

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Luciano Monteiro da Silva

**Efeito de Elementos Substitucionais e Intersticiais na Microestrutura,
Dureza e Módulo de Elasticidade de Ligas Ti-Nb**

BAURU (SP)

2014

**Efeito de Elementos Substitucionais e Intersticiais na Microestrutura,
Dureza e Módulo de Elasticidade de Ligas Ti-Nb**

Luciano Monteiro da Silva

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia em Materiais da UNESP, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais, Área de Concentração: Ciência dos Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini.

Bauru (SP)

2014

Silva, Luciano Monteiro da.

Efeito de elementos substitucionais e intersticiais na microestrutura, dureza e módulo de elasticidade de ligas Ti-Nb, 2014

132 f.: il. CDROM

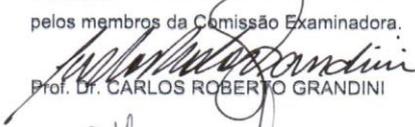
Orientador: Carlos Roberto Grandini

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

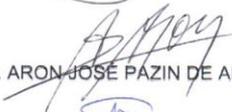
1. Ligas de Ti. 2. Módulo de elasticidade. 3. Biomateriais. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

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

Aos 14 dias do mês de abril do ano de 2014, às 14:00 horas, no(a) Sala da Congregação da Unesp de Bauru, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Profa. Dra. NEIDE KAZUE KUROMOTO do(a) Departamento de Física / Universidade Federal do Paraná, Prof. Dr. ARON JOSÉ PAZIN DE ANDRADE do(a) Centro Técnico de Experimentos / Instituto Dante Pazzanese de Cardiologia, Profa. Dra. ANA FLÁVIA SANCHES BORGES do(a) Departamento de Dentística, Endodontia e Materiais Dentários / Faculdade de Odontologia de Bauru - Usp, Prof. Dr. LUIS GERALDO VAZ do(a) Departamento de Materiais Odontológicos e Prótese / Faculdade de Odontologia de Araraquara, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de LUCIANO MONTEIRO DA SILVA, intitulado "EFEITO DE ELEMENTOS INTERSTICIAIS NAS PROPRIEDADES MECANICAS, CORROSÃO E BIOCMPATIBILIDADE DE LIGAS Ti-Nb". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI


Profa. Dra. NEIDE KAZUE KUROMOTO


Prof. Dr. ARON JOSÉ PAZIN DE ANDRADE


Profa. Dra. ANA FLÁVIA SANCHES BORGES


Prof. Dr. LUIS GERALDO VAZ

Agradecimentos

Agradecimento especial ao meu orientador Dr. Carlos Roberto Grandini pela imensa paciência.

Ao Dr. Paulo Noronha pelos conselhos e amizade.

Aos meus pais e familiares, em especial para Luan e Miguel.

Aos amigos do Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, do POSMAT, da UNIP – Bauru, da UNESP – Bauru e amigos de Araçatuba e Americana.

Em especial ao meu amigo Raul Araújo pela amizade e ajuda com o refinamento pelo método de Rietveld.

À FAPESP (proc. 2009/16731-9), CNPQ e FUNDUNESP pelo apoio financeiro.

Dedico este trabalho para algumas pessoas que infelizmente não estão mais presentes: José Roberto da Silva, Antônio Roberto da Silva, Elizabeth Cruz.

"Aprendi que um homem só tem o direito de olhar um outro de cima para baixo para ajudá-lo a levantar-se."

Gabriel García Márques

SILVA, L.M. **Efeito de elementos substitucionais e intersticiais na microestrutura, dureza e módulo de elasticidade de ligas Ti-Nb.** 2014. 132 fls. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2014.

RESUMO

Os recentes avanços científicos resultaram em melhor qualidade de vida e consequente aumento da longevidade. Por conta disso, a população de idosos aumentou e doenças relacionadas à idade como osteoporose levam o governo a ter que gastar consideráveis quantias em próteses ortopédicas. Há também uma grande demanda devido aos acidentes de trânsito. A liga de Ti mais utilizada para aplicações biológicas é a liga Ti-6Al-4V, porém alguns estudos associam efeitos citotóxicos e reações adversas em tecidos e distúrbios neurológicos à presença de Al e V. Para sanar este problema, novas ligas de Ti que apresentam em sua composição elementos como Nb, Ta, Zr, Fe e Mo estão sendo pesquisadas e o desenvolvimento de novas ligas de Ti contendo Nb para aplicação ortopédica é um tema de grande importância social e tecnológica, pois o Nb é um elemento não tóxico e não alergênico, possui elevada biocompatibilidade e tem o Brasil como seu maior produtor, daí a importância de desenvolvimento de ciência e tecnologia utilizando tal material. As etapas de processamento, a concentração de soluto substitucional e a presença de elementos intersticiais (O, C, N e H) alteram significativamente as propriedades mecânicas da liga, principalmente suas propriedades elásticas, causando endurecimento ou enfraquecimento da liga. Este trabalho apresenta os efeitos das etapas de processamento, da concentração de nióbio e de oxigênio intersticial em solução sólida na dureza, módulo de elasticidade e microestrutura de ligas do sistema Ti-Nb, preparadas por fusão a arco e caracterizadas por medidas de densidade, difração de raios X, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, microdureza Vickers, análise química quantitativa, análise do teor de oxigênio e módulo de elasticidade. Observa-se tendência de aumento da dureza e do módulo de elasticidade com o aumento do teor de oxigênio, enquanto o aumento do teor de nióbio tende a diminuir a estabilizar a fase β , que apresenta valores de módulo de elasticidade inferiores aos apresentados pela fase α .

Palavras-Chave: Ligas de Ti, módulo de elasticidade, espectroscopia mecânica, biomateriais, intersticiais.

SILVA, L.M. **Effect of substitutional and interstitial elements on microstructure, hardness and elasticity modulus of Ti-Nb alloys.** 2014. 132 p. Thesis (PhD in Science and Technology of Materials). UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2014.

ABSTRACT

Recent scientific advances have led to a significant increase in life's quality and consequently, longevity. As a result, the elderly population has increased considerably and thus age-related diseases such as osteoporosis lead the government to spend considerable sums of money with orthopedic prostheses. There is also a great demand for orthopedic prostheses due to accidents. The most used Ti-based alloy for biological applications is the Ti-6Al-4V alloy, but some studies associate the V to the cytotoxic effects and adverse reactions in tissues, while Al has been associated with neurological disorders. To solve this problem, new Ti-based alloys that have in their composition elements such as Nb, Ta, Zr, Fe and Mo are being researched. The development of new Ti-based alloys containing Nb for orthopedic application is a topic of great social and technological relevance, as this element is a non-toxic, non-allergenic, has high biocompatibility and has Brazil as its biggest producer, hence the importance of development of science and technology using this material. The processing steps, the concentration of substitutional solute and the presence of interstitial elements (O, C, N and H) changes significantly the mechanical properties of the alloy, particularly its elastic properties, causing hardening or softening of the alloy. This work presents the effects of processing steps, the concentration of interstitial oxygen and niobium in solid solution in some mechanical properties of alloys of Ti-Nb system, prepared by arc melting and characterized by density measurements, X-ray diffraction, optical microscopy, Scanning Electron Microscopes, microhardness, quantitative chemical analysis, analysis of the oxygen content and modulus of elasticity. Observed trend of increasing hardness and modulus of elasticity with increasing oxygen content, while increasing in the niobium content tends to stabilize the β phase, which presents values lower of elasticity modulus than the presented by the α phase

Keywords: Ti-based alloys, elasticity modulus, mechanical spectroscopy, biomaterials, interstitials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Características e aplicações do titânio e suas ligas	16
Figura 2	Diagrama de Equilíbrio de Fases do Sistema Ti-Nb.....	24
Figura 3	Lingote da liga Ti-15%pNb obtido por fusão em forno arco-voltaico.....	31
Figura 4	Lingote da liga Ti-26%pNb após laminação.....	32
Figura 5	Diagrama temperatura x tempo para o tratamento térmico de homogeneização.....	33
Figura 6	Diagrama temperatura x tempo para a dopagem com oxigênio.....	34
Figura 7	Fotografia de uma amostra embutida em baquelite.....	38
Figura 8	Nomenclatura das amostras.....	41
Figura 9	Difratograma de raios X dos materiais precursores titânio e nióbio.....	42
Figura 10	Fichas cristalográficas do nióbio (a) e do titânio (b).....	44
Figura 11	Análise por espectrometria de dispersão de energia de raios X para a amostra Ti-15Nb#0.....	46
Figura 12	Análise por espectrometria de dispersão de energia de raios X para a amostra Ti-26Nb#0.....	46
Figura 13	Análise por espectrometria de dispersão de energia de raios X para a amostra Ti-36Nb#0.....	47
Figura 14	Figura 14 – Análise por espectrometria de dispersão de energia de raios X para a amostra Ti-46Nb#0	47
Figura 15	Mapeamento da distribuição de titânio e nióbio nas amostras Ti-15Nb#0 (a), Ti-26Nb#0 (b), Ti-36Nb#0 (c) e Ti-46Nb#0 (d).....	49
Figura 16	Difratogramas de raios X para as amostras das ligas Ti-15Nb, Ti-26Nb, Ti-36Nb e Ti-46Nb, após a fusão.....	50
Figura 17	Fração volumétrica das fases presentes nas amostras das ligas Ti-15Nb, Ti-26Nb, Ti-36Nb e Ti-46Nb, após a fusão.....	51
Figura 18	Parâmetros de rede da fase α' em função do teor de nióbio para as amostras após fusão.....	52
Figura 19	Parâmetros de rede da fase α'' em função do teor de nióbio para as amostras após fusão.....	53

Figura 20	Parâmetros de rede da fase β em função do teor de nióbio para as amostras após fusão.....	54
Figura 21	Micrografias obtidas por microscopia óptica para as amostras da liga Ti-15Nb após a fusão.....	54
Figura 22	Micrografias obtidas por microscopia óptica para as amostras da liga Ti-26Nb, após a fusão.....	54
Figura 23	Micrografias obtidas por microscopia óptica para as amostras da liga Ti-36Nb, após a fusão.....	55
Figura 24	Micrografias obtidas por microscopia óptica para as amostras da liga Ti-46Nb, após a fusão.....	55
Figura 25	Micrografias obtidas por MEV para a amostra da liga Ti-15Nb, após a fusão.....	56
Figura 26	Micrografias obtidas por MEV para a amostra da liga Ti-26Nb, após a fusão.....	57
Figura 27	Micrografias obtidas por MEV para a amostra da liga Ti-36Nb, após a fusão.....	58
Figura 28	Micrografias obtidas por MEV para a amostra da liga Ti-46Nb, após a fusão.....	59
Figura 29	Densidade das amostras das ligas do sistema Ti-Nb após a fusão, após laminação e após tratamento térmico.....	60
Figura 30	Difratogramas de raios X para as amostras Ti-15Nb#0 (a), Ti-15Nb#1 (b) e Ti-15Nb#2 (c).....	61
Figura 31	Difratogramas de raios X para as amostras Ti-26Nb#0 (a), Ti-26Nb#1 (b) e Ti-26Nb#2 (c).....	62
Figura 32	Difratogramas de raios X para as amostras Ti-36Nb#0 (a), Ti-36Nb#1 (b) e Ti-36Nb#2 (c).....	63
Figura 33	Difratogramas de raios X para as amostras Ti-46Nb#0 (a), Ti-46Nb#1 (b) e Ti-46Nb#2 (c).....	64
Figura 34	Parâmetros de rede para as amostras da liga Ti-15Nb após fusão (a), após laminação (b) e após tratamento térmico de homogeneização (c).....	65
Figura 35	Distribuição das fases da amostra Ti-15Nb após fusão (#0), laminação (#1) e tratamento térmico (#2)	66

Figura 36	Parâmetro de rede para as amostras da liga Ti-26Nb após fusão (a), após laminação (b) e após tratamento térmico de homogeneização (c).....	67
Figura 37	Distribuição das fases da amostra Ti-15Nb após fusão (#0), laminação (#1) e tratamento térmico (#2)	68
Figura 38	Parâmetro de rede para as amostras das ligas Ti-36Nb e Ti-46Nb após fusão (a), após laminação (b) e após tratamento térmico de homogeneização (c).....	68
Figura 39	Micrografias obtidas por microscopia óptica para as amostras da liga Ti-15Nb, após fusão, após laminação e após tratamento térmico.....	69
Figura 40	Micrografias obtidas por microscopia óptica para as amostras da liga Ti-26Nb, após fusão, após laminação e após tratamento térmico.....	69
Figura 41	Micrografias obtidas por microscopia óptica para as amostras da liga Ti-36Nb, após fusão, após laminação e após tratamento térmico.....	69
Figura 42	Micrografias obtidas por microscopia óptica para as amostras da liga Ti-46Nb, após fusão, após laminação e após tratamento térmico.....	70
Figura 43	Micrografias das amostras (a) Ti-15Nb#0, (b) Ti-15Nb#1 e (c) Ti-15Nb#2.....	72
Figura 44	Micrografias das amostras (a) Ti-26Nb#0, (b) Ti-26Nb#1 e (c) Ti-26Nb#2.....	73
Figura 45	Micrografias das amostras (a) Ti-36Nb#0, (b) Ti-36Nb#1 e (c) Ti-36Nb#2.....	74
Figura 46	Micrografias das amostras (a) Ti-46Nb#0, (b) Ti-46Nb#1 e (c) Ti-46Nb#2.....	75
Figura 47	Microdureza das amostras das ligas do sistema Ti-Nb após a fusão, após laminação e após tratamento térmico.....	76
Figura 48	Densidade em função do teor de nióbio para as amostras das ligas do sistema Ti-Nb após tratamento térmico.....	77
Figura 49	Difratogramas de raios X para as amostras das ligas do sistema Ti-Nb, após tratamento térmico.....	78
Figura 50	Porcentagem das fases nas amostras das ligas Ti-15Nb Ti-26Nb, Ti-36Nb e Ti-46Nb, após tratamento térmico.....	79

Figura 51	Parâmetros de rede da fase α' em função do teor de nióbio para as amostras das ligas do sistema Ti-Nb após tratamento térmico	80
Figura 52	Parâmetros de rede da fase α' em função do teor de nióbio para as amostras das ligas do sistema Ti-Nb após tratamento térmico.....	81
Figura 53	Parâmetros de rede da fase β em função do teor de nióbio para as amostras das ligas Ti-Nb após tratamento térmico.....	81
Figura 54	Micrografias obtidas por MEV para as amostras das ligas do sistema Ti-Nb, após tratamento térmico.....	82
Figura 55	Microdureza em função do teor de nióbio para as amostras das ligas do sistema Ti-Nb após tratamento térmico.....	83
Figura 56	Módulo de Elasticidade em função do teor de nióbio para as amostras das ligas do sistema Ti-Nb após tratamento térmico.....	84
Figura 57	Pressão de oxigênio no tubo de quartzo durante a (a) 1 ^a dopagem e (b) 2 ^a dopagem.....	85
Figura 58	Teor de Oxigênio em função do processamento para as ligas (a) Ti-15Nb, (b) Ti-26Nb, (c) Ti-36Nb e (d) Ti-46Nb.....	87
Figura 59	Densidade em função do teor de oxigênio para as ligas (a) Ti-15Nb, (b) Ti-26Nb, (c) Ti-36Nb e (d) Ti-46Nb.....	89
Figura 60	Difratogramas de raios X para as amostras das ligas Ti-15Nb, Ti-16Nb, Ti-36Nb e Ti-46Nb, após as duas dopagens com oxigênio.....	90
Figura 61	Porcentagem das fases das amostras das ligas Ti-26Nb e Ti-36Nb após dopagens com oxigênio.....	91
Figura 62	Parâmetros de rede da fase α' e α'' para as amostras Ti-15Nb e Ti-26Nb após dopagens com oxigênio.....	92
Figura 63	Parâmetros de rede da fase β para as amostras Ti-XNbY (X = 15%p, 26%p, 36%p e 46%p e Y = #3 e #4) após as dopagens com oxigênio.....	92
Figura 64	Micrografias das amostras (a) Ti-15Nb#2, (b) Ti-15Nb#3 e (c) Ti-15Nb#4.....	93
Figura 65	Micrografias das amostras (a) Ti-26Nb#2, (b) Ti-26Nb#3 e (c) Ti-26Nb#4.....	94
Figura 66	Micrografias das amostras (a) Ti-36Nb#2, (b) Ti-36Nb#3 e (c) Ti-36Nb#4.....	95

Figura 67	Micrografias das amostras (a) Ti-46Nb#2, (b) Ti-46Nb#3 e (c) Ti-46Nb#4.....	96
Figura 68	Microdureza em função do teor de oxigênio para as amostras das ligas Ti-15Nb, Ti-26Nb, Ti-36Nb e Ti-46Nb.....	97
Figura 69	Módulo de elasticidade em função do teor de oxigênio para as amostras das ligas Ti-15Nb, Ti-26Nb, Ti-36Nb e Ti-46Nb.....	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Características do Titânio.....	20
Tabela 2	Características do Nióbio.....	25
Tabela 3	Densidade dos materiais de partida.....	42
Tabela 4	Parâmetro de rede para a amostra Nb-cp.....	43
Tabela 5	Análise química quantitativa das amostras das ligas do sistema Ti-Nb utilizadas neste trabalho.....	45
Tabela 6	Densidade das amostras das ligas do sistema Ti-Nb após fusão.....	49
Tabela 7	Teor de Oxigênio nas amostras das ligas Ti-Nb estudadas neste trabalho.....	86

SUMÁRIO

1. Introdução.....	15
1.1 Objetivos.....	18
2. Revisão Bibliográfica.....	19
2.1 O titânio e suas características.....	19
2.2 Ligas de titânio e suas características.....	22
2.3 O nióbio e suas características.....	23
2.4 Ligas de Ti-Nb e estudos recentes.....	26
3 Parte Experimental.....	30
3.1 Preparação.....	30
3.2 Caracterização das Amostras.....	33
3.2.1 Caracterização Química.....	34
3.2.1.1 Análise Química Quantitativa.....	34
3.2.1.2 Análise do Teor de Oxigênio	35
3.2.1.3 Densidade.....	35
3.2.1.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva.....	36
3.2.2 Caracterização Estrutural.....	37
3.2.3 Caracterização Microestrutural.....	37
3.2.3.1 Microscopia Óptica.....	38
3.2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	39

3.2.4	Caracterização Mecânica.....	39
3.2.4.1	Microdureza Vickers.....	39
3.2.4.2	Módulo de Elasticidade.....	40
4.	Resultados e Discussões.....	41
4.1	Preparação das Amostras e Caracterização Inicial.....	41
4.2.	Efeitos dos Tratamentos Termomecânicos.....	60
4.3.	Efeito do Solute Substitucional.....	76
4.4.	Efeito do Solute Intersticial.....	84
5.	Conclusões.....	100
6.	Continuidade do Trabalho.....	102
7.	Referências.....	103
	Apêndice A – Equipamentos Utilizados.....	109
	Apêndice B – Refinamento pelo Método de Rietveld.....	121

1. Introdução

Devido às suas características, o titânio e suas ligas possuem amplas aplicações em diversas áreas da sociedade e da indústria, desde aplicações estéticas em relógios e artigos de decoração a aplicações na indústria aeronáutica (LEYENS, 2003; BOYER, 2003; LÜTJERING, 2003).

Dentre as várias aplicações do titânio e suas ligas mostradas na Figura 1, destaca-se a utilização como biomaterial (RATNER, 1996; PARK, 2007), devido ao baixo módulo de elasticidade, alta resistência à corrosão, baixa densidades, elevada resistência mecânica e ótima biocompatibilidade (YASZIMSKI, 2004). Apesar de o titânio puro apresentar limitações para aplicações onde são exigidas respostas mecânicas elevadas, como por exemplo, em implantes ortopédicos, a utilização de ligas de titânio surge como alternativa, visto que a adição de elementos de liga e de elementos intersticiais altera de maneira significativa as propriedades do material, como o módulo de elasticidade e a dureza (MELLO, 2004; DONATO, 2009; GEETHA, 2009; SILVA, 2011).

A utilização de titânio em aplicações biomédicas iniciou-se na década de 1960 (BANNON, 1983) e por consequência da necessidade de novos materiais para aplicações onde são exigidas respostas mecânicas elevadas (artroplastia de joelho, quadril, etc.), foi introduzida nessa área a liga Ti-6Al-4V, até então utilizada em larga escala na indústria aeronáutica (FERRERO, 2005). Quanto maior for o conteúdo de oxigênio, nitrogênio ou vanádio na liga, maior será seu módulo de elasticidade e o inverso, quanto menor for o conteúdo destes elementos maior será a tenacidade, a ductilidade e a resistência à corrosão. Porém, foi relatado anteriormente que o vanádio causa efeitos citotóxicos (STEINEMANN, 1980) e reações adversas em alguns tecidos (LAING, 1967) enquanto o alumínio tem sido associado com desordens neurológicas (McLACHLAN, 1983; SILVA, 2004; OKAZAKI, 2005) embora recentemente, alguns estudos estão pondo em dúvida tais afirmações (GEETHA, 2009). Além

disso, a liga Ti-6Al-4V possui módulo de elasticidade relativamente alto (112 GPa) comparado ao do osso (17-35 GPa) (GEETHA, 2009).

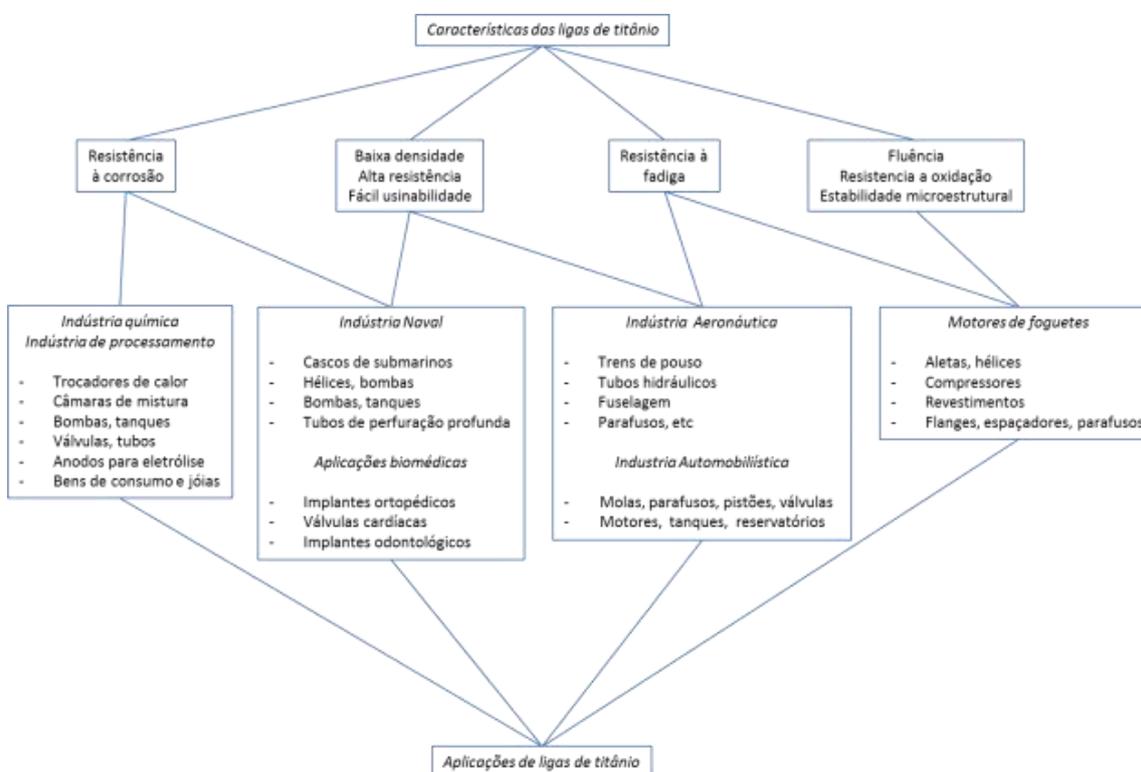


Figura 1 – Características e aplicações do titânio e suas ligas (adaptado de JOSHI, 2006)

A busca de novas ligas a base de titânio sem a presença de alumínio e vanádio abriu caminho para o desenvolvimento de ligas que utilizam como elemento substitucional nióbio, tântalo, zircônio e molibdênio, por exemplo (SCHNEIDER, 2001; LEE, 2002; SILVA, 2004; ALMEIDA, 2008;).

No Brasil, o acesso a implantes ortopédicos de qualidade é um tema delicado (INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, 2009). Os produtos de maior qualidade geralmente possuem custo elevado, limitando o acesso à pacientes com alto poder aquisitivo, enquanto os de menor poder aquisitivo utilizam-se de outros materiais, como o aço inoxidável e a liga Ti-6Al-4V, fornecidos pelo Sistema Único de Saúde (SUS). A indústria nacional voltada à fabricação de implantes ortopédicos a base de ligas de titânio não está ainda no mesmo patamar

quando comparada com indústrias no exterior, principalmente devido ao alto custo da matéria prima, visto que o titânio puro precisa ser importado. O desenvolvimento de novas ligas de titânio contendo nióbio para aplicação ortopédica é um tema de grande importância social e tecnológica, pois o nióbio é um elemento não tóxico e não alergênico, além de sua elevada biocompatibilidade (JOHANSSON, 1990). O nióbio apresenta alto efeito β -estabilizador (WANG, 1996; DONACHIE, 1998; LONG, 1998; LEYENS, 2003) e tem o Brasil como o detentor das maiores jazidas deste metal (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA 2014), daí a importância de desenvolvimento de ciência e tecnologia utilizando tal material. Todos esses dados, em princípio, sugerem a possibilidade de se obter ligas do sistema Ti-Nb de custo reduzido. Estima-se que o mercado mundial associado aos biomateriais envolva aproximadamente 45 bilhões de dólares anuais, com uma taxa de crescimento próxima a 12% ao ano, o que demonstra o grande interesse e necessidade por este tipo de produto (SOARES, 2005).

No Brasil, entre 2006 e outubro de 2007, o SUS gastou sete milhões de reais com a aquisição de órteses e próteses. Somente no ano de 2008, o SUS realizou três milhões de procedimentos de órteses, próteses e medicamentos especiais e quinhentos milhões de atendimentos (BANCO DE DADOS DO SISTEMA ÚNICO DE SAÚDE, 2014).

Na literatura atualmente são encontrados estudos com concentração de nióbio em torno de 10%p, 20%p, 30%p, 40%p e 50%. Este trabalho tem como um dos objetivos estudar composições intermediárias às encontradas na literatura, dessa forma a escolha das concentrações de 15%p, 26%p, 36%p e 46%p tem como intenção complementar os estudos existentes e aumentar o conhecimento a respeito da influência do nióbio na liga.

1.1 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é estudar os efeitos do oxigênio intersticial em algumas propriedades mecânicas selecionadas de ligas do sistema Ti-Nb.

Para atingir este objetivo, o presente trabalho foi dividido nas seguintes etapas:

- i) Fusão das ligas Ti-15%pNb, Ti-26%pNb, Ti-36%pNb e Ti-46%pNb, em forno à arco voltaico;
- ii) Tratamento térmico de homogeneização e tratamentos térmicos em atmosfera controlada (dopagem) com oxigênio;
- iii) Caracterização por meio de medidas de análise química quantitativa, densidade, difração de raios X, refinamento microestrutural pelo método de Rietveld, microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise por espectrometria de dispersão de energia de raios X (EDS), microdureza Vickers e módulo de elasticidade.
- iv) Avaliação das etapas de processamento (fusão, conformação mecânica e tratamentos térmicos) nas propriedades das ligas;
- v) Avaliação dos efeitos do soluto substitucional nas propriedades das ligas;
- vi) Avaliação dos efeitos do oxigênio intersticial nas propriedades das ligas.

2. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, serão apresentadas informações sobre os elementos constituintes da liga utilizada neste trabalho (titânio e nióbio).

2.1 O titânio e suas características

O titânio é o nono elemento mais abundante da Terra, estando presente em 0,8% da crosta terrestre, sendo desta forma o quarto metal existente mais abundante, atrás do alumínio, ferro e magnésio (LÜTJERING, 2003). Ocupa a 22ª posição da classificação periódica e foi descoberto por William Justin Gregor em 1791 a partir do mineral conhecido como ilmenita (FeTiO_3). Quatro anos depois, Henrich Klaproth o redescobriu a partir do rutilo (TiO_2), batizando-o de titânio, originado do latim *titans*, os filhos da Terra, numa referência à mitologia grega (Titãs, filhos de Urano e Gaia) (LEYENS, 2003).

O titânio não é encontrado na natureza de forma pura, os minérios que apresentam interesse econômico são: ilmenita, leucoxeno, rutilo, anatásio, perouskita e rutilo sintético. O Brasil é detentor das maiores reservas de titânio na forma de anatásio, concentrados nos Estados de Minas Gerais e Goiás, representando cerca de 6% das reservas mundiais de titânio. No ano de 2007 o Brasil produziu aproximadamente 2,3% da produção mundial. Os maiores produtores mundiais de titânio são: Austrália (24%), África do Sul (19%) e Canadá (15%). A China, que detém as maiores reservas mundiais de Titânio (25%) produziu aproximadamente 9% do total mundial em 2007 (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2014).

Embora seja abundante na crosta terrestre, a produção de titânio puro esbarra em grandes empecilhos devido à forte tendência de reação como oxigênio e nitrogênio. Em 1937, Kroll desenvolveu um processo para a obtenção de titânio, consistindo na redução no TiCl_4 com magnésio numa atmosfera de argônio, para evitar oxidação. Este foi o primeiro processo que

permitiu a obtenção de quantidades apreciáveis de titânio puro e é o processo utilizado até hoje (POLEMAR, 1995; LÜTJERING, 2003).

Mesmo o Brasil possuindo grandes reservas de titânio na forma de anatásio, a demanda interna não é satisfeita. Com base nos últimos dados disponíveis, somente em 2007, o valor total das importações brasileiras foi de mais de US\$ 295 milhões, em sua maior parte compostos químicos (68,6%), seguido por manufaturados (28,4%), semi-manufaturados (2,1%) e bens primários (1%). Os maiores fornecedores de composto-químico de titânio para o Brasil são: Estados Unidos (38%), México (20%), China (10%), Ucrânia (7%) e Alemanha (5%). Nos manufaturados de titânio, os principais fornecedores são África do Sul e Noruega, correspondendo a 80% e 16% respectivamente do total importado pelo Brasil (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2014).

A Tabela 1 apresenta algumas das principais características do titânio.

Tabela 1 – Características do Titânio (CALLISTER, 2002)

Nome do Elemento	Titânio
Símbolo	Ti
Número Atômico	22
Peso Atômico (u.m.a.)	47,88
Densidade do Sólido (g/cm ³)	α : 4,51 a 20 °C β : 4,35 a 885 °C
Estrutura Cristalina	HCP, para T < 882 °C CCC, para T > 882 °C
Raio Atômico (nm)	0,145
Raio Iônico (nm)	0,068
Valência mais comum	+4
Ponto de Fusão	1670 \pm 5 °C

Embora se saiba desde meados do século passado sobre as propriedades biocompatíveis do titânio, existe grande utilização na indústria aeronáutica e aeroespacial, em dispositivos nucleares, computadores, na indústria automobilística, na engenharia civil, na indústria petroleira e na indústria naval (COLLINGS, 1984; LÜTJERING, 2003). O titânio reúne ao mesmo tempo excelentes propriedades mecânicas e elevada razão resistência mecânica/densidade (JAFEE, 1970; SONG, 1999; LINDE, 1999). A partir da década de 1960, passou a ser empregado na indústria química, devido a sua excelente resistência à corrosão (PEACOCK, 1996; GENTIL, 1996). Esta resistência é causada por uma camada de óxido, que se forma espontaneamente na superfície do titânio ao entrar em contato com a atmosfera, por conta disso, o titânio e suas ligas são as utilizados em estruturas para ambientes salinos (PEACOCK, 1996; LEYENS, 2003). Cabe destacar que somente 10% da produção total de titânio se destinam à obtenção do material na forma metálica. Os outros 90% se destinam à fabricação de dióxido de titânio, que é usado como revestimento antioxidante. Dentre os 10%, metade é utilizada para a produção de ligas (BOYER, 2003).

O titânio é um elemento de transição, cuja estrutura (camada d incompleta) permite a formação de soluções sólidas com muitos elementos substitucionais, com um fator de tamanho atômico de até 20% (LÜTJERING, 2003).

O titânio puro apresenta dimorfismo, isto é, sofre uma transformação alotrópica à temperatura de 882,5 °C (em condições normais de pressão), quando a fase α , estável à temperatura ambiente transforma-se em fase β que permanece estável até a temperatura de fusão do material em 1670 °C. Tal transformação alotrópica está associada à mudança da estrutura cristalina hexagonal compacta (fase α) para a cúbica de corpo centrado (fase β) (DONACHIE, 1988).

Alguns isótopos são encontrados na natureza em sua forma estável: Ti-46, Ti-47, Ti-48, Ti-49 e Ti-50, sendo o Ti-48 o mais abundante (73,8%). Existem também 11 radioisótopos, sendo os mais estáveis o Ti-44, com uma meia-vida de 5,76 minutos e o Ti-52, com 1,7 minutos. Para os demais, suas

meia-vidas são de menos de 33 segundos e a maioria destes com menos de meio segundo (LINDE, 1999).

2.2 Ligas de titânio e suas características

Conforme citado anteriormente, devido a características como resistência à corrosão e biocompatibilidade excelentes (GENTIL, 1996; LONG, 1998), o titânio e algumas de suas ligas têm sido vastamente usados na fabricação de próteses e dispositivos especiais nas áreas médica e odontológica desde 1960. O titânio e suas ligas apresentam propriedades interessantes do ponto de vista da engenharia, como baixos valores de módulo de Young, resistência à corrosão e características de biocompatibilidade (GENTIL, 1996; PEACOCK, 1996; LINDE, 1999; SONG, 1999; ANSELME, 2000; DONATO, 2009; SILVA, 2011; SILVA, 2012), entretanto, os valores do módulo de Young dessas ligas ainda são cerca de 2-4 vezes superiores aos do osso (GEETHA, 2009). O custo considerado elevado é um dos contrapontos na utilização de titânio e suas ligas, no entanto o valor é apenas ligeiramente superior se comparado com ligas Co-Cr e certos tipos de aços. Comparado ao custo do nióbio puro e tântalo puro, o do titânio é muito mais baixo (LÜTJERING, 2003).

Em relação à sua microestrutura, as ligas de titânio podem ser classificadas em cinco categorias: alfa, quase-alfa (quando coexistem as duas fases com predominância da alfa), alfa-beta, quase-beta (quando coexistem as duas fases com predominância da beta) ou beta. Cada uma destas fases denota o tipo geral de microestrutura presente após o tratamento térmico e o processamento da liga (LÜTJERING, 1998; MELLO, 2004; OLIVEIRA, 2007; CREMASCO, 2011; LOPES, 2011). Os elementos substitucionais possuem um papel importante no controle da microestrutura e propriedades de ligas de titânio (SONG, 1999; OLIVEIRA, 2007; ALMEIDA, 2008; SILVA, 2011; SILVA, 2012).

Existem alguns elementos de liga que podem alterar a temperatura de transformação de fase. Enquanto elementos definidos como α -estabilizadores ou alfafênicos tendem a aumentar a temperatura da transformação alotrópica, outros elementos, definidos como β -estabilizadores ou betagênicos fazem a mesma diminuir (LONG, 1998).

Caracterizam-se como elementos α -estabilizadores os metais dos grupos IIIA e IVA (alumínio, gálio e estanho) e os elementos intersticiais hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio. Os elementos β -estabilizadores correspondem aos metais de transição vanádio, tântalo, nióbio, molibdênio, magnésio, cobre, cromo, ferro e os metais nobres. A adição de elementos alfafênicos e betagênicos pode dar origem a uma região relativamente ampla onde ambas as fases, α e β (DONACHIE, 1988; BOYER, 2003; LEYENS, 2003) coexistem, como por exemplo no caso de algumas amostras do material deste trabalho. A Figura 2 mostra um diagrama de fases para o sistema Ti-Nb, onde pode ser observada tal região.

O diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ti-Nb é do tipo isomorfo, sem reações invariantes ou transformações congruentes (CALLISTER, 2002; SHACKELFORD, 2008). Observa-se que o aumento na concentração de nióbio provoca uma diminuição na temperatura β -transus da liga indicando o caráter β -estabilizador do nióbio, entretanto, devido ao nióbio possuir ponto de fusão muito maior que o titânio, a temperatura de fusão da liga será maior conforme se aumenta a concentração de nióbio. As condições de resfriamento que oferecem estruturas mais próximas do equilíbrio são aquelas obtidas por resfriamento em forno.

2.3 O nióbio e suas características

O nióbio é o 41° elemento da classificação periódica, tendo sido inicialmente chamado de colúmbio pelo inglês Charles Hatchett em 1801. Posteriormente, quando o químico alemão Heinrich Rose pensou ter encontrado um novo elemento ao separá-lo do metal tântalo, deu-lhe o nome

de nióbio (usado atualmente em todo o mundo, com exceção dos EUA que ainda o chamam de colúmbio) em homenagem a Niobe, filha do mitológico rei Tântalo (COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA, 2014).

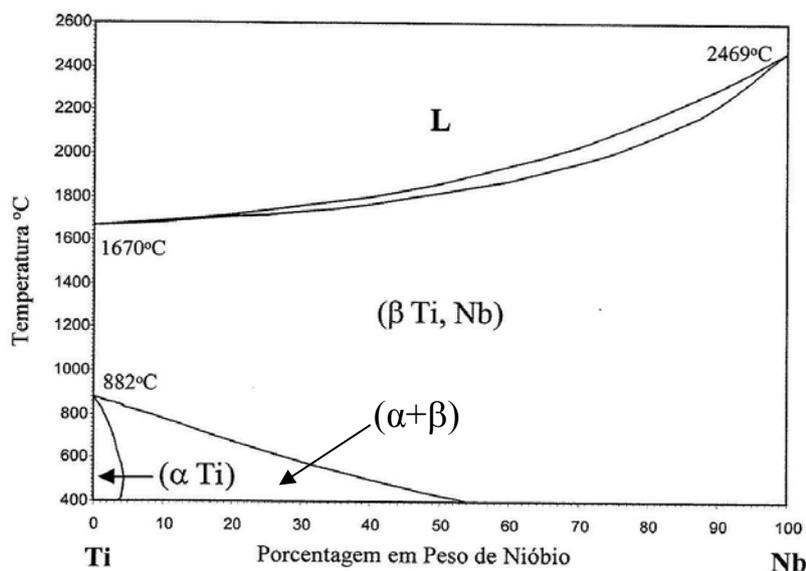


Figura 2 – Diagrama de Equilíbrio de Fases do Sistema Ti-Nb (Adaptado de BOYER, 2003)

O Brasil possui a maior reserva mundial de nióbio (COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA, 2014) com jazidas nos estados de Minas Gerais, Amazonas e Goiânia. A Tabela 2 apresenta algumas das principais características do nióbio (LINDE, 1999).

As informações mais antigas referentes à utilização do nióbio remetem a 1925, quando o nióbio passou a substituir o tungstênio na produção de ferramentas de aço. Alguns anos depois, em 1930, o nióbio passou a ser utilizado na prevenção de corrosão intergranular em aços inoxidáveis (COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA, 2014).

Até a década de 1950, a utilização do nióbio permanecia limitada, devido ao seu alto custo e por ser um subproduto do tântalo, o que diminuía sua oferta. A partir dessa data, com a descoberta de depósitos de pirocloro no Canadá (Oka) e no Brasil (Araxá), iniciou-se a produção primária de nióbio, que com isso tornou-se abundante e assumiu papel de grande importância no

desenvolvimento de materiais de engenharia (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2014; COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA, 2014).

Tabela 2 – Características do nióbio (LINDE, 1999)

Nome do Elemento	Nióbio
Símbolo	Nb
Número Atômico	41
Peso Atômico (uma)	92,91
Densidade do Sólido a 20°C (g/cm ³)	8,57
Estrutura Cristalina	Cúbica de Corpo Centrado (CCC)
Raio Atômico (nm)	0,143
Raio Iônico (nm)	0,069
Valência Mais Comum	+5
Ponto de Fusão (°C)	2469

O nióbio é classificado como um metal refratário, por possuir elevada temperatura de fusão (cerca de 2469 °C) (LINDE, 1999), e por isso, mais o fato de ser o mais leve dos metais refratários, foi muito utilizado pela indústria aeroespacial no início da corrida espacial. Ligas de nióbio foram desenvolvidas para a indústria espacial e nuclear e ainda, para a utilização relacionada à supercondutividade. A indústria aeronáutica utiliza nióbio na composição de superligas para fabricação de turbinas de aviões (CALLISTER, 2002; SHACKELFORD, 2008; COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA, 2014). Essas superligas também são utilizadas em reatores nucleares e na indústria petroquímica (COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA, 2014).

A descoberta de que a adição de uma pequena quantidade de nióbio ao aço carbono comum melhorava consideravelmente as propriedades deste,

levou à utilização em grande escala do conceito de microliga, com grandes vantagens econômicas para a engenharia estrutural, para a exploração de óleo e gás e para a fabricação de automóveis. Atualmente, os aços microligados respondem por 75% do consumo de nióbio (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2014; COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA, 2014).

O conhecimento científico se revelou essencial para o elemento 41. Os avanços conseguidos até aqui ampliaram o raio de aplicação do nióbio em aços, superligas, materiais intermetálicos e ligas, bem como em compostos, revestimentos, nanomateriais, dispositivos optoeletrônicos e catalisadores (LINDE, 1999; COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA, 2014).

O uso do nióbio em ligas de titânio tem sido frequente devido à sua alta biocompatibilidade e capacidade de promover a redução do módulo de elasticidade (LEE, 2002; SILVA, 2004; SHAPIRA, 2009).

2.4 Ligas de Ti-Nb e estudos recentes

Recentemente, alguns estudos com foco na microestrutura e propriedades mecânicas de ligas de Ti-35%pNb para aplicação como biomaterial foram realizados. Cremasco e colaboradores (2008) estudaram os efeitos da taxa de resfriamento na microestrutura de ligas Ti-Nb, observando que a taxa de resfriamento aplicada a amostras a partir de altas temperaturas é fundamental na definição da microestrutura, afetando de maneira significativa o comportamento mecânico das amostras. Em relação aos ensaios de corrosão, observaram comportamento semelhante para ambas as taxas de resfriamento impostas, em água e em forno, o que denota que a taxa de resfriamento e consequentemente, as fases formadas não alteram a resistência à corrosão. Tal observação indica que a resistência à corrosão está relacionada de maneira mais intensa à composição do que à microestrutura. Além disso, Cremasco e colaboradores (2011) também estudaram os efeitos do tratamento

térmico e a precipitação da fase ômega, que mesmo em quantidades pequenas altera de maneira significativa as propriedades mecânicas da liga.

Afonso e colaboradores (2007) em estudo semelhante sobre o efeito da taxa de resfriamento sobre a microestrutura da liga Ti-20%pNb, verificaram que os valores de dureza aumentavam enquanto os valores do módulo de Young diminuía com o aumento da taxa de resfriamento.

Metikoš-Hukovic e colaboradores (2003) estudaram a influência do nióbio na passividade de implantes de titânio em solução fisiológica. O efeito benéfico da adição de nióbio na liga é evidente através da melhora da estabilidade da corrosão, devido à aniquilação de ânions na rede cristalina do filme de TiO₂ formado na superfície da liga. Os cátions de nióbio, localizado na rede cristalina do TiO₂ provocam uma diminuição na concentração de ânions gerados pela oxidação de titânio, dessa forma, ligas de Ti-Nb são mais resistentes à corrosão.

Lee e colaboradores (2002) estudaram a relação estrutura/propriedades em ligas de Ti-Nb submetidas a condições específicas de resfriamento, observando que a estrutura cristalina e a morfologia das ligas de Ti-Nb dependem fortemente da quantidade de nióbio na liga. Utilizando resfriamento rápido, as ligas contendo até 15% em peso de nióbio apresentam fase hexagonal α' com estrutura martensítica acicular. As ligas entre 17,5 até 25% em peso de nióbio apresentam principalmente a fase ortorrômbica α'' . A partir de 27,5% em peso de nióbio a fase metaestável β começa a ser retida. Para concentrações de nióbio acima de 30% em peso, a fase β equi-axial é totalmente retida. Pequenas porções de fase ω foram detectadas nas ligas contendo entre 27,5 e 30% em peso de nióbio. Entre as ligas estudadas, a Ti-10%pNb e Ti-27,5%pNb apresentaram maior resistência mecânica enquanto as ligas com fase α'' (17,5 e 20 %p de nióbio) e fase β apresentaram o menor módulo de elasticidade. Todas as concentrações de nióbio apresentaram excelente resistência à corrosão em solução Hank a 37°C.

Em estudos semelhantes, Silva e colaboradores (2011, 2012), analisaram os efeitos do tratamento térmico, da quantidade de oxigênio intersticial e da quantidade de soluto substitucional em ligas Ti-5%pNb e Ti-

10%pNb, verificando que há uma tendência de aumento dos valores de microdureza com o aumento da concentração de oxigênio e nióbio na liga. Observaram também que não há uma correlação linear entre a quantidade de nióbio e o comportamento elástico das ligas. De maneira geral, para as ligas estudadas os valores de modulo de elasticidade foram menores que os valores relatados para o Ti-cp (CALLISTER, 2002) Além disso, os testes *in vitro* indicaram boa biocompatibilidade em todas as amostras estudadas.

Wang e colaboradores (2009) estudaram a resistência à corrosão de ligas Ti-16%atNb (Ti-27%pNb), observando que o filme formado na superfície da liga é muito estável, sendo composto de TiO_2 e Nb_2O_5 . A resistência à corrosão dessa liga é superior à resistência à corrosão apresentada pelo Ti-cp. Foi estudada também a biocompatibilidade dessa liga, com resultados muito próximos ao controle negativo.

Shapira e colaboradores (2009) estudaram o efeito da concentração de nióbio no crescimento de osteoblastos na superfície da liga, verificando melhores resultados para ligas Ti-Nb que para a liga Ti-6Al-4V.

Fuxing e colaboradores (2008) estudaram a anisotropia de relaxações anelásticas do tipo Snoek em ligas Ti-Nb contendo oxigênio, verificando a difusão do oxigênio através da matriz metálica. Foi observado que o fator de forma de ligas Ti-Nb contendo oxigênio é menor que em Nb-O, o que está em acordo com a redução dos picos de atrito interno observado pelos autores em ligas Ti-Nb-O.

Em outro trabalho, Fuxing e colaboradores (2009) estudaram o amortecimento em ligas de Ti-Nb contendo oxigênio, verificando que os picos de alto amortecimento eram deslocados para a região de maior temperatura conforme se aumentava a concentração de oxigênio, devido às distorções geradas pela presença de oxigênio em sítios octaedrais.

Eisenbarth e colaboradores (2004) estudaram a biocompatibilidade de elementos β -estabilizadores, entre eles, o nióbio, verificando que o nióbio não apresenta efeitos tóxicos, sendo considerado um elemento inerte para aplicações biomédicas.

Ramarolahy e colaboradores (2012) estudaram o comportamento mecânico de ligas Ti-24Nb contendo oxigênio e nitrogênio. Em ambas as condições, as ligas apresentaram baixo módulo de elasticidade e excelente ductilidade, indicando a possibilidade das ligas na aplicação como biomaterial.

Lin e colaboradores (2010) estudaram a preparação de ligas Ti-35Nb porosas e seu comportamento em testes cíclicos de fadiga, verificando o mecanismo de propagação de falhas ao longo do material.

Zao e colaboradores (2013) estudaram a microestrutura e o comportamento mecânico de ligas Ti-Nb para aplicação como biomaterial, verificando que conforme se aumenta a concentração de nióbio, diminui-se o módulo de elasticidade, porém aumenta-se a resistência

Pathak e colaboradores (2014) estudaram os efeitos da concentração de nióbio na formação da fase ortorrômbica metaestável α'' , verificando que conforme aumenta-se a concentração de nióbio diminui-se a retenção dessa fase.

Tobe e colaboradores (2013) estudaram o efeito do teor de nióbio na deformação e na memória de forma de ligas Ti-Nb com presença de fase α'' , relacionando a presença dessa fase ao modo como a deformação ocorre.

Bai e colaboradores (2011) estudaram o comportamento em relação à corrosão de ligas Ti-Nb em diversas soluções, verificando em todos os casos estudados, uma boa resistência à corrosão das ligas.

Kuncicka e colaboradores (2014) estudaram os efeitos do recozimento nas propriedades de ligas de Ti-Nb, verificando que o teor de oxigênio tende a aumentar com o aumento do tempo de recozimento, conseqüentemente causando um aumento nos valores de microdureza.

3. Parte Experimental

Neste Capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados para a preparação e caracterização das amostras Ti-15%pNb, Ti-26%pNb, Ti-36%pNb e Ti-46%pNb. Essas concentrações foram escolhidas devido ao fato de que, na literatura, existem estudos com concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50%p e dessa forma, concentrações intermediárias às já estudadas ou com estudos em andamento serão analisadas neste trabalho.

Os equipamentos utilizados são mostrados em fotografias e diagramas no Apêndice A.

3.1 Preparação

Foram utilizados como materiais de partida o titânio comercialmente puro (99,7% de pureza), adquirido da Sandinox em formato de barra cilíndrica e nióbio (99,8% de pureza), fornecido pela Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia (CBMM), que foi cortado em pequenos pedaços em forma de barra.

Os metais de partida foram cortados utilizando-se um equipamento *Buehler Isomet 1000 Precision Saw*. Após o corte, os materiais foram submetidos a uma decapagem química para remoção de impurezas superficiais. Foi utilizada uma solução de HNO₃ e HF na proporção 4:1 para a decapagem do titânio e uma solução de HNO₃, HF e H₂O na proporção 2:2:1 para a decapagem do nióbio. O procedimento para a decapagem consistiu em mergulhar os metais num recipiente contendo a respectiva solução, deixando-os imersos por cerca de 10s e em seguida, enxaguá-los com água destilada.

Após a decapagem, os materiais foram submetidos a uma limpeza em lavadora ultrassônica modelo UNIQUE da Marconi, imersos em acetona por 20 minutos.

Em seguida, os materiais tiveram suas massas mensuradas com o intuito de obter-se aproximadamente 100 g de material com concentrações de

Ti-15%pNb, Ti-26%pNb, Ti-36%pNb e Ti-46%pNb. Para isso, foi utilizada uma balança analítica Ohaus, modelo Explorer.

A fusão foi realizada em um forno a arco voltaico com eletrodo não consumível de tungstênio, cadinho de cobre refrigerado a água e atmosfera controlada de argônio, detalhado no Apêndice A.

Os materiais de partida previamente preparados foram colocados no cadinho de cobre e em seguida, foi feito vácuo da ordem 10^{-2} mBar na câmara de fusão do forno. Para garantir uma atmosfera sem impurezas na câmara de fusão, foi adicionado argônio, deixando estabilizar por cerca de 1 minuto. Em seguida, novamente foi feito vácuo da ordem de 10^{-2} mBar na câmara de fusão. Este procedimento foi repetido 10 vezes com o propósito de garantir uma atmosfera livre de contaminação com oxigênio.

Após os procedimentos supracitados, acionou-se o sistema de refrigeração do cadinho e ligou-se a fonte elétrica do forno, o que permite a formação do arco voltaico. O arco foi direcionado para os elementos a serem fundidos, até obter-se um lingote como apresentado na Figura 3. O lingote foi girado de 180° ao longo de seu eixo e foi refundido por 5 vezes na tentativa de garantir uma maior homogeneidade.



Figura 3 – Lingote da liga Ti-15%pNb obtido por fusão em forno arco-voltaico

A laminação dos lingotes foi realizada no Departamento de Engenharia de Materiais da UNICAMP, utilizando-se um equipamento FENN. O processo de laminação consistiu em aquecer os lingotes que possuíam em média 15 mm de espessura em um forno tipo mufla modelo FC-2 da EDG até 1000 °C para facilitar a conformação. Após o aquecimento, os lingotes passaram pelo rolo da laminadora diminuindo a espessura de 1 em 1 mm até que estivessem com 5 mm de espessura. Um dos lingotes submetidos ao processo de laminação é mostrado na Figura 4.



Figura 4 – Lingote da liga Ti-26%pNb após laminação

Os lingotes laminados foram submetidos a uma limpeza em solução de HNO₃ e HF na proporção 4:1 e em seguida, deixados imersos em acetona por 20 minutos na lavadora ultra-sônica.

As amostras das ligas Ti-15%pNb, Ti-26%pNb, Ti-36%pNb e Ti-46%pNb foram submetidas a um tratamento térmico de homogeneização durante 24 horas a 1000°C e posteriormente, a dois tratamentos térmicos em atmosfera controlada de oxigênio com temperatura de 700°C durante 2 horas e pressão de parcial de oxigênio de 10⁻¹ Torr e 1 Torr.

Antes de iniciar os procedimentos, as amostras foram submetidas a uma limpeza ultra-sônica com imersão em acetona e decapagem química com HNO₃ e HF na proporção 4:1.

O tratamento térmico de homogeneização e as dopagens com oxigênio foram realizados num sistema de ultra-alto vácuo do Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, descrito no Apêndice A.

O tratamento térmico de homogeneização das amostras foi realizado de acordo com os parâmetros mostrados na Figura 5.

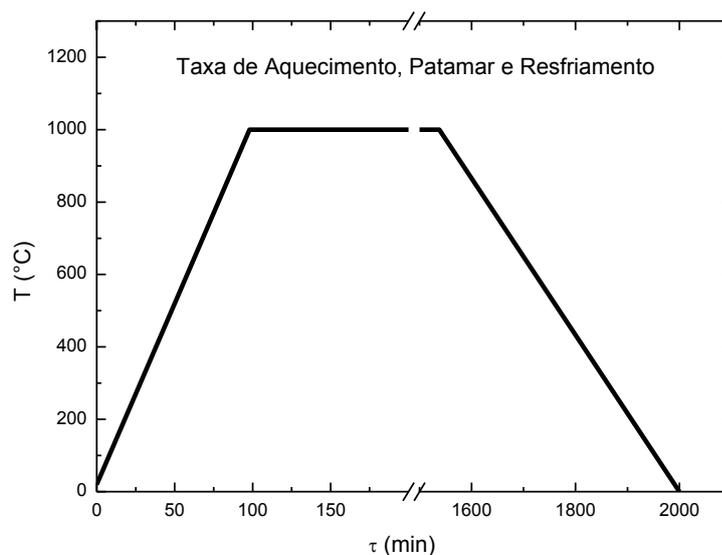


Figura 5 – Diagrama temperatura x tempo para o tratamento térmico de homogeneização

A dopagem com oxigênio nas amostras foi efetuada de acordo com os parâmetros mostrados na Figura 6.

3.2 Caracterização das Amostras

Neste tópico serão detalhados os procedimentos utilizados na caracterização das amostras estudadas, sendo dividido em quatro partes, descrevendo a caracterização química, estrutural, microestrutural e mecânica.

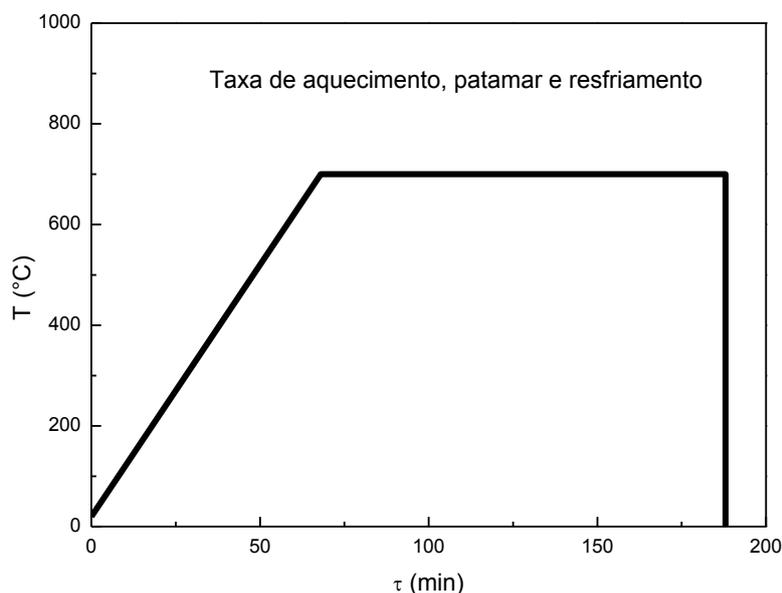


Figura 6 – Diagrama temperatura x tempo para a dopagem com oxigênio.

3.2.1 Caracterização Química

A caracterização química foi realizada por meio de: análise química quantitativa, análise do teor de oxigênio e nitrogênio, densidade e espectroscopia de energia dispersiva.

3.2.1.1 Análise Química Quantitativa

A análise química quantitativa dos elementos presentes nas amostras das ligas Ti-Nb foi realizada pelo Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais – CCDM. Foram enviados pedaços de 15g de cada uma das ligas produzidas. A técnica utilizada foi a de análise química por fluorescência de raios X, exceto para carbono e enxofre, que foram determinados por combustão direta, utilizando um equipamento de Fluorescência de Raios X (WDX - comprimento de onda, sequencial), Philips, modelo PW 1480.

3.2.1.2 Análise do Teor de Oxigênio

Partes das amostras em cada condição estudada foram enviadas ao Laboratório de Metalurgia Física e Solidificação, da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP para análise do teor de oxigênio. O equipamento utilizado foi um Leco modelo TC400, que opera pela fusão direta das amostras em cadinhos de grafite que combina carbono com oxigênio liberado pela amostra. A determinação do teor de oxigênio é executada por meio da absorção de radiação infravermelha.

3.2.1.3 Densidade

A densidade das amostras foi obtida com a finalidade de verificar se a estequiometria desejada foi alcançada, por intermédio da comparação da densidade obtida experimentalmente com a densidade esperada para a liga. Além disso, como as amostras das ligas Ti-Nb foram dopadas com oxigênio, o que poderia afetar a densidade das amostras, é interessante acompanhar estas variações fazendo medidas de densidade a cada variação de concentração dos elementos intersticiais.

As medidas foram realizadas utilizando-se a água destilada como fluido, cuja densidade (ρ_{liq}) em 20 °C é de 0,9982 g/cm³ (LIDE, 1999).

Para efetuar as medidas de densidade foram utilizados uma balança analítica modelo Explorer da Ohaus Corporation e o seu “kit” de determinação de densidade.

As medidas de densidade foram efetuadas primeiro medindo-se a massa do corpo no ar (m) e após medindo-se, com o auxílio de um béquer contendo água e o “kit” de medida de densidade, a massa do corpo imerso na água (m_{liq}). Este procedimento foi repetido cinco vezes visando minimizar os erros. A densidade da amostra foi obtida através da seguinte equação (CALLISTER, 2002):

$$\rho_{amostra} = \frac{m}{(m - m_{liq})} \rho_{liq} \quad (1)$$

Essa equação nos fornece a densidade de um corpo sólido utilizando a massa do objeto no ar e imerso em um líquido e a densidade do líquido. Os valores de densidade teórica de cada liga foram calculados pela seguinte equação (CALLISTER, 2002):

$$\rho = \frac{\left(\frac{\rho_{Ti} m_{Ti}}{M_{Ti}} \right) + \left(\frac{\rho_{Nb} m_{Nb}}{M_{Nb}} \right)}{\left(\frac{m_{Ti}}{M_{Ti}} + \frac{m_{Nb}}{M_{Nb}} \right)} \quad (2)$$

onde: ρ é a densidade teórica da amostra, m_{Ti} é a massa de titânio, m_{Nb} é a massa de nióbio, M_{Ti} é a massa atômica do titânio e M_{Nb} é a massa atômica do nióbio.

O erro em relação aos valores esperados foi calculado da seguinte forma:

$$Erro(\%) = \left| \frac{(Valor Experimental) - (Valor Esperado)}{(Valor Esperado)} \right| \times 100 \quad (3)$$

3.2.1.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva.

Para uma análise da distribuição dos elementos no material e também uma análise química quantitativa complementar, as amostras foram submetidas a análise por espectrometria por dispersão de energia de raios X (EDS),

utilizando-se um analisador INCA Microanalysis System da Oxford, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.

3.2.2 Caracterização Estrutural

A caracterização estrutural foi efetuada por intermédio de medidas de difração de raios X utilizando-se um difratômetro Rigaku D/max-2100PC, pertencente ao Departamento de Física da Faculdade de Ciências da UNESP de Bauru, controlado por um microcomputador, com os dados coletados automaticamente. O resultado é uma curva de intensidade contra distância angular.

Para a realização das medidas de difração de raios X, as amostras foram limadas em diversas partes de sua superfície para a retirada de pó, que posteriormente foi submetido à ação de um campo magnético para a eliminação de fragmentos da lima. O pó resultante foi colocado num porta amostras e posicionado no difratômetro conforme mostrado no Apêndice A.

Os difratogramas foram obtidos pelo método do pó, utilizando-se os seguintes parâmetros: radiação Cu-K α = 1,544 Å, corrente de 20 mA, potencial de 40kV, no modo de tempo fixo, com 0,0125°/s, no intervalo de 10° a 100°.

Com base nos difratogramas obtidos, foi realizado o refinamento microestrutural pelo método de Rietveld.

3.2.3 Caracterização Microestrutural

A caracterização microestrutural foi realizada pelo refinamento microestrutural pelo método de Rietveld e por medidas de microscopia óptica e eletrônica de varredura. Para as medidas de microscopia (e também microdureza), as amostras foram embutidas, sendo utilizada uma embutidora semi-automática modelo PRE 30Mi da Arotec. As amostras foram embutidas a quente em baquelite.

Após o embutimento, a superfície das amostras foi lixada utilizando-se lixas d'água 3M com granulações de 400, 600, 1200 e 1500. As amostras foram lixadas numa politriz Arotec modelo Aropol-2V, durante 5 minutos para cada granulação das lixas e em seguida as amostras foram polidas utilizando-se diamante em suspensão de 1 μ m marca Buehler, também durante 5 minutos.

O refinamento pelo método de Rietveld foi realizado utilizando-se o software General Analyzer System Structure (GSAS) (LARSO e DREELE, 2000).

3.2.3.1 Microscopia Óptica

No caso do estudo de metais e ligas, o microscópio óptico utiliza o princípio da reflexão. Com isto, tem-se que os contrastes da imagem produzida resultam das diferenças na refletividade das várias regiões da microestrutura. Dessa forma, para que a qualidade da imagem seja satisfatória, uma série de cuidados com a superfície do material analisado deve ser tomada. Para facilitar o manuseio durante a obtenção das imagens, as amostras foram embutidas em baquelite conforme descrito anteriormente.



Figura 7 – Fotografia de uma amostra embutida em baquelite

Para revelar a superfície das amostras, foi realizada uma decapagem química e a solução utilizada continha H_2O , HNO_3 e HF na proporção 80:15:5. O tempo de ataque variou entre 15 s e 180 s.

Para a obtenção das imagens, foi utilizado um microscópio Olympus BX51M. Foram captadas imagens com ampliações de 200x, 500x e 1000x.

A microscopia óptica tem uma ampliação possível de aproximadamente 2000x para o diâmetro focal e desta forma certos detalhes estruturais não podem ser identificados por esta técnica, assim existe a necessidade de complementos de outras técnicas como a microscopia eletrônica de varredura (MEV), por exemplo.

3.2.3.2 Microscopia Eletrônica Varredura

A preparação das amostras para obtenção das micrografias por meio de microscopia eletrônica de varredura é análoga a utilizada para microscopia óptica.

O equipamento utilizado para as medidas de microscopia eletrônica de varredura foi um EVO LS15, da Carl Zeiss, com software SmartSEM, pertencente à Faculdade de Ciências da UNESP de Bauru,. Foram obtidas ampliações de 500, 1000, 2000 e 4000 vezes.

3.2.4 Caracterização Mecânica

A caracterização mecânica foi realizada por meio de ensaios de microdureza e medidas de módulo de elasticidade.

3.2.4.1 Microdureza Vickers

As medidas de microdureza foram realizadas no Laboratório de Bioquímica da Faculdade de Odontologia da USP, Campus de Bauru, em colaboração com a Prof. Dra. Marília Afonso Rabelo Buzalaf. O microdurômetro utilizado foi um Shimadzu HMV-2 que está acoplado a um microcomputador e

fornece o valor conferido pelo microdurômetro através do software Newage Testing Instruments C.A.M.S. Testing System.

Para cada amostra, foram realizadas 5 identificações distribuídas aleatoriamente, com carga de 1,961 N (0,20 kgf) durante 60 s. Foi considerada média dos valores obtidos.

3.2.4.2 Módulo de Elasticidade

As medidas do módulo de elasticidade foram efetuadas de maneira dinâmica utilizando o equipamento Sonelastic®, no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP-Bauru, por meio da técnica de excitação por impulso, com as amostras na forma de paralelepípedos (preparadas em uma cortadora metalográfica Buehler Isomet 1000 Precision Saw) colocadas em vibração flexional. Na Figura A13 do Apêndice A pode-se visualizar esta configuração, onde o corpo de prova é apoiado sobre fios sendo excitado livremente por meio de um atuador magnético que emite uma “pancada” gerando uma resposta acústica. Esta resposta depois de captada e processada pelo software do equipamento revela as frequências naturais de vibração do material. Pelas equações de Pickett, conhecendo as frequências naturais, as dimensões e a massa do corpo de prova torna-se possível calcular o módulo de elasticidade (PICKETT, 1945).

4. Resultados e Discussão

Neste Capítulo, serão apresentados os resultados obtidos e sua discussão. Para facilitar a apresentação dos resultados e as discussões, as amostras foram nomeadas e estudadas de acordo com a etapa de processamento, conforme diagrama apresentado na Figura 8.

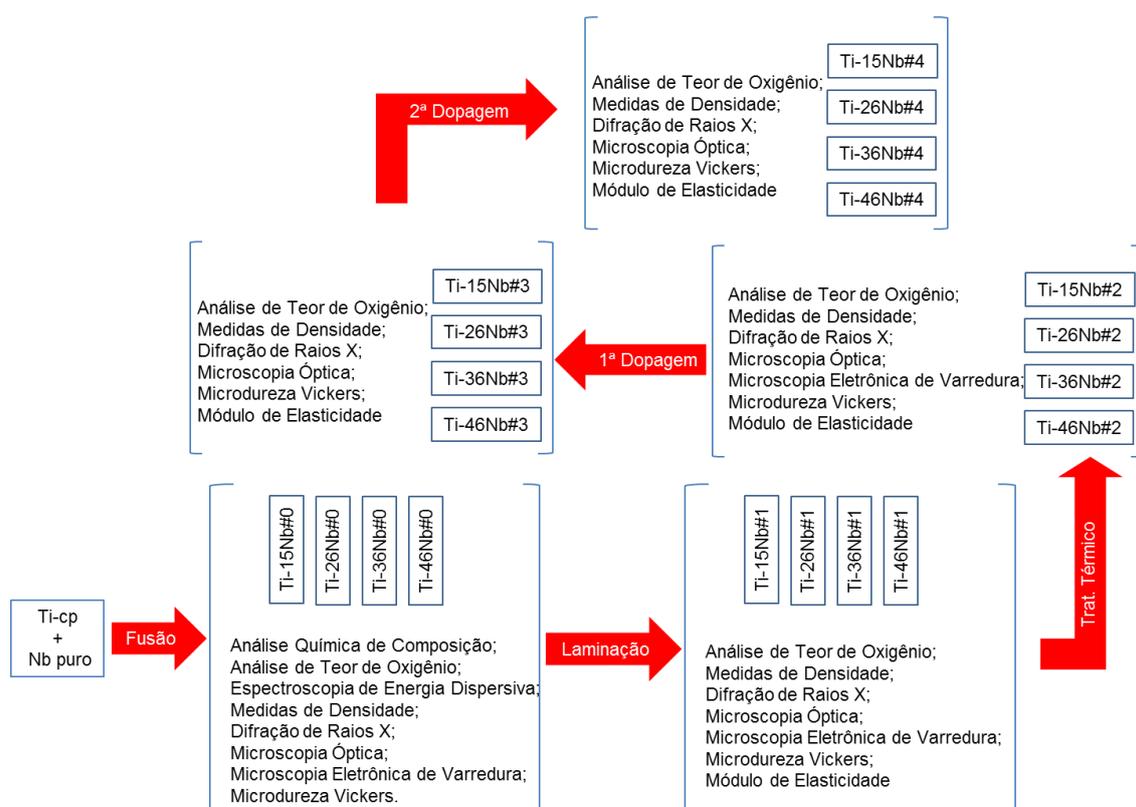


Figura 8 – Nomenclatura das amostras

4.1 Preparação das Amostras e Caracterização Inicial

Com a finalidade de caracterizar os metais precursores, foram realizadas medidas de densidade e difração de raios X, utilizando-se o Nb-cp (99,8% de pureza) e o Ti-cp (99,7%). A Tabela 3 mostra os dados da densidade dos metais de partida.

Tabela 3 – Densidade dos materiais de partida

	Valor Experimental (g/cm ³)	Valor Teórico (g/cm ³)	Erro (%)
Nb-cp	8,58 ± 0,02	8,57	0,12
Ti-cp	4,50 ± 0,02	4,51	0,22

Os valores obtidos experimentalmente estão muito próximos dos valores teóricos, indicando boa qualidade dos materiais de partida.

A Figura 9 mostra os difratogramas de raios X para o Ti-cp e Nb-cp. São observados picos característicos da estrutura hexagonal compacta (HC) para a amostra Ti-cp e picos referentes a uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) para a amostra Nb-cp. O diagrama de equilíbrio de fases indica que o titânio puro apresenta estrutura HC e o nióbio apresenta estrutura CCC, o que foi confirmado pelos difratogramas. Ambos os difratogramas estão em acordo com fichas cristalográficas obtidas com o auxílio do software PCPDFWIN[®], mostradas na Figura 10.

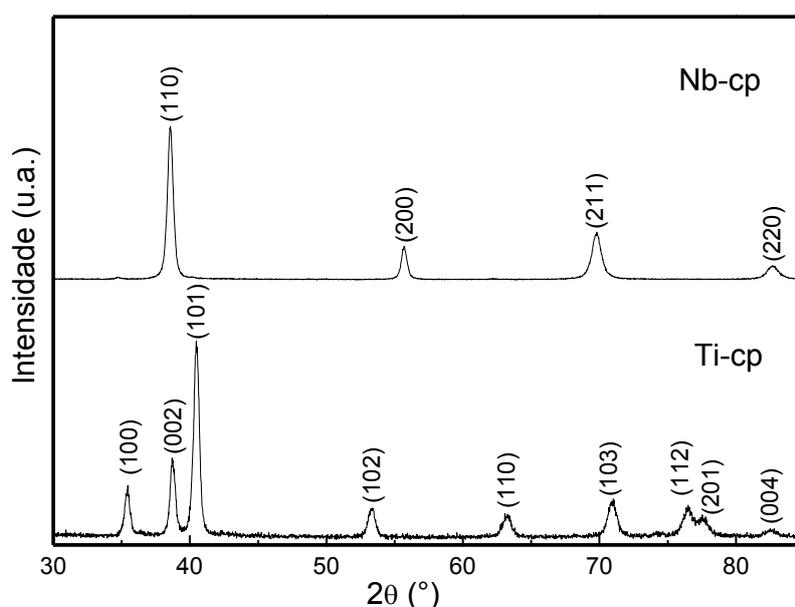


Figura 9 – Difratograma de raios X dos materiais precursores titânio e nióbio

Com base nos difratogramas de raios X, foi possível obter os parâmetros de rede dos materiais precursores. Para a amostra Ti-cp, os parâmetros de rede foram obtidos utilizando-se o software GSAS com a interface gráfica ExpGui e banco de dados ICSD - INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE, com base no método de Le Bail (MÉTODOS DE LE BAIL, 2013). Os valores encontrados foram: $a = 2,949 \text{ \AA}$, $c = 4,680 \text{ \AA}$, com o fator $X^2 = 1,137$. Para a amostra Nb-cp, o parâmetro de rede foi calculado utilizando-se as seguintes equações abaixo (CALLISTER, 2002) e os valores são mostrados na Tabela 4:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4)$$

e

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (5)$$

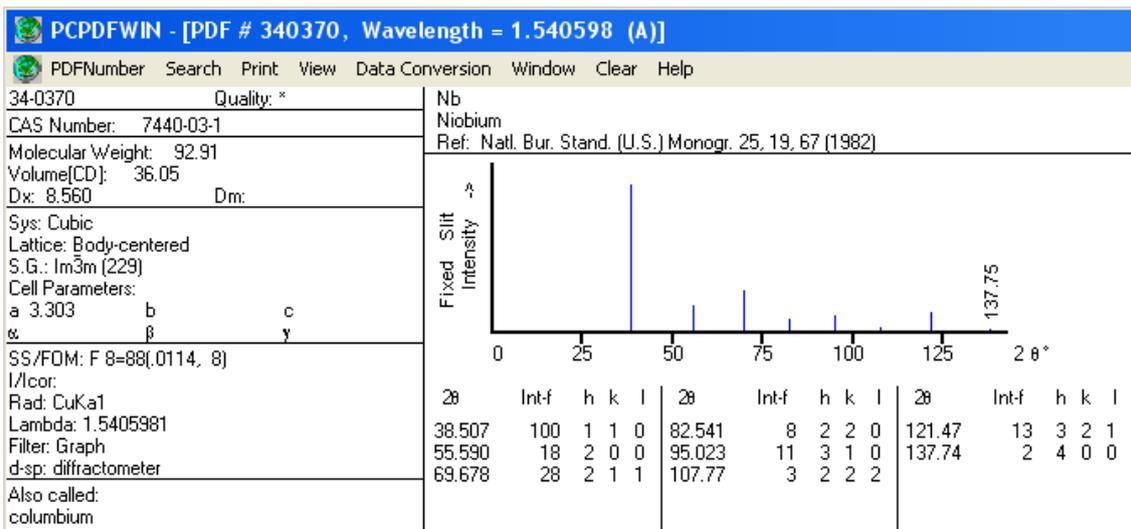
Tabela 4 – Parâmetro de rede para a amostra Nb-cp.

h	k	l	2θ (°)	θ (°)	d (Å)	a (Å)
1	1	0	38,54	19,27	2,3362	3,3039
2	0	0	55,70	27,85	1,6504	3,3008
2	1	1	69,80	34,90	1,3476	3,3008
2	2	0	82,70	41,35	1,1670	3,3008
					Média	(3,302 ± 0,001)

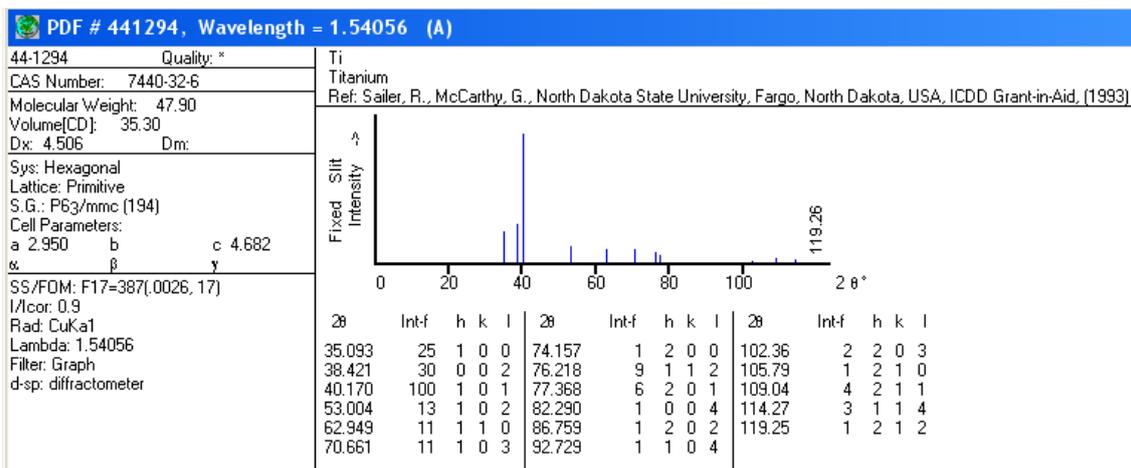
Tanto para a amostra Ti-cp como para a amostra Nb-cp, os valores dos parâmetros de rede estão condizentes com os valores indicados nas respectivas fichas cristalográficas, mostradas na Figura 10.

Para a fusão das amostras, as massas dos metais precursores foram determinadas com o propósito de serem obtidos lingotes com concentrações de nióbio de 15%p, 26%p, 36%p e 46%p. As massas de elementos

precursores foram medidas antes da fusão. Após a fusão, a massa dos lingotes foi novamente mensurada. Em relação à soma das massas de titânio e nióbio obtidas antes da fusão, observou-se nos valores de massa dos lingotes uma diminuição da massa menor que 0,03% em todas as amostras, que pode ser considerada desprezível, sendo associada à perda de metais de partida durante a fusão.



(a)



(b)

Figura 10 – Fichas cristalográficas do nióbio (a) e do titânio (b).

Os resultados da análise química quantitativa dos elementos que compõem as ligas são apresentados na Tabela 5.

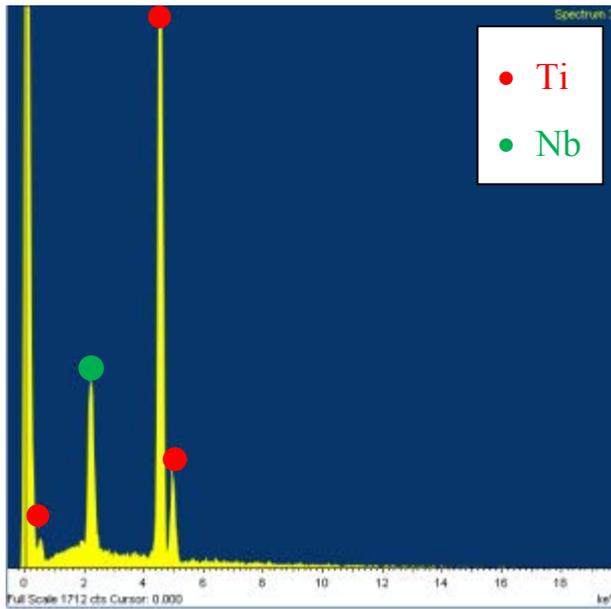
Observam-se desvios de 3,46%, 3,23%, 8,66% e 0,26% no teor de nióbio para as amostras Ti-15Nb#0, Ti-26-Nb#0, Ti-36Nb#0 e Ti-46Nb#0, respectivamente.

Os resultados da análise por espectrometria de dispersão de energia de raios X são apresentados nas Figuras 11 a 14, os picos com marcação em vermelho são referentes ao titânio e as marcações em verde são referentes ao nióbio.

Observam-se desvios de 6%, 5,38%, 4,81% e 1,13% no teor de nióbio para as amostras Ti-15Nb#0, Ti-26-Nb#0, Ti-36Nb#0 e Ti-46Nb#0, respectivamente.

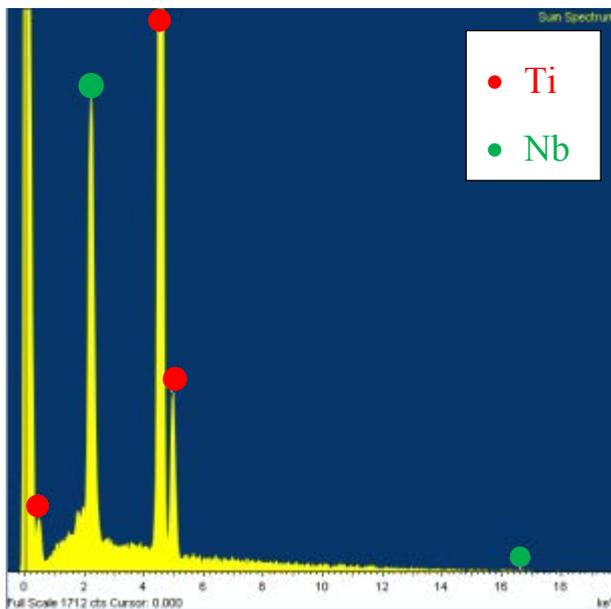
Tabela 5 - Análise química quantitativa das amostras das ligas do sistema Ti-Nb utilizadas neste trabalho

Elemento	Ti-15Nb#0 (%p)	Ti-26Nb#0 (%p)	Ti-36Nb#0 (%p)	Ti-46Nb#0 (%p)
Al	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Cr	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cu	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ni	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Fe	0,01	0,01	0,02	0,01
Mo	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Mn	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Si	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Zr	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
C	0,07	0,11	0,03	0,09
S	0,010	0,016	0,012	0,013
Nb	14,48	25,16	32,88	45,88
Ti	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço



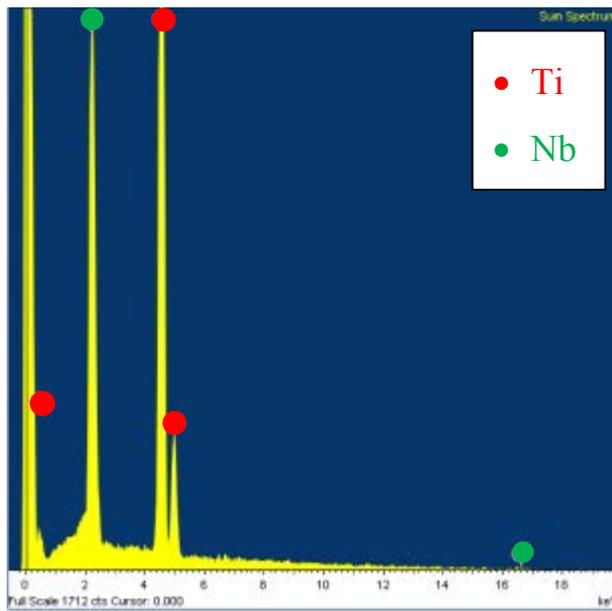
Elemento	%p
Ti K	85,90
Nb L	14,10
Total	100,00

Figura 11 – Análise por espectrometria de dispersão de energia de raios X para a amostra Ti-15Nb#0



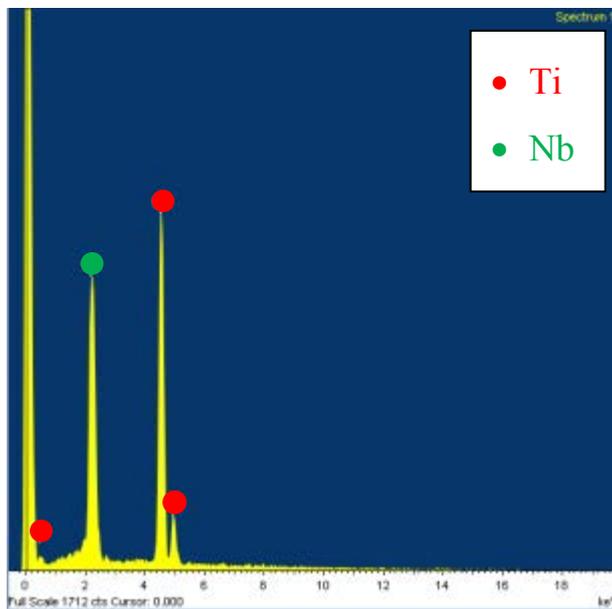
Elemento	%p
Ti K	72,60
Nb L	27,40
Total	100,00

Figura 12 – Análise por espectrometria de dispersão de energia de raios X para a amostra Ti-26Nb#0



Elemento	%p
Ti K	62,27
Nb L	37,73
Total	100,00

Figura 13 – Análise por espectrometria de dispersão de energia de raios X para a amostra Ti-36Nb#0



Elemento	%p
Ti K	54,52
Nb L	45,48
Total	100,00

Figura 14 – Análise por espectrometria de dispersão de energia de raios X para a amostra Ti-46Nb#0

Comparando os resultados da análise química quantitativa com os resultados da análise de dispersão de energia, verifica-se que há uma variação dos valores em cada técnica. Enquanto na análise química quantitativa a amostra com a maior variação foi a Ti-36Nb#0, com 8,66% de variação no teor de nióbio esperado, na análise por dispersão de energia a amostra com o maior desvio percentual em relação ao teor esperado de nióbio foi a amostra Ti-15Nb#0, com 6%. Analisando as concentrações das ligas estudadas por duas técnicas diferentes observam-se variações dentro de uma margem tolerável.

Durante a análise por dispersão de energia, foi realizado um mapeamento da distribuição dos elementos Ti e Nb nas amostras estudadas. Por meio do software do analisador de dispersão de energia, foi possível combinar as imagens do mapeamento do titânio (em vermelho) com as imagens do mapeamento do nióbio (em verde). Essas imagens são apresentadas na Figura 15.

Em todas as imagens, observa-se uma boa distribuição dos elementos, indicando que não há aglomerados de nióbio ou titânio, assegurando a homogeneidade das amostras estudadas. Conforme o teor de nióbio aumenta, é possível verificar o aumento da distribuição dos pontos verdes nas amostras, sem a formação de aglomerados, corroborando a idéia de homogeneidade das amostras, indicando que o processo de fusão atendeu as expectativas.

As densidades das amostras fundidas são apresentadas na Tabela 6.

Observam-se, em todas as amostras, desvios inferiores a 1% em relação à densidade esperada. Essa informação juntamente com as análises química quantitativa e por espectrometria de dispersão de energia de raios X serve para corroborar a ideia de que a concentração de cerca de 15%, 26%, 36% e 46% em peso de nióbio nas ligas está sendo satisfeita, visto que diferença entre os valores teórico e experimental estão dentro do erro experimental.

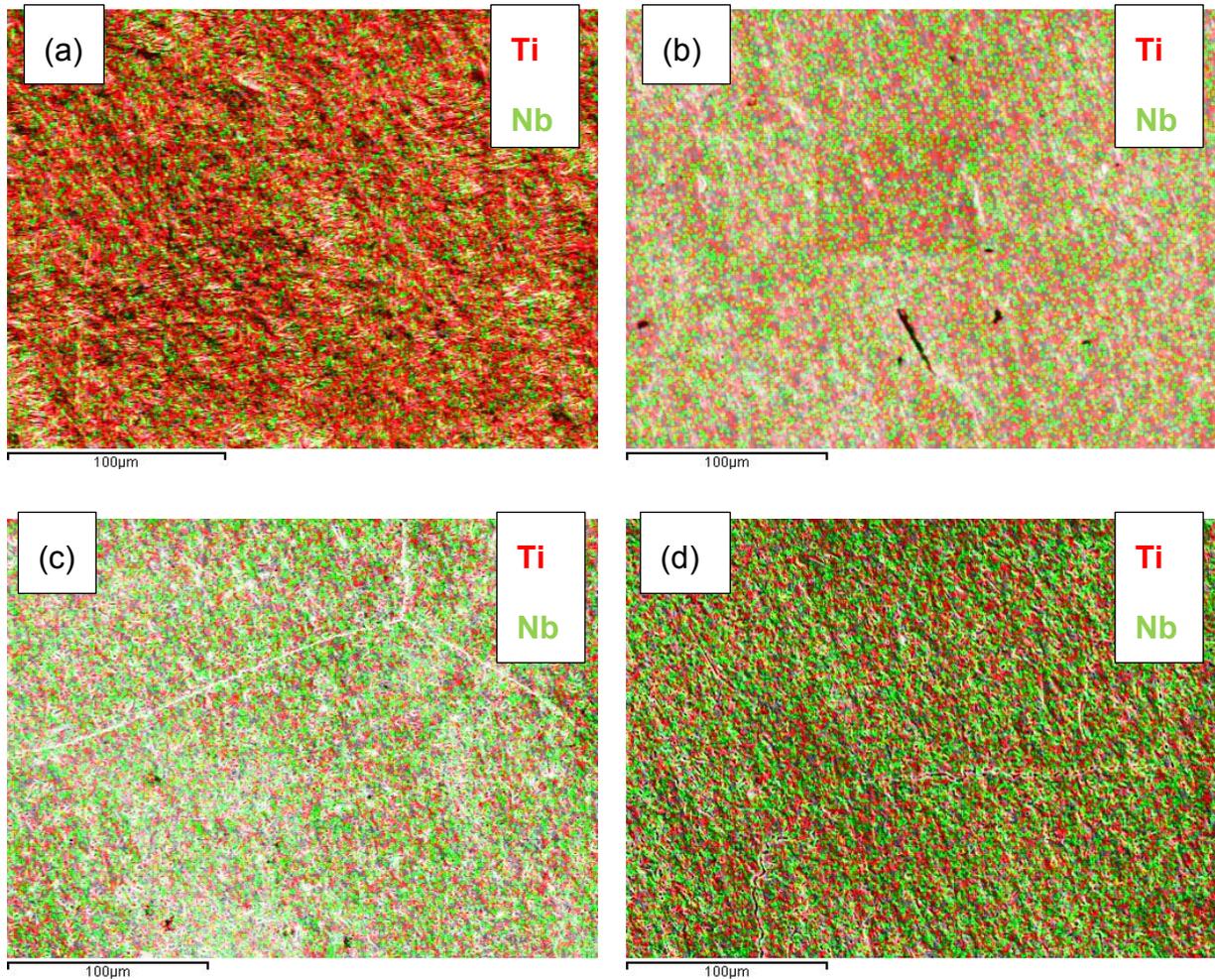


Figura 15 – Mapeamento da distribuição de titânio e nióbio nas amostras Ti-15Nb#0 (a), Ti-26Nb#0 (b), Ti-36Nb#0 (c) e Ti-46Nb#0 (d).

Tabela 6 - Densidade das amostras das ligas do sistema Ti-Nb após fusão

Amostra	Ti-15Nb#0	Ti-26Nb#0	Ti-36Nb#0	Ti-46Nb#0
Densidade Teórica (g/cm ³)	4,85	5,12	5,42	5,74
Densidade Experimental (g/cm ³)	4,89±0,02	5,15±0,01	5,42±0,01	5,74±0,01
Desvio Percentual (%)	0,82	0,59	---	---

A estrutura das ligas preparadas foi analisada por difração de raios X para as amostras após fusão. Os difratogramas são apresentados na Figura 16.

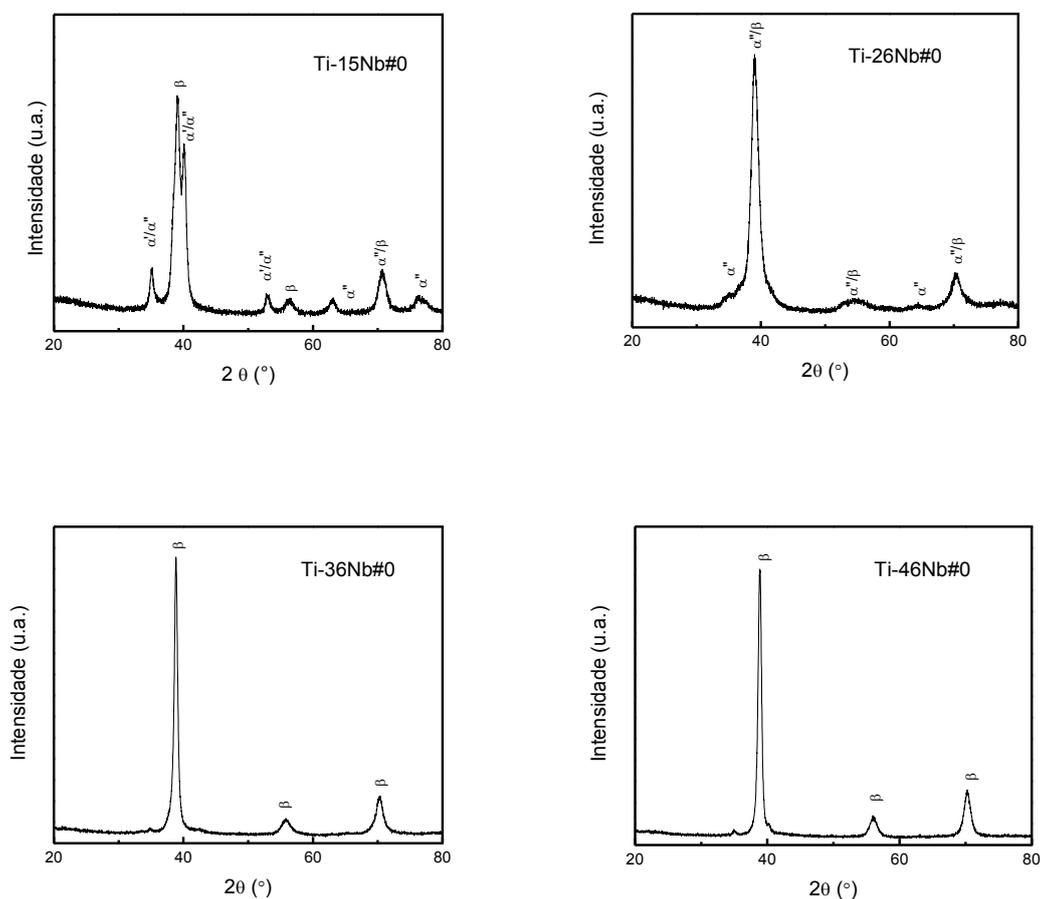


Figura 16 – Difratogramas de raios X para as amostras das ligas Ti-15Nb, Ti-26Nb, Ti-36Nb e Ti-46Nb, após a fusão.

Foi realizado o refinamento microestrutural pelo método de Rietveld com base nos difratogramas obtidos para quantificar as fases presentes e calcular os parâmetros de rede de cada fase. A fração das fases presentes para as amostras Ti-15Nb#0, Ti-26Nb#0, Ti-36Nb#0 e Ti-46Nb#0 é apresentada na Figura 17.

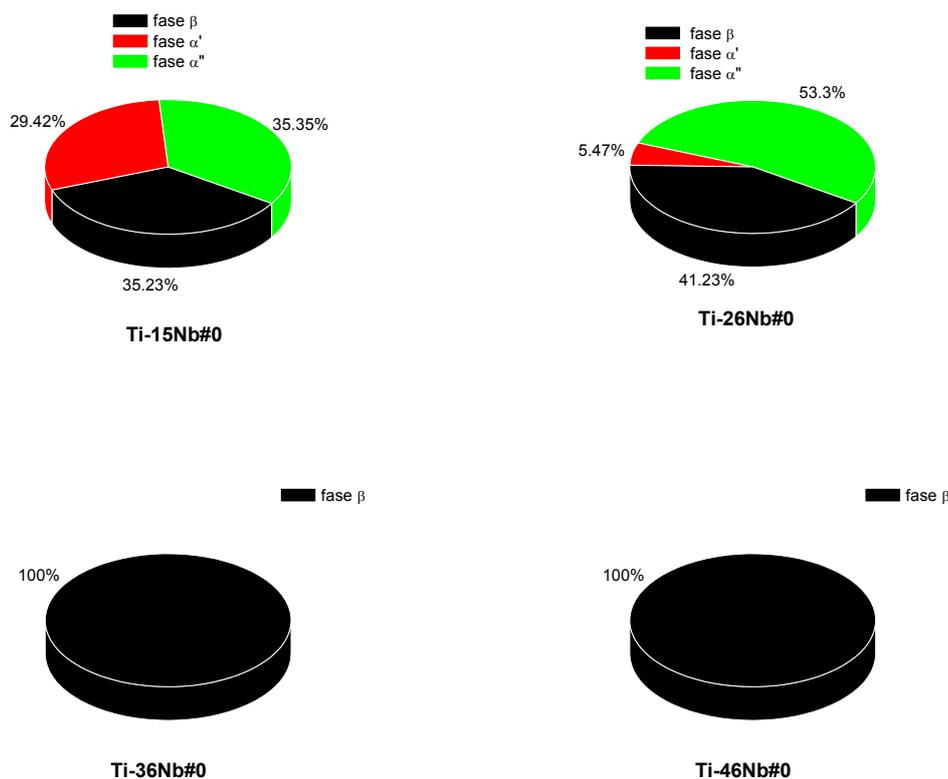


Figura 17 – Fração volumétrica das fases presentes nas amostras das ligas Ti-15Nb, Ti-26Nb, Ti-36Nb e Ti-46Nb, após a fusão

O difratograma de raios X para a amostra Ti-15Nb#0 apresenta um alargamento dos picos devido a presença da fase α'' (35,35%), que possui estrutura cristalina ortorrômbica. Observa-se ainda a presença de picos da fase β (35,23%). Como a amostra foi fundida em um forno arco-voltaico com cadinho de cobre refrigerado a água, havia um gradiente de temperatura a partir da parte da amostra em contato com a superfície do cadinho. Durante a fusão, a temperatura de trabalho é superior à temperatura de transição de fases do titânio e por conta desse gradiente de temperatura, uma fração de fase β pode ter sido retida.

Conforme se aumenta a concentração de nióbio para cerca de 26%p, observa-se a presença de picos da fase α'' (53,3%) e de picos da fase β (41,23%). A presença da fase β também é atribuída ao gradiente de

temperatura entre a amostra e o cadinho do forno, permitindo um resfriamento com velocidade suficientemente rápida para a retenção da fase β . Para as amostras Ti-36Nb#0 e Ti-46Nb#0 observam-se somente picos característicos da fase β , visto que em quantidade de nióbio superiores a 34% em peso a microestrutura seja predominantemente constituída pela fase β (SOUSA, 2008).

A variação dos parâmetros de rede da fase α' , presente nas amostras Ti-15Nb#0 e Ti-26Nb#0 é apresentada na Figura 18.

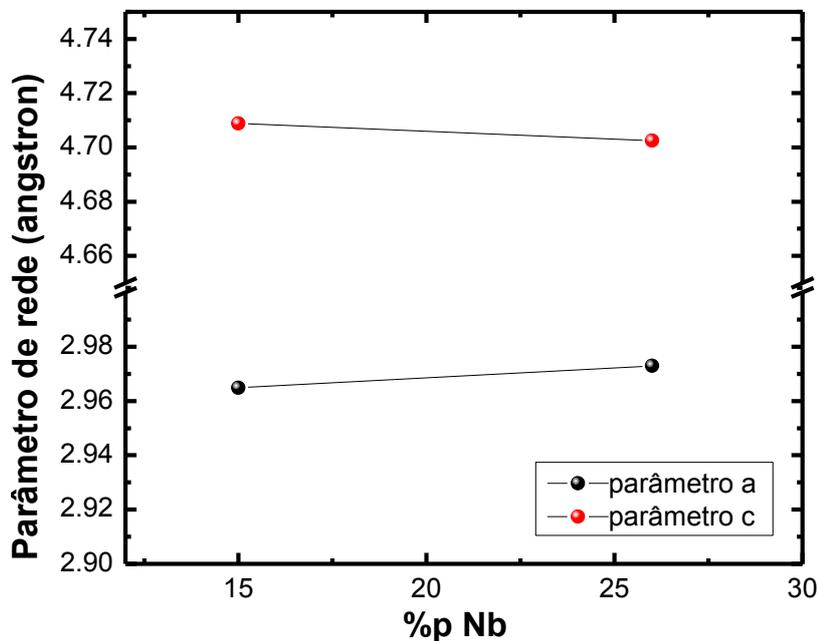


Figura 18 - Parâmetros de rede da fase α' em função do teor de nióbio para as amostras após fusão

Observa-se um aumento dos valores dos parâmetros a conforme aumenta-se a concentração de nióbio, visto que o raio atômico do nióbio é maior que o do titânio.

A variação dos parâmetros de rede da fase α'' , presente nas amostras Ti-15Nb#0 e Ti-26Nb#0 é apresentada na Figura 19.

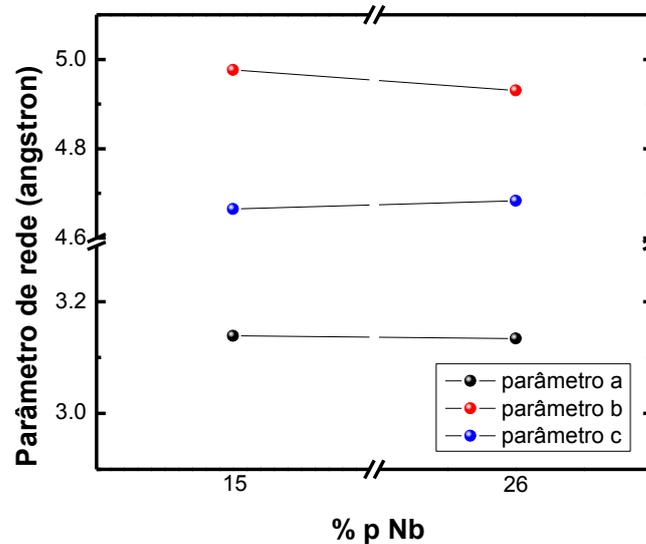


Figura 19 - Parâmetros de rede da fase α'' em função do teor de nióbio para as amostras após fusão

Para a fase α'' , não ocorrem grandes variações dos parâmetros de rede em função da concentração de nióbio.

A variação dos parâmetros de rede da fase β para as amostras Ti-15Nb#0, Ti-26Nb#0, Ti-36Nb#0 e Ti-46Nb#0 é apresentada na Figura 20.

Observa-se uma diminuição do parâmetro de rede para a amostra Ti-26Nb#0 e em seguida, o aumento do mesmo, conforme aumenta-se a concentração de nióbio. Essa diminuição é atribuída à quantidade volumétrica de fase α'' na amostra Ti-26Nb#0 (aproximadamente 54%) que comprime as outras fases.

Para uma análise das microestruturas presentes, foram obtidas micrografias por meio de microscopia óptica, que são apresentadas nas Figuras 21 a 24 para as amostras Ti-15Nb#0, Ti-26-Nb#0, Ti-36Nb#0 e Ti-46Nb#0.

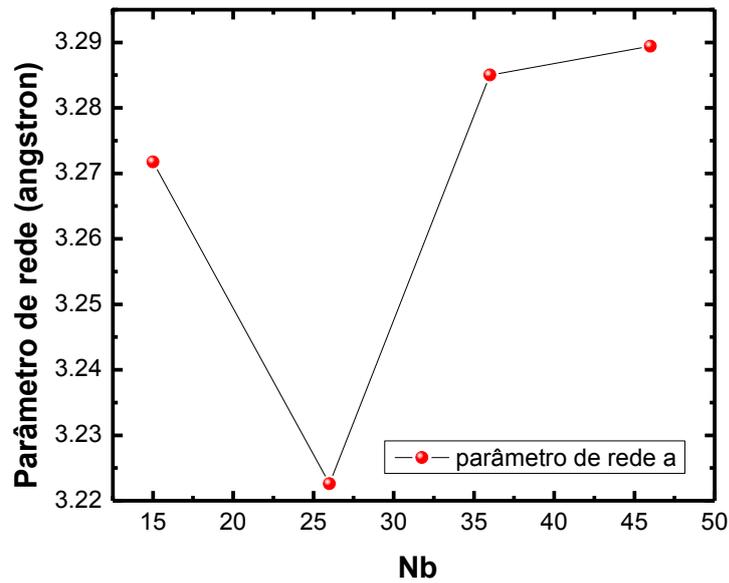


Figura 20 - Parâmetros de rede da fase β em função do teor de nióbio para as amostras após fusão

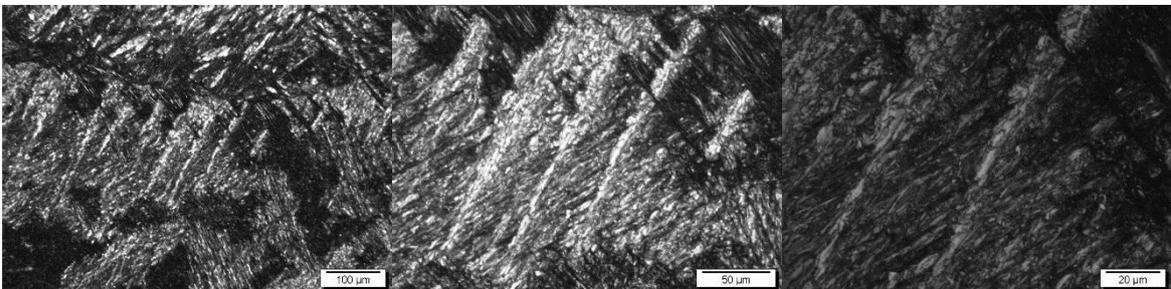


Figura 21 – Micrografias obtidas por microscopia óptica para as amostras da liga Ti-15Nb após a fusão

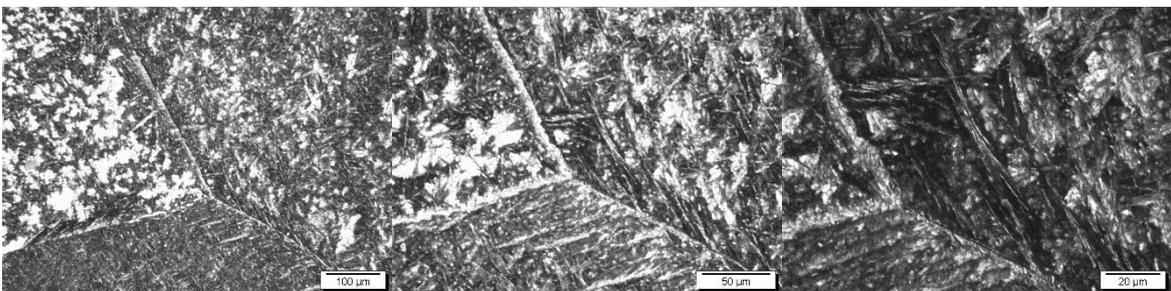


Figura 22 – Micrografias obtidas por microscopia óptica para as amostras da liga Ti-26Nb, após a fusão

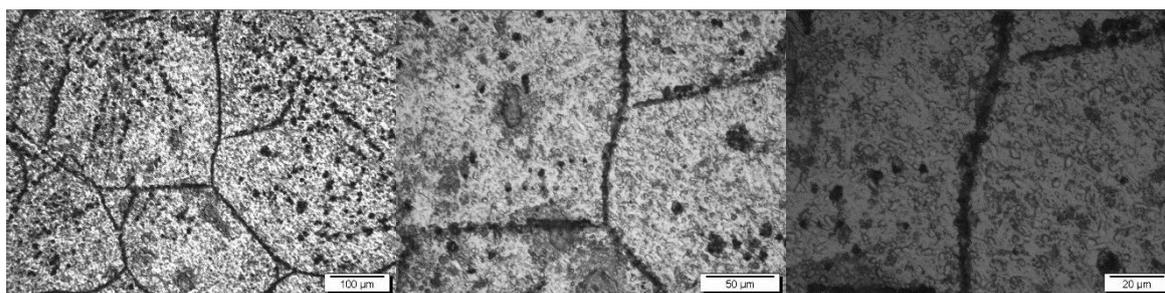


Figura 23 – Micrografias obtidas por microscopia óptica para as amostras da liga Ti-36Nb, após a fusão

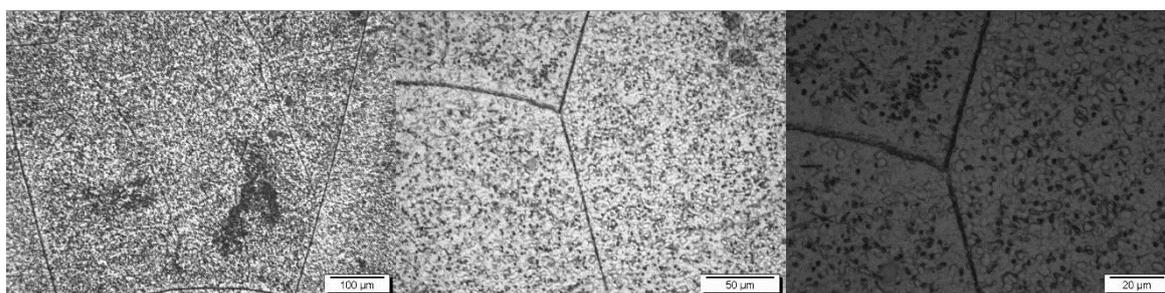


Figura 24 – Micrografias obtidas por microscopia óptica para as amostras da liga Ti-46Nb, após a fusão

Para a amostra Ti-15Nb#0, observa-se a presença de agulhas aciculares características da fase α' , que possui estrutura cristalina hexagonal compacta. Observa-se também a presença de estruturas aciculares mais alongadas e grossas, indicando a presença da fase ortorrômbica α'' . Essa fase metaestável pode ter surgido devido ao gradiente de temperatura entre a parte da amostra mais próxima do cadinho e o restante do volume da amostra. Para a amostra Ti-26Nb#0, observa-se a presença de agulhas mais alongadas e grossas, atribuídas à fase α'' , com algumas regiões de fase β . Para as amostras Ti-36Nb#0 e Ti-46Nb#0 as micrografias são características de amostras com predominância da fase β , com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura são mostradas nas Figuras 25 a 28.

As imagens obtidas por MEV corroboram os resultados de MO. Para a amostra Ti-15Nb#0 observa-se a presença de estruturas aciculares (as chamadas estruturas de Widmanstätten), características de amostras

aquecidas a altas temperaturas e resfriadas até a região do campo ($\alpha+\beta$). A amostra Ti-26Nb#0 apresenta regiões com estruturas alongadas atribuídas à fase α ". Para as amostras Ti-36Nb#0 e Ti-46Nb#0 observa-se uma superfície uniforme, atribuída à fase β .

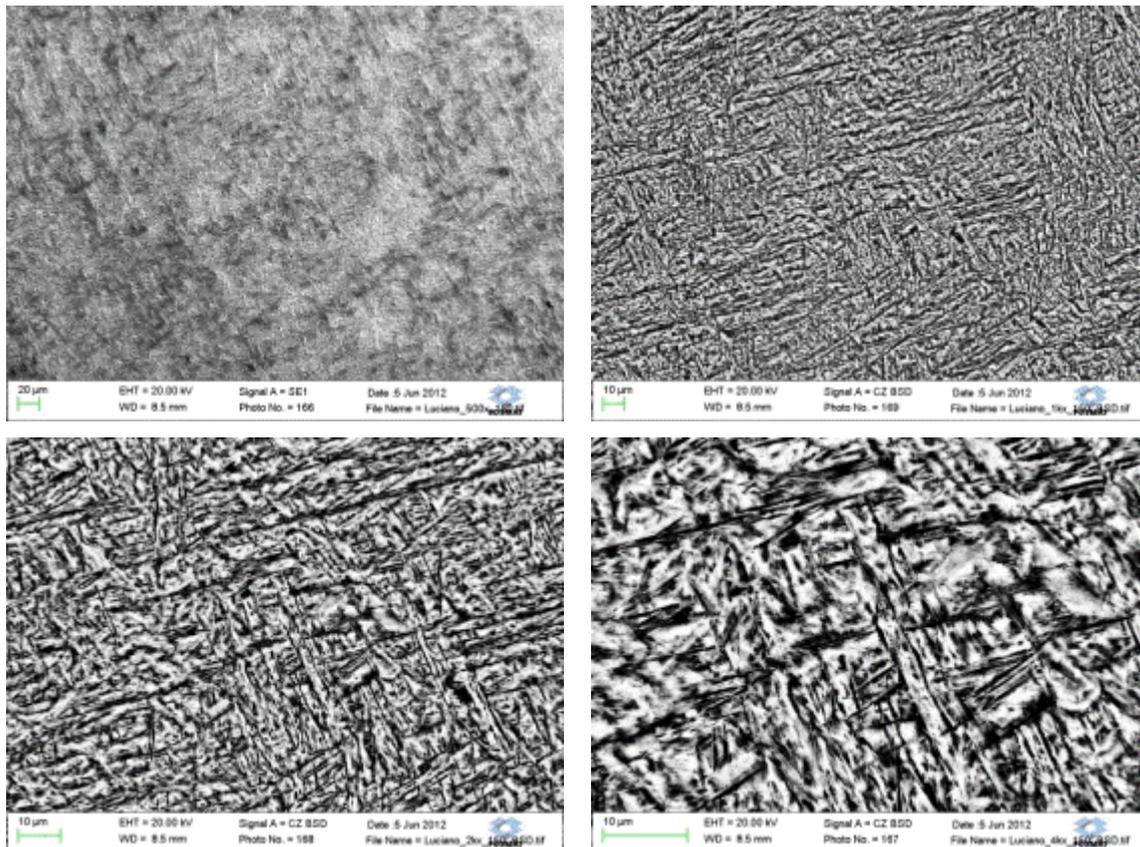


Figura 25 - Micrografias obtidas por MEV para a amostra da liga Ti-15Nb, após a fusão

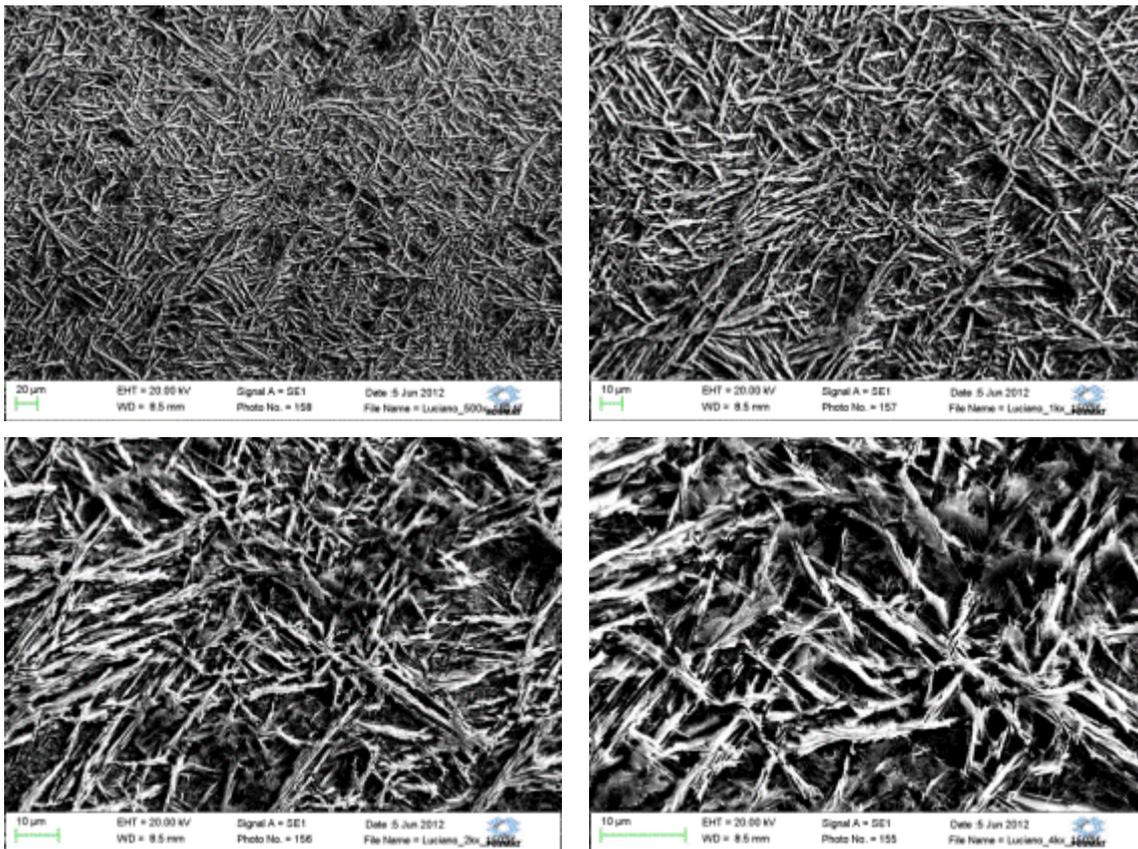


Figura 26 - Micrografias obtidas por MEV para a amostra da liga Ti-26Nb, após a fusão

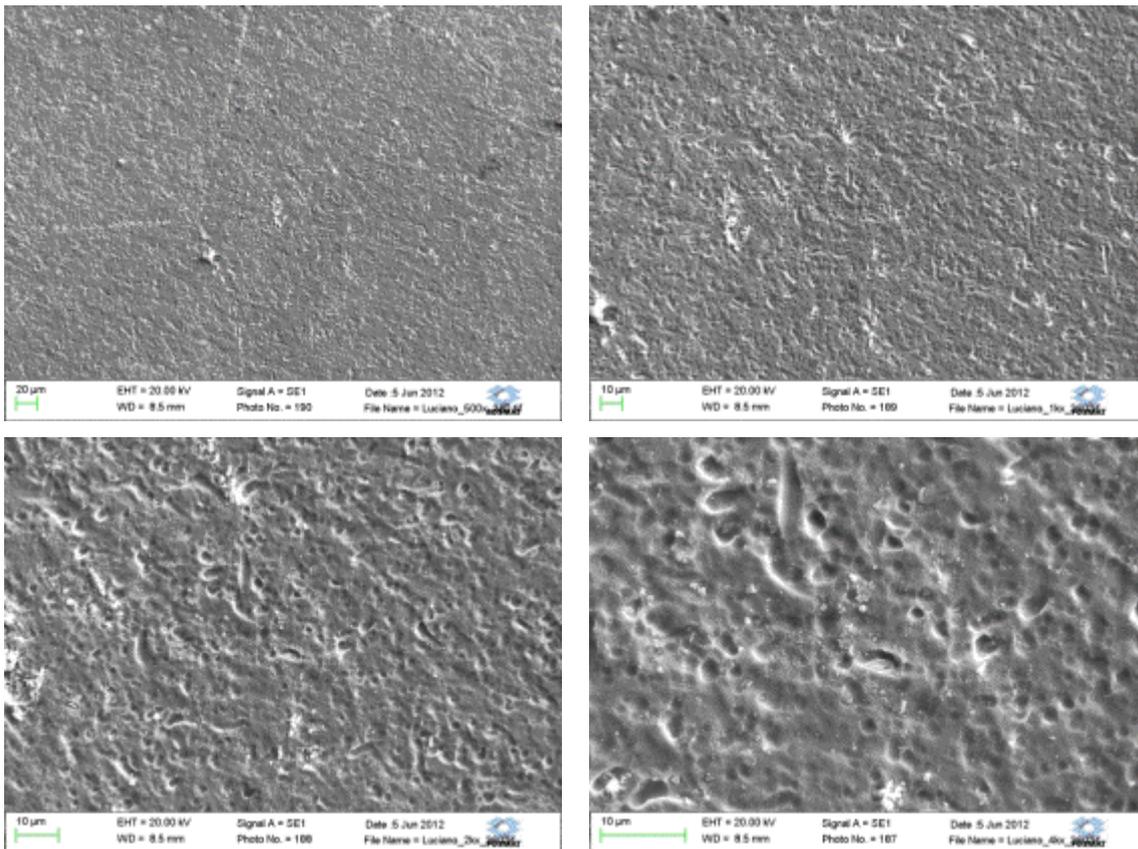


Figura 27 - Micrografias obtidas por MEV para a amostra da liga Ti-36Nb, após a fusão

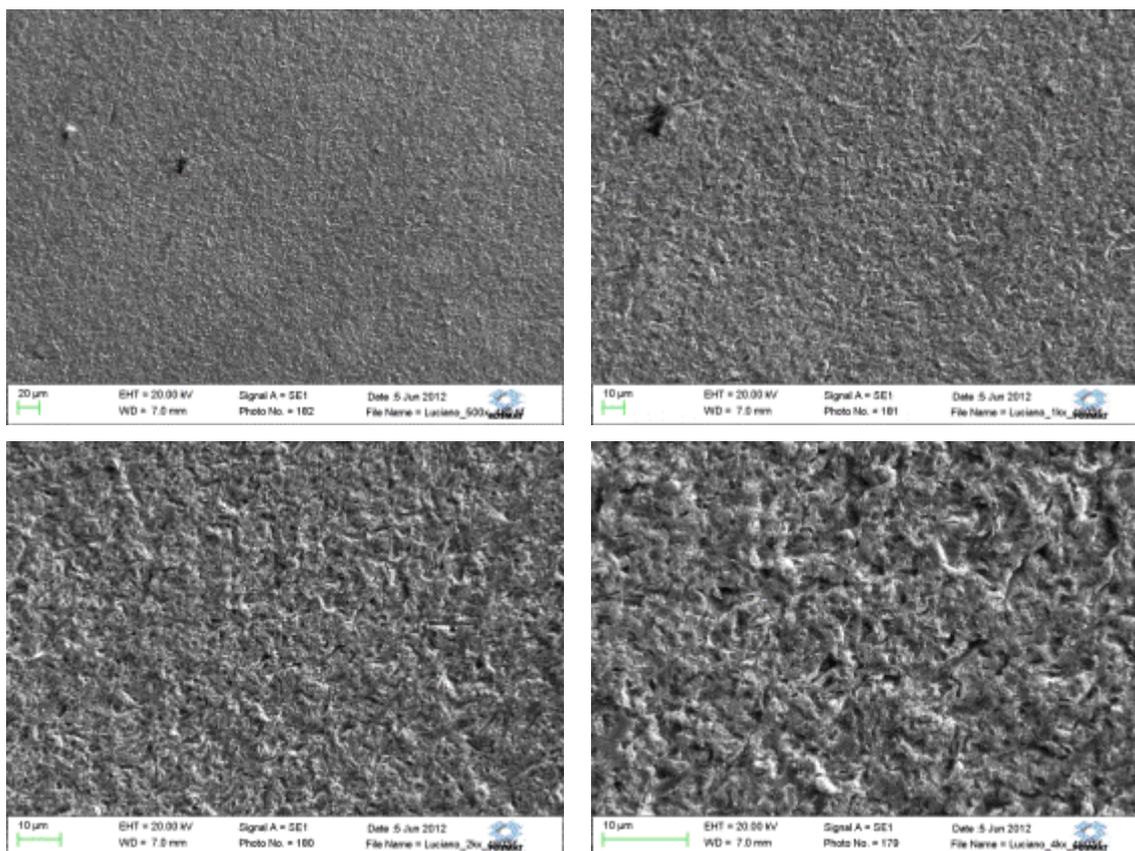


Figura 28 - Micrografias obtidas por MEV para a amostra da liga Ti-46Nb, após a fusão

Os resultados de microdureza das amostras Ti-15Nb#0, Ti-26-Nb#0, Ti-36Nb#0 e Ti-46Nb#0 são respectivamente (239 ± 9) HV, (315 ± 4) HV, (207 ± 5) HV e (216 ± 11) HV. Os valores sofrem variação significativa com o aumento do teor de nióbio, entretanto, a microdureza dependerá também das microestruturas presentes em cada uma das amostras. Para o Ti-cp, a microdureza relaciona-se com as fases de modo que a dureza é maior na seguinte ordem: $\omega > \alpha' > \alpha'' > \beta > \alpha$. Lee e colaboradores (2002) e Silva e colaboradores (2012) apresentaram resultados semelhantes em suas análises em ligas com diferentes concentrações de nióbio. Os autores atribuem os valores de dureza de suas amostras à presença da fase α , que torna o material mais duro, enquanto a fase β torna a amostra menos rígida.

4.2 Efeito dos Tratamentos Termomecânicos

Nesta seção, serão analisados os resultados obtidos nas condições bruta de fusão, após laminação e após tratamento térmico (Ti-XNb#0, Ti-XNb#1 e Ti-XNb#2 respectivamente, onde X = 15%p, 26%p, 36%p e 46%p).

As densidades das amostras na condição bruta de fusão, após laminação e após tratamento térmico, são apresentadas na Figura 29.

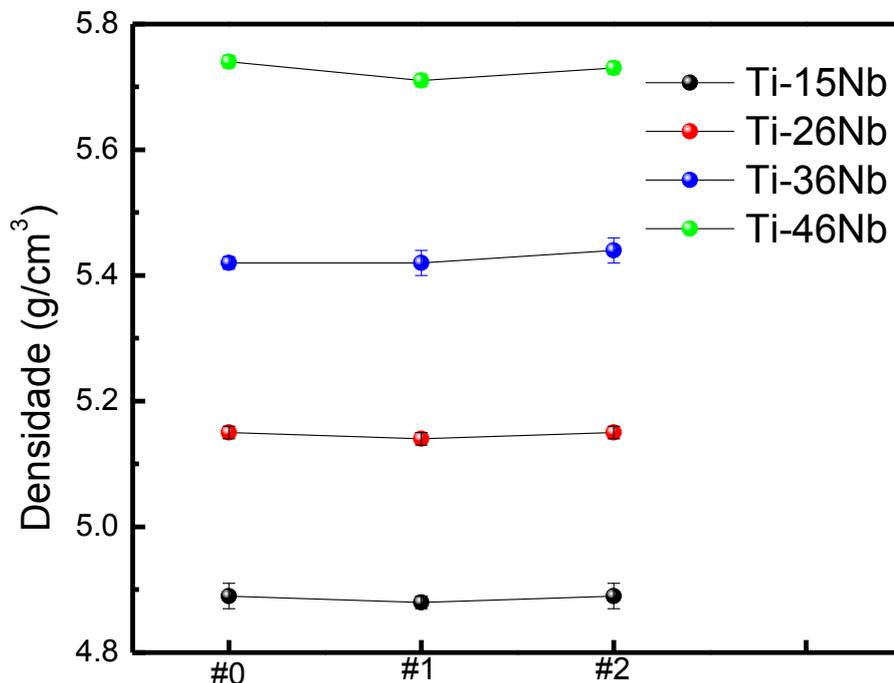


Figura 29 – Densidade das amostras das ligas do sistema Ti-Nb após a fusão, após laminação e após tratamento térmico

Observa-se que a densidade permanece sem variação em todas as etapas de processamento, indicando que durante a laminação não houve incorporação em grandes quantidades de elementos, visto que a laminação não ocorre em atmosfera controlada. Durante o tratamento térmico de homogeneização, realizado em regime de ultra alto vácuo, não ocorre ganho

nem perda de elementos de modo significativo para alterar a densidade das amostras.

Os difratogramas de raios X das amostras das ligas do sistema Ti-Nb após a fusão, após laminação e após tratamento térmico, são apresentados nas Figuras 30 a 33.

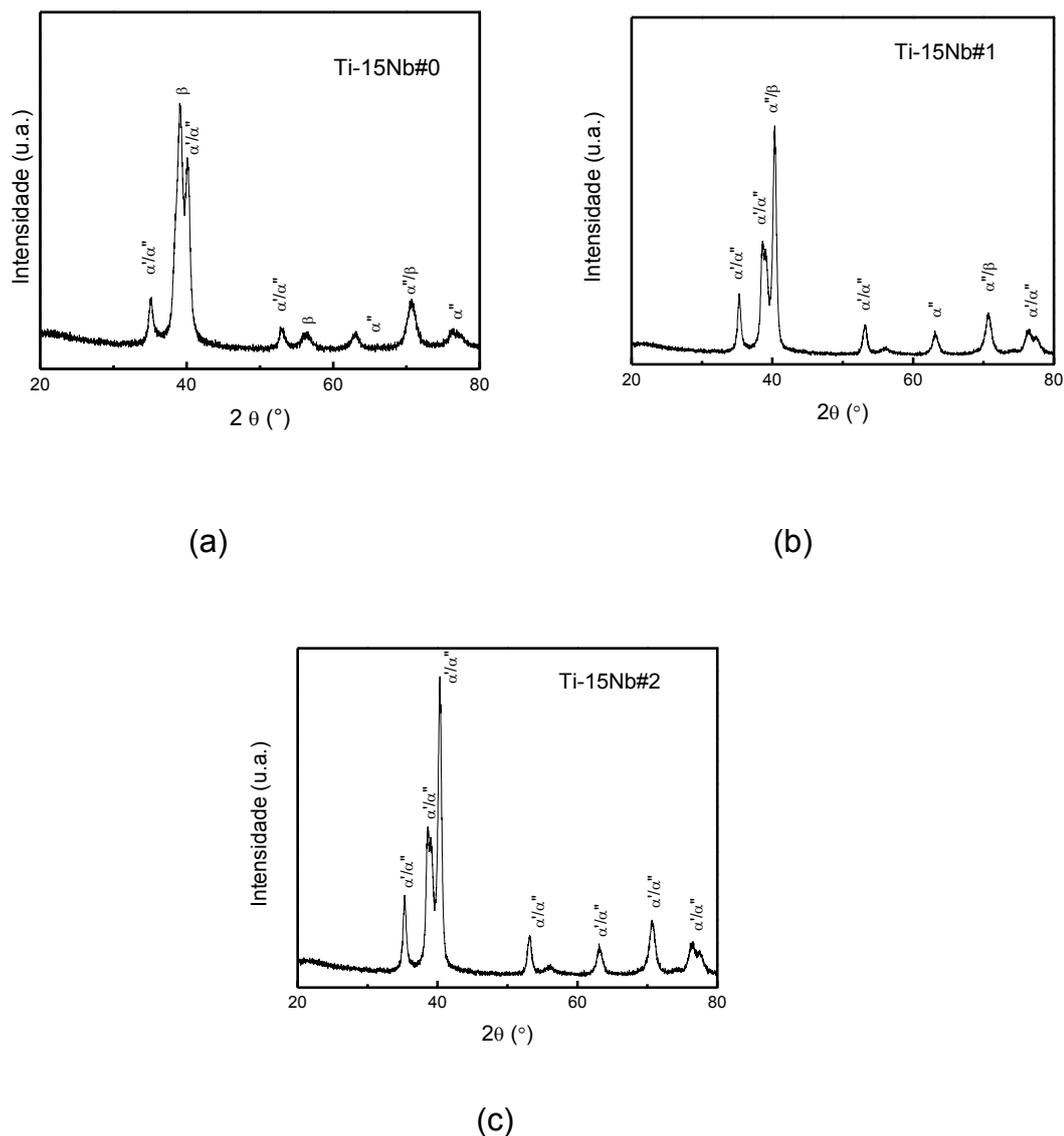


Figura 30 – Difratogramas de raios X para as amostras Ti-15Nb#0 (a), Ti-15Nb#1 (b) e Ti-15Nb#2 (c)

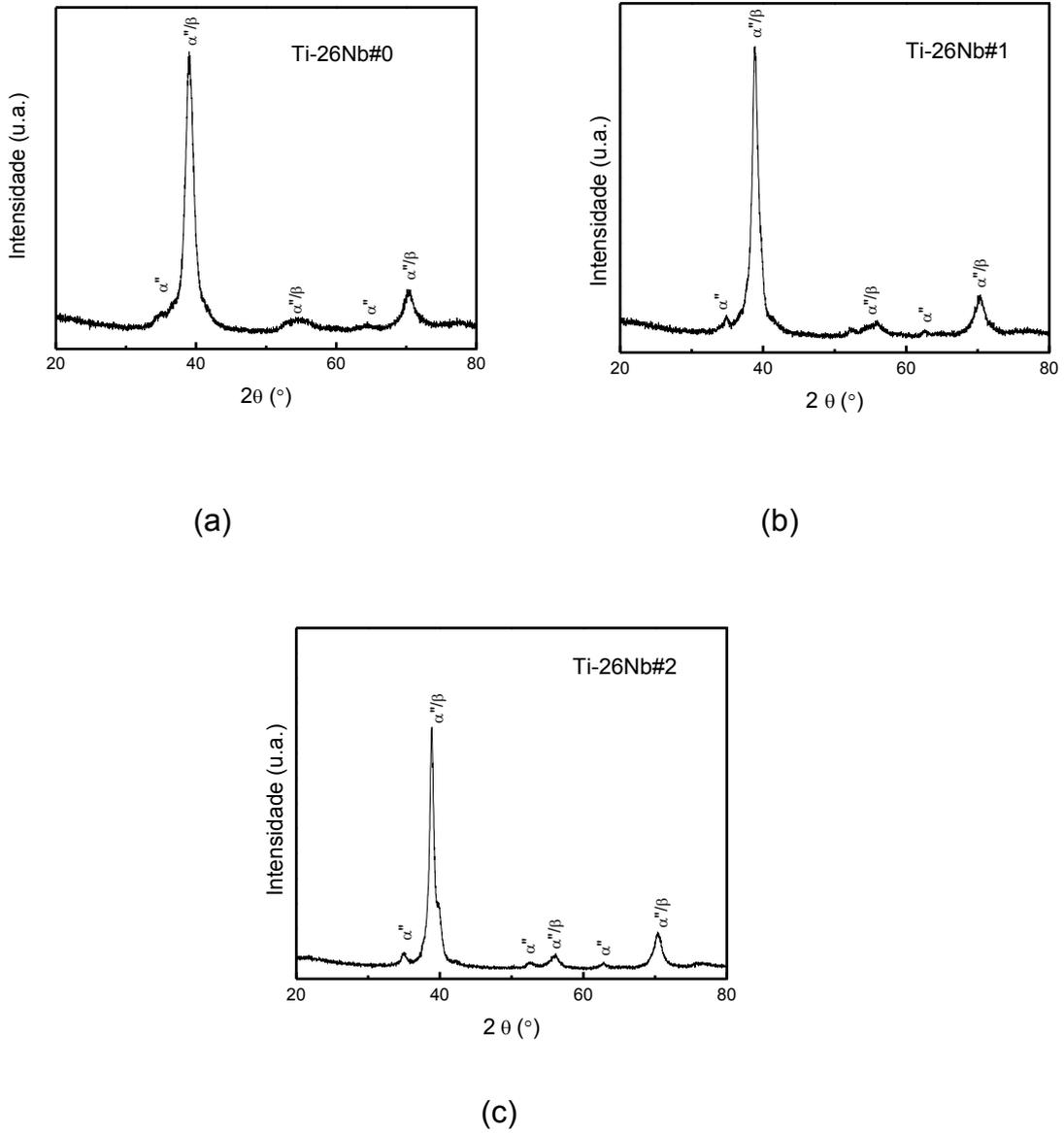


Figura 31 – Difratomogramas de raios X para as amostras Ti-26Nb#0 (a), Ti-26Nb#1 (b) e Ti-26Nb#2 (c)

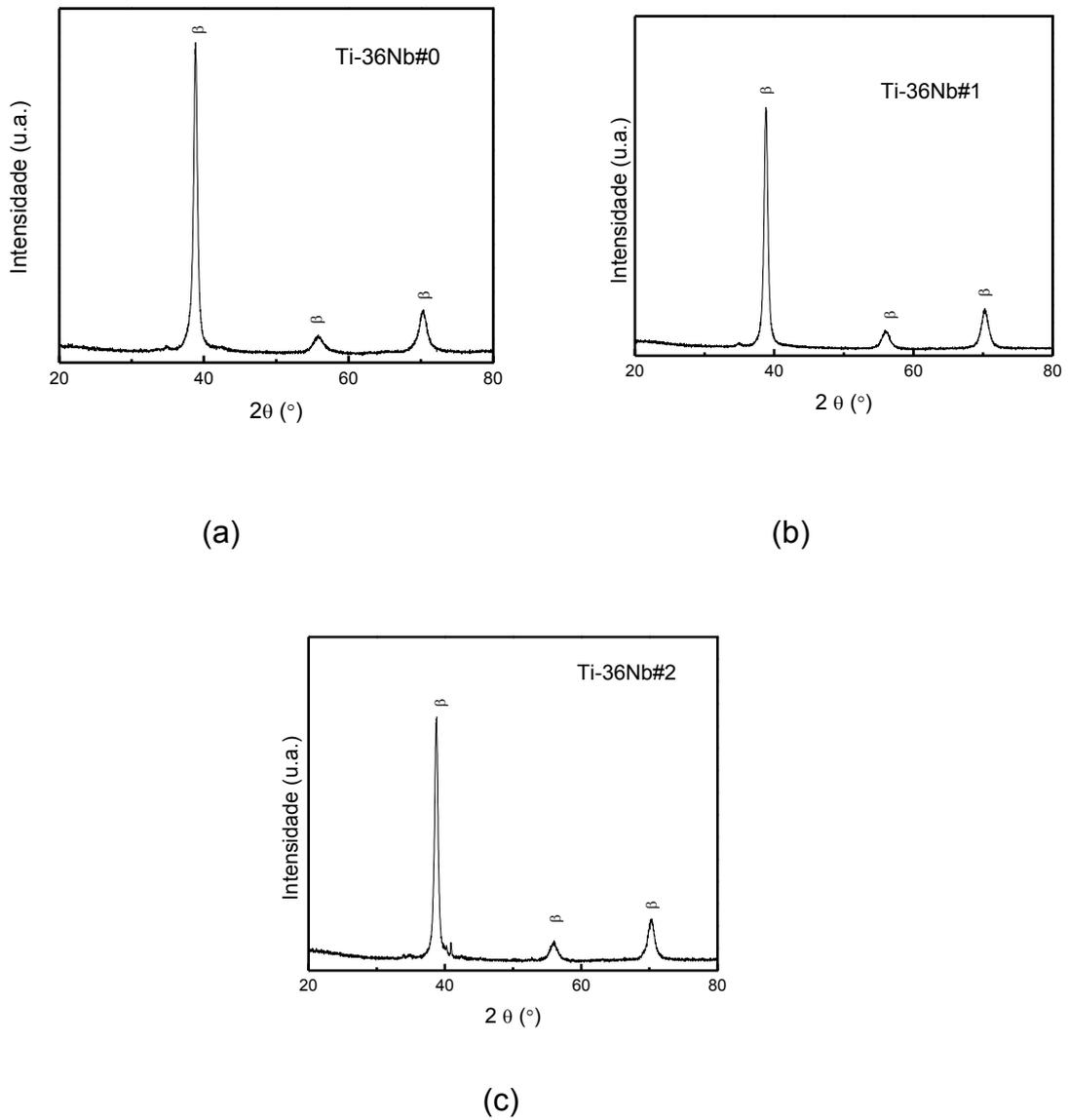


Figura 32 – Difratomogramas de raios X para as amostras Ti-36Nb#0 (a), Ti-36Nb#1 (b) e Ti-36Nb#2 (c)

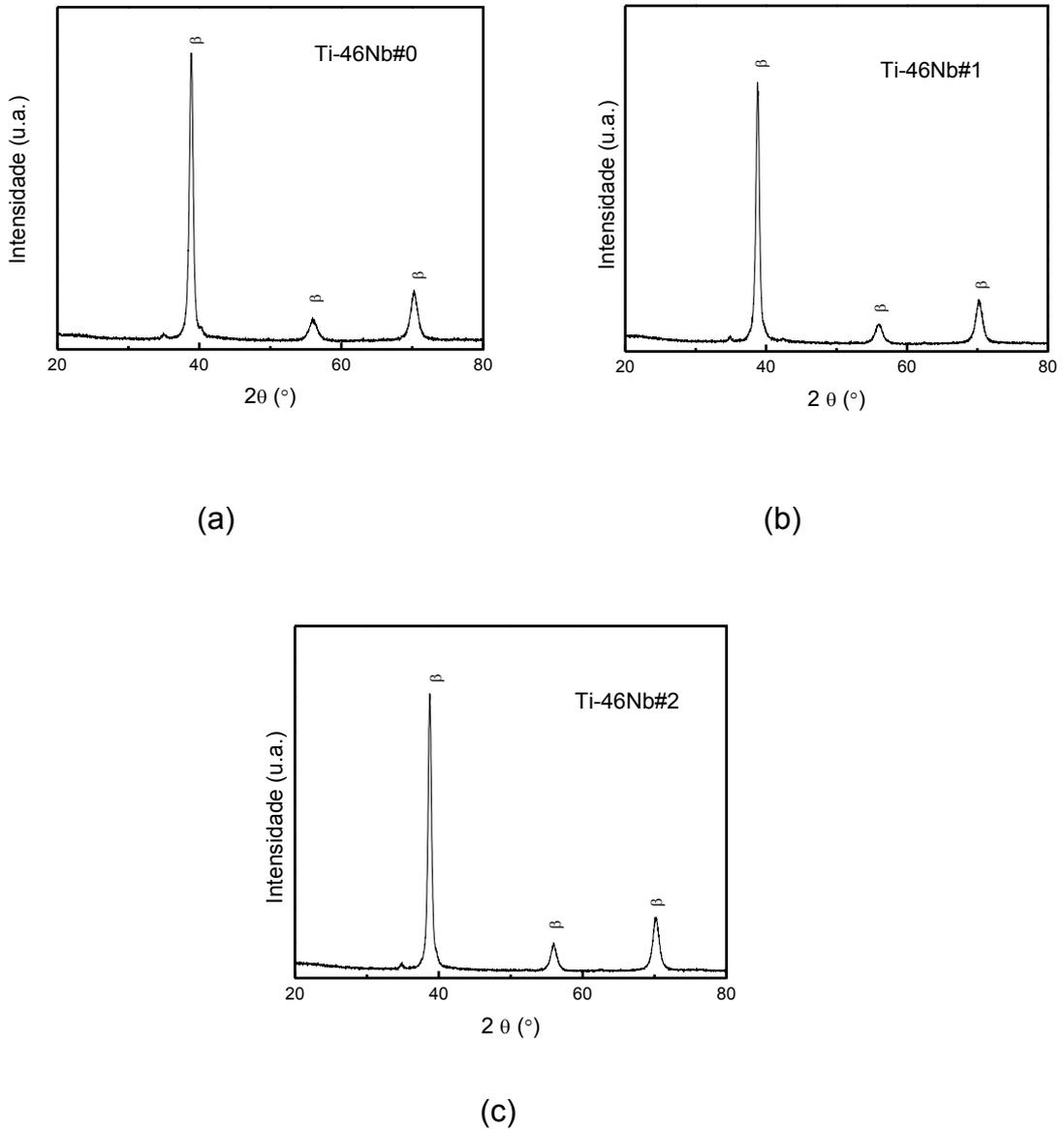
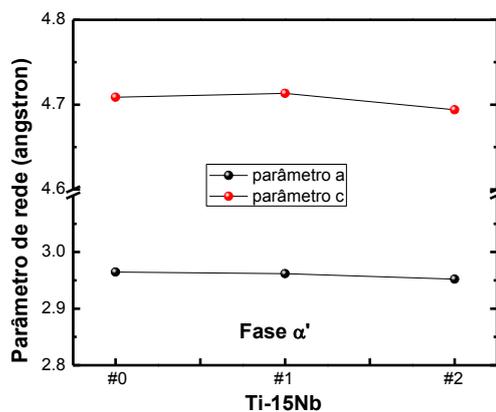


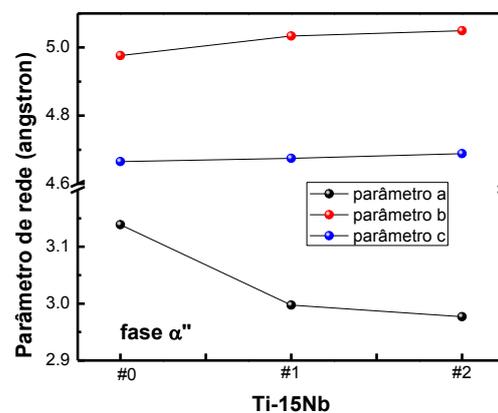
Figura 33 – Difratogramas de raios X para as amostras Ti-46Nb#0 (a), Ti-46Nb#1 (b) e Ti-46Nb#2 (c)

Observa-se em todas as condições que os tratamentos termomecânicos não provocaram nenhum tipo de alteração estrutural nas amostras. Os padrões de difração são mantidos da fusão ao tratamento térmico de homogeneização.

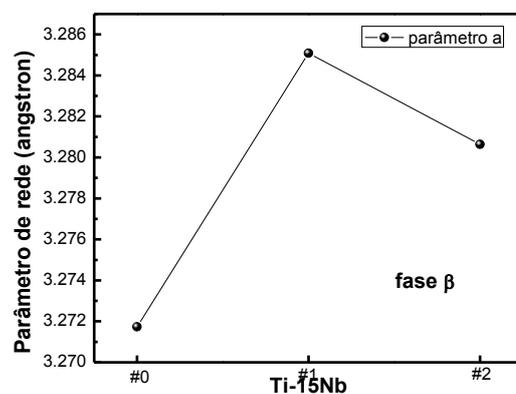
Em relação aos parâmetros de rede da amostra Ti-15Nb, os valores são apresentados na Figura 34.



(a)



(b)



(c)

Figura 34 – Parâmetros de rede para as amostras da liga Ti-15Nb após fusão (a), após laminação (b) e após tratamento térmico de homogeneização (c)

Observa-se que a os parâmetros de rede da fase α' não sofrem grandes alterações com os tratamentos termomecânicos aos quais as amostras foram submetidas. O parâmetro a da fase α'' apresenta alteração significativa após a laminação, caso análogo à fase β . A fração volumétrica de cada fase nas condições estudadas é determinante para justificar tais alterações nos parâmetros de rede, visto que da fusão para a laminação, houve redução da fase β de 35,23% para 17,99% e aumento da fase α'' de 35,35% para 49,78%. A variação das fases é apresentada na Figura 35.

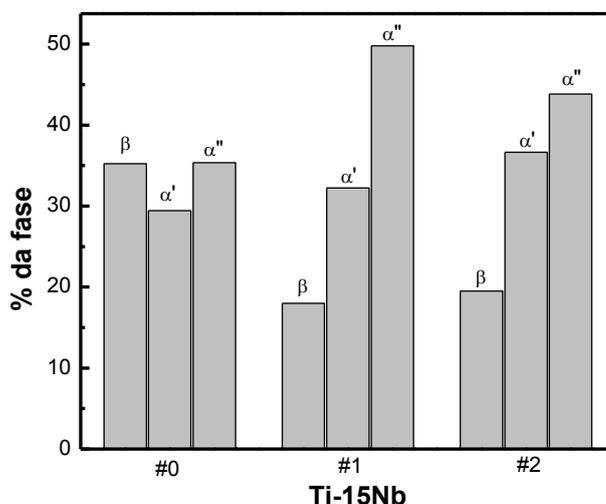


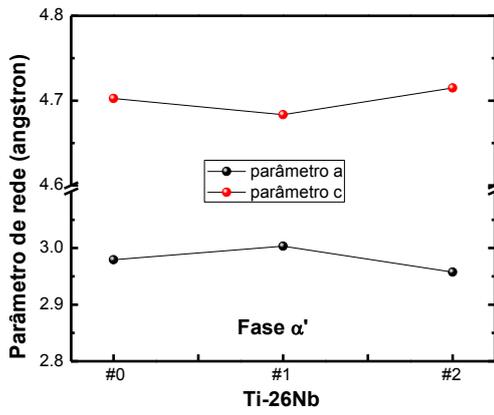
Figura 35 – Distribuição das fases da amostra Ti-15Nb após fusão (#0), laminação (#1) e tratamento térmico (#2)

Para a amostra Ti-26Nb, os valores dos parâmetros de rede são mostrados na Figura 36.

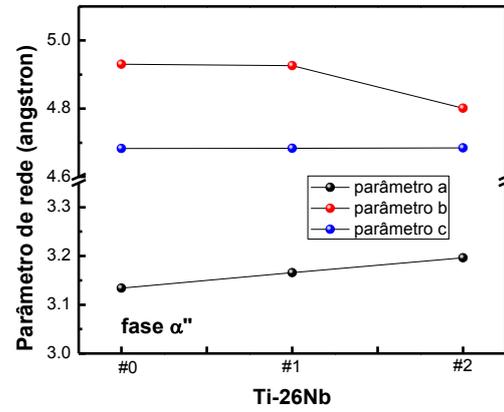
De modo análogo à Ti-15Nb, as variações dos parâmetros de rede são atribuídas às variações da fração volumétrica das fases presentes na liga. A distribuição das fases da liga Ti-26Nb após fusão, laminação e tratamento térmico é apresentada na Figura 37.

Para as amostras Ti-36Nb e Ti-46Nb, os valores dos parâmetros de rede são apresentados na Figura 38.

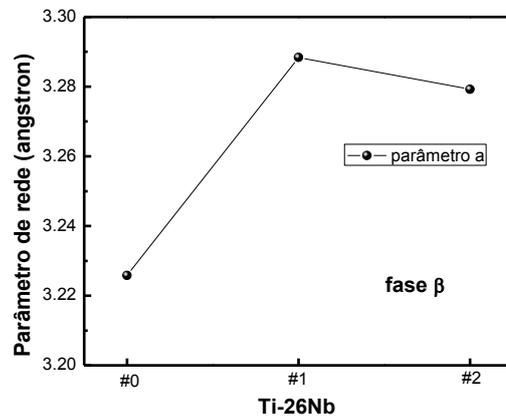
As ligas Ti-36Nb e Ti-46Nb apresentam apenas fase β em sua composição.



(a)



(b)



(c)

Figura 36 – Parâmetro de rede para as amostras da liga Ti-26Nb após fusão (a), após laminação (b) e após tratamento térmico de homogeneização (c)

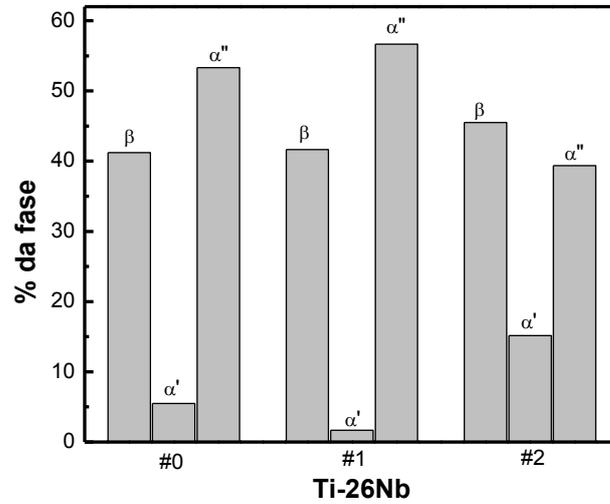


Figura 37 – Distribuição das fases da amostra Ti-15Nb após fusão (#0), laminação (#1) e tratamento térmico (#2)

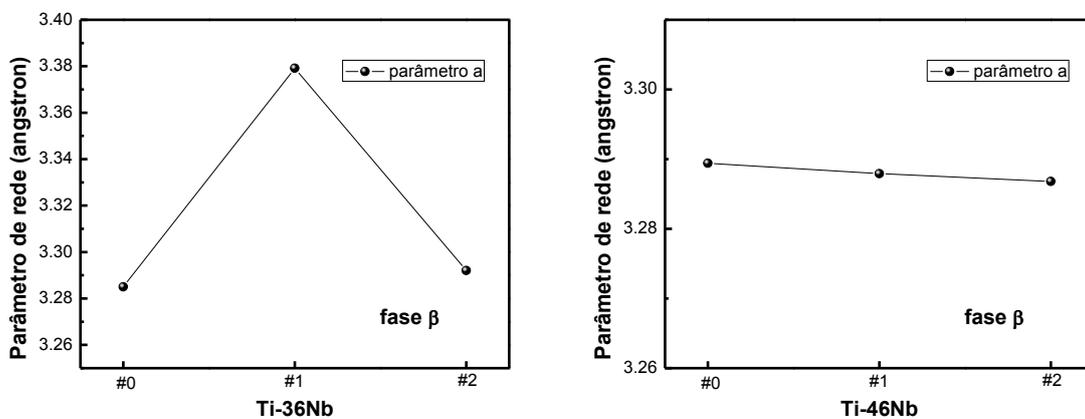
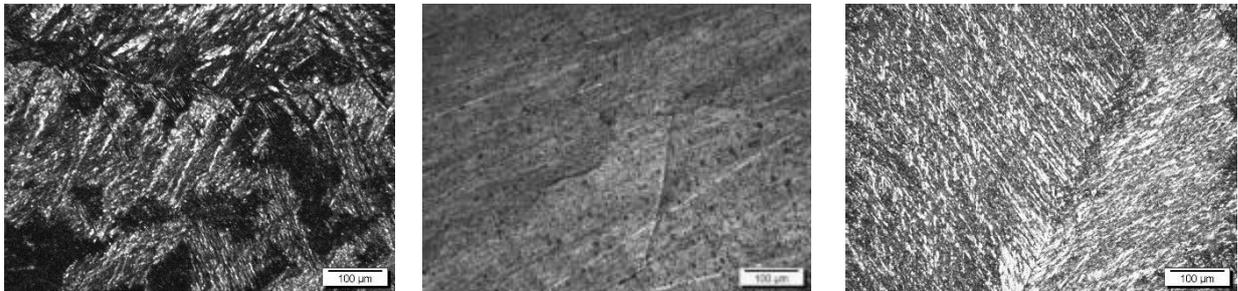


Figura 38 – Parâmetro de rede para as amostras das ligas Ti-36Nb e Ti-46Nb após fusão (a), após laminação (b) e após tratamento térmico de homogeneização (c)

As micrografias obtidas por MO das amostras das ligas Ti-15Nb, Ti-26Nb, Ti-36Nb e Ti-46Nb, nas condições após a fusão, após laminação e após tratamento térmico, são mostradas nas Figuras 39 a 42.

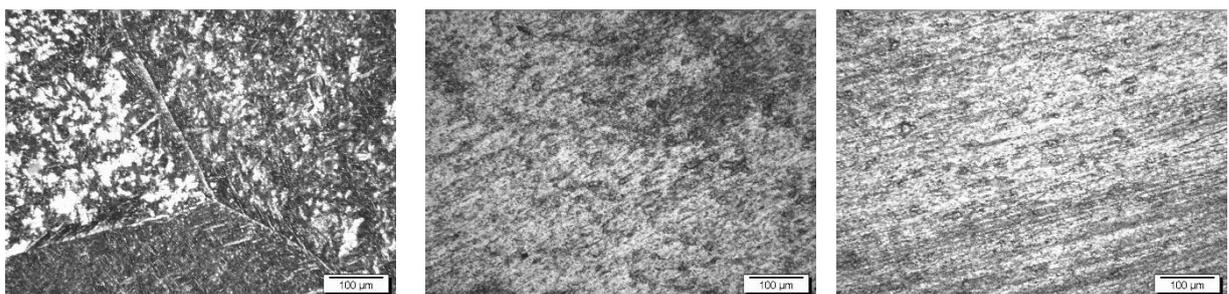


Ti-15Nb#0

Ti-15Nb#1

Ti-15Nb#2

Figura 39 – Micrografias obtidas por microscopia óptica para as amostras da liga Ti-15Nb, após fusão, após laminação e após tratamento térmico

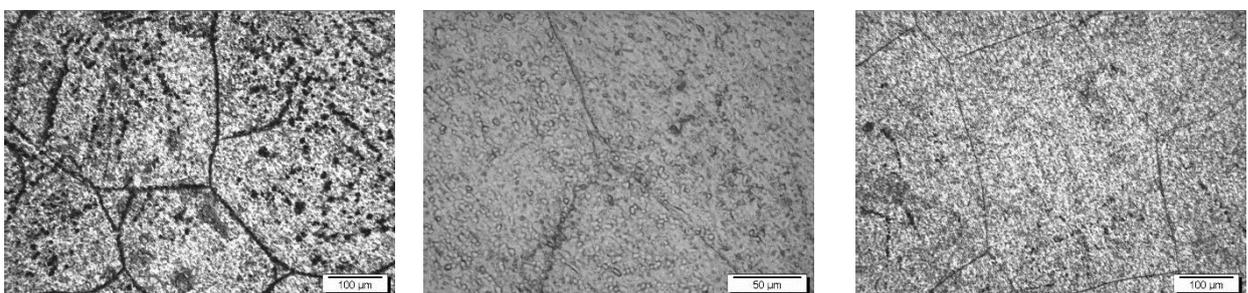


Ti-26Nb#0

Ti-26Nb#1

Ti-26Nb#2

Figura 40 – Micrografias obtidas por microscopia óptica para as amostras da liga Ti-26Nb, após fusão, após laminação e após tratamento térmico



Ti-36Nb#0

Ti-36Nb#1

Ti-36Nb#2

Figura 41 – Micrografias obtidas por microscopia óptica para as amostras da liga Ti-36Nb, após fusão, após laminação e após tratamento térmico

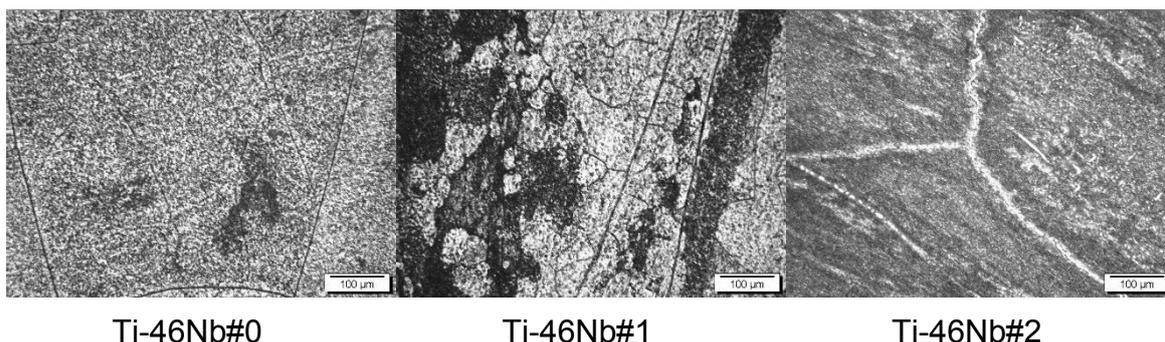


Figura 42 – Micrografias obtidas por microscopia óptica para as amostras da liga Ti-46Nb, após fusão, após laminação e após tratamento térmico

Em relação à microestrutura, observa-se um efeito significativo nas etapas de processamento aos quais as amostras foram submetidas. Em todas as amostras, observa-se que após a laminação, ocorre uma diminuição de tamanho dos grãos, por consequência do processo agressivo de conformação e que após o tratamento térmico, ocorre o aumento do tamanho de grão por conta da remoção das tensões oriundas da laminação. Para a amostra Ti-15Nb#0, observa-se a presença de agulhas aciculares características da fase α' , que possui estrutura cristalina hexagonal compacta. Observa-se também a presença de estruturas aciculares mais alongadas e grossas, indicando a presença da fase ortorrômbica α'' . Essa fase metaestável pode ter surgido devido ao gradiente de temperatura entre a parte da amostra mais próxima do cadinho e o restante do volume da amostra. Para a amostra Ti-26Nb#0, observa-se a presença de agulhas mais alongadas e grossas, atribuídas à fase α'' , com algumas regiões de fase β . Para as amostras Ti-36Nb#0 e Ti-46Nb#0 as micrografias são características de amostras com predominância da estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, ou seja, fase β . Nas micrografias das amostras Ti-15Nb#1 e Ti-46Nb#1 é possível observar a presença de grãos pequenos e deformados por conta da laminação. Após a laminação, as tensões internas presentes nas amostras dificulta a obtenção de micrografias. Nas amostras Ti-15Nb#2 e Ti-26Nb#2 observa-se uma distribuição mais regular das estruturas aciculares, resultado da remoção das tensões internas oriundas do processo de laminação. O mesmo pode ser visto nas amostras Ti-36Nb#2 e Ti-46Nb#2 que apresentam grãos maiores em relação à etapa anterior.

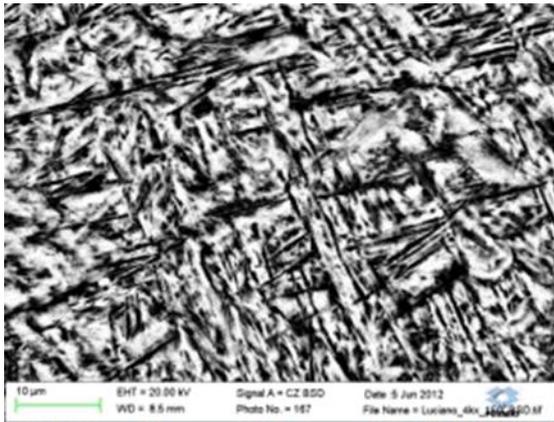
As micrografias obtidas por MEV das amostras das ligas do sistema Ti-Nb, nas condições após fusão, após laminação e após tratamento térmico, são mostradas nas Figuras 43 a 46.

As imagens obtidas por MEV corroboram os resultados de MO. Para a amostra Ti-15Nb#0 observa-se a presença de estruturas aciculares (as chamadas estruturas de Widmanstätten), características de amostras aquecidas a altas temperaturas e resfriadas até a região do campo ($\alpha+\beta$). A amostra Ti-26Nb#0 apresenta regiões com estruturas alongadas atribuídas à fase α ". Para as amostras Ti-36Nb#0 e Ti-46Nb#0 observa-se uma superfície uniforme, atribuída à fase β . De modo análogo à microscopia óptica, as tensões internas das amostras na condição após laminação dificultam a obtenção de micrografias com informações relevantes. Nas amostras Ti-15Nb#2 e Ti-26Nb#2 observa-se uma distribuição mais regular das estruturas aciculares. As amostras Ti-36Nb#2 e Ti-46Nb#2 apresentam grãos maiores e homogêneos.

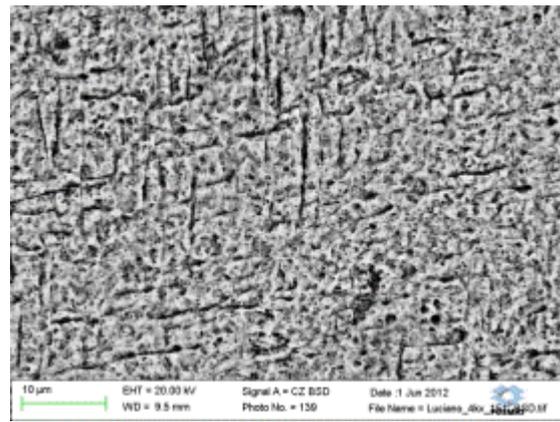
Os valores obtidos nos ensaios de microdureza das amostras das ligas Ti-15Nb, Ti-26-Nb, Ti-36Nb e Ti-46Nb, nas condições após a fusão, após laminação e após tratamento térmico, são mostradas na Figura 47.

Vários fatores podem influenciar a microdureza da liga como, por exemplo, endurecimento por precipitação de fases, envelhecimento por deformação, endurecimento por solução sólida e a estrutura cristalina (COLLINGS, 1984; SHACKELFORD, 2008). Assim diversos tipos de processamentos podem afetar a microestrutura das ligas, implicando numa alteração de propriedades mecânicas como a dureza.

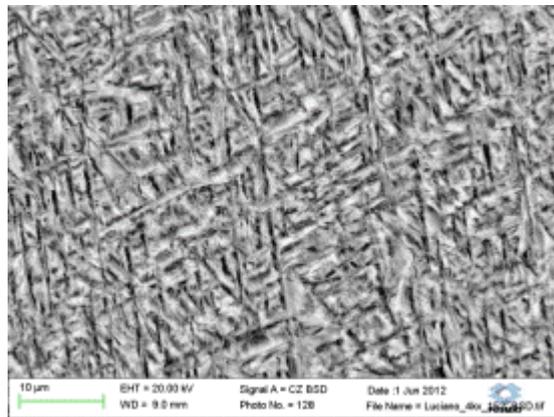
Em todas as concentrações de nióbio, observa-se um aumento da microdureza da condição bruta de fusão (#0) para a condição após laminação (#1). Entretanto, após o tratamento térmico, observa-se que as amostras Ti-15Nb e Ti-36Nb tiveram um acréscimo no valor de microdureza, enquanto as amostras Ti-26Nb e Ti-46Nb tiveram uma redução no valor de microdureza. Nas ligas a base de titânio, o teor de oxigênio influencia de maneira significativa os valores de dureza. Uma análise baseada no teor de oxigênio será descrita nos próximos tópicos.



(a)

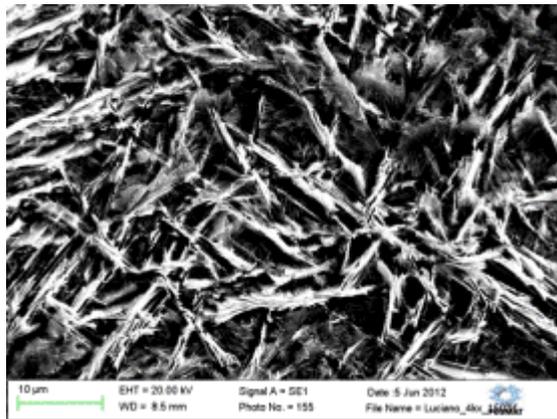


(b)

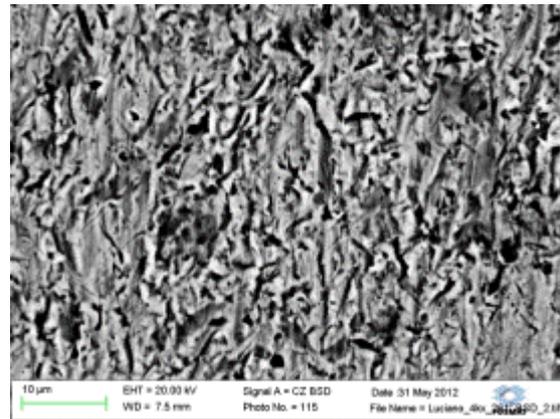


(c)

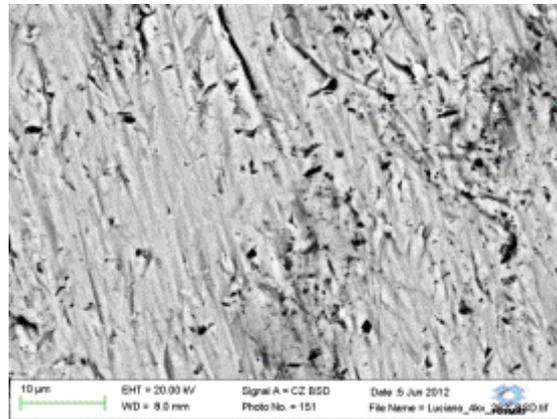
Figura 43 – Micrografias das amostras (a) Ti-15Nb#0, (b) Ti-15Nb#1 e (c) Ti-15Nb#2



(a)



(b)



(c)

Figura 44 – Micrografias das amostras (a) Ti-26Nb#0, (b) Ti-26Nb#1 e (c) Ti-26Nb#2

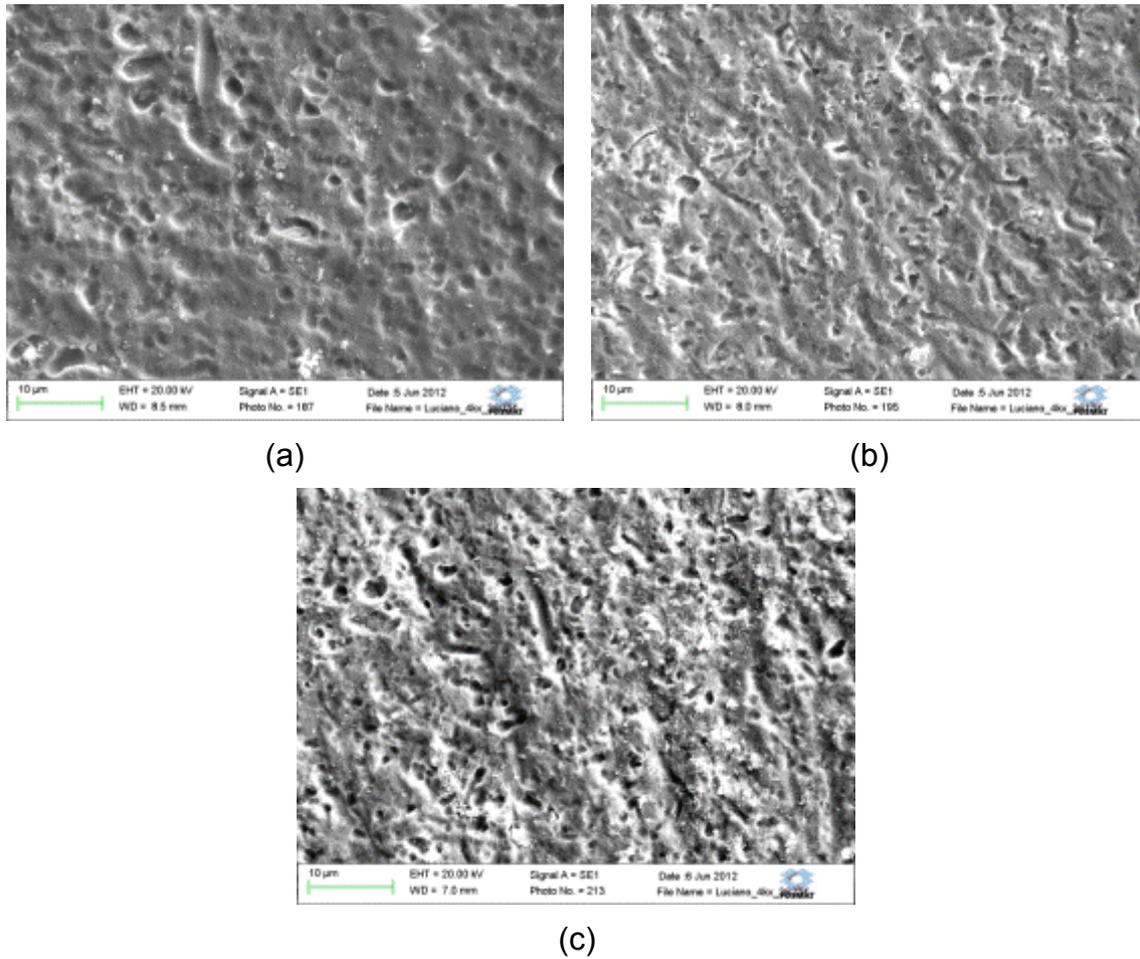
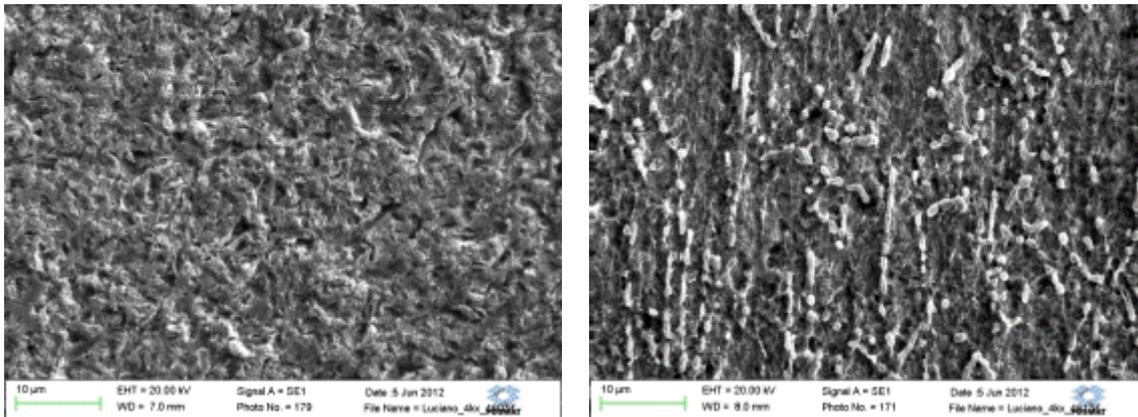
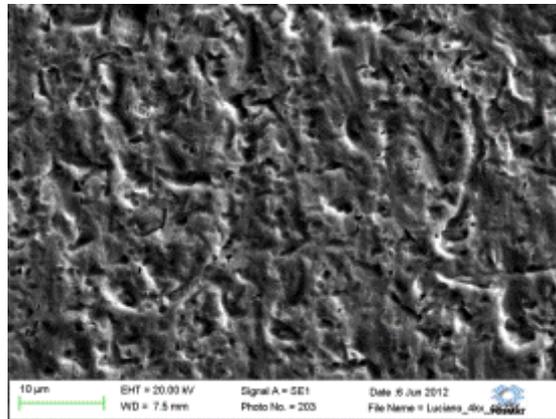


Figura 45 – Micrografias das amostras (a) Ti-36Nb#0, (b) Ti-36Nb#1 e (c) Ti-36Nb#2



(a)

(b)



(c)

Figura 46 – Micrografias das amostras (a) Ti-46Nb#0, (b) Ti-46Nb#1 e (c) Ti-46Nb#2

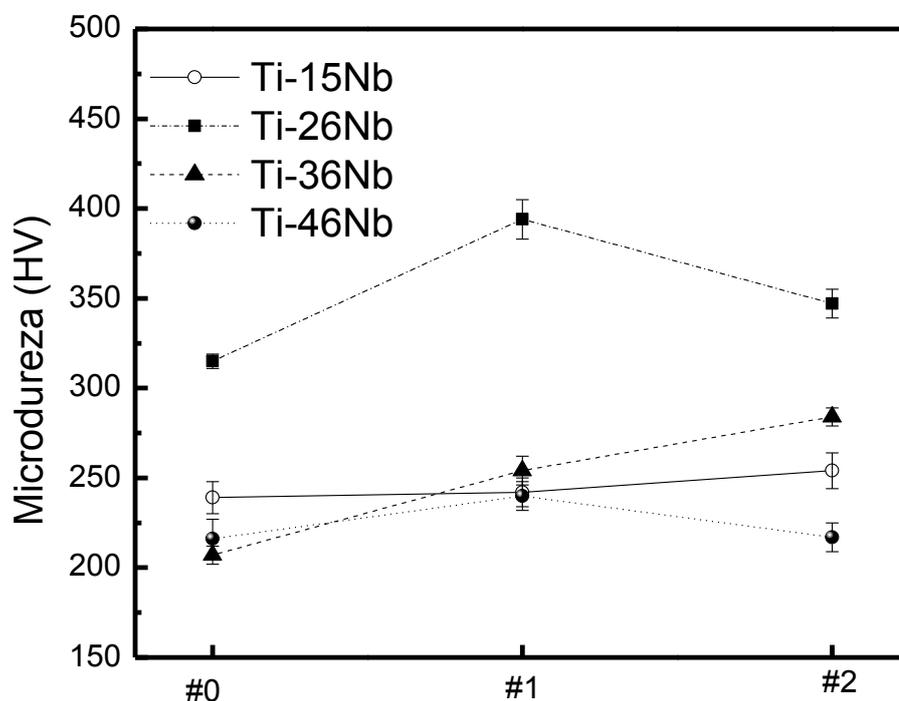


Figura 47 – Microdureza das amostras das ligas do sistema Ti-Nb após a fusão, após laminação e após tratamento térmico

4.3 Efeito do Soluto Substitucional

Para a análise do efeito do soluto substitucional (nióbio), foram consideradas as amostras na condição após tratamento térmico de homogeneização.

As densidades das amostras Ti-15Nb#2, Ti-26Nb#2, Ti-36Nb#2 e Ti-46Nb#2, em função do teor de Nb, são apresentadas na Figura 48. Os valores para as ligas com 5 e 10 % em peso de Nb, assim como os valores do Ti-cp e Nb puro, foram obtidos por Silva e colaboradores (2012).

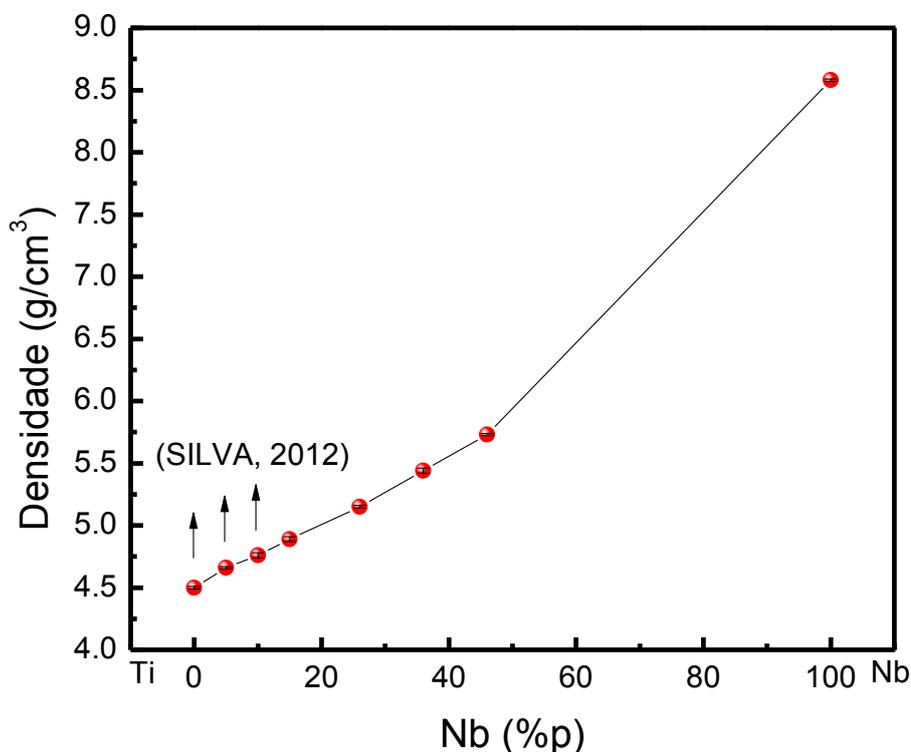


Figura 48 – Densidade em função do teor de nióbio para as amostras das ligas do sistema Ti-Nb após tratamento térmico

Verifica-se que a densidade aumenta conforme o teor de nióbio cresce. De fato, a densidade do titânio é de $4,51 \text{ g/cm}^3$ enquanto do nióbio é de $8,57 \text{ g/cm}^3$ (CALLISTER, 2002). Além disso, como a massa atômica do nióbio é aproximadamente o dobro da massa atômica do titânio e seus raios atômicos são aproximadamente iguais, a densidade do material vai aumentar significativamente. Dessa forma espera-se uma forte relação do teor de nióbio sobre a densidade, em consonância com os resultados apresentados.

A comparação dos difratogramas das amostras Ti-15Nb#2, Ti-26Nb#2, Ti-36Nb#2 e Ti-46Nb#2 é mostrada na Figura 49.

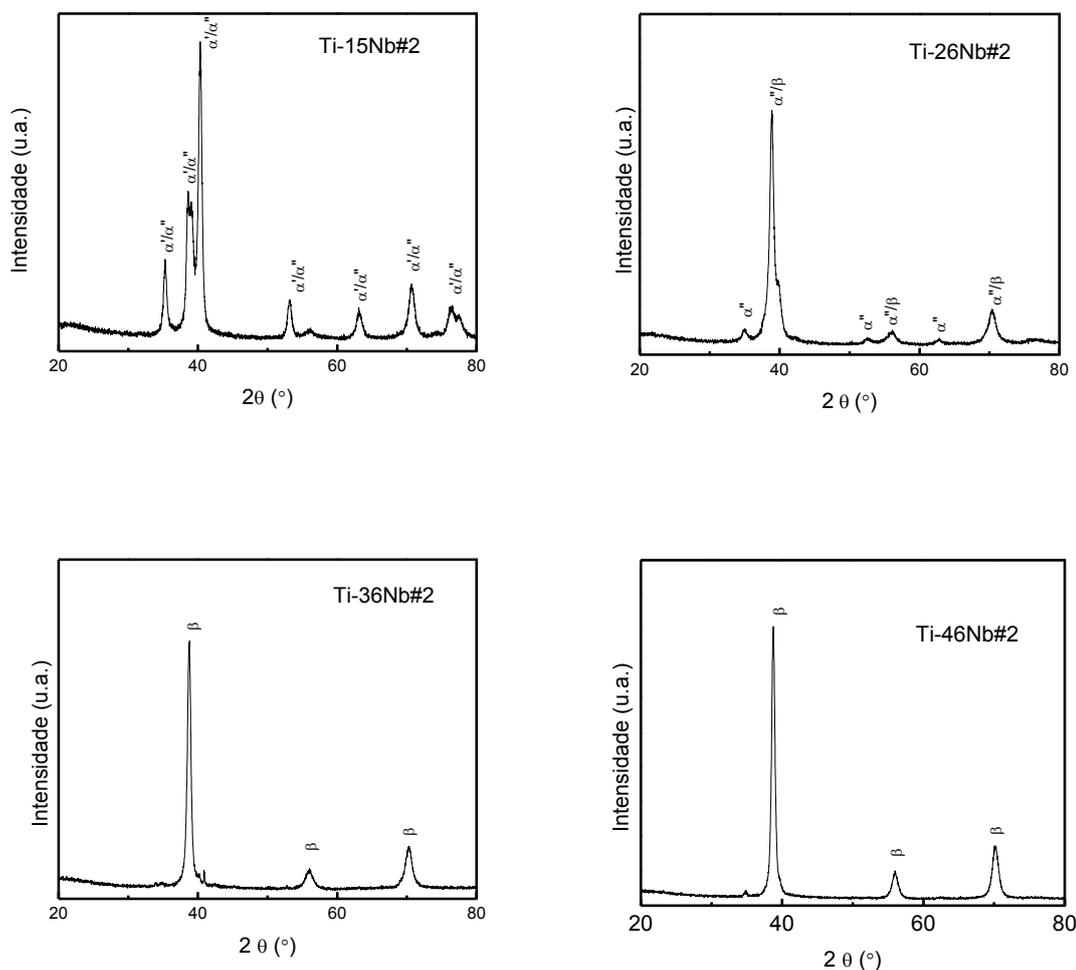


Figura 49 – Difratogramas de raios X para as amostras das ligas do sistema Ti-Nb, após tratamento térmico

Como o nióbio é um elemento beta estabilizador e o titânio em temperatura ambiente apresenta-se na fase α , o aumento na concentração de nióbio altera de maneira significativa a estrutura da liga. Observa-se que para a liga Ti-15%pNb, há a predominância da fase α' e α'' (hexagonal compacta e ortorrômbica respectivamente), cujas frações volumétricas somadas correspondem a 80,49% do total, conforme Figura 50. Com 26%p de nióbio, observa-se picos referentes à fase β (cúbica de corpo centrado), representando 41,66% do total e à fase α'' (ortorrômbica), com 56,66%. Para 36%p e 46%p de nióbio, há a predominância da fase β .

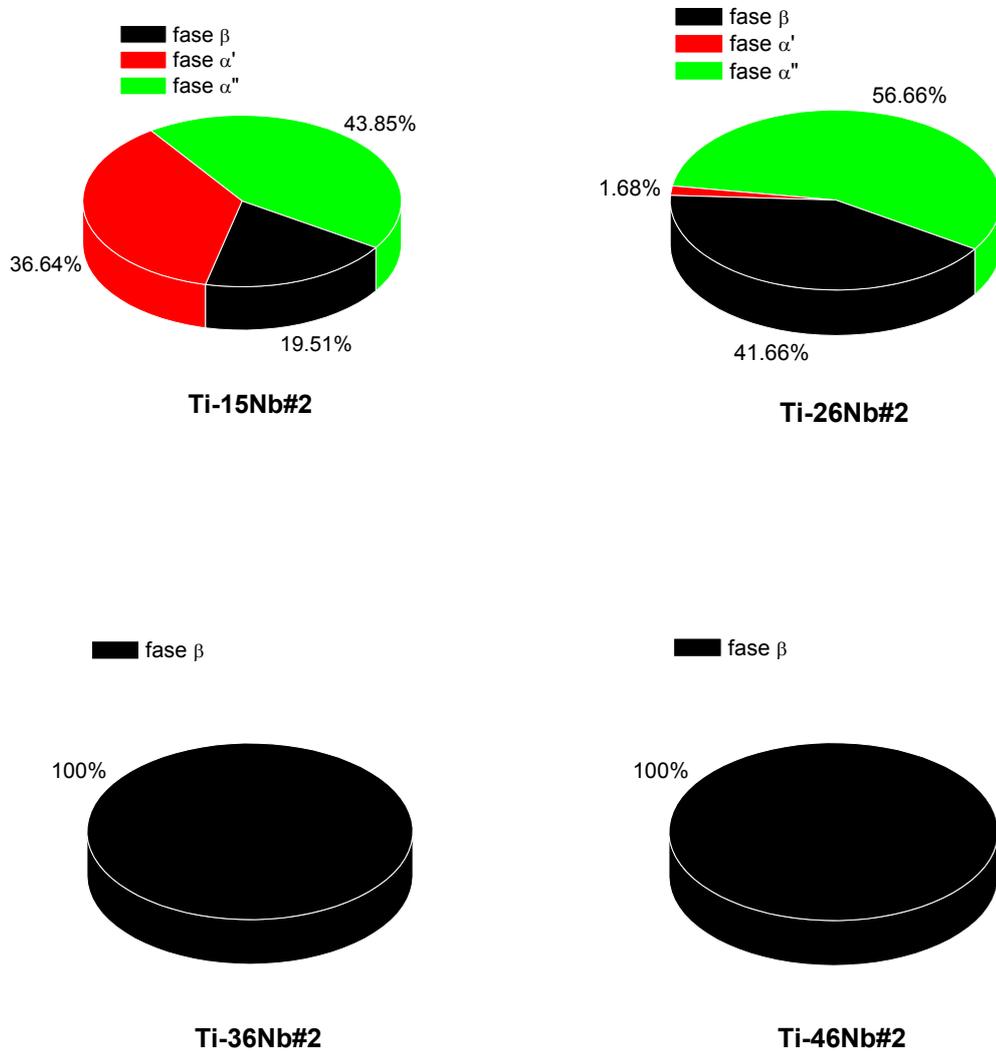


Figura 50 – Porcentagem das fases nas amostras das ligas Ti-15Nb Ti-26Nb, Ti-36Nb e Ti-46Nb, após tratamento térmico

A Figura 51 apresenta as variações dos parâmetros de rede da fase α' para as amostras Ti-15Nb#2 e Ti-26Nb#2.

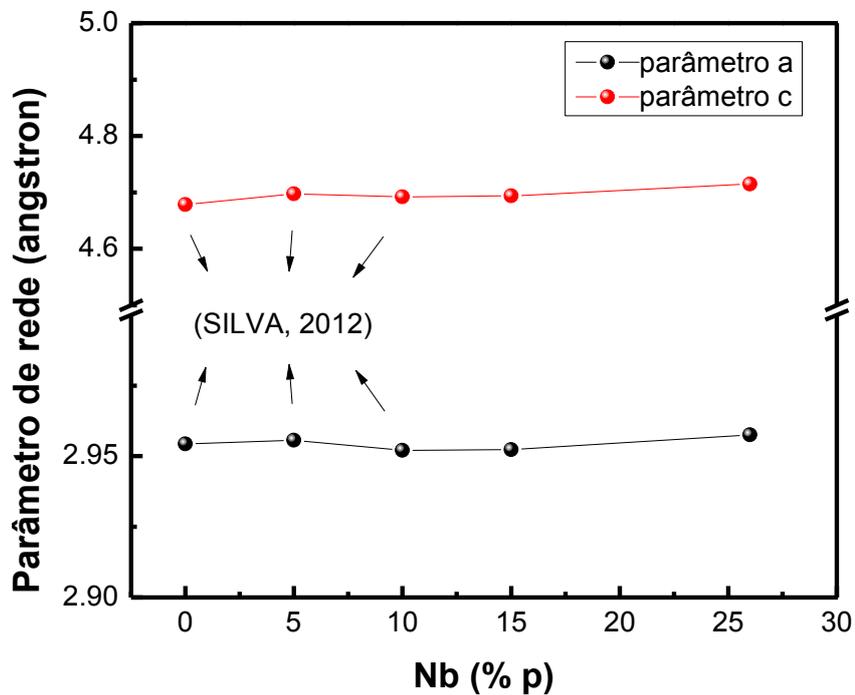


Figura 51 – Parâmetros de rede da fase α' em função do teor de nióbio para as amostras das ligas do sistema Ti-Nb após tratamento térmico

Os parâmetros de rede da fase α'' para as amostras Ti-15Nb#2 e Ti-26Nb#2 são apresentados na Figura 52.

A fase α'' (ortorrômbica) é uma fase de transição da estrutura hexagonal compacta (HC) para a fase cúbica de corpo centrado (CCC). O nióbio tem caráter beta-estabilizador, sendo possível observar que com o aumento de seu teor, os parâmetros de rede tendam a valores semelhantes, visto que na estrutura CCC, temos a igualdade dos valores dos parâmetros $a = b = c$. A Figura 53 apresenta os parâmetros de rede da fase β para as amostras após tratamento térmico.

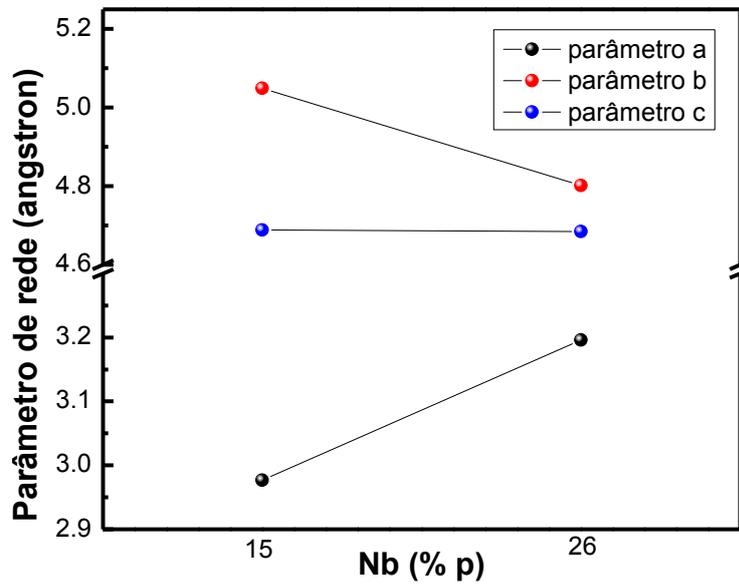


Figura 52 – Parâmetros de rede da fase α' em função do teor de nióbio para as amostras das ligas do sistema Ti-Nb após tratamento térmico

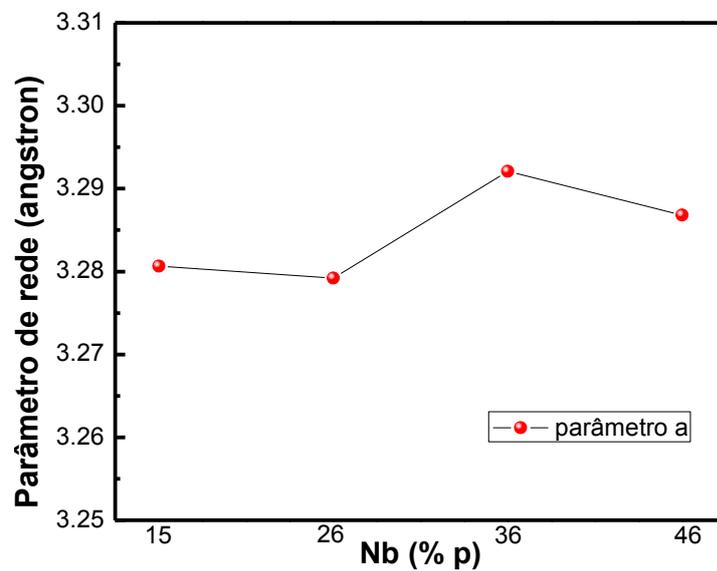
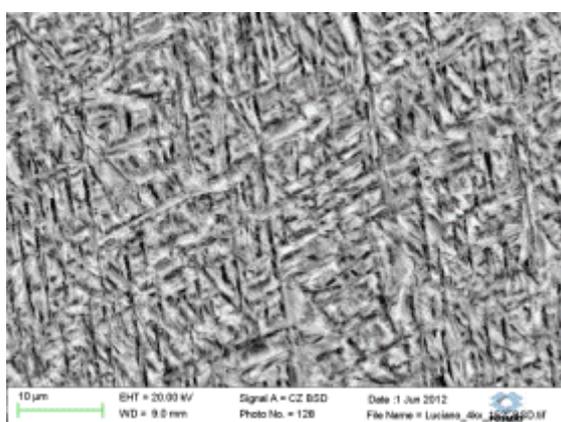
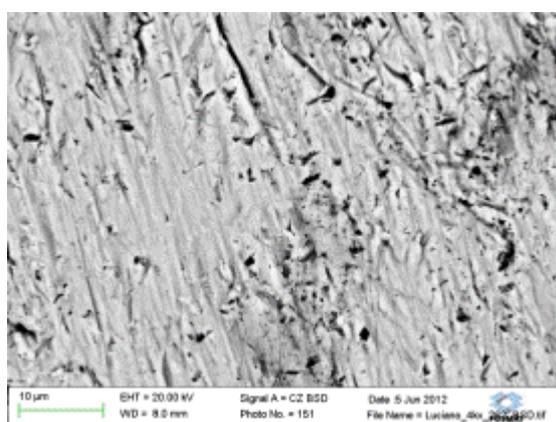


Figura 53 – Parâmetros de rede da fase β em função do teor de nióbio para as amostras das ligas Ti-Nb após tratamento térmico

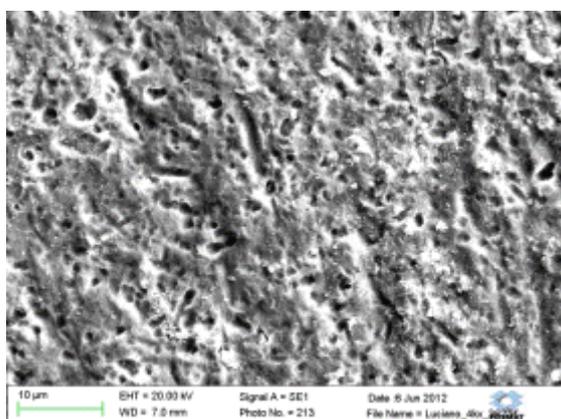
A Figura 54 mostra uma comparação das micrografias obtidas por MEV, para as amostras Ti-15Nb#2, Ti-26Nb#2, Ti-36Nb#2 e Ti-46Nb#2. Na amostra Ti-15Nb#2 são observadas estruturas aciculares, típicas da fase α' e α'' . Para a amostra Ti-26Nb#2, também são observadas estruturas aciculares, relacionadas à presença da fase α'' . Para as amostras Ti-36Nb#2 e Ti-46Nb#2, o aumento da concentração de nióbio estabiliza a fase β , tornando-a predominante.



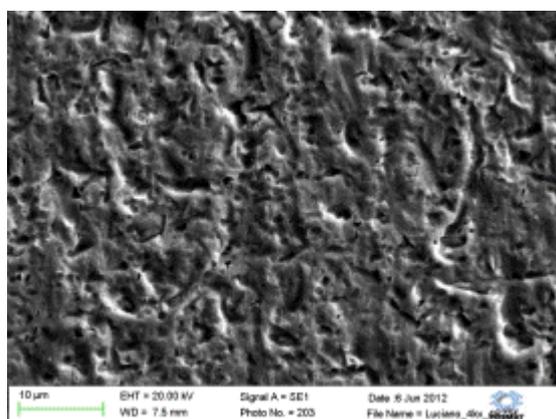
Ti-15Nb#2



Ti-26Nb#2



Ti-36Nb#2



Ti-46Nb#2

Figura 54 – Micrografias obtidas por MEV para as amostras das ligas do sistema Ti-Nb, após tratamento térmico

A microdureza das amostras das ligas do sistema Ti-Nb após o tratamento térmico é mostrada na Figura 55.

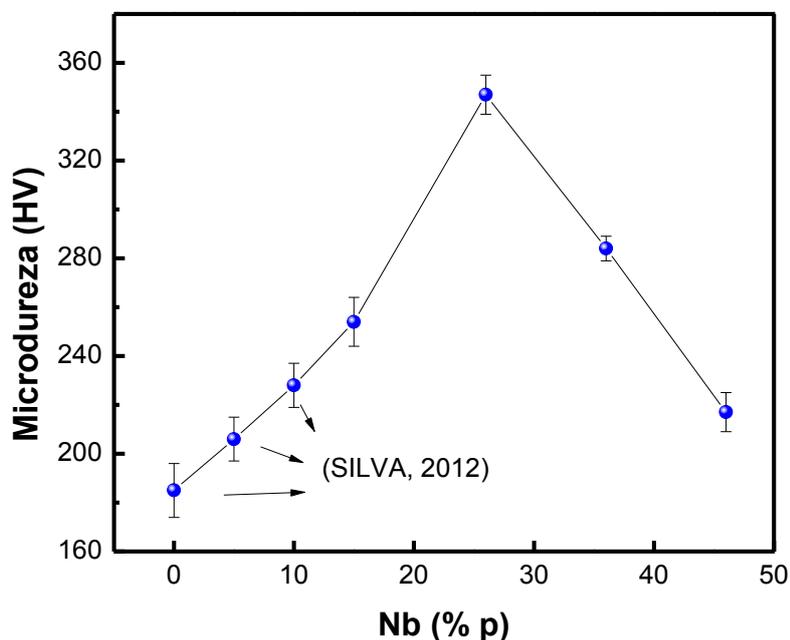


Figura 55 – Microdureza em função do teor de nióbio para as amostras das ligas do sistema Ti-Nb após tratamento térmico

Os valores sofrem variação significativa com o aumento do teor de nióbio, entretanto, a microdureza dependerá das microestruturas presentes em cada uma das amostras. Lee e colaboradores (2002) e Silva e colaboradores (2012) apresentaram resultados semelhantes em suas análises em ligas com diferentes concentrações de nióbio. Os autores atribuem os valores de dureza de suas amostras à presença das fases α' e α'' , que tornam o material mais duro, enquanto a fase β torna a amostra menos rígida.

O módulo de elasticidade para as amostras das ligas do sistema Ti-Nb após o tratamento térmico, em função do teor de nióbio, é mostrado na Figura 56.

Observa-se uma forte tendência de diminuição do módulo de elasticidade conforme se aumenta a concentração de nióbio nas ligas. Como no caso dos resultados para a dureza, Lee e colaboradores (2002) estudaram estas ligas e obtiveram resultados semelhantes aos obtidos neste trabalho e esta alteração no módulo foi atribuído à presença das fases α' e α'' . Os

mesmos autores observaram que quando se aumenta a quantidade de nióbio e a fase β se torna estável, isto é, há a predominância da fase β , há uma diminuição no módulo, que volta a crescer quando a fase ω começa a precipitar. Silva e colaboradores (2012) observaram em um estudo com concentração de nióbio de 5%p e 10%p que o módulo de elasticidade diminuiu conforme aumentou-se a concentração de nióbio.

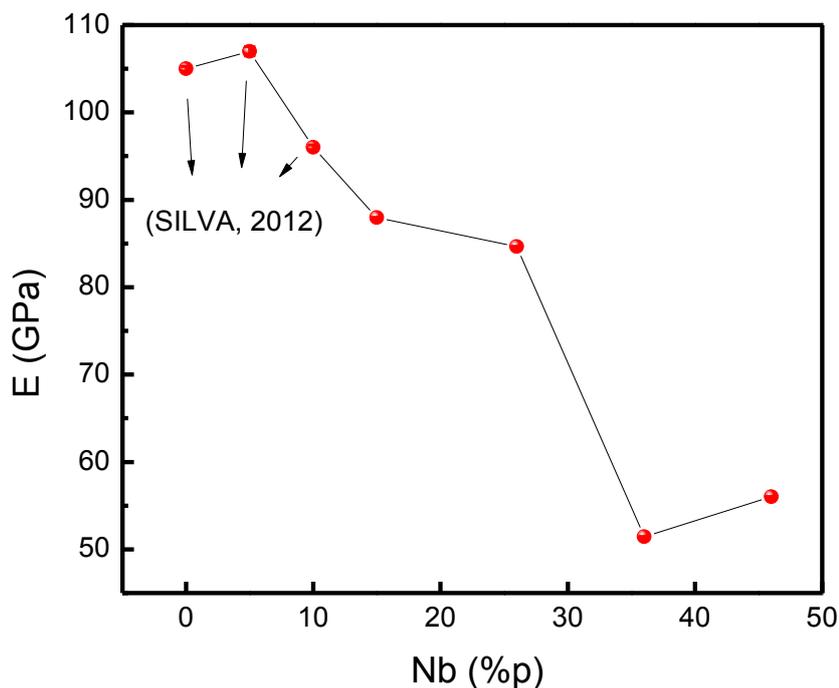


Figura 56 – Módulo de Elasticidade em função do teor de nióbio para as amostras das ligas do sistema Ti-Nb após tratamento térmico

4.4 Efeito do Solutos Intersticial

A presença de solutos intersticiais altera de maneira significativa as propriedades mecânicas dos metais (NOWICK, 1972; SCHALLER, 2001). Em razão disso, para analisar o efeito do oxigênio dissolvido intersticialmente nas amostras das ligas do sistema Ti-Nb, as amostras após o tratamento térmico (condição #2) foram submetidas a dois tratamentos térmicos em atmosfera de

oxigênio, com o intuito de promover a entrada de oxigênio intersticial nas amostras. A primeira dopagem foi realizada com pressão de oxigênio em torno de 10^{-1} Torr, enquanto a pressão de oxigênio na segunda dopagem foi de 1 Torr. A Figura 57 mostra a variação da pressão dentro do tubo de quartzo do sistema de tratamentos térmicos durante as dopagens com oxigênio.

Observa-se que durante os primeiros segundos ocorre uma grande variação na pressão, indicando a absorção de oxigênio pelas amostras. Após certo período de tempo, essa absorção torna-se mais lenta até atingir um limite na qual estabiliza-se em ambos os casos. Isto significa que o equilíbrio foi atingido.

Foi realizada a quantificação do teor de oxigênio presente nas amostras em cada condição de processamento estudada. Os teores de oxigênio são apresentados na Tabela 7.

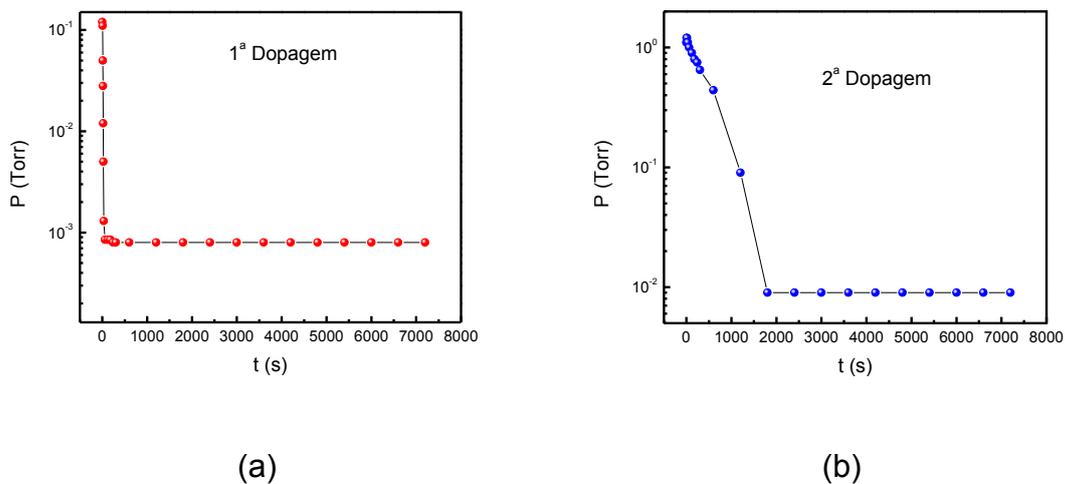
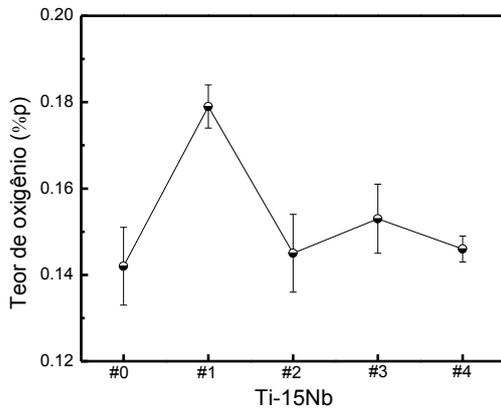


Figura 57 – Pressão de oxigênio no tubo de quartzo durante a (a) 1ª dopagem e (b) 2ª dopagem

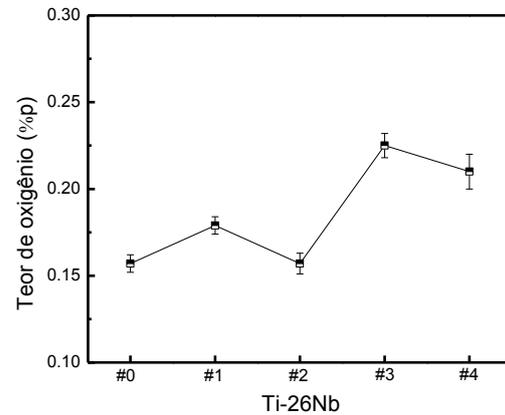
A variação de oxigênio na liga Ti-XNb (X = 15%p, 26%p, 36%p e 46%p) durante as etapas de processamento estudadas é mostrada na Figura 58.

Tabela 7 – Teor de Oxigênio nas amostras das ligas Ti-Nb estudadas neste trabalho

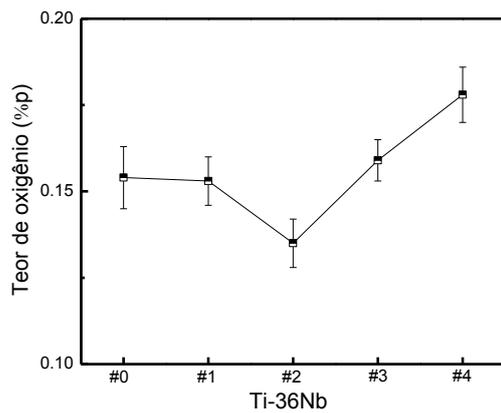
Amostra	Teor de Oxigênio (%p)
Ti-15Nb#0	0,142±0,009
Ti-15Nb#1	0,179±0,005
Ti-15Nb#2	0,145±0,009
Ti-15Nb#3	0,153±0,008
Ti-15Nb#4	0,146±0,003
Ti-26Nb#0	0,157±0,005
Ti-26Nb#1	0,179±0,005
Ti-26Nb#2	0,157±0,006
Ti-26Nb#3	0,225±0,007
Ti-26Nb#4	0,21±0,01
Ti-36Nb#0	0,154±0,009
Ti-36Nb#1	0,153±0,007
Ti-36Nb#2	0,135±0,007
Ti-36Nb#3	0,159±0,006
Ti-36Nb#4	0,178±0,008
Ti-46Nb#0	0,143±0,008
Ti-46Nb#1	0,15±0,01
Ti-46Nb#2	0,15±0,04
Ti-46Nb#3	0,182±0,009
Ti-46Nb#4	0,198±0,006



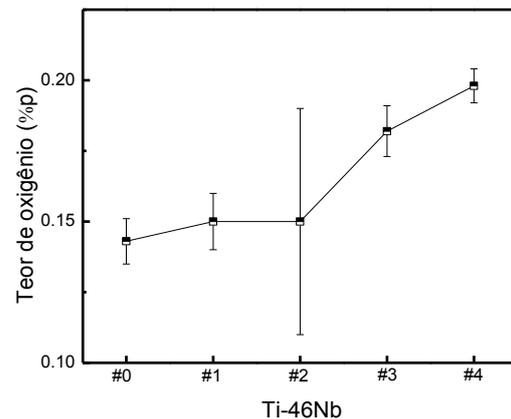
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 58 – Teor de Oxigênio em função do processamento para as ligas (a) Ti-15Nb, (b) Ti-26Nb, (c) Ti-36Nb e (d) Ti-46Nb

Para as amostras da liga Ti-15Nb e Ti-26Nb observa-se um aumento no teor de oxigênio após a laminação, visto que o processo de laminação a quente ocorre sem controle de atmosfera, entretanto, não é possível afirmar que esse aumento ocorre pela solubilização de oxigênio intersticial, visto que ocorre a formação de uma camada de óxido na superfície das amostras. Para as amostras da liga Ti-26Nb e Ti-36Nb o teor de oxigênio após a laminação

permanece semelhante à condição após fusão. Após o tratamento térmico, ocorre a diminuição desse valor, pois antes do tratamento térmico, é efetuada uma decapagem química da superfície das amostras para remoção da camada de óxido e, além disso, o tratamento térmico é efetuado em ultra alto vácuo e com temperatura de 1000 °C. Para a amostra da liga Ti-15Nb após a primeira dopagem, há um leve acréscimo no valor do teor de oxigênio, indicando uma pequena absorção. Como a fase α é predominante em amostras com 15%p de nióbio, o alto fator de empacotamento dificulta a entrada de oxigênio intersticial. Para as demais concentrações de Nb, há um aumento na concentração de oxigênio, indicando que houve a entrada de oxigênio intersticial. Na segunda dopagem, para as amostras das ligas Ti-15Nb e Ti-26Nb, há um aumento do teor de oxigênio em relação à condição após tratamento térmico, no entanto, o teor de oxigênio é menor do que o obtido com a primeira dopagem, indicando que a primeira dopagem foi mais efetiva que a segunda. Para as ligas Ti-36Nb e Ti-46Nb, o teor de oxigênio aumenta na segunda dopagem. Como para essas concentrações de Nb a fase predominante é do tipo β , cujo fator de empacotamento é menor que das amostras com fase predominante α , com pressões maiores durante a dopagem espera-se a entrada de mais átomos de oxigênio na liga.

As densidades das amostras da liga Ti-Nb são apresentadas na Figura 59. Como a massa atômica do nióbio é aproximadamente o dobro da massa atômica do titânio e seus raios atômicos são aproximadamente iguais, a contribuição para a densidade do material é bem mais efetiva quando há a introdução do elemento substitucional (no caso o nióbio) e a contribuição para densidade devido à introdução do elemento intersticial (no caso o oxigênio) seria bem menos efetiva ou quase nula.

A Figura 60 mostra os difratogramas de raios X para as amostras das ligas Ti-15Nb, Ti-26Nb, Ti-36Nb e Ti-46Nb após as duas dopagens com oxigênio. Em todas as etapas de processamento, o padrão difração é mantido, indicando que a presença do oxigênio intersticial não altera estruturalmente as amostras estudadas. Para a liga Ti-15Nb, em todos os difratogramas, são observados os picos referentes à fase α , independentemente do

processamento ao qual a amostra foi submetida e o teor de oxigênio das mesmas. Para as amostras da liga Ti-26Nb, em todos os difratogramas, são observados picos referentes às fases α'' e β , independentemente do processamento e do teor de oxigênio. O caráter beta-estabilizador do nióbio é observado nas liga Ti-36Nb e Ti-46Nb, que apresentam predominância da fase β , também independente do teor de oxigênio.

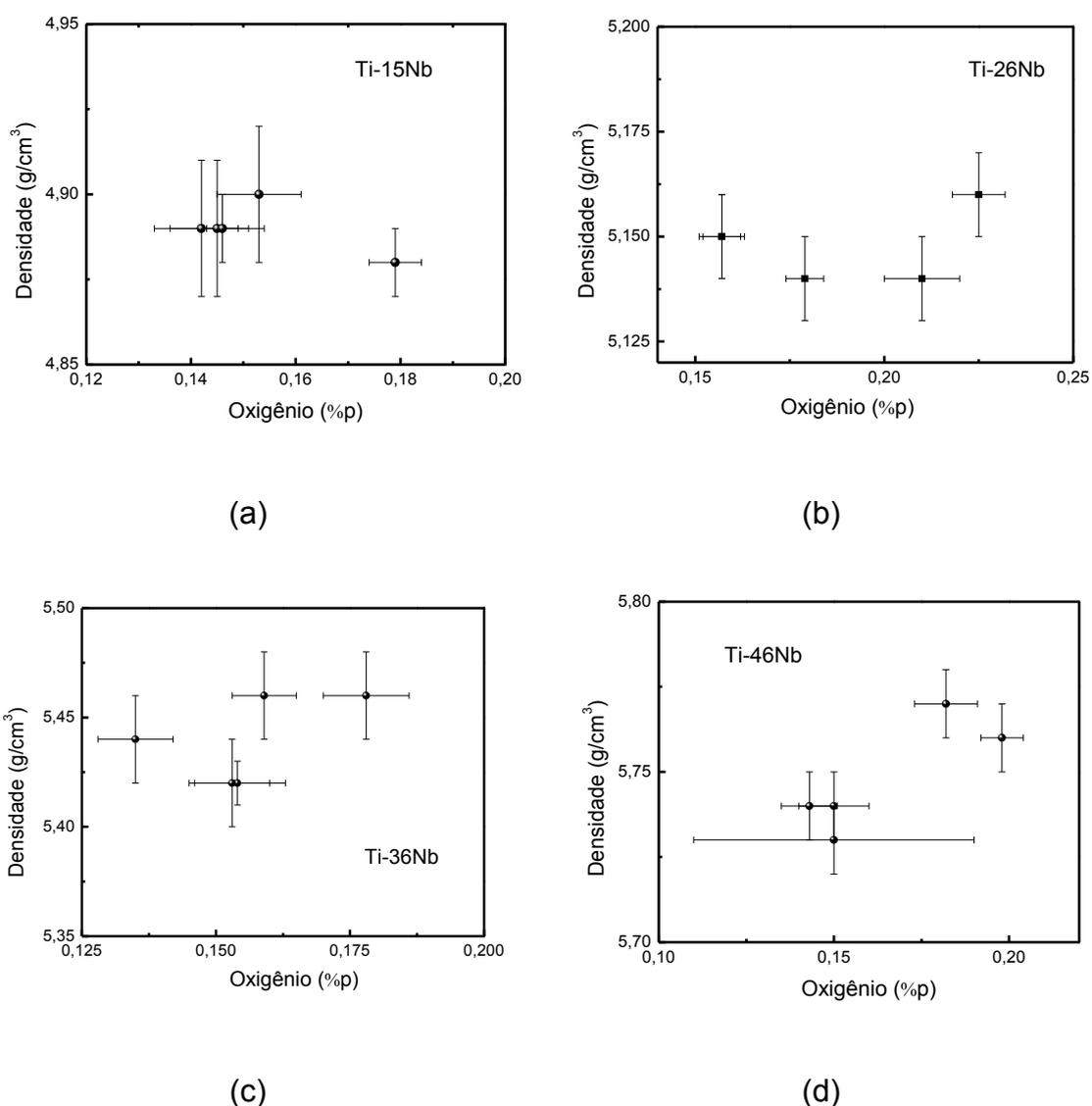


Figura 59 - Densidade em função do teor de oxigênio para as ligas (a) Ti-15Nb, (b) Ti-26Nb, (c) Ti-36Nb e (d) Ti-46Nb

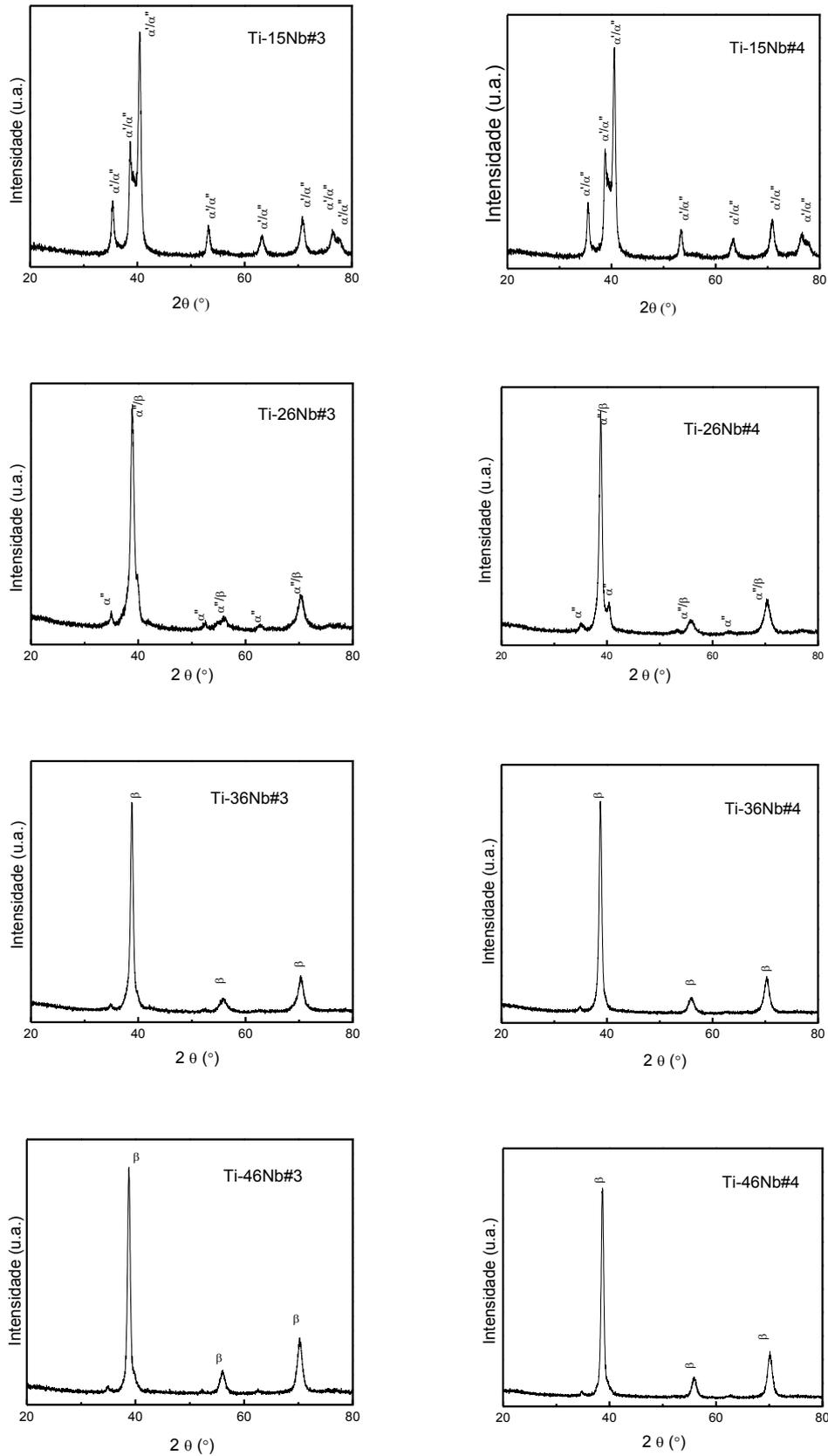


Figura 60 – Difractogramas de raios X para as amostras das ligas Ti-15Nb, Ti-16Nb, Ti-36Nb e Ti-46Nb, após as duas dopagens com oxigênio

As porcentagens das fases presentes para as amostras Ti-15Nb e Ti-26Nb nas condições #3 e #4 são mostradas na Figura 61. Para as amostras Ti-36Nb (#3 e #4) e Ti-46Nb (#3 e #4) observa-se apenas a fase β

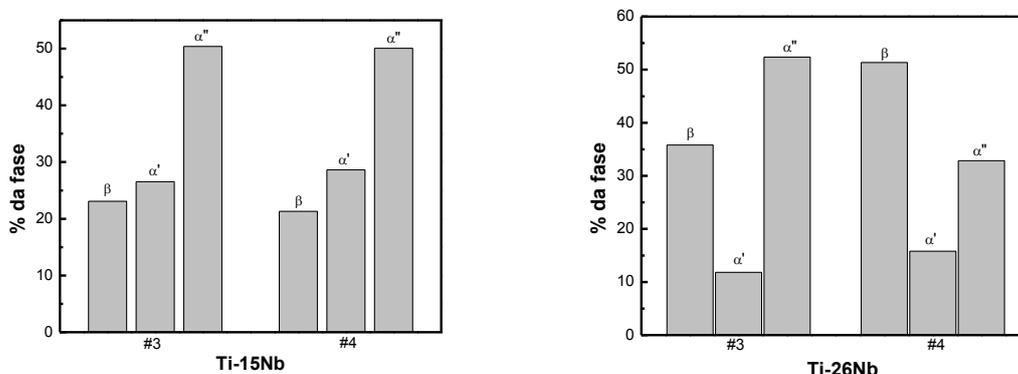


Figura 61 – Porcentagem das fases das amostras das ligas Ti-26Nb e Ti-36Nb após dopagens com oxigênio

A presença do oxigênio não é suficiente para causar alterações nas fases presentes. As variações são atribuídas ao resfriamento rápido em ao qual as amostras foram submetidas no processo de dopagem.

As alterações nos parâmetros de rede da fase α' e α'' para as amostras Ti15Nb e Ti-26Nb após as dopagens com oxigênio são apresentadas na Figura 62.

As alterações nos parâmetros de rede da fase β para as amostras das ligas do sistema Ti-Nb após as dopagens com oxigênio são apresentadas na Figura 63.

Observam-se variações nos parâmetros de rede que, embora ocorra a entrada de oxigênio em solução sólida, tais mudanças são associadas aos processos térmicos aos quais as amostras foram submetidas e à presença do soluto substitucional, no caso o nióbio.

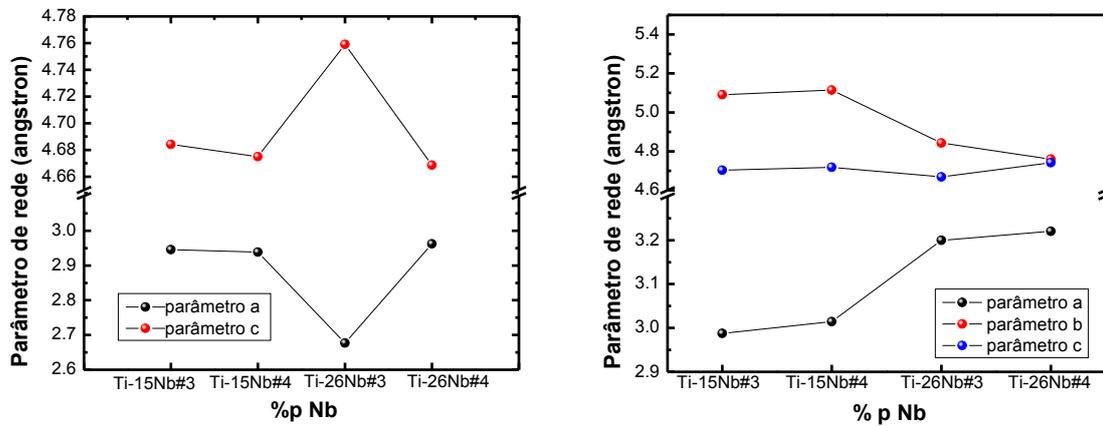


Figura 62 – Parâmetros de rede da fase α' e α'' para as amostras Ti-15Nb e Ti-26Nb após dopagens com oxigênio.

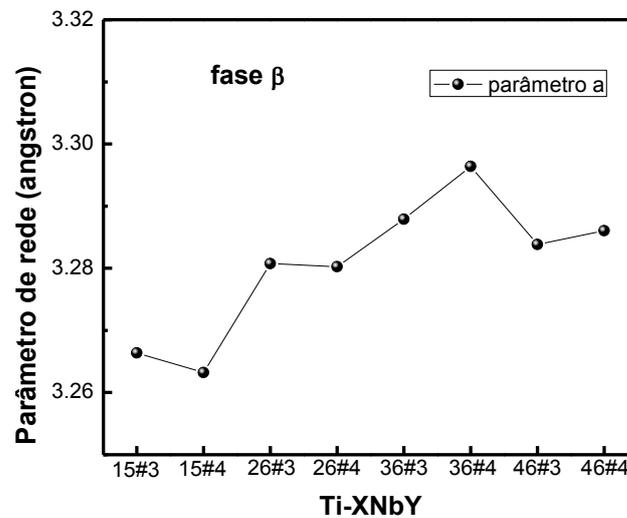


Figura 63 - Parâmetros de rede da fase β para as amostras Ti-XNbY (X = 15%p, 26%p, 36%p e 46%p e Y = #3 e #4) após as dopagens com oxigênio

As micrografias obtidas por MO para as amostras das ligas Ti-15Nb, Ti-26Nb, Ti-36Nb e Ti-46Nb, nas condições após tratamento térmico e após dopagens com oxigênio são apresentadas nas Figuras 64 a 67.

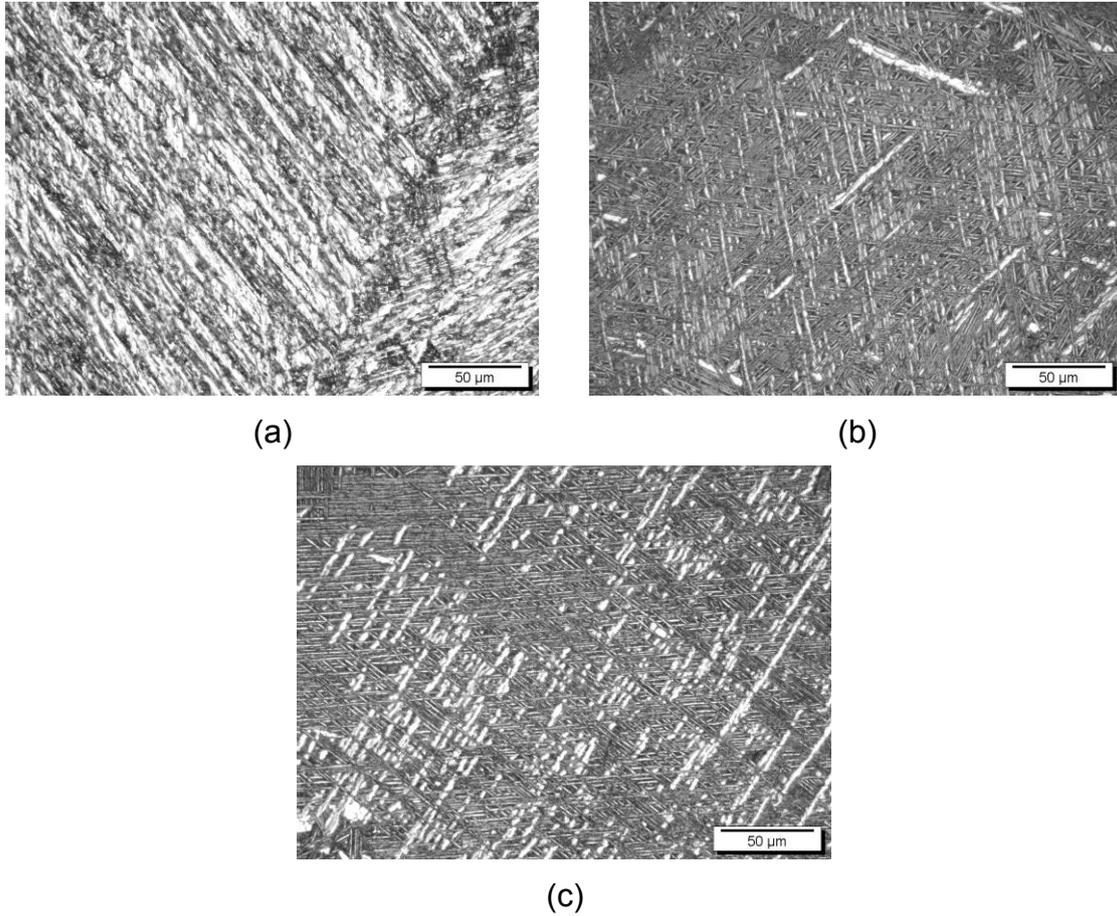


Figura 64 – Micrografias das amostras (a) Ti-15Nb#2, (b) Ti-15Nb#3 e (c) Ti-15Nb#4.

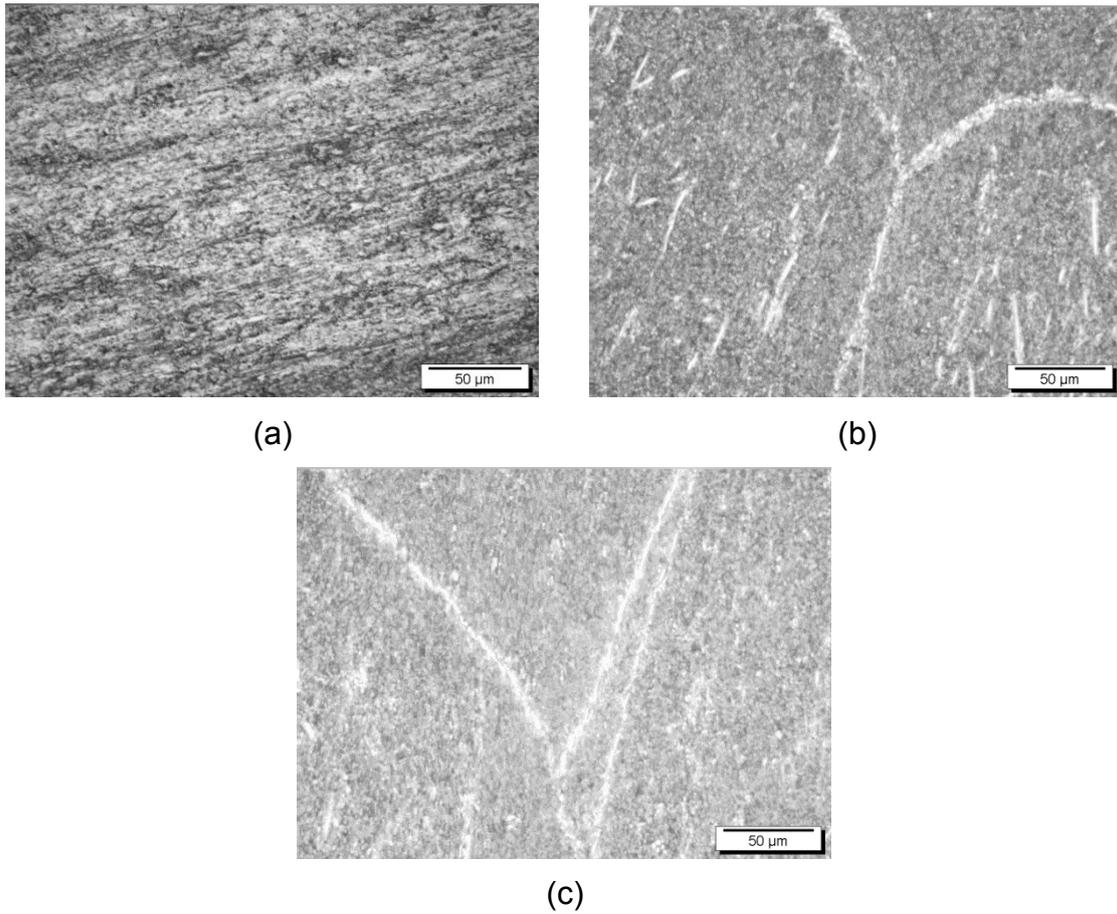
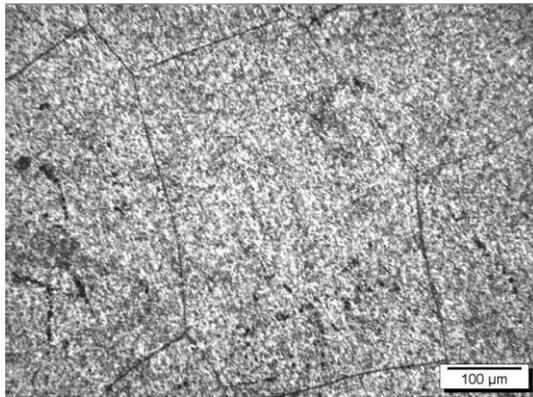
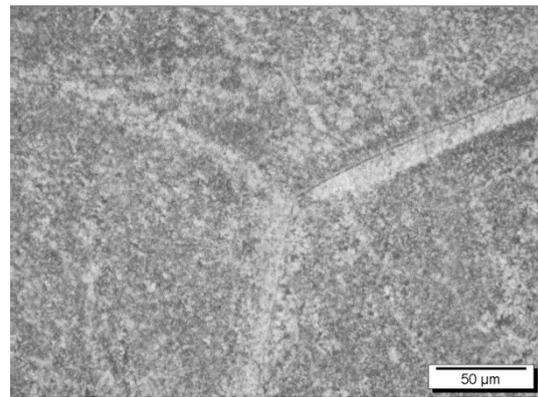


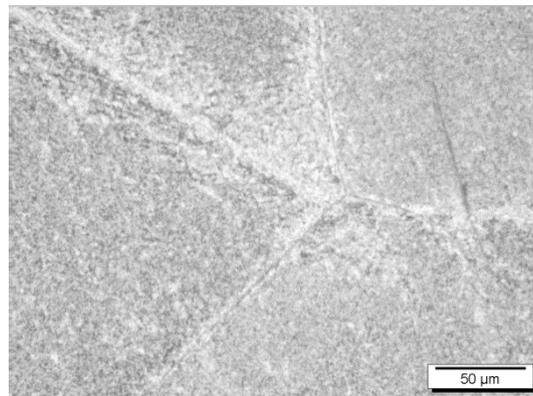
Figura 65 - Micrografias das amostras (a) Ti-26Nb#2, (b) Ti-26Nb#3 e (c) Ti-26Nb#4.



(a)



(b)



(c)

Figura 66 - Micrografias das amostras (a) Ti-36Nb#2, (b) Ti-36Nb#3 e (c) Ti-36Nb#4.

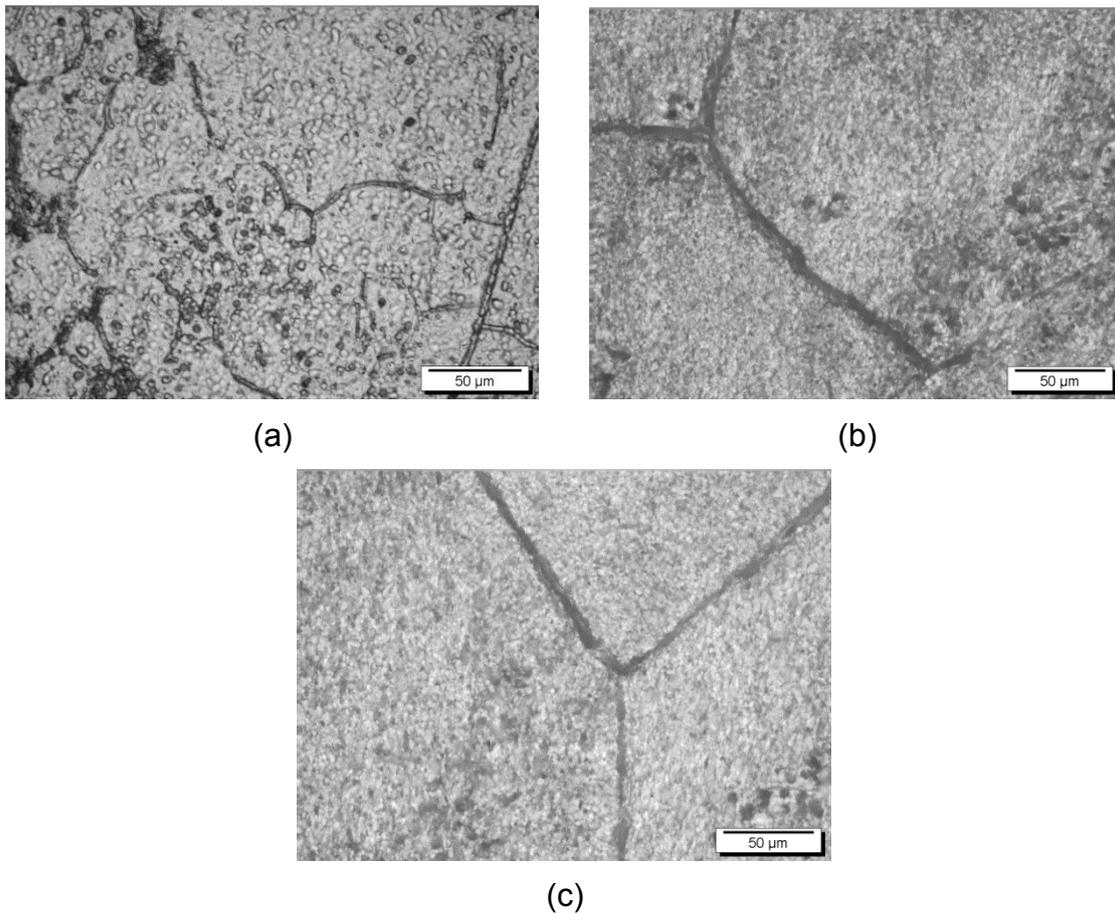


Figura 67 - Micrografias das amostras (a) Ti-46Nb#2, (b) Ti-46Nb#3 e (c) Ti-46Nb#4.

Para a liga Ti-15Nb e Ti-26Nb, observa-se a presença de agulhas aciculares em todas as condições. Para a liga Ti-36Nb e Ti-46Nb, observa-se em todas as condições, micrografias típicas da fase β , com grãos bem definidos. Pode ser verificado que as dopagens com oxigênio não alteraram a microestrutura das ligas, indicando que a microestrutura é mais sensível às etapas de processamento e ao teor de nióbio que à presença de oxigênio intersticial.

A microdureza das ligas Ti-15Nb, Ti-26Nb, Ti-36Nb e Ti-46Nb nas condições após tratamento térmico e após dopagens com oxigênio é mostrada na Figura 68.

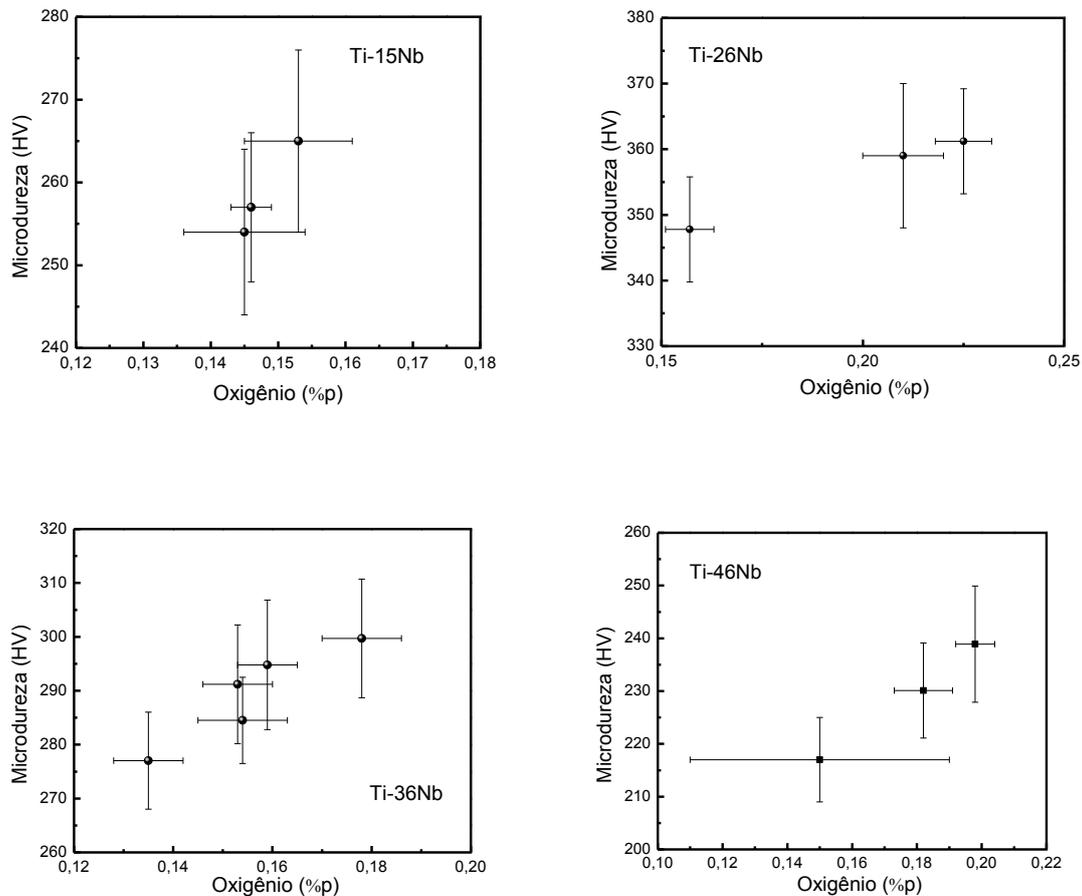


Figura 68 – Microdureza em função do teor de oxigênio para as amostras das ligas Ti-15Nb, Ti-26Nb, Ti-36Nb e Ti-46Nb.

Observa-se uma tendência no aumento da dureza com o aumento da concentração de oxigênio em todas as amostras estudadas. Resultados semelhantes foram observados por Silva e colaboradores (2012) para amostras de Ti-5%pNb e Ti-10%pNb. Do ponto de vista conceitual, não existem diferenças nos mecanismos de endurecimento provocados por elementos substitucionais e intersticiais. Tais mecanismos são associados às ligações químicas existentes entre estes elementos e a matriz metálica. Do ponto de vista quantitativo, a energia das ligações covalentes e a difusividade dos elementos intersticiais são os principais responsáveis pelo acréscimo na dureza da liga. Em ligas de titânio, o aumento da concentração de oxigênio promove uma diminuição da ductibilidade e conseqüente aumento dos valores

de dureza (COLLINGS, 1984). Além disso, as diferentes condições de processamento contribuem para o aumento da dureza. Os valores de dureza das amostras na condição após dopagens com oxigênio são maiores que os valores encontrados para as amostras na condição após tratamento térmico, visto que as taxas de resfriamento foram diferentes. Para amostras com resfriamento lento os valores de dureza são menores que para as amostras submetidas a resfriamento rápido, no caso, as amostras após dopagem com oxigênio.

Os valores de módulo de elasticidade em função do teor de oxigênio para as amostras das ligas Ti-15Nb, Ti-26Nb, Ti-36Nb e Ti-46Nb, após tratamento térmico e após dopagens com oxigênio são mostrados na Figura 69.

Em relação ao módulo de elasticidade, observa-se uma tendência de aumento com o acréscimo do teor de oxigênio para as ligas Ti-15Nb, Ti-36Nb e Ti-46Nb. Para a liga Ti-26Nb, não é observada uma relação direta da presença de oxigênio em relação ao módulo de elasticidade. O módulo de elasticidade do titânio e suas ligas é fortemente influenciado pelas fases constituintes da liga e sua estabilidade, além da quantidade de intersticiais presentes no material. Com 26%pNb, há a presença das fases α , α'' e β , além da possibilidade da presença da fase ω , cuja detecção não é possível por meio de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

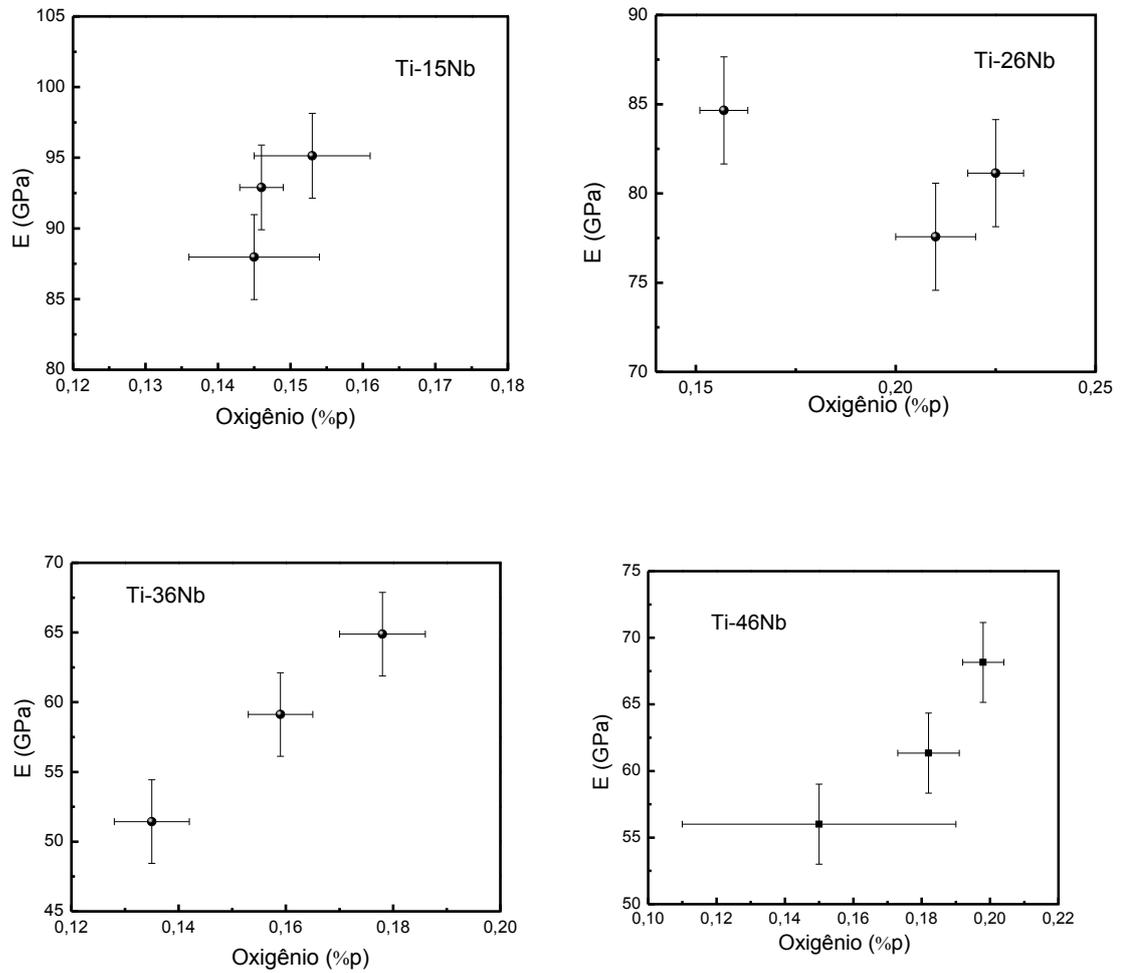


Figura 69 – Módulo de elasticidade em função do teor de oxigênio para as amostras das ligas Ti-15Nb, Ti-26Nb, Ti-36Nb e Ti-46Nb.

5. Conclusões

O presente trabalho teve como finalidade estudar os efeitos do oxigênio intersticial, do soluto substitucional e das etapas de processamento nas propriedades mecânicas de ligas do sistema Ti-Nb. Para isso, foram preparadas amostras das ligas Ti-15%pNb, Ti-26%pNb, Ti-36%pNb e Ti-46%pNb, fundidas em forno arco-voltaico e caracterizadas por meio de medidas de análise química quantitativa, densidade, difração de raios X, microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise por espectrometria por dispersão de energia de raios X (EDS), microdureza Vickers e módulo de elasticidade.

Conclui-se com base nas análises química quantitativa e de espectrometria de dispersão de energia de raios X, além das medidas de densidade, que as concentrações de 15, 26, 36 e 46 %p de nióbio foram respeitadas dentro de uma margem de erro aceitável.

As etapas de processamento não alteraram a densidade das ligas, indicando que não houve ganho ou perda significativa de elementos durante estas etapas.

Os difratogramas de raios X apresentaram picos característicos das fases α' , α'' e β . As amostras Ti-15Nb e Ti-26Nb apresentam picos das fases α' e α'' respectivamente, enquanto as amostras Ti-36Nb e Ti-46Nb apresentaram predominância da fase β .

As micrografias apresentam estruturas características das fases α' e α'' e β . As amostras Ti-15Nb e Ti-26Nb apresentaram estruturas aciculares características das fases α' e α'' enquanto as amostras Ti-36Nb e Ti-46Nb apresentaram micrografias com predominância da fase β . As amostras após laminação apresentaram contornos de grão pequenos e distorcidos, por conta da tensão gerada durante a conformação. Após o tratamento térmico e a remoção das tensões internas oriundas do processo de laminação, observou-se grãos mais uniformes. Com as dopagens com oxigênio foram observadas micrografias semelhantes às obtidas após tratamento térmico, indicando que a

presença de oxigênio não foi suficiente para alterar a microestrutura das amostras estudadas, conforme observado nos difratogramas de raios X.

Os valores de microdureza aumentaram da condição após fusão para a condição após laminação, possivelmente por conta do aumento de tensões internas oriundas do processo de conformação. Após o tratamento térmico, as amostras Ti-15Nb#2 e Ti-36Nb#2 apresentaram valores maiores que na etapa anterior. Em relação ao teor de oxigênio, observa-se uma tendência de aumento na dureza com o acréscimo de oxigênio nas ligas.

Já as medidas de módulo de elasticidade não apresentaram nenhuma correlação linear entre o teor de soluto substitucional, no caso, o nióbio e os valores do módulo de elasticidade. O módulo de elasticidade também é sensível à presença de elementos intersticiais, como por exemplo, o oxigênio. Para as amostras das ligas Ti-15Nb, Ti-36Nb e Ti-46Nb, observou-se uma tendência de aumento no módulo de elasticidade com o acréscimo do teor de oxigênio. Para a liga Ti-26Nb, a presença de várias fases tem caráter mais significativo nos valores do módulo que a presença de oxigênio intersticial.

6. Continuidade do Trabalho

Para a continuação do trabalho, são sugeridas:

- a realização de ensaios de tração e fadiga, para a determinação do limite de escoamento elástico, limite de resistência à tração, a ductilidade, a tenacidade, a tensão e a deformação e o módulo de cisalhamento e o módulo de elasticidade.
- ensaios de corrosão, pois a aplicação sugerida do material implica em contato com fluidos corporais e dessa forma, o comportamento em relação à corrosão passa a ser importante.
- testes de biocompatibilidade para verificar se a adição de nióbio e oxigênio alteram de maneira significativa a biocompatibilidade do titânio.

7. Referências

AFONSO, C.R.M.; ALEIXO, G.T.; RAMIREZ, A.J.; CARAM, R. Influence of cooling rate on microstructure of Ti-Nb alloy for orthopedic implants. **Materials Science and Engineering C**, v. 27, p. 908-913, 2007.

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.

ANSELME, K.; Osteoblast adhesion on biomaterials. **Biomaterials**, v.21, p.667-681, 2000.

BAI Y.J., WANG Y.B., CHENG Y. DENG F., ZHENG Y.F., WEI S.C. Comparative study on the corrosion behavior of Ti-Nb and TMA alloys for dental application in various artificial solutions, **Material Science and Engineering C**, v. 31, p. 702-711, 2013.

BANCO DE DADOS DO SISTEMA ÚNICO DE SAÚDE disponível em: <<http://www2.datasus.gov.br/DATASUS/index.php>>, último acesso em 20/03/2014.

BANNON, B.P., MILD, E.E. Titanium Alloys for Biomaterial Application: An Overview, **American Society for Testing and Materials**, ASTM STP 796, p.7-15, 1983.

BOYER, R.; WELSCH, G.; COLLINGS, E.G. **Materials Properties Handbook: Titanium Alloys**, ASM, USA, 2003

CALLISTER, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, 5ª ed., LTC, 2002.

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

COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA Disponível em <<http://www.cbmm.com.br/portug/index.html>>. último acesso em 20/08/2013.

CREMASCO, A.; ANDRADE, P.N.; CONTIERI, R.J., LOPES, E.S.N.; AFONSO, C.R.M.; CARAM, R. Correlations between aging heat treatment, α phase precipitation and mechanical properties of a cast Ti-Nb alloy, **Materials and Design**, v.32, p. 2387-2390, 2011.

CREMASCO, A.; OSÓRIO, W.R.; FREIRE, C.M.A.; GARCIA, A.; CARAM, R. Electrochemical corrosion behavior of a Ti-35Nb alloy for medical prostheses, **Electrochimica Acta**, v. 53, ed.14, p. 4867-4874, 2008.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL Disponível em: <<http://www.dnmp.gov.br>>. último acesso 20/08/2013.

DONACHIE, M.J. **Titanium - A Technical Guide**, ASM, Ohio, 1988

DONATO, T.A.G.; ALMEIDA, L.H.; NOGUEIRA, R.A.; NIEMEYER, T.C.; GRANDINI, C.R.; CARAM; SCHNEIDER, S.G.; SANTOS JR.; A.R.S. Cytotoxicity study of some Ti alloys used as biomaterial. **Materials Science and Engineering C**, vol. 29, p. 1365-1369, 2009.

DONATO, T.A.G.; ALMEIDA, L.H.;NOGUEIRA, R.A.;NIEMEYER, T.C.; GRANDINI, C. R. ;CARAM, R.;SCHNEIDER, S.G.;SANTOS JR, A.R. Cytotoxicity study of some Ti alloys used as biomaterial. **Materials Science & Engineering. C**, v. 29, p. 1365-1369, 2009.

E.EISENBARTH, D.VELTEN, M. MULLER, R.THULL, J.BREME Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys. *Biomaterials*, v. 25, p. 5705-5713, 2004.

FERRERO, J.G. Candidate materials for high-strength fastener applications in both the aerospace and automotive industries, **Journal of Materials Engineering and Performance**, v.14, pp.691, 2005.

FUXING, Y.; LIMING, Y.; PING, D. Modeling and control of the high damping behavior in Ti-Nb-O alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 521-522, p. 372-375, 2009.

FUXING, Y.; LIMING, Y.; PING, D.; IWASAKI, S. Anisotropy of Snoek relaxation in highly textured Ti-Nb-O β -Ti alloy. **Journal of Applied Physics**, v. 104, 2008.

GEETHA, M.; SINGH, A.K.; ASOKAMANI, R.; GOGIA, A.K. Ti based biomaterial, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. **Progress in Materials Science**, v. 54, p. 397–425, 2009

GENTIL, V. **Corrosão e proteção dos metais**. Ed. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos, 3a ed., Rio de Janeiro, p. 345, 1996.

INOVAÇÃO TECNOLÓGICA disponível em: <<http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=unicamp->

desenvolve-ligas-de-titanio-para-uso-em-protese&id=010160090511> último acesso em 25/08/2013

JAFEE, R.I.; PROMISEL, N.E. **The Science, Technology and Application of Titanium**, Pergamon Press, London, 1970.

JOHANSSON, C.B.; HANSSON, H.A.; ALBREKTSSON, T. Qualitative interfacial study between bone and tantalum, niobium or commercially pure titanium, **Biomaterials**, v. 11, p. 277-280, 1990.

JOSHI, A.V. **Titanium Alloys – An Atlas of structures and fractures features**, CRC Press, 2006.

KUNKCICKA L., STEPAN P., KLIBER J. et al Influence of heat treatment on properties of Ti-Nb alloys, **Metalurgija**, v. 53, ed. 2, p. 186-188, 2014.

LAING, P. G., FERGUSON JR., A. B., HODGE, E. S. Tissue reaction in rabbit muscle exposed to metallic implants. **Journal of Biomedical Materials Research**, v.1, p.135-49, 1967.

LEE, C.M.; JU, C.P.; CHERN LIN, J.H. Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys. **Journal of Oral Rehabilitation**, v. 29, p. 314-322, 2002.

LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and Titanium Alloys – Fundamentals and Applications**, Wiley-VCH, Köln, 2003

LIN, J.; ZHANG, Y.; MA, M. Preparation of porous Ti35Nb alloy and its mechanical properties under monotonic and cyclic loading, **The Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 20, p. 390-394, 2010.

LINDE, D.R. **Handbook of Chemistry and Physics**, 80th Edition 1999-2000, CRC Press, 1999.

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

LOPES, E.S.N.; CREMASCO, A.; AFONSO, C.R.M.; CARAM, R. Effects of double aging heat treatment on the microstructure, Vickers hardness and elastic modulus of Ti-Nb alloys, **Materials Characterization**, v. 62, ed. 7, p. 673-680, 2011.

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.

McLACHLAN, D.R.C. et al., in: B. SARKAR (Ed.), **Biological Aspects of Metals and Metal-Related Diseases**, Raven Press, New York (USA), 1983.

MELLO, G.M.R. **Efeito de elementos betagênicos na estabilidade de fases e propriedades de ligas de titânio para implantes ortopédicos** 2004 Tese de Doutorado (Engenharia Mecânica) UNICAMP, Campinas, 2004.

METIKOŠ-HUKOVIC, M.; KWOKAL, A.; PILJAC, J. The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution. **Biomaterials**, v. 24, p.3765–3775, 2003.

Método de LE BAIL – História Completa Disponível em: <<http://sdpd.univ-lemans.fr/iniref/lbm-story/>> último acesso em 25/08/2013

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA disponível em: <http://www.mme.gov.br/mme/noticias/lista_destaque/destaque_689.html> último acesso em 20/08/2013.

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

OKAZAKI, Y.; GOTOHB, E. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro. **Biomaterials**, v. 26, p. 11-12, 2005.

OLIVEIRA, H.S. Efeito do teor de nióbio e da taxa de resfriamento sobre a microestrutura e resistência à corrosão de ligas Ti-Nb, 2007 Dissertação de Mestrado (Engenharia Mecânica) UNICAMP, Campinas, 2007.

PARK, J., LAKES, R.S., **Biomaterials – An Introduction**, 3rd Edition, Springer, USA, 2007.

PATHAK A., BANUMATHY S., SANKARASUBRAMANIAN R., SINGH A.K. Orthorhombic martensitic phase in Ti-Nb alloys: A first principles study, **Computational Materials Science**, v. 83, p. 222-228, 2014.

PEACOCK D., All at sea with titanium: its role in offshore applications, **Materials World**, v. 12, pp. 696-698, 1996.

PICKETT G. Equations for computing elastic constants from flexional and torsional resonant frequencies of vibration of prism and cylinders. **American Society for Testing and Materials**, v. 45, p846-865, 1945.

- POLEMAR, I.J. **Light Alloys - Metallurgy of the Light Metals**, 3rd Edition, Arnould, Great Britain, 1995.
- RAMAROLAHY, A.; CASTANY, P.; PRIMA, F.; LAHEURTE, P. PÉRONA, I.; GLORANT, T. Microstructure and mechanical behavior of superelastic Ti–24Nb–0.5O and Ti–24Nb–0.5N biomedical alloys, **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 9, p. 83-90, 2012.
- RATNER, B. D.; HIFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. **An Introduction to Materials in Medicine**. San Diego: Academic Press, 1996.
- SCHALLER R., FANTOZZI R., GREMAUD G. **Mechanical Spectroscopy Q-1 2001**, TTP, Suíça, 2001.
- SCHNEIDER, S.G. **Obtenção e Caracterização da Liga Ti-13Nb-13Zr para Aplicação Como Biomaterial**, Tese de Doutorado (Ciências – Tecnologia Nuclear – Aplicações), IPEN, São Paulo, 2001.
- SHACKELFORD, J.F. *Ciência dos Materiais*, ed. 6, Prentice Hall, 2008.
- SHAPIRA, L.; KLINGER, A.; TADIR, A.; WILENSKY, A.; HALABI, A. Effect of a niobium-containing titanium alloy on osteoblast behavior in culture. **Clinical Oral Implants Research**, v. 20, p. 578-582, 2009.
- SILVA, H. M.; SCHNEIDER, S. G.; MOURA NETO, C. Study of nontoxic aluminum and vanadium-free titanium alloys for biomedical applications. **Materials Science & Engineering C**, v. 24, p. 679-682, 2004.
- SILVA, H.M.; SCHNEIDER, S.G.; MOURA NETO, C. Study of nontoxic aluminum and vanadium-free titanium alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 24, p. 679-682, 2004.
- SILVA, L.M.; ALVES-CLARO, A.P.R.; BUZALAF, M.A.R.; GRANDINI, C.R. Influence of the substitutional solute on the mechanical properties of Ti-Nb binary alloys for biomedical use. **Materials Research-Ibero-American Journal of Materials**, v.15, n. 3, p. 355-358, 2012.
- SILVA, L.M.; ALVES-CLARO, A.P.R.; DONATO, T.G.; ARANA-CHAVEZ, V.;MORAES, J.C.S.; BUZALAF, M.A.; GRANDINI, C.R., Influence of Heat Treatment and Oxygen Doping on the Mechanical Properties and Biocompatibility of Titanium-Niobium Binary Alloys, **Artificial Organs**, v.35, n. 5, p. 516-521, 2011.

SILVA, L.M.; ALVES-CLARO, A.P.R.; DONATO, T.G.; ARANA-CHAVEZ, V.;MORAES, J.C.S.; BUZALAF, M.A.; GRANDINI, C.R., Influence of Heat Treatment and Oxygen Doping on the Mechanical Properties and Biocompatibility of Titanium-Niobium Binary Alloys, **Artificial Organs**, v.35, n. 5, p. 516-521, 2011.

SOARES, G.A., **Fórum de Biotecnologia: Biomateriais**, Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, Rio de Janeiro, 2005.

SONG, Y.; XU, D. S.; YANG, R.; LI, D.; WU, W. T.; GUO, Z. X. Theoretical study of the effects of alloying elements on the strength and modulus of β -type biotitanium alloys. **Materials Science & Engineering A**, v.260, p.269-274, 1999.

SOUZA, S.A.S.A. **Transformações de Fases e Correlações Microestrutura/Propriedades de Ligas Biocompatíveis dos Sistemas Ti-Nb e Ti-Nb-Ta**. 2008. Tese de Doutorado (Engenharia Mecânica). UNICAMP, Campinas, 2008.

STEINEMANN, S.G. **Evaluation of Biomaterials**, Willey, New York (USA), 1980.

TOBE H., KIM H.Y., INAMURA T., HOSODA H., NAM T.H., MIYAZAKI S. Effect of Nb content on deformation behavior and shape memory properties on Ti-Nb alloys, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 5775, p. 5435-5438, 2013.

WANG, K. The use of titanium for medical application in the USA. **Materials Science and Engineering A**, v. 213, p.134-137, 1996

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

YASZIMSKI M., TRANTOLO D., ALTOBELLI D., WISE D., **Biomaterials in Orthopedics**, Marcel Dekker Inc. 412p. 2004.

ZHAO D., CHANG K., EBEL T., QIAN M., WILLUMEIT R., YAN M., PYCZAK F. Microstructure and mechanical behavior of metal injection molded Ti-Nb binary alloys as biomedical material, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 28, p. 171-182, 2013.

APÊNDICE A – Equipamentos Utilizados

Este apêndice apresenta os equipamentos utilizados neste trabalho.

- Forno de Fusão Arco Voltaico – Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, UNESP - Bauru

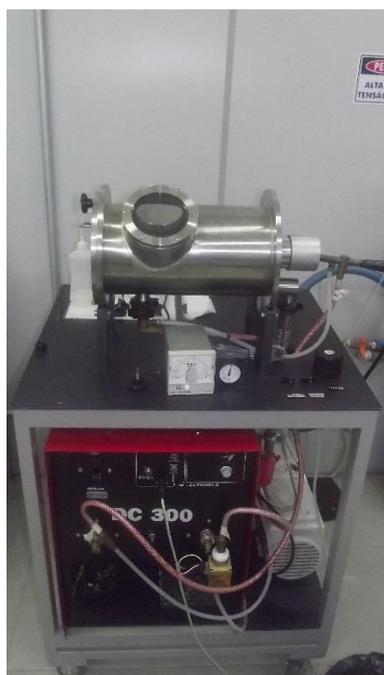


Figura A1 – Forno de fusão arco voltaico

- Máquina de corte de precisão Buehler Isomet 1000 Precision Saw, Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, UNESP – Bauru.



Figura A2 - máquina de corte de precisão utilizada

- Lavadora ultrassônica modelo UNIQUE da Marconi, Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, UNESP – Bauru.



Figura A3 –Lavadora ultra-sônica utilizada.

- Balança analítica Ohaus, modelo Explorer, Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, UNESP – Bauru.



Figura A4 - Balança analítica utilizada.

- Laminador FENN, Departamento de Engenharia de Materiais da UNICAMP.



Figura A5 – Fotografia do equipamento de laminação utilizado.

- Sistema de Tratamentos Térmicos em Ultra alto vácuo e Dopagens, Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, UNESP – Bauru.

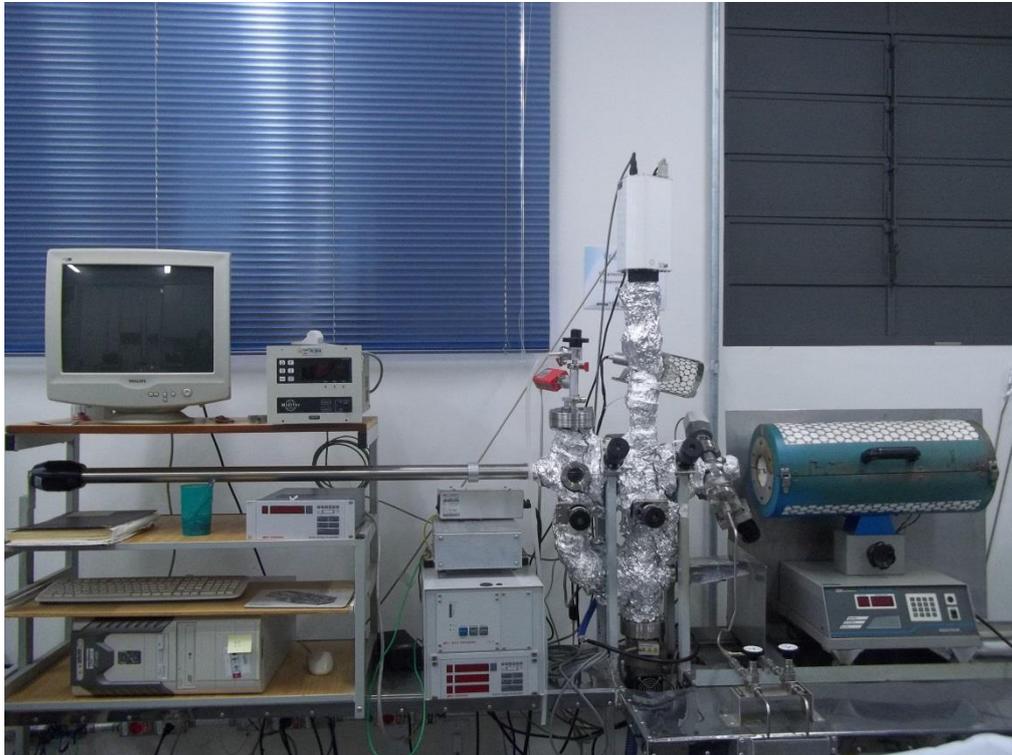
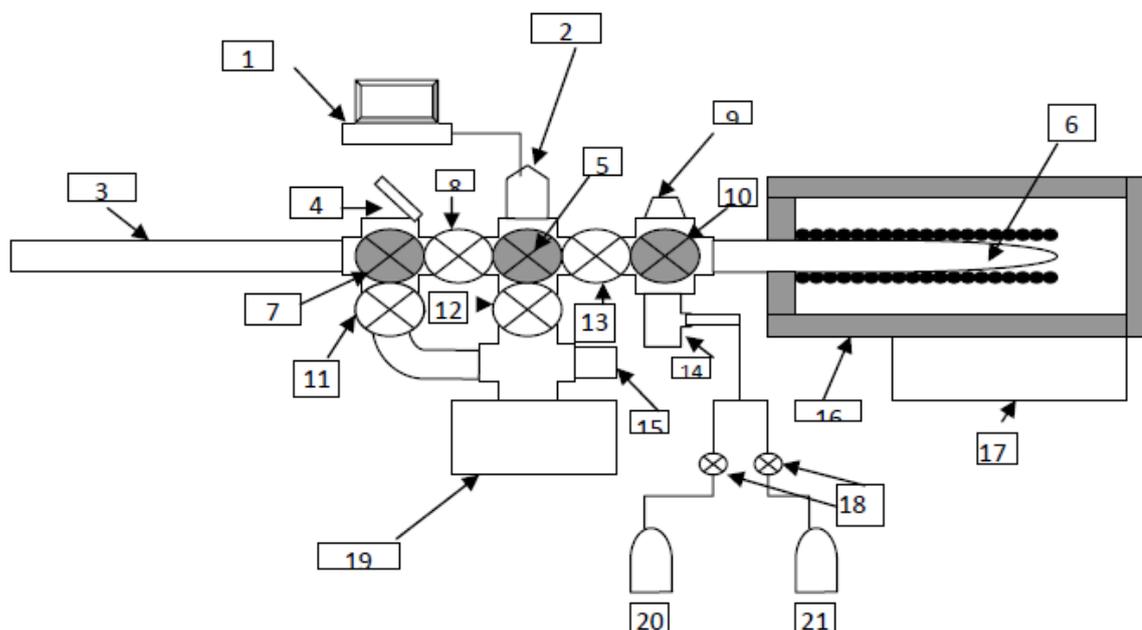


Figura A6 – Sistema de tratamentos térmicos e dopagens



Onde:

- | | |
|-----------------------------------|--|
| 1) Microcomputador; | 12) Válvula 1; |
| 2) Analisador de gases residuais; | 13) Válvula 4; |
| 3) Posicionador magnético; | 14) Sensor 4; |
| 4) Tubo de Quartzo; | 15) Sensor 1; |
| 5) Bomba Iônica; | 16) Forno; |
| 6) Tubo de Quartzo; | 17) Controlador do forno; |
| 7) Visor; | 18) Controladores de entrada de gases; |
| 8) Válvula 3; | 19) Bomba turbomolecular; |
| 9) Sensor 3; | 20) Entrada de oxigênio; |
| 10) Sensor 2; | 21) Entrada de nitrogênio. |
| 11) Válvula 2; | |

Figura A7 - Diagrama Esquemático do Sistema de Tratamento Térmico utilizado.

No caso do tratamento térmico de homogeneização, a amostra foi colocada em um aparador localizado na extremidade do posicionador magnético por meio da câmara de colocação de amostras que em seguida foi fechada e então foi efetuado vácuo com a bomba turbomolecular até que o sensor S_1 atingiu 10^{-5} mBar, mantendo as válvulas V_1 e V_2 fechadas. Depois de alcançado o vácuo desejado, fechou-se V_2 e abriu-se V_3 e V_4 para a passagem da amostra, que foi levada para dentro do tubo de quartzo pelo posicionador magnético. Com a amostra posicionada, voltou-se o posicionador para a posição inicial e fechou-se V_3 e abriu-se V_1 para efetuar vácuo com a bomba turbomolecular dentro do tubo de quartzo até que os sensores S_1 e S_2 estivessem marcando uma pressão da ordem de 10^{-7} mBar.

Após essa preparação e tendo os sensores S_1 e S_2 alcançado o vácuo desejado, a bomba iônica foi acionada para que seja feito ultra alto vácuo no sistema, de modo que S_3 atinja 10^{-9} mBar. Após isso, o forno foi programado, permitindo estabelecer a taxa de aquecimento, temperatura máxima e tempo de permanência nessa temperatura, assim como a taxa de resfriamento.

Para as dopagens, foi determinada a taxa de aquecimento, a temperatura máxima e o tempo de permanência, porém, quando a temperatura máxima foi atingida, a válvula V_4 foi fechada e a bomba iônica desligada e então foi introduzido o gás (oxigênio), com uma pressão parcial controlada pelo sensor S_4 (da ordem de 10^{-1} Torr na primeira dopagem e 1 Torr na segunda dopagem), que foi zerado antes de introduzir o gás. Depois de decorrido o tempo de permanência na temperatura máxima, o sistema foi resfriado rapidamente com água.

- Difratorômetro de Raios X Rigaku D/max-2100PC, pertencente ao Departamento de Física da Faculdade de Ciências da UNESP de Bauru.

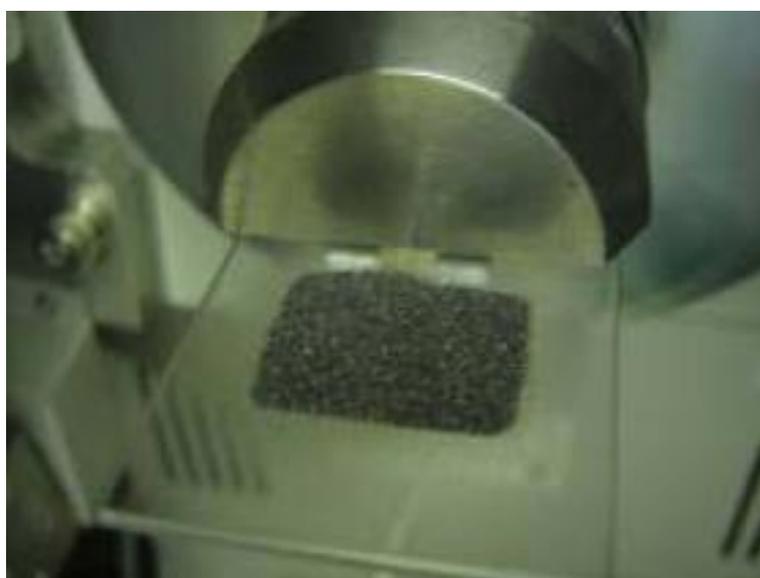


Figura A8 – Difratorômetro de Raios X

- Politriz Arotec modelo Aropol-2V, Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, UNESP – Bauru.



Figura A9 - Politriz

- Embutidora semi-automática modelo PRE 30Mi da Arotec, Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, UNESP – Bauru.



Figura A10 - Embutidora

- Microscópio Olympus BX51M, Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, UNESP – Bauru.

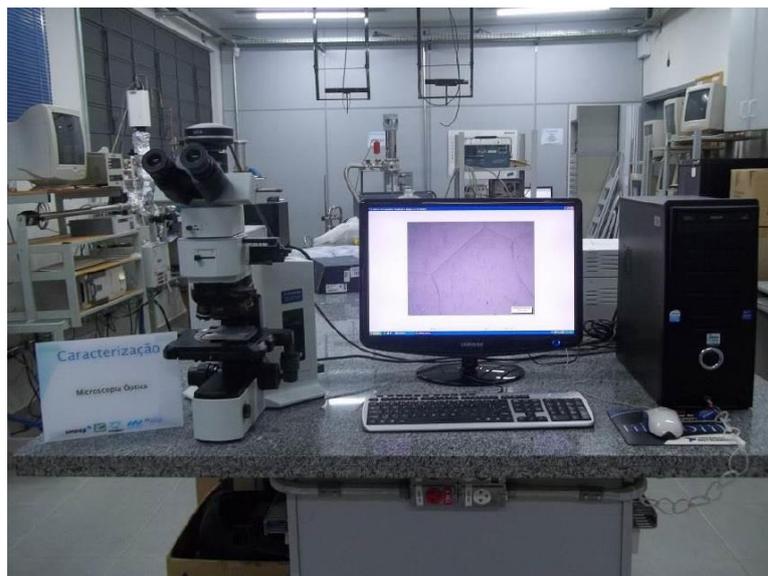


Figura A11 – Microscópio Óptico

- Microscópio Eletrônico de Varredura EVO LS15, da Carl Zeiss, com software SmartSEM, pertencente à Faculdade de Ciências da UNESP de Bauru



Figura A12 – Microscópio Eletrônico de Varredura

- Microdurômetro Shimadzu HMV-2 que está acoplado a um microcomputador e fornece o valor conferido pelo microdurômetro através do software Newage Testing Instruments C.A.M.S. Testing System, Laboratório de Bioquímica da Faculdade de Odontologia da USP – Bauru.

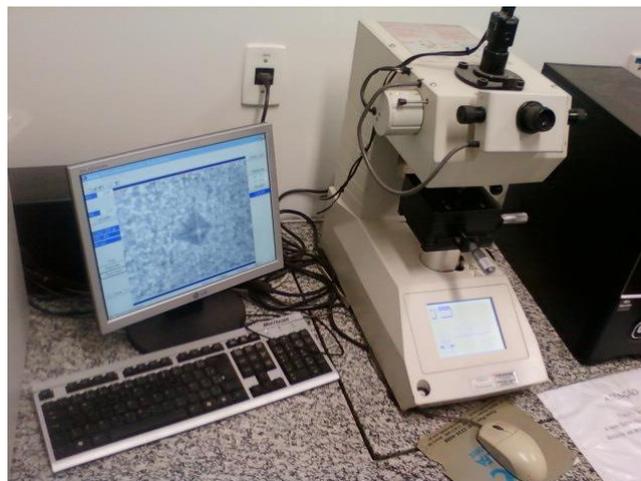
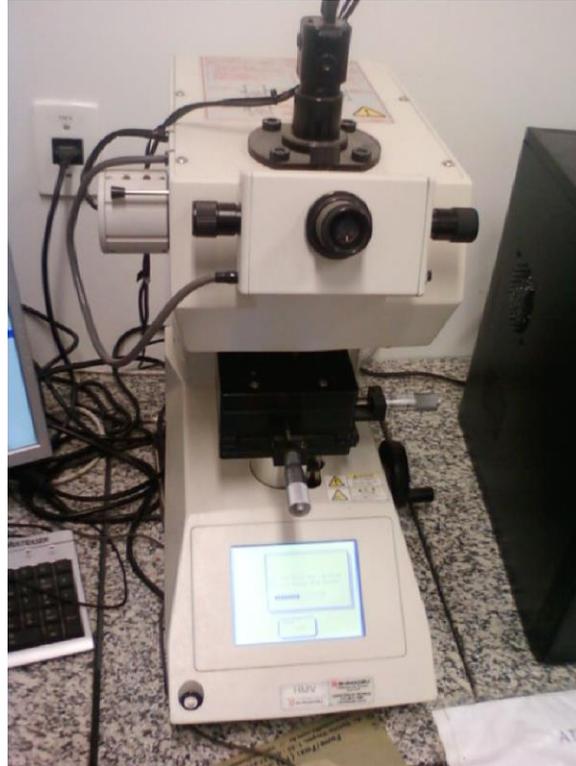


Figura A12 - Microdurômetro

- Módulo de Elasticidade - Sonelastic®, Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP-Bauru.

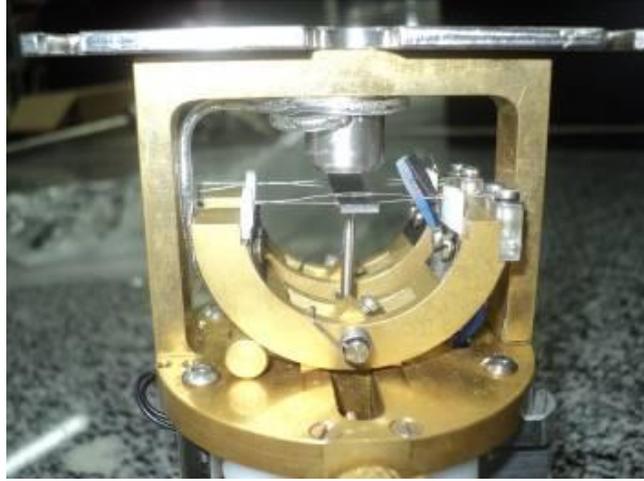
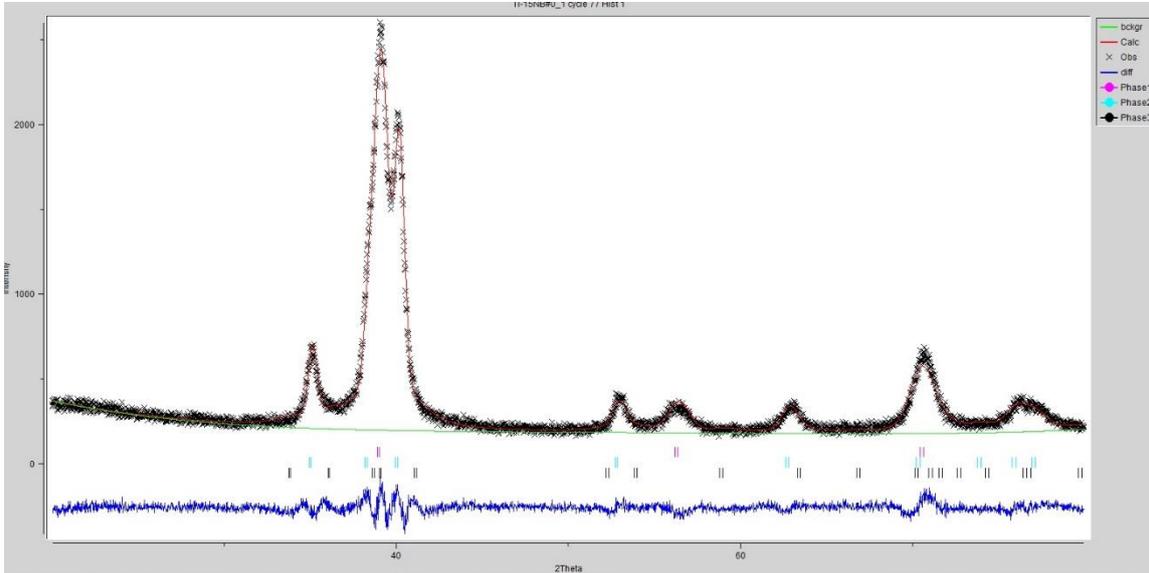


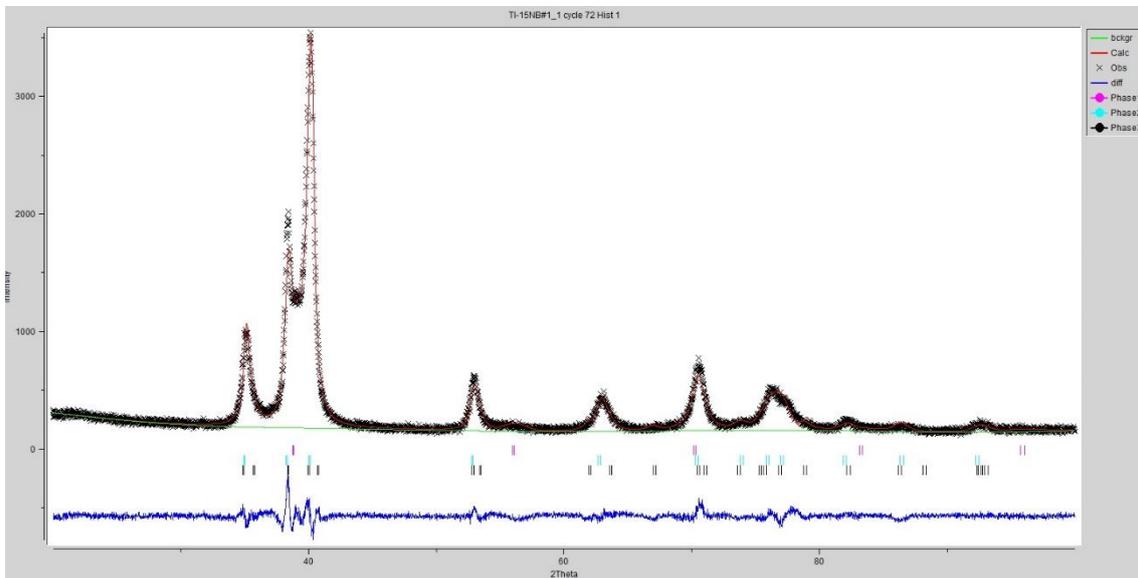
Figura A13 - Sonelastic

APÊNDICE B – Refinamento pelo Método de Rietveld

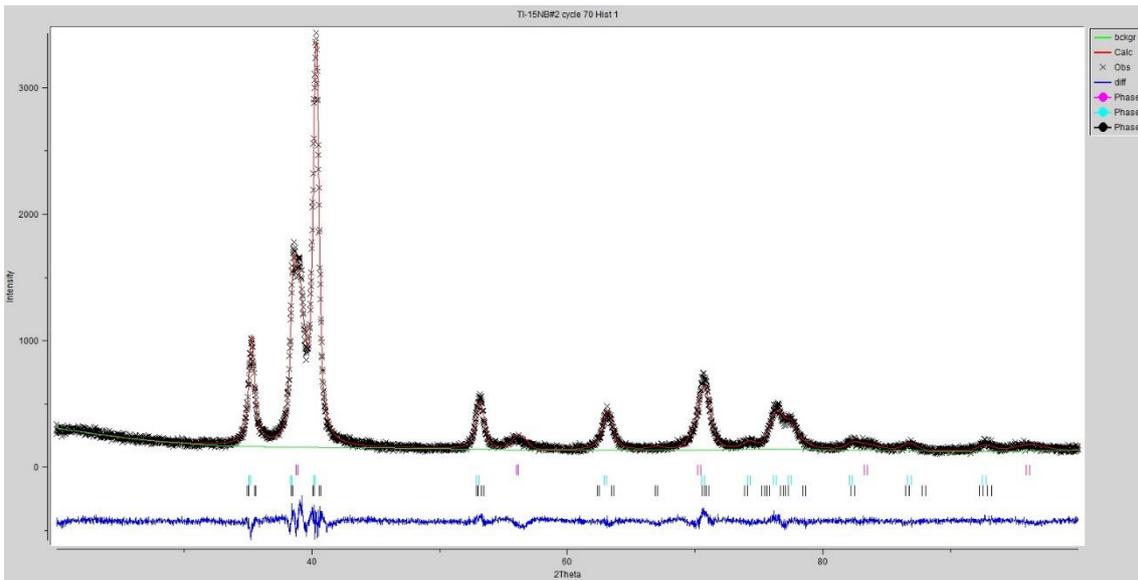
- Ti-15Nb



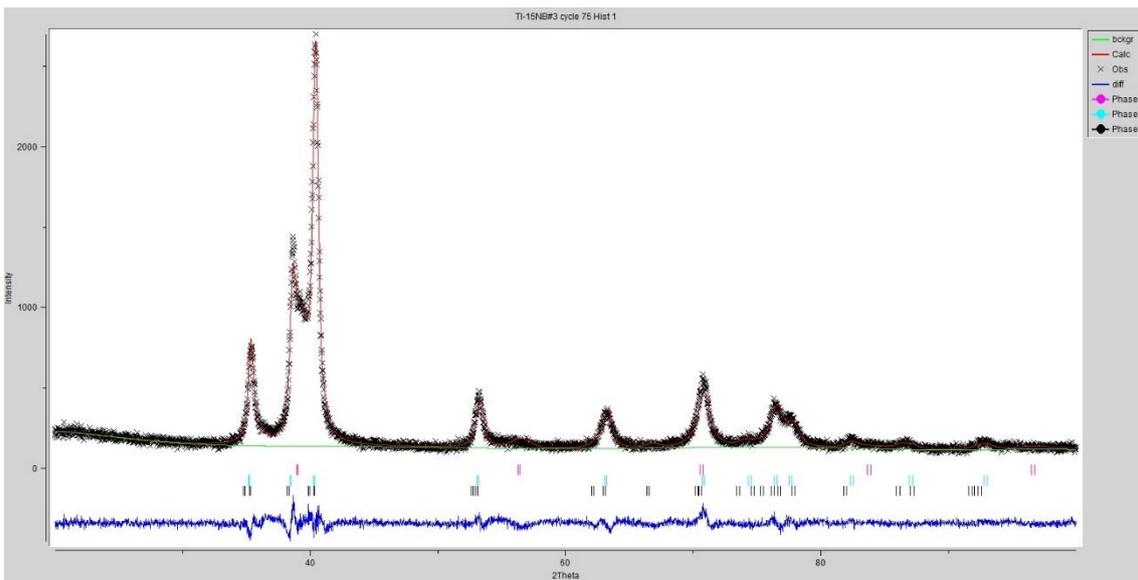
a) #0



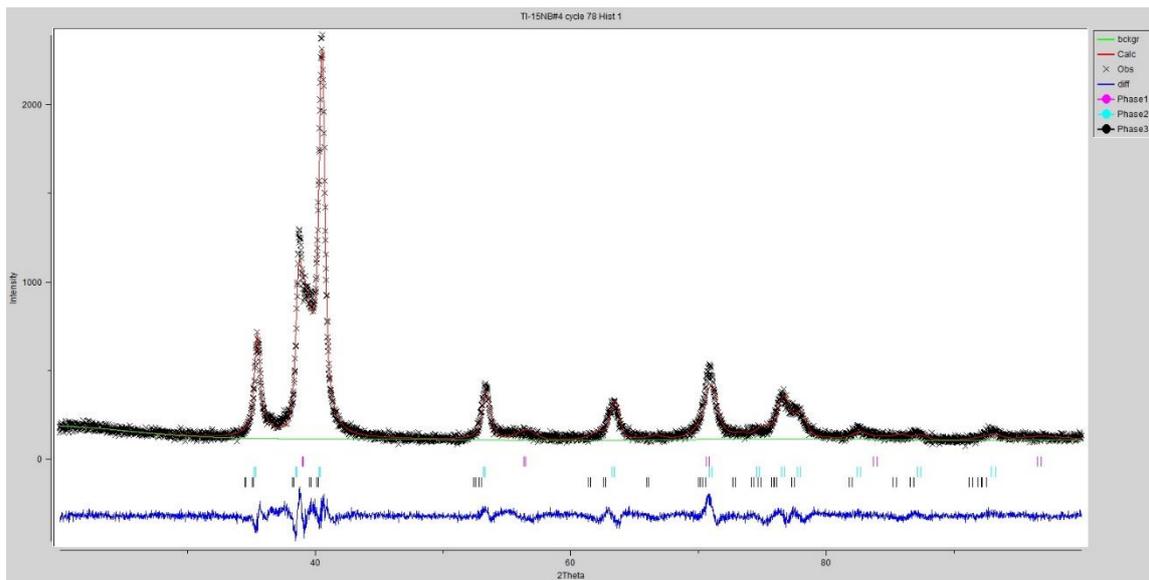
b) #1



c) #2



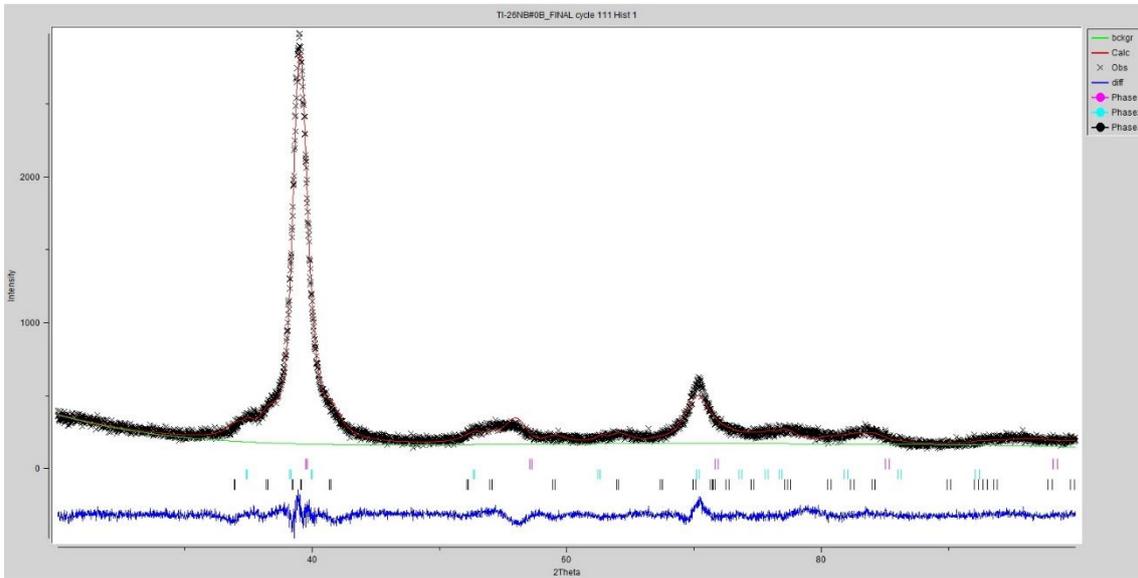
d) #3



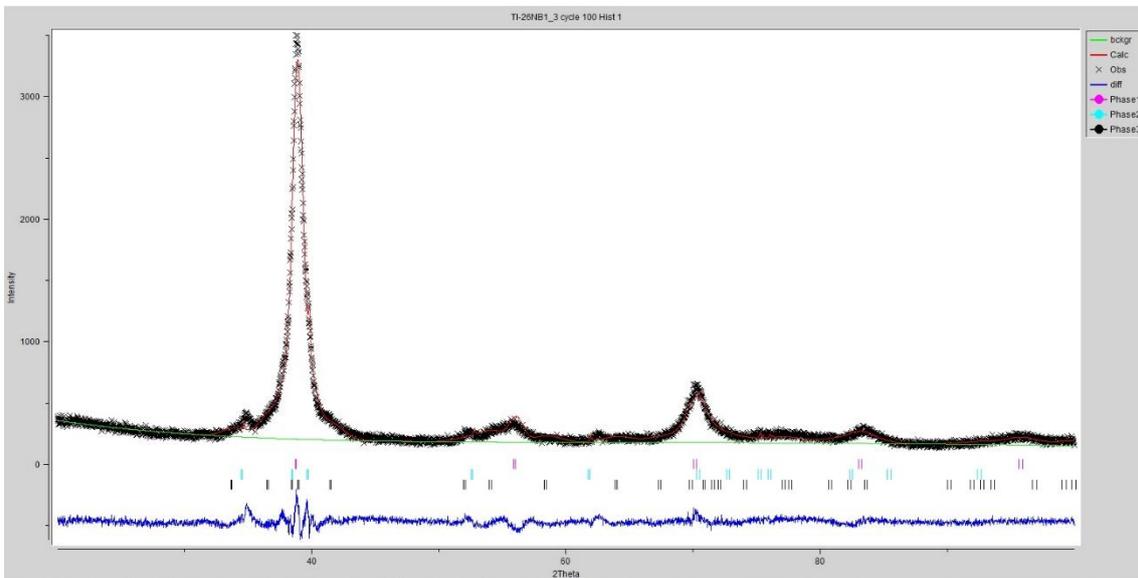
e) #4

Figura B1 – Ti-15Nb a) #0, b) #1, c) #2, d) #3 e) #4

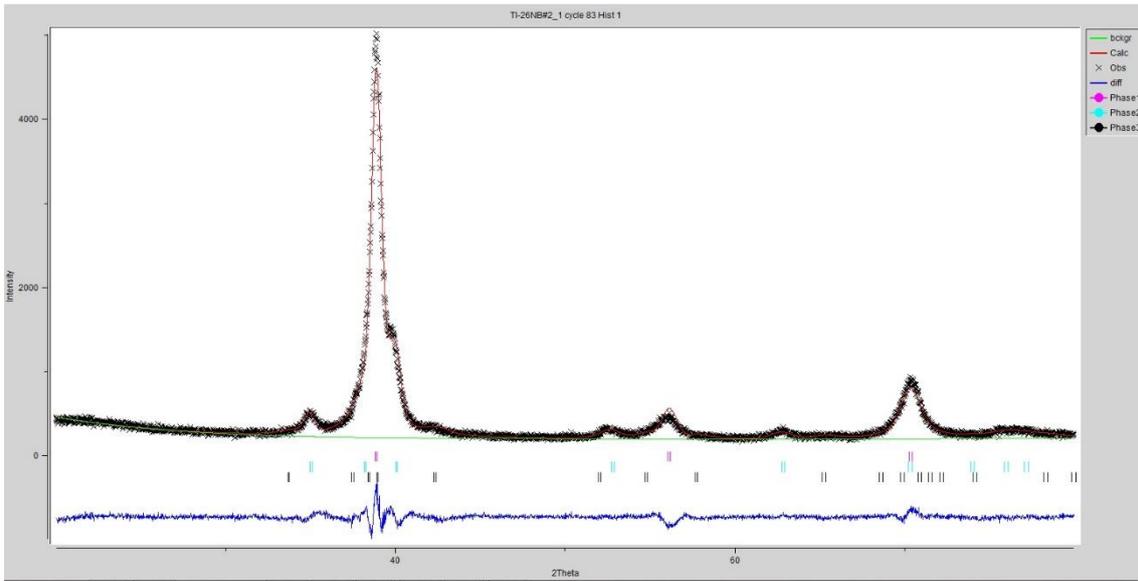
- Ti-26Nb



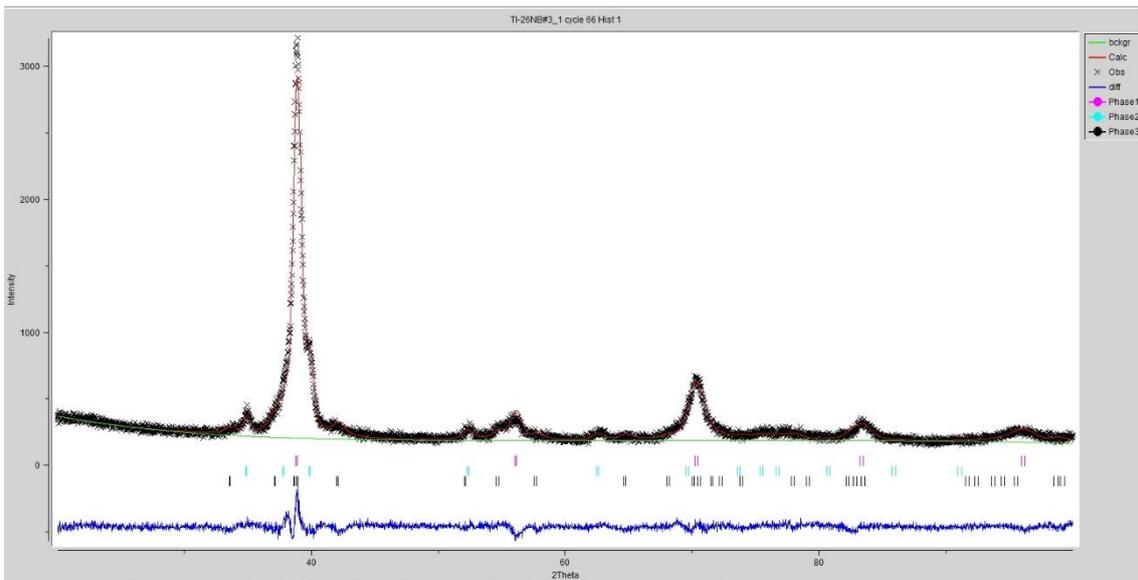
a) #0



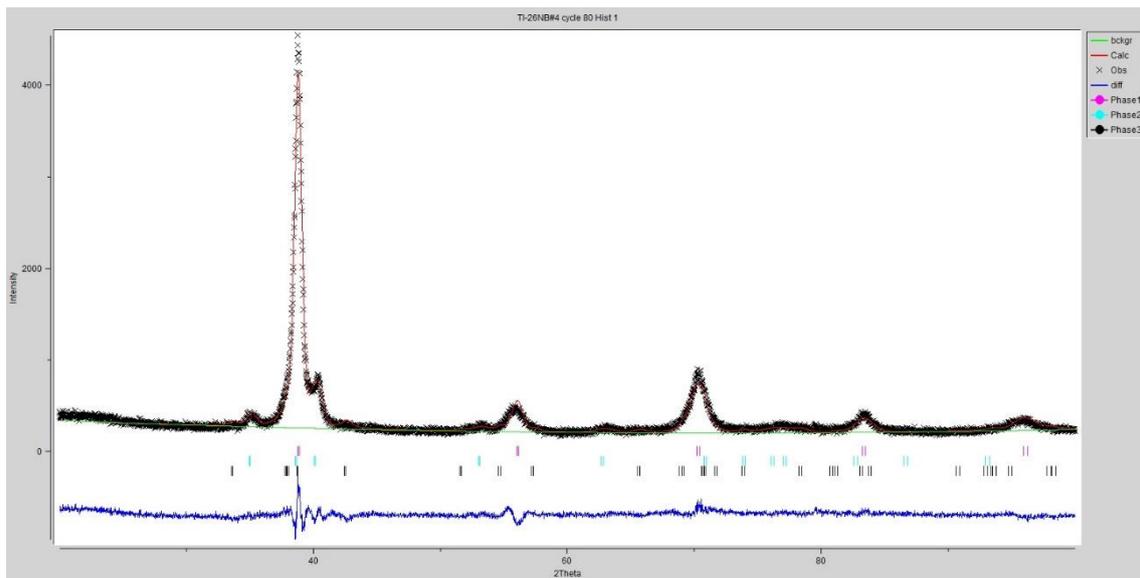
b) #1



c) #2



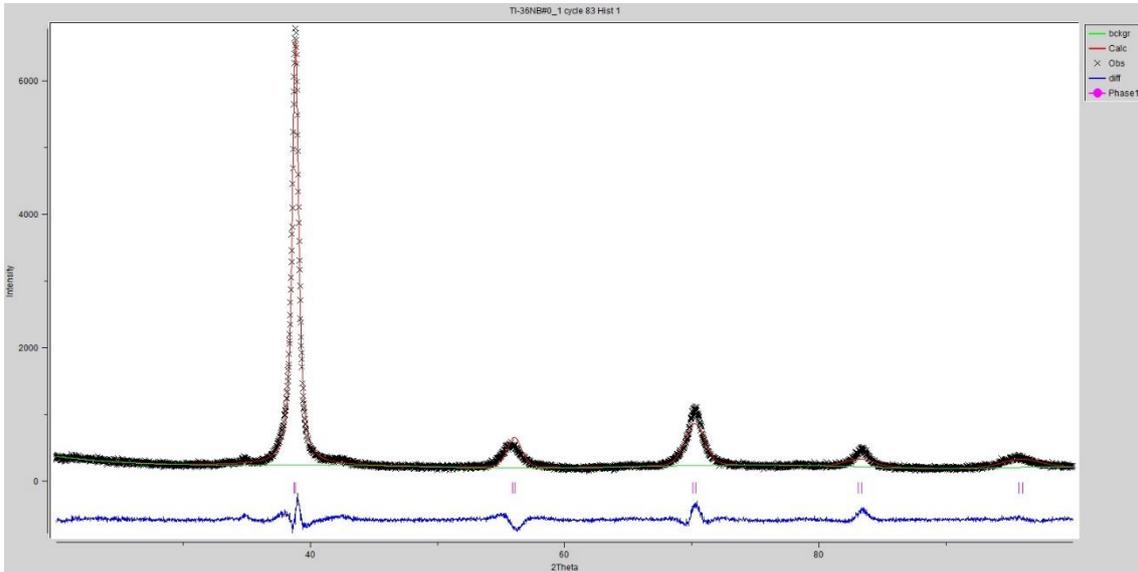
d) #3



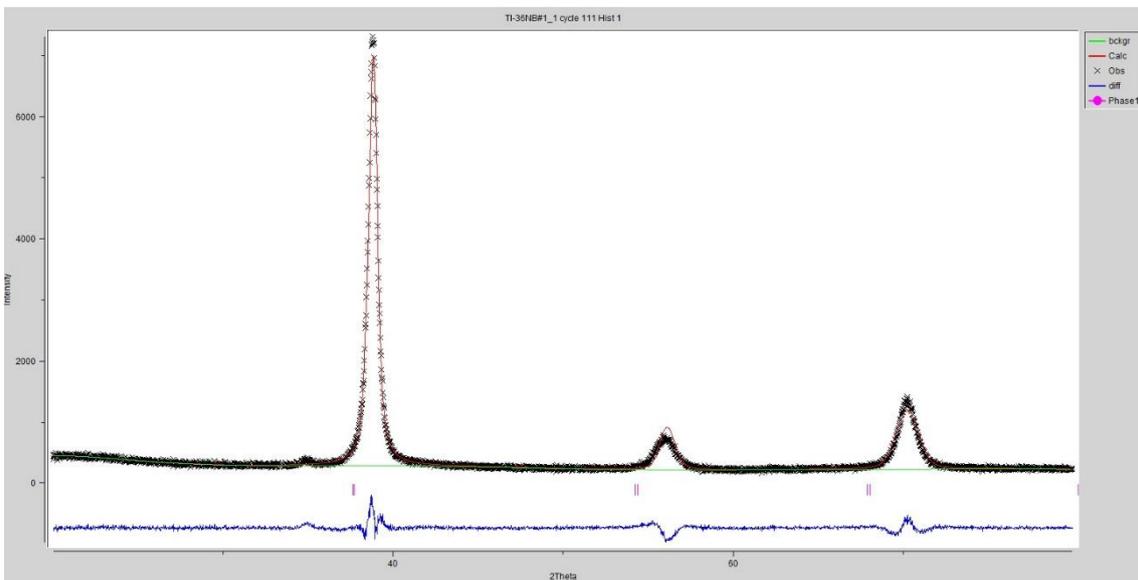
e) #4

Figura B2 – Ti-26Nb a) #0, b) #1, c) #2, d) #3 e e) #4

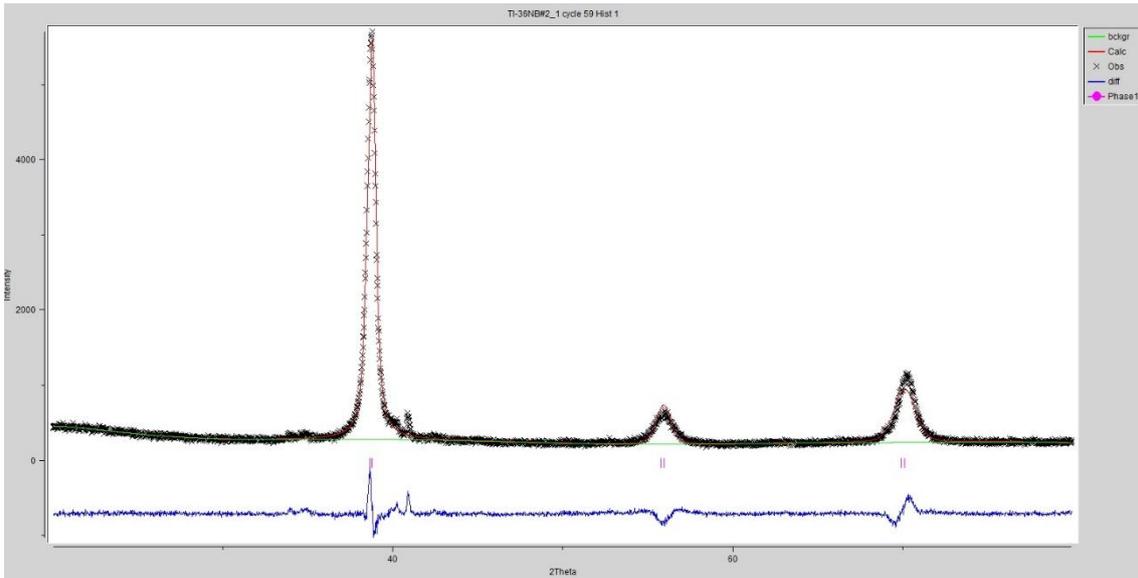
- Ti-36Nb



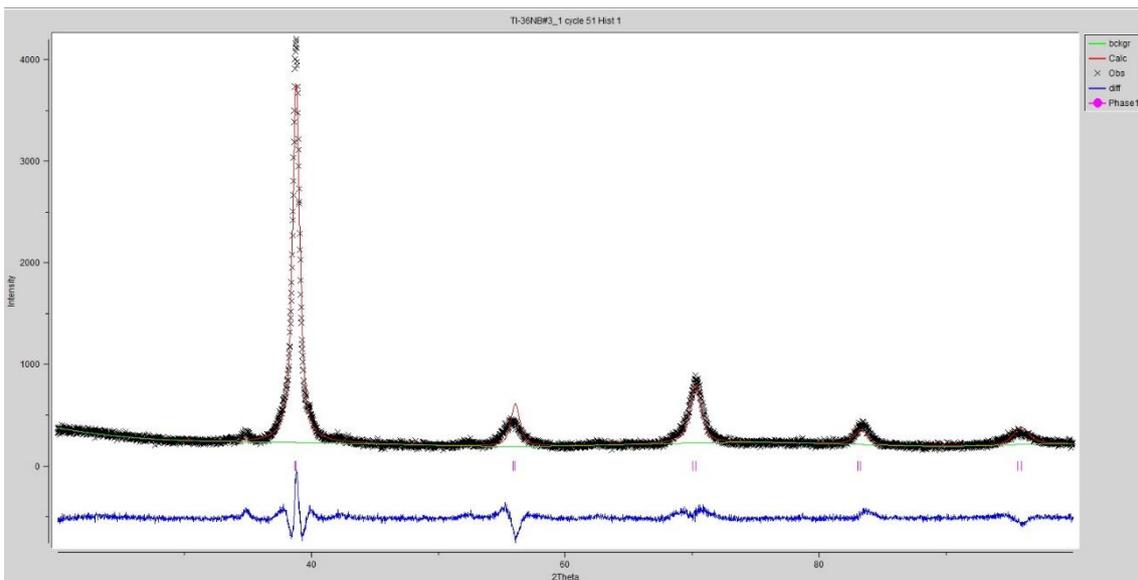
a) #0



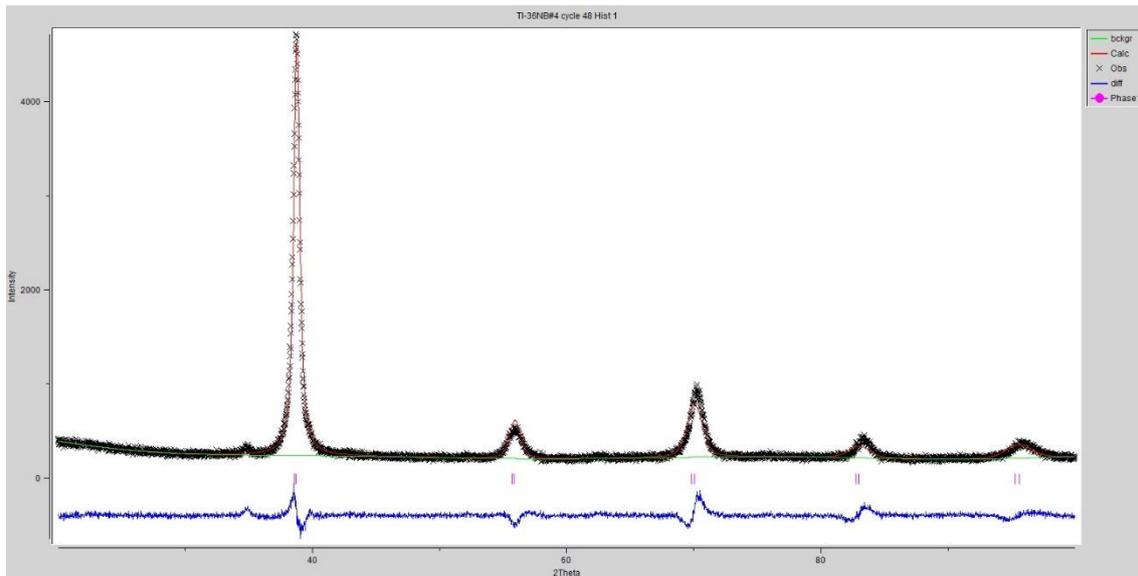
b) #1



c) #2



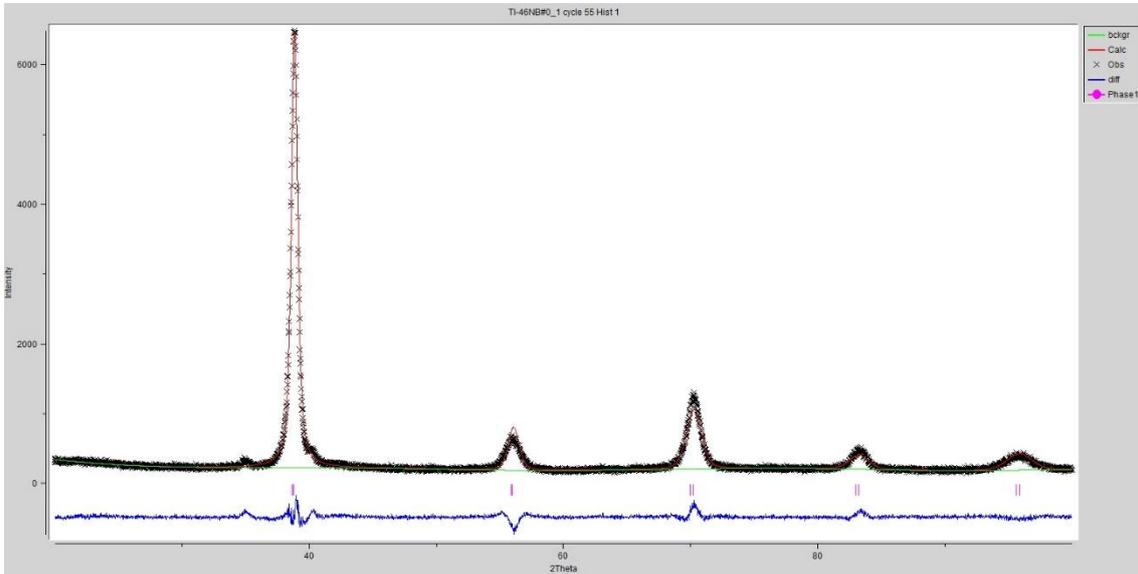
d) #3



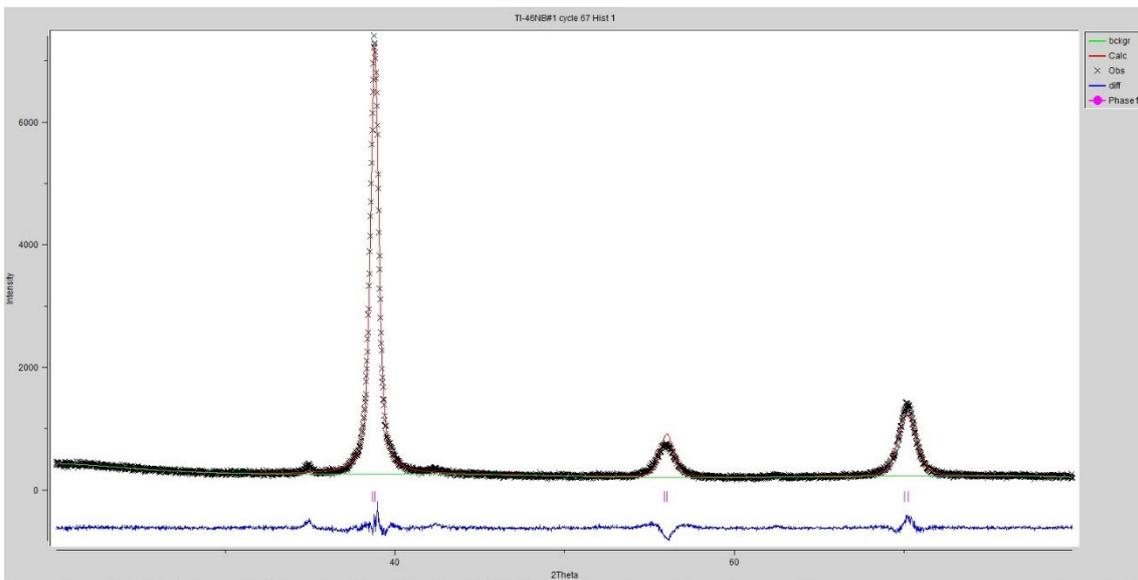
e) #4

Figura B3 – Ti-36Nb a) #0, b) #1, c) #2, d) #3 e e) #4

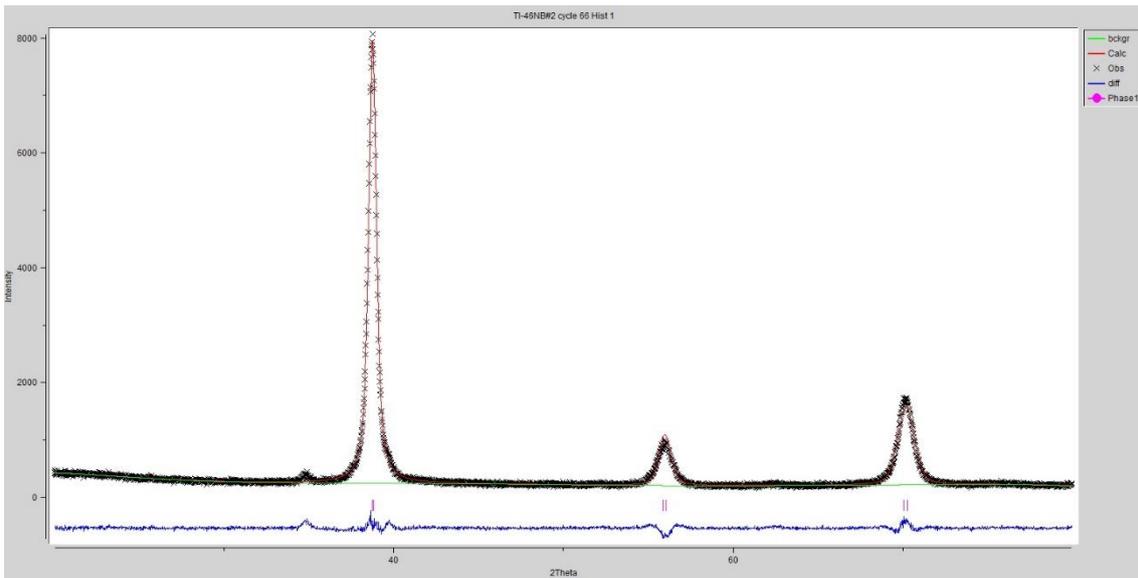
- Ti-46Nb



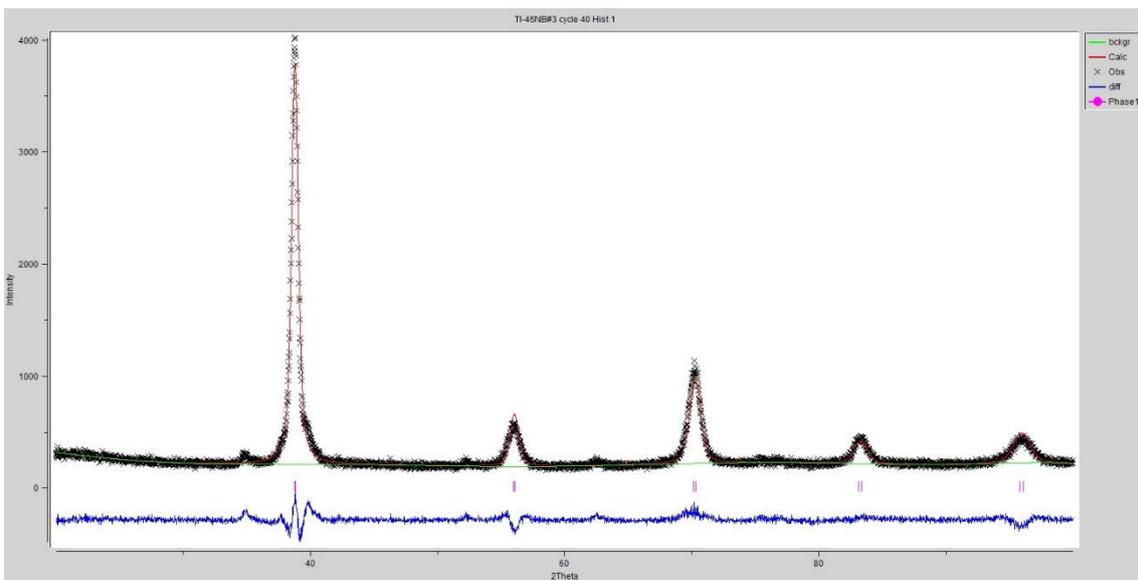
a) #0



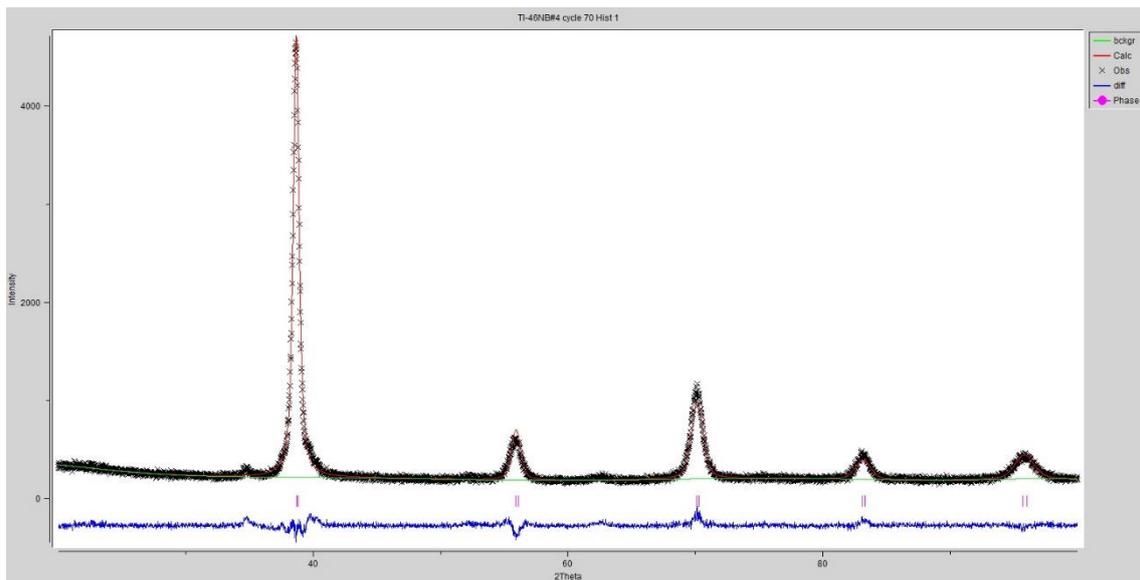
b) #1



c) #2



d) #3



e) #4

Figura B4 – Ti-46Nb a) #0, b) #1, c) #2, d) #3 e e) #4