho das colônias individuais, assim como as placas individuais de  $\alpha$ , tornam-se menores. Com maior taxa de nucleação, colônias começam a nuclear também nos contornos de outras colônias em direções perpendiculares a estas para minimizar as tensões elásticas. Este processo resulta na microestrutura  $\alpha'$  do tipo Widmanstätten, que possui forma acicular do tipo *basket-weave* (LEYENS, 2003 e LÜTJERING, 2003).

Após a laminação (condição #1) as agulhas apresentam-se de forma irregular devido às tensões geradas no processamento. As Figuras 57 e 58 mostram as micrografias das amostras após o tratamento térmico (condição #2), onde pode ser observada uma distribuição mais homogênea das agulhas, ou seja, o recozimento promoveu uma redução das tensões internas proveniente da laminação.

As Figuras 59 a 62 apresentam as micrografias obtidas para as amostras das ligas Ti-19Ta e Ti-23Ta, após as duas dopagens com oxigênio (condições #3 e #4). A presença de oxigênio na estrutura hexagonal compacta facilita a formação de fase martensítica  $\alpha'$ , uma vez que esta fase se caracteriza por uma estrutura hexagonal compacta com o parâmetro de rede distorcido. No processo de dopagem as amostras sofrem um resfriamento rápido a partir de 850 °C, acima da temperatura de transição de fases, facilitando o surgimento da fase  $\alpha'$  (ZHOU, 2004).

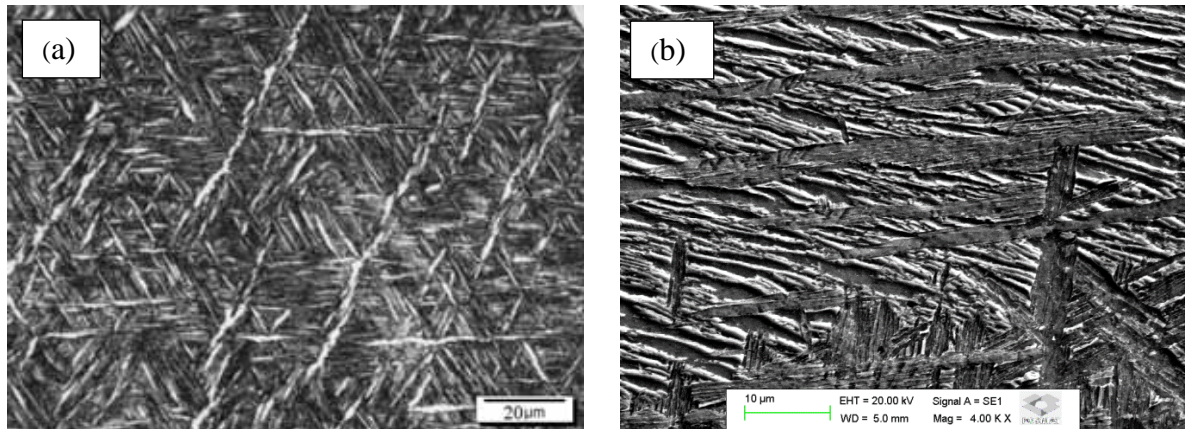


Figura 57 - Micrografias das amostras da liga Ti-19Ta após tratamento térmico.

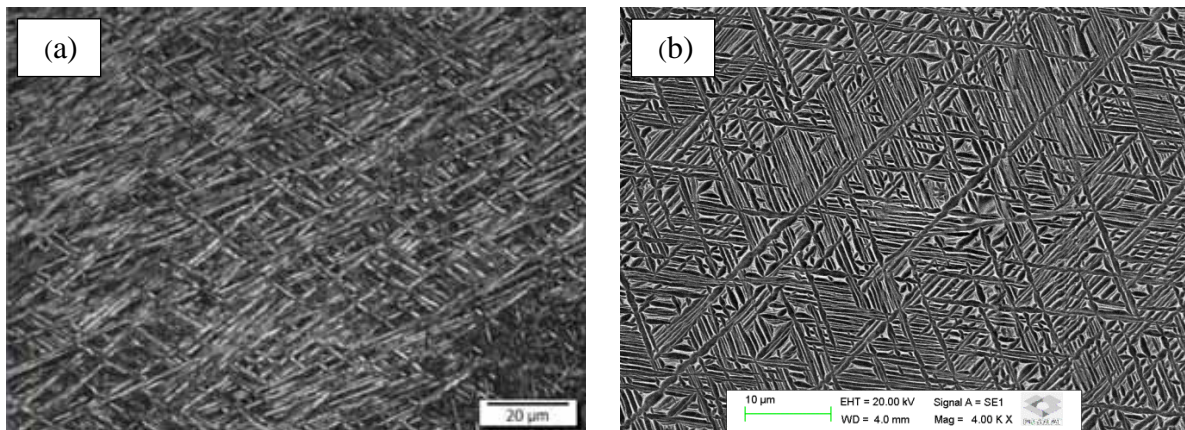


Figura 58 - Micrografias das amostras da liga Ti-23Ta após o tratamento térmico.

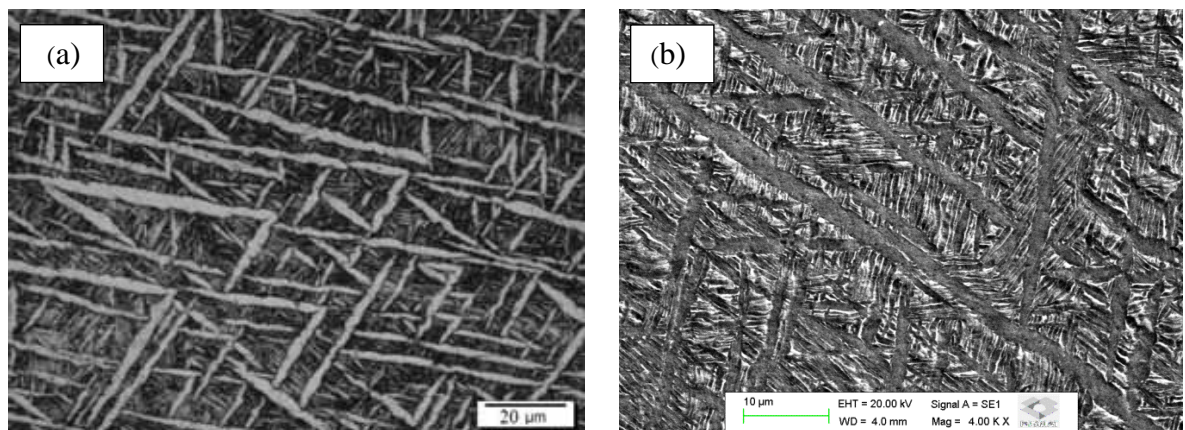
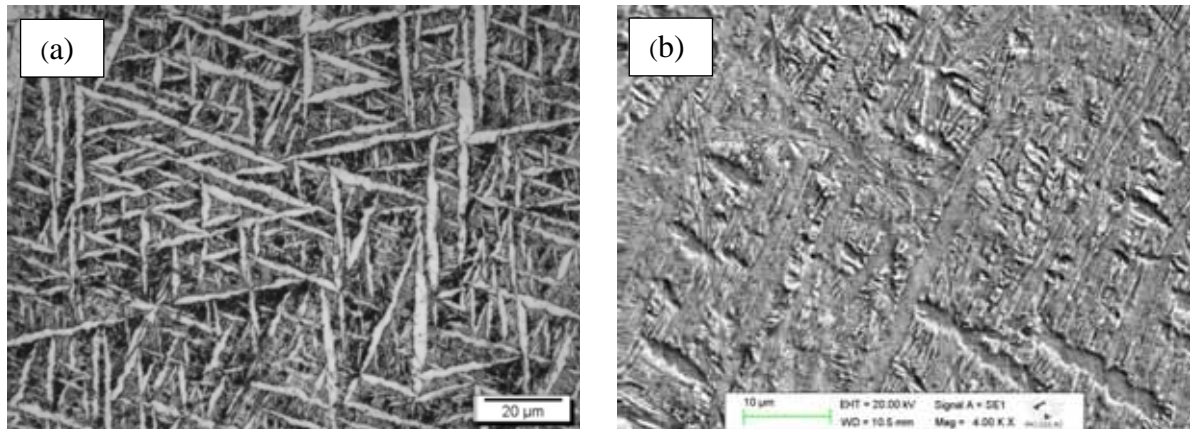
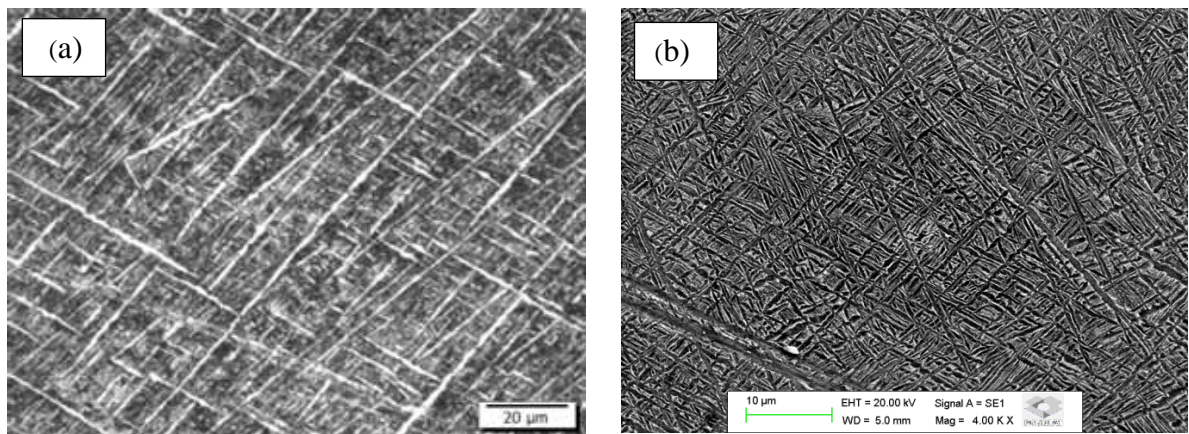


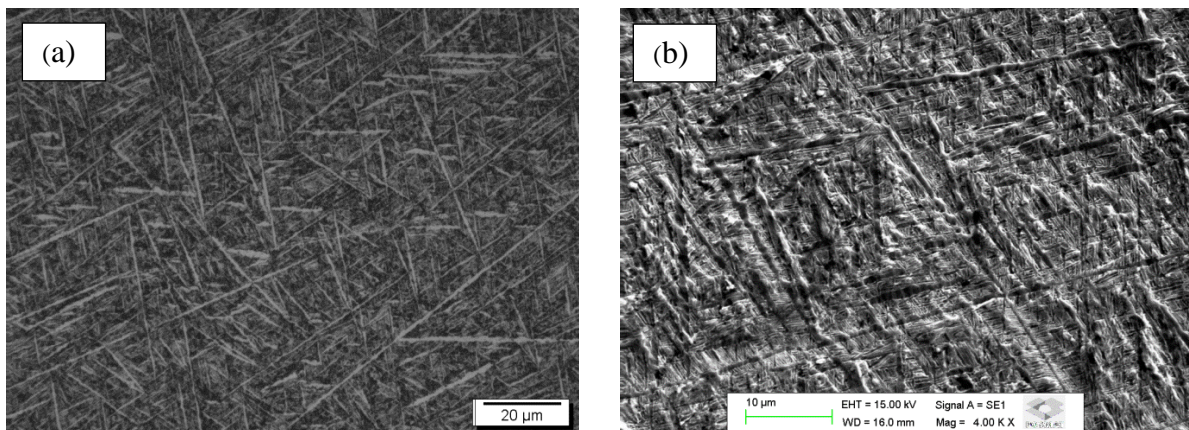
Figura 59 - Micrografias das amostras da liga Ti-19Ta após dopagem com pressão parcial de  $10^0$  Torr de oxigênio (condição #3).



**Figura 60** - Micrografias das amostras da liga Ti-19Ta após dopagem com pressão parcial de  $10^1$  Torr de oxigênio (condição #4).



**Figura 61** - Micrografias das amostras da liga Ti-23Ta após dopagem com pressão parcial de  $10^0$  Torr de oxigênio (condição #3).



**Figura 62** - Micrografias das amostras da liga Ti-23Ta após dopagem com pressão parcial de  $10^1$  Torr de oxigênio (condição #4).

## 5.7. Microdureza Vickers

A Tabela 13 mostra os resultados das medidas de microdureza Vickers para as amostras das ligas Ti-19Ta e Ti-23 Ta, em todas as condições de processamento.

**Tabela 13** - Resultados das medidas de microdureza Vickers.

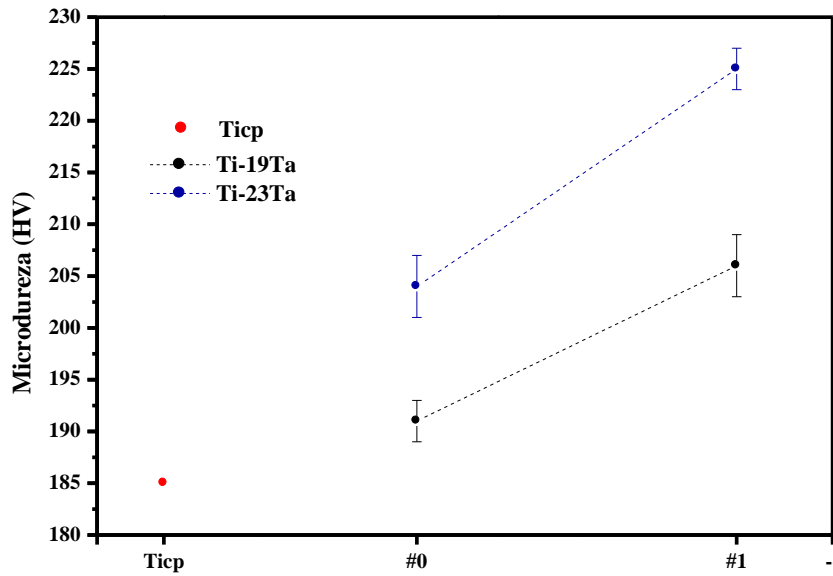
Microdureza (HV)	Ti-19Ta	Ti-23Ta
#0	191 ± 2	204 ± 3
#1	206 ± 3	225 ± 2
#2	203 ± 3	222 ± 2
#3	212 ± 3	241 ± 2
#4	212 ± 2	242 ± 2

A Figura 63 mostra um gráfico da microdureza das amostras das ligas Ti-19Ta e Ti-23Ta, após a fusão e laminação (condições #0 e #1), comparadas com o Ti-cp. As fases possuem diferentes valores de dureza. Segundo Lee (2002) a dureza das fases pode ser resumida da seguinte forma  $\omega > \alpha'' > \beta > \alpha$ . Observa-se que a introdução de tântalo resultou em um aumento da dureza das ligas quando comparado ao titânio comercialmente puro (185 HV), sendo 191 HV para a amostra Ti-19Ta e 204 HV para a amostra Ti-23Ta. Esse endurecimento, chamado de endurecimento por solução sólida, ocorre devido ao fato de que a introdução de um elemento substitucional pode dificultar a mobilidade das discordâncias que está diretamente relacionada com a dureza dos materiais.

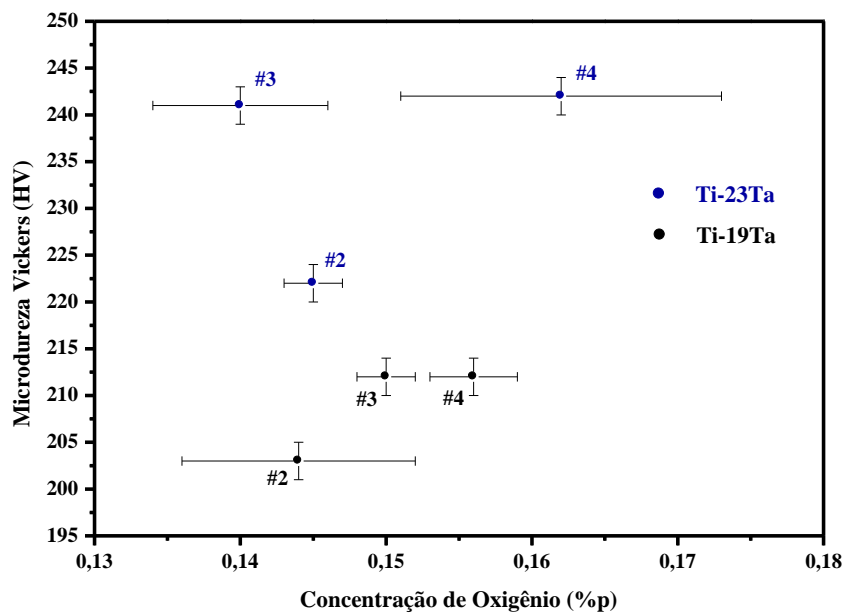
As amostras Ti-19Ta#1 e Ti-23Ta#1 apresentam uma dureza maior em relação as amostras na condição #0, com valores de 206 HV e 225 HV, respectivamente. As amostras nesta condição passaram por um processo de laminação, causando tensões internas, e aumentando o valor da dureza.

A Figura 64 mostra o gráfico da microdureza em função do teor de oxigênio para as amostras tratadas termicamente (condição #2) e as dopagens com oxigênio (condições #3 e #4).

O valor da dureza das amostras na condição #2 diminuiu em relação à condição #1. Esse fato ocorre devido ao processo de recozimento realizado na amostra #2, propiciando um alívio de tensões internas decorrentes do processo de laminação. Porém, a amostra na condição #2 apresenta uma dureza mais elevada do que a amostra na condição #0, o que está associado a maior quantidade de oxigênio nessa condição (#2).



**Figura 63** - Gráfico da microdureza das amostras das ligas Ti-19Ta e Ti-23Ta, após fusão e laminação, comparadas com o Ti-cp.

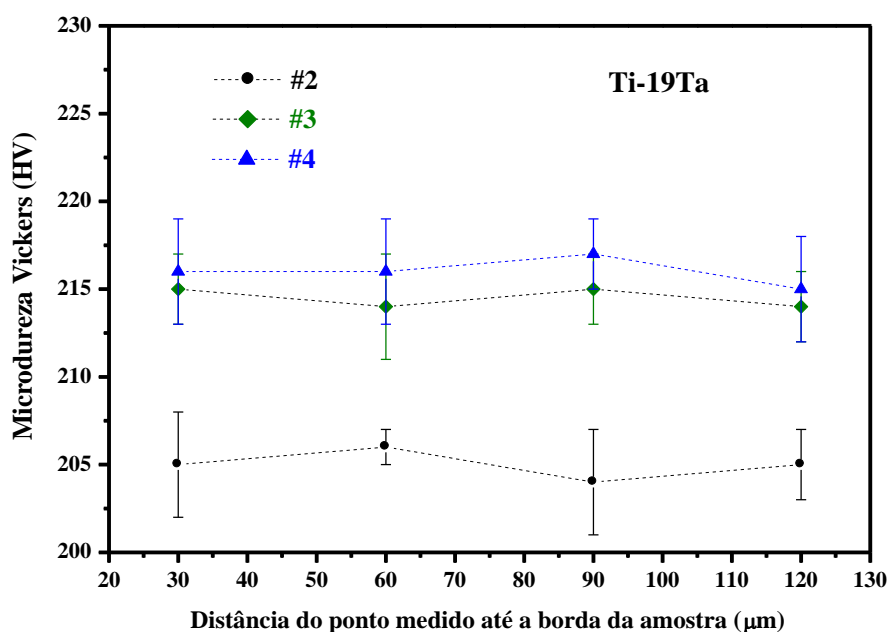


**Figura 64** - Gráfico da microdureza em função do teor de oxigênio para as amostras das ligas após o tratamento térmico e as duas dopagens com oxigênio.

As amostras nas condições #3 e #4 exibem um aumento na dureza em relação às amostras tratadas termicamente, condição #2, que pode ser atribuído ao resfriamento rápido após a dopagem, o qual favorece a formação da fase martensítica  $\alpha'$ , que possui um nível de dureza maior do que o da fase  $\alpha$ .

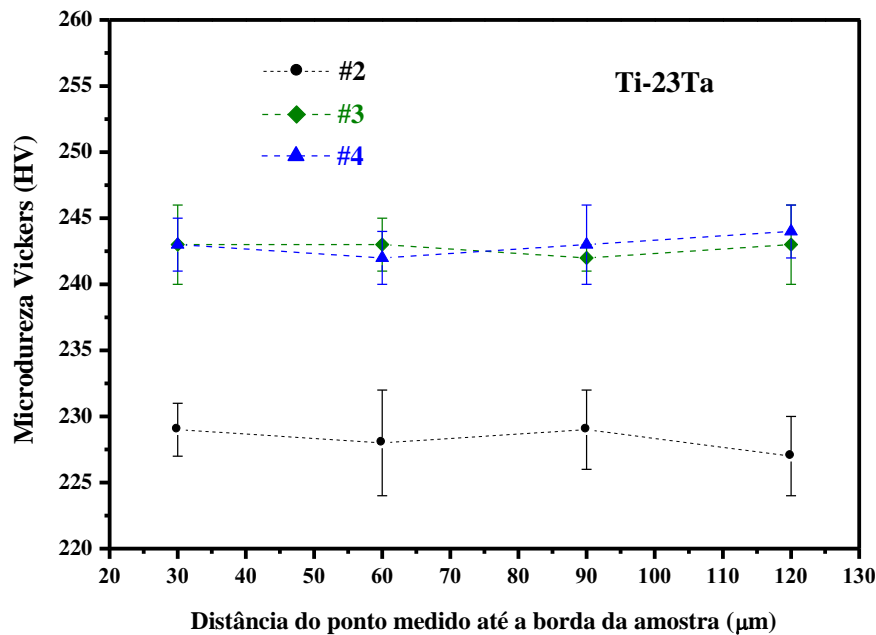
Com o objetivo de verificar se a dopagem do material ocorreu de forma adequada, foram realizadas medidas de dureza de cerca de 30  $\mu\text{m}$  a partir da borda e em direção ao centro da amostra, até uma profundidade de 1,2 mm. Ao medir os valores de dureza da superfície do metal para o interior, um gradiente de dureza pode ser gerado, uma vez que os átomos de oxigênio pode tornar o metal mais duro, assim, se a concentração de oxigênio na superfície for maior do que a concentração mais profunda no interior do metal, a dureza da superfície será maior do que a dureza do interior.

As Figuras 65 e 66 mostram o gráfico da microdureza Vickers em relação a distância medida a partir da borda da amostra.



**Figura 65** - Gráfico da microdureza em função da distância medida a partir da borda da amostra, para as ligas com 19% em peso de tântalo.

Analisando os gráficos mostrados nas Figuras 65 e 66 foi possível verificar que não há um gradiente de dureza nas amostras, o que indica que a dopagem foi realizada de forma adequada, com o tempo necessário para que os átomos de oxigênio difundissem para toda a extensão do material.

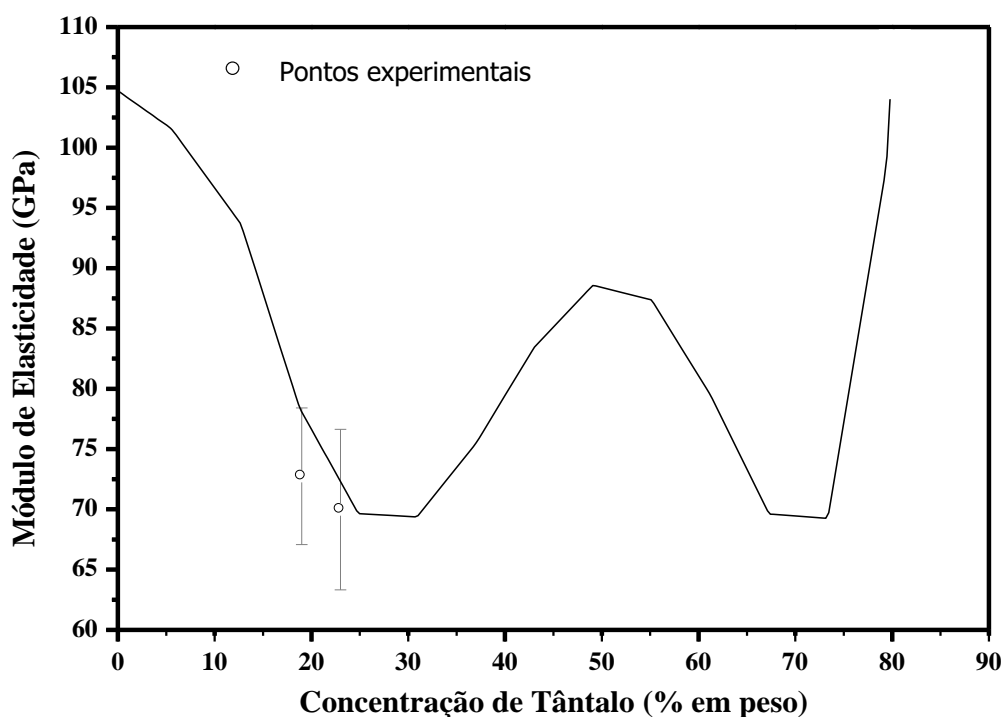


**Figura 66** - Gráfico da microdureza em função da distância medida a partir da borda da amostra, para as ligas com 23% em peso de tântalo.

### 5.8. Módulo de Elasticidade Dinâmico

Na Figura 67 são mostrados os valores do módulo de elasticidade das ligas estudadas Ti-19Ta e Ti-23Ta, comparadas com o valor do módulo de elasticidade de ligas do sistema Ti-Ta estudadas por Zhou (2004) e Zhou (2009).

O módulo de elasticidade é uma propriedade que depende da força de ligação entre os átomos do material. O módulo está então relacionado com a estrutura cristalina e espaçamentos interatômicos dos átomos, podendo ser afetados pela adição de elementos de liga, tratamentos térmicos, deformação plástica (ZHOU, 2008), e adição de elementos intersticiais. As ligas estudadas por Zhou (2004), mostradas na Figura 67, apresentam o mesmo tratamentos térmico e deformação plástica, desta forma o módulo de elasticidade depende principalmente da sua composição química, ou seja, conteúdo de tântalo. As ligas Ti-19Ta e Ti-23Ta estão de acordo com a literatura, e devido a margem de erro nas medidas, não foi possível observar uma mudança devido as etapas do processamento. Observa-se também que a adição de tântalo não foi suficiente para causar uma mudança no módulo.



**Figura 67** - Módulo de elasticidade de ligas do sistema Ti-Ta (ZHOU, 2004 e ZHOU, 2009 - adaptado).

Em relação ao módulo de elasticidade, sabe-se que a fase  $\beta$  apresenta menor valor, seguido das fases  $\alpha''$  e  $\alpha'$ , respectivamente. Porém quando a fase  $\alpha'$  é mantida inalterada, a adição de tântalo tende a causar um aumento no volume da célula unitária, que expande linearmente com a adição de tântalo, e conseqüentemente, diminui o módulo de elasticidade. As fases  $\alpha''$  e  $\beta$  se comportam de maneira contrária, ou seja, a adição de tântalo tende a diminuir o volume da célula unitária, aumentando o seu módulo (ZHOU, 2004).

Os valores de módulo de elasticidade em função do teor de oxigênio são apresentados na Figura 68.

A introdução de elementos intersticiais, como oxigênio, pode alterar os parâmetros de rede da célula, causando uma alteração também no módulo de elasticidade. Sabe-se que houve um pequeno aumento de oxigênio nas ligas estudadas devido à dificuldade no processo de dopagem, uma vez que as ligas possuem estrutura hexagonal compacta. Esse pequeno aumento de oxigênio não foi suficiente pra causar alterações no parâmetro de rede da célula unitária, não sendo possível observar mudanças no módulo de elasticidade.

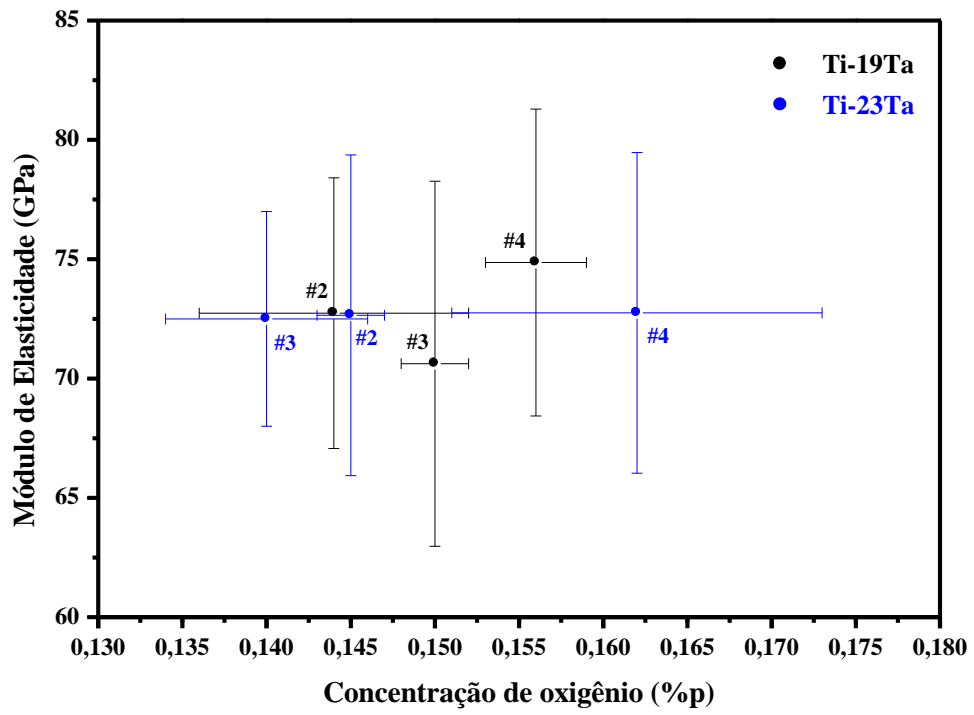


Figura 68 - Módulo de elasticidade em função do teor de oxigênio, para as ligas com 19 e 23% em peso de tântalo.

## 6. CONCLUSÕES

Foram preparadas ligas do sistema Ti-Ta contendo 19 e 23% em peso de tântalo em um forno arco-voltaico. Após o processo de fusão as amostras passaram por um tratamento térmico de homogeneização, e caracterização por meio de análise química espectrometria de emissão óptica com plasma induzido e espectroscopia de energia dispersiva, densidade, análise de gases, difração de raios X e análise dos difratogramas pelo método de Rietveld, microscopias óptica e eletrônica de varredura, e microdureza Vickers. As amostras também passaram por processos, laminação, tratamento térmico de alívio de tensões e dopagens com oxigênio. Após cada etapa do processamento as amostras foram novamente caracterizadas, além de serem realizadas medidas de módulo de elasticidade.

A análise de composição química por meio do espectrômetro de emissão óptica mostra que a estequiometria das ligas foi obedecida, reforçadas pelos resultados de densidade e EDS. Por intermédio das medidas de EDS, também foi possível observar que liga possui boa homogeneidade. Não foram observadas alterações significativas no valor da densidade das ligas com a adição de oxigênio.

Os resultados da análise de gases mostraram que não houveram grandes variações no teor de oxigênio, fato que ocorreu devido a dificuldade no processo de dopagem em razão da estrutura hexagonal compacta das ligas, com alto fator de empacotamento.

Os difratogramas de raios X mostraram que a adição de tântalo e os processamentos não alteraram de maneira significativa a estrutura da liga, apresentando picos característicos da fase  $\alpha$  do titânio. Com as análises dos difratogramas pelo método de Rietveld foi possível quantificar as fases presentes na liga e obter os parâmetros de rede da estrutura cristalina. Além das fases  $\alpha$  e  $\alpha'$ , foi observado a presença de fase  $\beta$  em todas as amostras, porém a condição laminada, apresenta uma maior porcentagem da fase  $\alpha'$ . Não foram observadas variações nos parâmetros de rede das ligas estudadas. As micrografias, obtidas tanto por MO como MEV, estão de acordo com os difratogramas de raios X, mostrando estruturas em forma de agulhas, que indica a presença das fases  $\alpha$  e  $\alpha'$ .

As medidas de microdureza indicam que a adição de tântalo causa um aumento na dureza em relação ao Ti-cp. Foi possível observar um aumento na dureza após a laminação, seguido por uma redução nos valores após tratamento térmico de alívio de tensões. Após as dopagens com oxigênio, houve um aumento na dureza da liga, que foi atribuído ao resfriamento rápido. Também foi possível verificar através dos testes de microdureza que as

amostras não possuem um gradiente de dureza, o que indica que a dopagem foi feita de forma adequada.

Analisando os resultados das medidas de módulo de elasticidade, foi possível observar que as ligas estudadas possuem módulo menor do que o Ti-cp. Não foi possível observar variações significativas no módulo de elasticidade devido ao teor de tântalo e a introdução de oxigênio.

---

---

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Novas dopagens com pressões maiores de oxigênio com o objetivo de introduzir uma maior quantidade de oxigênio intersticial nas ligas.
- Tratamentos térmicos com diferentes parâmetros a fim de observar a sua influência na estabilidade das fases do material.
- Analise os possíveis efeitos do oxigênio intersticial e da presença de outras fases nas propriedades mecânicas já estudadas, como módulo de elasticidade e microdureza, além de medidas fadiga e resistência a tração.
- Ensaios de biocompatibilidade para garantir que as ligas não causam reações adversas no corpo, e ensaios de corrosão.

## 8. REFERÊNCIAS

- ALEIXO, G. T. **Estabilidade e Metaestabilidade de Fases em Ligas Ti-Nb**. 2006, 87 p. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, (Dissertação de Mestrado), Campinas, 2006
- ALMEIDA, L. H. **Efeito dos Elementos Intersticiais nas Propriedades Anelásticas da Liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta para Aplicações Biomédicas**. 2008. Tese de Doutorado (Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2008.
- ANKEM, S. et al. Recent developments in microstructure/property relationships of beta titanium alloys. **Materials Science and Engineering A**, v.263, n.2, p.127-131, 1999.
- ASKELAND, D.R., PHULÉ, P.P. **The Science and Engineering of Materials**. 4.ed. California: Brooks/Cole-Thomson Learning, 2003.
- ASTM designation E1876-09. **Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration**. p.1-16, 2009.
- BANERJEE, D., WILLIAMS, J.C. Perspectives on Titanium Science and Technology. **Acta Materialia**, v. 61, p. 844–879, 2013
- BLACK, J. **Biological Performance of Materials: fundamentals of biocompatibility**. Marcel Dekker, New York, 1992.
- BLACK, J. **Biological Performance of Tantalum**. Clinical Materials. v. 16, p. 167-173, 1994
- BOYER, R., WELSH, G., COLLINGS, E. W. **Materials properties handbook: titanium alloys**, ASM International, OH, 1994.
- BROSSIA, C. S., CRAGNOLINO, G. A. Effect of palladium on the corrosion behavior of titanium. **Corrosion Science**, v. 46, pp. 1693-1711, 2004.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5ª Edição. Editora Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2006.
- CETEC. **Estrutura Cristalina**. Ciência dos Materiais Multimídia. Disponível em: <<http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=6>>. Acesso em 10 de out. 2013.
- COLLINGS, E.W. **The Physical Metallurgy of Titanium Alloys**. ASM, Ohio, 1984.
- CULLITY, B.D., **Elements of X-ray Diffraction**. 2nd. Ed. New York (USA): Addison-Wesley, 1978.
- EISENBARTH, E., VELTEN, D., MULLER, M., THULL, R., BREME, J. Biocompatibility of  $\beta$ -stabilizing elements of titanium alloys. **Biomaterials**, v.25, p.5705-5713, 2004.

- GEETHA, M. et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopedic implants – A review. **Progress in Materials Science**, v.54, n.3, p. 397-425, 2009.
- GRANDINI, C.R. et al. **Projeto e construção de um sistema para tratamentos térmicos em ultra-alto-vácuo**. In: CONFERÊNCIA BRASILEIRA SOBRE TEMAS DE TRATAMENTOS TÉRMICOS. Anais da I Conferência Brasileira sobre Temas de Tratamentos Térmicos. São Paulo, 2003.
- HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; MERRILL, J.; **Fundamentos de Física II**, 7a. Ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2006
- HIN, T. S. **Engineering materials for biomedical applications**. v. 1. World Scientific Publishing, Singapore. 2004.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/>> Acesso em 2 de dez. 2013.
- LAINING, P.G. et al., Tissue reaction in rabbit muscle exposed to metallic implants. **Journal of Biomedical Materials Research**, v.1, p.135-149, 1967.
- LEE, C. M., JU, C. P., LIN, J. H. Structure-property relationship of cast Ti-Nb Alloys. **Journal of Rehabilitation**. v. 29, p. 314-322, 2002
- LEVINE, B. R., et al. Experimental and clinical performance of porous tantalum in orthopedic surgery. **Biomaterials**, v. 27, p. 4671–4681, 2006.
- LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and Titanium Alloys: fundamentals and applications**, Willey-VHC, Weinheim, 2003.
- LIDE, D.R. **Handbook of Chemistry and Physics**, 87.ed. CRC Press: New York (USA), 2007.
- LIU, X., CHU, P.K., DING, C. Surface Modification of Titanium, Titanium Alloys, and Related Materials for Biomedical Applications. **Materials Science and engineering R**, v. 47, nr. 3-4, p. 49-121, 2004.
- LONG, M., RACK, H. J., Titanium alloys in total joint replacement-a materials science perspective. **Biomaterials**, v.19, pp. 1621-1639, 1998.
- LÜTJERING, G. Influence of processing on microstructure and mechanical properties of (alpha + beta) titanium alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 243, p. 32-45, 1998.
- LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. **Titanium: Engineering Materials and Processes**, Springer, New York, 2003.
- MASSALSKI, T. B. **Binary Alloy Phase Diagrams**, vol. 3, ASM, Metals Park, 1990.

- MATSUNO, H., YOKOYAMA, A., WATARI, F., MOTOHIRO, U., KAWASAKI, T. Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium. **Biomaterials**, v 22, p 1253–62, 2001.
- MIRANDA, P. E. V.; RODRIGUES, J. ; A. **Gases em Metais e Ligas – fundamentos e aplicações na engenharia**. Ed. Didática e Científica, Rio de Janeiro, 1994.
- MURRAY, J.L. **Phase Diagram of Binary Titanium Alloys**, ASM International, Metal Park, Ohio, 1987.
- NAKAI, M. et al. Self-adjustment of Young's modulus in biomedical titanium alloys during orthopaedic operation. **Materials Letters**, v. 65, p. 688–690, 2011.
- NASAB, M. B., HASSAN, M. R. Metallic Biomaterials of Knee and Hip - A Review Trends **Biomater. Artif. Organs**, v. 24(1), p. 69-82, 2010.
- NIINOMI, M., Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. **Science and Tecnology of Advanced Materials**, v. 4, p. 445-454, 2003.
- OKAZAKI, Y., On the Effects of Hot Forging and Hot Rolling on the Microstructural Development and Mechanical Response of a Biocompatible Ti Alloy. **Materials**, v.5, p.1439-1461, 2012.
- PAIVA SANTOS, C.O., **Aplicação do Método de Rietveld**, [http://labcacc.iq.unesp.br/publicacoes/aplic/Aplicacoes\\_do\\_Metodo\\_de\\_Rietveld.pdf](http://labcacc.iq.unesp.br/publicacoes/aplic/Aplicacoes_do_Metodo_de_Rietveld.pdf), 2010.
- PARK, J., LAKES, R. S. **Biomaterials – An Introduction**. 3 Edição, Ed.Springer, 2007.
- PERL, D.P., BRODY, A.R. Alzheimer's disease: X-ray spectrometric evidence of aluminum accumulation in neurofibrillary tangle-bearing neurons. **Science**, v. 208, p.297-299, 1980.
- RUIZ, S. L. M. **Efeito do Oxigênio nas Propriedades Anelásticas e Biocompatibilidade das Ligas de Ti-8%pTa e Ti-16%pTa Utilizadas como Biomaterial**. Faculdade de Ciências, Universidade do Estado de São Paulo, (Dissertação de Mestrado), Bauru, 2010.
- RATNER, B. D. et al. **Biomaterial Science: An Introduction to Materials in Medicine**. 2º ed., Elsevier Academic Press: Londres. 2004.
- RIETVELD, H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structure. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65 -71, 1969.
- SHACKELFORD, J.F. **Ciência dos Materiais**. 6a. ed. São Paulo: Pearson Education, 2008.
- SOUZA, S.A. **Ensaio Mecânicos de Materiais Metálicos – Fundamentos Teóricos e Práticos**, Edgar Blücher Ltda., 1982.
- STEINEMANN, S.G. **Evaluation of Biomaterials**, Willey, New York (USA), 1980.

SUMITOMO, N., NORITAKE, T., HATTORI, T., et al. Experiment study on fracture fixation with low rigidity titanium alloy: plate fixation of tibia fracture model in rabbit. **Journal of Materials Science**, v. 19, p. 1581–1586, 2008.

TANE, M., OKUDA, Y., Y. TODAKA, OGI, H., NAGAKUBO, A. **Elastic properties of single-crystalline  $\omega$  phase in titanium**. *Acta Materialia*, v. 61, p. 7543–7554, 2013.

WANG, Y.B, ZHENG, Y.F, **Corrosion behaviour and biocompatibility evaluation of low modulus Ti–16Nb shape memory alloy as potential biomaterial**. *Materials Letters*, v. 63, p. 1293–1295, 2009.

WELSH, G. et al. **Material Properties Handbook: Titanium Alloys**, ASM, (Ohio), 1994.

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

ZHOU, Y. L.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T. Decomposition of martensite  $\alpha''$  during aging treatments and resulting mechanical properties of Ti–Ta alloys. **Materials Science and Engineering A**. v. 384, p. 92–101, 2004.

ZHOU, Y. L.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T. Corrosion resistance and biocompatibility of Ti–Ta alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering A**. v. 398, p. 28–36, 2005.

ZHOU, Y. L.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T. Changes in mechanical properties of Ti alloys in relation to alloying additions of Ta and Hf. **Materials Science and Engineering A**. v. 483–484, p.153–156, 2008.

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.

ZHOU, Y. L., NIINOMI, M. Ti-25Ta alloy with the best mechanical compatibility in Ti-Ta alloy for biomaterials application. **Materials Science and Engineering C**. v. 29, p. 1061-1065, 2009.