

**MINISTÉRIO DA DEFESA  
EXÉRCITO BRASILEIRO  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**EMÍLIA DOS SANTOS MONTEIRO**

**INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO NA DUREZA E NA  
RESISTÊNCIA À CORROSÃO DAS LIGAS TI-47NB E TI-30NB-7ZR PARA  
APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

**RIO DE JANEIRO  
2020**

EMÍLIA DOS SANTOS MONTEIRO

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO NA DUREZA E NA  
RESISTÊNCIA À CORROSÃO DAS LIGAS TI-47NB E TI-30NB-7ZR PARA  
APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Carlos Nelson Elias, D.Sc.

Rio de Janeiro

2020

©2020

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmar ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

dos Santos Monteiro, Emília.

Influência do tratamento térmico na dureza e na resistência à corrosão das ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr para aplicações biomédicas / Emília dos Santos Monteiro. – Rio de Janeiro, 2020.

113 f.

Orientador(es): Carlos Nelson Elias.

Tese (doutorado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência dos Materiais, 2020.

1. Biomateriais. 2. ligas de titânio  $\beta$ . 3. módulo de elasticidade. 4. corrosão. 5. tratamentos térmicos. i. Nelson Elias, Carlos (orient.) ii. Título

**EMÍLIA DOS SANTOS MONTEIRO**

**Influência do tratamento térmico na dureza e na  
resistência à corrosão das ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr  
para aplicações biomédicas**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Carlos Nelson Elias.

Aprovado em Rio de Janeiro, 28 de maio de 2020, pela seguinte banca examinadora:



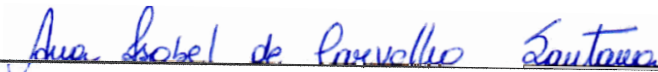
---

Prof. **Wagner Anacleto Pinheiro** - D.C. do IME - Presidente



---

Prof. **Carlos Nelson Elias** - D.C. do IME



---

Profa. **Ana Isabel de Carvalho Santana** - D.C da UEZO



---

Profa. **Anderson dos Santos Paula** - D.C. do IME



---

Profa. **Ivani de Souza Bott** - Ph.D da PUC-RJ



---

Prof. **Luiz Henrique de Almeida** - D.C. da UFRJ



---

Prof. **Sérgio Neves Monteiro** - Ph.D do IME

Rio de Janeiro

2020

*Este trabalho é dedicado ao meu amor Gabriel,  
que me incentiva, compreende e torce pelo meu sucesso.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente a Deus por me guiar e me permitir chegar até aqui, me assegurando saúde e me dando forças para vencer as dificuldades.

Ao meu orientador prof. Elias, por todo o suporte oferecido, pelos conhecimentos compartilhados e pela confiança depositada em mim.

Ao meu amor Gabriel por tudo, sei que não existem palavras que vão conseguir exprimir a minha eterna gratidão por Deus tê-lo colocado no meu caminho, mas muito obrigada por ser meu par e meu guru, pela paciência, incentivo, companheirismo e por cuidar tão bem de mim. Te amo muito.

À minha família, que é a minha base, meu incentivo, e está sempre de braços abertos para me acolher em qualquer situação. Em especial, à minha irmã Evânia por todo apoio e por estar sempre brindando as minhas conquistas. À minha nova família de Macaé, por me acolherem e por todo o cuidado.

Às minhas amigas do apê 501 Camila L., Camila S., Talita, Géssica e Mariana. Obrigada pela amizade, companheirismo, pela excelente convivência, ensinamentos, e por transformar os momentos difíceis em risadas, bolos e pães de queijo.

Às minhas amigas Andressa, Irena, Isabela, Josy, Maria e minha mana Aline. Vocês são as melhores amigas que Deus poderia ter colocado na minha vida.

À Anna Danter, por representar o papel de mãe e sempre me acolher como filha.

Ao meu querido quarteto "Semente do Bem": Andrey, Gláucia e Karollyne, obrigada pela parceria, amizade, as boas risadas e os encontros. Vocês são um presente que o IME me deu e que vou levar para a vida.

À Ana C., que foi minha companheira nos primeiros anos do doutorado, me acolhendo no Laboratório de Biomateriais e me ensinando a dar meus primeiros passos, muito obrigada pela amizade e pelo conhecimento compartilhado.

Às Elietes que se tornaram grandes amigas (Francielly, Luíza e Paula). Ao Elieto (Héctor) por tantas risadas juntos e pela amizade. À Ana Lúcia por ser uma grande amiga, parceira e incentivadora. Aos demais colegas do Laboratório de Biomateriais por todos os momentos que compartilhamos, pela parceria, amizade e as boas lembranças que deixaram.

Às minhas amigas Sâmea, Thayane e Luciana, pela amizade e pelos momentos compartilhados.

Aos meus amigos de Macaé, por entender a minha ausência e sempre me receberem com tanto carinho.

À Amal (UFRJ) por me ajudar no ensaio de nanodureza, à Géssica e à Talita pelas infinitas análises de DRX (IME), à Mônica pelo ensaio de ultramicrodureza (UFF), à professora Ana Isabel (UEZO) por disponibilizar o laboratório da UEZO e me receber com tanto carinho. Em especial, gostaria de agradecer à minha amiga Francielly por toda ajuda nos ensaios de corrosão, foi sacrificante, mas você permaneceu ao meu lado até o último instante, serei eternamente grata por tudo.

Às amigas do IME Náhrima, Clara, Larissa, Michelle e Suzane, pelos ótimos momentos compartilhados no IME. Agradeço em especial à Mônica, pelas boas conversas e caminhadas nos finais de semana.

Aos professores do IME, por todo o conhecimento compartilhado. Em especial, à professora Andersan, que tanto admiro por transmitir os conhecimentos de forma impecável, e por todo o carinho e respeito pelos seus alunos.

Ao IME pela oportunidade oferecida e aos seus funcionários. Em especial, ao Joel, Leonardo e Leandro, que também contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos membros da banca examinadora, que disponibilizaram tempo para contribuir na avaliação deste trabalho.

A todos os meus colegas, amigos e familiares que de alguma forma participaram desta trajetória.

E finalmente, à CAPES, ao CNPq e à FAPERJ pelo subsídio financeiro.

*“Quanto mais aumenta nosso conhecimento,  
mais evidente fica nossa ignorância”. (John F. Kennedy)*



## RESUMO

O titânio comercialmente puro (Ti cp) e suas ligas são amplamente utilizados como biomateriais devido à sua biocompatibilidade, às suas excelentes propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Por exemplo, a liga Ti-6Al-4V (ASTM F136) ( $\alpha + \beta$ ) é amplamente empregada em aplicações biomédicas, entretanto, pode apresentar biocompatibilidade limitada devido à presença de elementos tóxicos (Al e V) ao organismo humano, além de exibir relativo elevado módulo de elasticidade. O elevado módulo de elasticidade pode ocasionar problemas de reabsorção óssea, o que leva à perda óssea ao redor do implante, gerando um fenômeno conhecido como *stress shielding*. Tais fatores impulsionam pesquisas para o desenvolvimento de novas ligas biomédicas com biocompatibilidade elevada e propriedades mecânicas mais adequadas. Por isso, ligas do tipo  $\beta$  e as  $\beta$  metaestáveis são amplamente estudadas como alternativa para a substituição da liga F136. As principais vantagens relacionadas ao uso destas ligas são: a maior biocompatibilidade, elevada resistência mecânica e menor módulo de elasticidade. O presente trabalho teve como objetivo melhorar as propriedades mecânicas (dureza e módulo de elasticidade) sem degradar a resistência à corrosão de duas ligas do tipo  $\beta$  com composições Ti-47Nb %p (TN) e Ti-30Nb-7Zr %p (TNZ). Diferentes tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento foram realizados nas ligas Ti-47Nb e Ti-47Nb para avaliar os efeitos destes tratamentos na dureza, módulo de elasticidade e resistência à corrosão. Os resultados obtidos neste trabalho foram comparados com os dados da liga F136. A liga Ti-30Nb-7Zr apresentou melhor desempenho mecânico (maior dureza e menor módulo de elasticidade) e maior resistência à corrosão que a liga F136. A liga Ti-47Nb apresentou menor módulo de elasticidade que a liga F136, porém apresentou menor dureza. Os resultados demonstraram que as ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr são uma alternativa ao uso da liga comercial F136, pois apresentam propriedades superiores para aplicações biomédicas.

**Palavras-chave:** Biomateriais. ligas de titânio  $\beta$ . módulo de elasticidade. corrosão. tratamentos térmicos.

## ABSTRACT

Commercial pure titanium (CP Ti) and its alloys are widely used as biomaterials owing to their biocompatibility, excellent mechanical properties and high resistance to corrosion. For instance, Ti-6Al-4V (ASTM F136) alloy ( $\alpha + \beta$ ) is the most widely used alloy, nevertheless, this alloy has limited biocompatibility because it presents toxic elements (Al and V) to the human organism and by relative high young's modulus. The high modulus of elasticity would result in bone resorption and can lead to loss of the implant, generating a phenomenon known as *stress shielding*. Such factors drive research for the development of new biomedical alloys with high biocompatibility and more suitable mechanical properties. Because of that,  $\beta$  and metastable  $\beta$  alloys have been widely investigated and are an excellent choice for biomedical use instead of the F136 alloy. The principal advantages attached to the use of these alloys are: higher biocompatibility, greater mechanical resistance, and the lowest Young's modulus. This study aimed to improve the mechanical properties (hardness and Young's modulus) without degrading the corrosion resistance of two  $\beta$ -type alloys with Ti-47Nb%<sub>p</sub> (TN) and Ti-30Nb-7Zr%<sub>p</sub> (TNZ) compositions. Various heat treatments of solubilization/recrystallization and aging were carried out on Ti-47Nb and Ti-30Nb-7Zr alloys to evaluate the effects of these treatments on hardness, Young's modulus, and corrosion resistance. The results achieved were correlated to F136 alloy results. The Ti-30Nb-7Zr alloy showed better mechanical performance (greater hardness and lower Young's modulus) and higher resistance to corrosion than the F136 alloy. The Ti-47Nb alloy presented lower Young's modulus than the F136 alloy, nevertheless, it performed inferior hardness. The results demonstrated that the Ti-47Nb and Ti-30Nb-7Zr alloys are allowed to be a substitute for the F136 alloy once they showed superior properties for biomedical applications.

**Keywords:** Biomaterials.  $\beta$  titanium alloys. Young's modulus. corrosion. heat treatments.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Comparação do módulo de elasticidade do osso cortical com o módulo de elasticidade das principais ligas ortopédicas . . . . .	24
Figura 2 – Diagrama de fases do sistema Ti-Nb . . . . .	28
Figura 3 – Influência do teor de Nb no módulo de elasticidade das ligas de Ti-Nb	29
Figura 4 – Microestruturas em função do teor de Nb das ligas de Ti-Nb. a) 14% Nb, b) 18% Nb, c) 22% Nb, d) 26% Nb, e) 30% Nb, f) 34% Nb, g) 36% Nb e h) 40% Nb . . . . .	30
Figura 5 – Efeito do teor de Nb na temperatura $M_i$ para ligas de Ti-(25-28%at)Nb	31
Figura 6 – Efeito do teor de Zr no comportamento das curvas tensão vs deformação das ligas Ti-22Nb-(2-8)Zr(at.%) . . . . .	33
Figura 7 – Efeito do teor de Zr no início da transformação martensítica estimado a partir das curvas tensão deformação para as ligas Ti-22Nb-(2-6)Zr(at.%)	33
Figura 8 – Efeito do teor de Nb no comportamento em tração das ligas (a) Ti-Nb-4Zr e (b) Ti-Nb-8Zr . . . . .	34
Figura 9 – Efeito do teor de Zr no comportamento em tração das ligas Ti-40Nb e Ti-40Nb-(4, 8, 12) Zr (%p) . . . . .	34
Figura 10 – Diagrama esquemático do tratamento térmico de ligas de titânio do sistema $\beta$ – Isomorfo . . . . .	37
Figura 11 – Difractogramas de DRX das amostras de Ti-40Ta-22Hf-11,7Zr solubilizada a 900 °C/1h (a) e envelhecidas à 300 °C por 15 min (b), 1,5h (c), 12h (d) e 24h (e) (radiação cobre) . . . . .	38
Figura 12 – Difractogramas de DRX das amostras de Ti-32Nb-6Zr solubilizada a 890 °C/1h e envelhecidas à 300 °C por 15 min, 1,5 h, 3, 6 h 12 h e 24 h (radiação cobre) . . . . .	39
Figura 13 – Difractogramas de DRX das amostras de Ti-30Nb envelhecidas à 260 °C por 1 min, 2 h e 4 h e à 400 °C por 1 min, 10 min, 20 min, 30 min e 1 h (radiação cobre) . . . . .	40
Figura 14 – Evolução da dureza Vickers e módulo de elasticidade com o tratamento térmico de envelhecimento da liga Ti-30Nb . . . . .	41
Figura 15 – Comparação da dureza obtida antes e após a laminação a frio das ligas Ti-22Nb-(2-5)Zr(%at.) e Ti-23Nb-(2-5)Zr(%at.) sem envelhecimento . .	42
Figura 16 – Variação da microdureza com os tratamentos de envelhecimento da liga Ti7Nb-10Mo . . . . .	43
Figura 17 – Curvas de cronoamperometria obtidas em NaCl 0,9% nos potenciais de 2 V (a) e 4 V (b). (1) Ti CP, (2) Ti-6Al-7Nb, (3) Ti-6Al-4V e (4) TC21	45

Figura 18 – Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas em sangue artificial para o Ti CP, Nb CP e Ti40Nb . . . . .	46
Figura 19 – Fluxograma do procedimento experimental para as ligas Ti-47Nb, Ti-30Nb-7Zr e ASTM F136. . . . .	48
Figura 20 – Procedimento para os tratamento térmicos das ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr.(a) Discos de Ti-47Nb sobre discos de alumina e cadinho, (b) forno tubular e resfriamento em água, (c) gás argônio e (d) borbulhamento do gás em água. . . . .	52
Figura 21 – Sistema eletroquímico utilizado neste trabalho . . . . .	56
Figura 22 – Análise térmica por DSC da liga Ti-47Nb. . . . .	59
Figura 23 – Análise térmica por DSC da liga Ti-30Nb-7Zr. . . . .	59
Figura 24 – Microestruturas das ligas Ti-47Nb (a) e (b), Ti-30Nb-7Zr (c) e (d) e F136 (e) e (f) na condição como recebidas. . . . .	62
Figura 25 – Microestruturas da liga Ti-47Nb nas diferentes temperaturas e tempos de solubilização obtidas por microscopia eletrônica de varredura. . . . .	63
Figura 26 – Microestruturas da liga Ti-30Nb-7Zr nas diferentes temperaturas e tempos de recristalização obtidas por microscopia eletrônica de varredura. . . . .	64
Figura 27 – Morfologia da fase $\alpha''$ na liga Ti-30Nb-7Zr recristalizada a 1000 °C por 0,5, 1h e 1h obtidas por MEV nos detectores BSED (a, b, c e d) e ET (e e f). (a) e (b) Recristalizada a 1000 °C por 0,5h. (c) e (d) Recristalizada a 1000 °C por 1h. (e) e (f) Recristalizada 1000 °C por 2h. . . . .	65
Figura 28 – Microestrutura da liga Ti-47Nb nas diferentes temperaturas e tempos de envelhecimento. . . . .	67
Figura 29 – Microestrutura da liga Ti-30Nb-7Zr nas diferentes temperaturas e tempos de envelhecimento. . . . .	68
Figura 30 – Difratogramas das amostras da liga Ti-47Nb solubilizadas em diferentes temperaturas e da amostra Ti-47Nb-CR. . . . .	69
Figura 31 – Difratogramas das amostras da liga Ti-47Nb envelhecidas em diferentes temperaturas e tempos e a amostra solubilizada a 800 °C por 1 h. . . . .	70
Figura 32 – Difratogramas das amostras da liga Ti-30Nb-7Zr recristalizadas em diferentes temperaturas e tempos e a amostra Ti-30Nb-7Zr-CR. . . . .	71
Figura 33 – Difratogramas das amostras da liga Ti-30Nb-7Zr envelhecidas em diferentes temperaturas e tempos e a amostra recristalizada a 900 °C por 1 h. . . . .	72
Figura 34 – Microdureza Vickers das amostras Ti-47Nb submetidas a diferentes tratamentos térmicos de solubilização e da amostra comercial F136. . . . .	75
Figura 35 – Microdureza Vickers das amostras Ti-30Nb-7Zr submetidas a diferentes tratamentos térmicos de recristalização e da comercial F136. . . . .	77

Figura 36 – Microdureza Vickers das amostras Ti-47Nb submetidas a diferentes condições de tratamentos térmicos de envelhecimento e da amostra Ti-47Nb solubilizada a 800 °C por 1 h e da amostra comercial F136. . .	78
Figura 37 – Microdureza Vickers das amostras Ti-30Nb-7Zr submetidas a diferentes condições de tratamentos térmicos de envelhecimento em comparação a amostra Ti-30Nb-7Zr recristalizada a 900 °C por 1 h e a liga comercial F136. . . . .	79
Figura 38 – Variação do módulo de elasticidade e da nanodureza das amostras Ti-47Nb com diferentes tratamentos térmicos e da amostra comercial F136. . . . .	81
Figura 39 – Variação do módulo de elasticidade e da nanodureza das amostras Ti-30Nb-7Zr com diferentes tratamentos térmicos e da amostra comercial F136. . . . .	82
Figura 40 – Perfil dos ângulos de contato medido no ensaio de molhabilidade das amostras de Ti-47Nb com diferentes tratamentos térmicos e da liga F136.	85
Figura 41 – Perfil dos ângulos de contato medido no ensaio de molhabilidade das amostras de Ti-30Nb-7Zr com diferentes tratamentos térmicos e da liga F136. . . . .	86
Figura 42 – Ângulo de contato, energia de superfície e tamanho de grão das ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr em diferentes condições e da liga comercial F136 no estado CR. . . . .	87
Figura 43 – Curvas de OCP para a liga Ti-47Nb com diferentes tratamentos térmicos em comparação com a liga F136 comercial . . . . .	88
Figura 44 – Curvas de OCP para a liga Ti-30Nb-7Zr com diferentes tratamentos térmicos em comparação com a liga F136 comercial . . . . .	90
Figura 45 – (a) Curvas de polarização para a liga Ti-47Nb com diferentes tratamentos térmicos a liga F136 comercial. (b) Inserção mostrando diferença nos potenciais de corrosão das amostras. . . . .	92
Figura 46 – (a) Curvas de polarização da liga Ti-30Nb-7Zr com diferentes tratamentos térmicos e da liga F136 comercial. (b) Inserção mostrando diferença nos potenciais de corrosão das amostras. . . . .	93
Figura 47 – (a) Polarização potencioestática a 0,5 V para a liga Ti-47Nb com diferentes tratamentos térmicos e da liga F136 comercial.(b) Inserção indicando pequena diferença nos valores de corrente das amostras Ti-47Nb. . . .	95
Figura 48 – (a) Polarização potencioestática a 2 V para a liga Ti-47Nb com diferentes tratamentos térmicos e da liga F136 comercial. (b) Inserção indicando um leve aumento da corrente da amostras Ti-47Nb - 300 °C por 0,5 h.	95

Figura 49 – (a) Polarização potencioestática a 0,5 V para a liga Ti-30Nb-7Zr com diferentes tratamentos térmicos e da liga F136 comercial. (b) Inserção indicando pequena diferença nos valores de corrente das amostras Ti-30Nb-7Zr. . . . .	96
Figura 50 – (a) Polarização potencioestática a 2 V para a liga Ti-30Nb-7Zr com diferentes tratamentos térmicos e da liga F136 comercial. (b) Inserção indicando pequena diferença nos valores de corrente das amostras Ti-30Nb-7Zr. . . . .	97
Figura 51 – Diagramas de Nyquist para as amostras Ti-47Nb com diferentes tratamentos térmicos. . . . .	99
Figura 52 – Diagramas de Nyquist para as amostras Ti-30Nb-7Zr com diferentes tratamentos térmicos. . . . .	100
Figura 53 – Representação de Bode do $\log  Z $ e ângulos de fase para as amostras Ti-47Nb com diferentes tratamentos térmicos. . . . .	101
Figura 54 – Representação de Bode do $\log  Z $ e ângulos de fase para as amostras Ti-30Nb-7Zr com diferentes tratamentos térmicos. . . . .	102

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais metais e ligas utilizadas como biomateriais. Adaptado de . . .	23
Tabela 2 – Características do titânio, nióbio e zircônio . . . . .	25
Tabela 3 – Classificação do Ti-cp de acordo com a composição química . . . . .	26
Tabela 4 – Fases identificadas nas ligas Ti-Nb por DRX após vários processamentos	31
Tabela 5 – Propriedades mecânicas obtidas em ensaios de tração (T) e nanodureza instrumentada (ni) de diferentes amostras da liga Ti-32Nb-6Zr %p. após vários tratamentos de envelhecimento . . . . .	39
Tabela 6 – Características das ligas como recebidas. . . . .	47
Tabela 7 – Tratamentos térmicos aplicados nas ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr como recebidas. . . . .	52
Tabela 8 – Parâmetros utilizados nas análises por DRX. . . . .	55
Tabela 9 – Composição química das ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr . . . . .	58
Tabela 10 – Amostras que apresentaram maior dureza e menor módulo de elasticidade (E). . . . .	84
Tabela 11 – Valores de OCP das amostras Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr com diferentes tratamentos térmicos e da liga F136. . . . .	89
Tabela 12 – Dados obtidos das curvas de polarização anódica das ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr com diferentes tratamentos térmicos e da liga F136. . . . .	91
Tabela 13 – Dados obtidos a partir das curvas de impedância. . . . .	98
Tabela 14 – Melhores propriedades obtidas para a liga Ti-30Nb-7Zr em comparação com a liga comercial F136. . . . .	103

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IME	Instituto Militar de Engenharia
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
UEZO	Universidade Estadual da Zona Oeste
UFF	Universidade Federal Fluminense
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
DRX	Difração de raios X
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i> (calorimetria diferencial de varredura)
FRX	Fluorescência de raios X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
OCP	<i>Open circuit potential</i> (potencial de circuito aberto)
TN	Ti-47Nb
TNZ	Ti-30Nb-7Zr
CR	Como recebida
CCC	Cúbico de corpo de centrado
HC	Hexagonal compacto
CP	Comercialmente puro
ETD	<i>Everhart-Thornley Detector</i>
BSED	<i>Backscattered Electron Detector</i>



## LISTA DE SÍMBOLOS

$\alpha$	Fase alfa (hc)
$\beta$	Fase beta (ccc)
$\omega$	Fase ômega
$\Omega$	Ohm
$\theta$	Ângulo de incidência (graus)
V	Volt
I	Corrente
$E_{corr}$	Potencial de corrosão
$I_{pass}$	Corrente de passivação
$C_d$	Capacitância
$R_p$	Resistência à polarização
$R_e$	Resistência do eletrólito
f	Frequência
Hz	Hertz
MPa	Mega Pascal
GPa	Giga Pascal

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>19</b>
1.1	OBJETIVOS	21
1.1.1	OBJETIVO PRINCIPAL	21
1.1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>22</b>
2.1	CONSIDERAÇÕES SOBRE BIOMATERIAIS METÁLICOS	22
2.1.1	TITÂNIO, NIÓBIO E ZIRCÔNIO	24
2.1.2	LIGAS DE TITÂNIO	26
2.1.3	LIGAS DE TI-NB	27
2.1.4	LIGAS DE TI-NB-ZR	32
2.2	TRATAMENTOS TÉRMICOS APLICADOS AO TITÂNIO E SUAS LIGAS	35
2.3	DUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE DAS LIGAS DE TITÂNIO	41
2.4	RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO TITÂNIO E SUAS LIGAS	43
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>47</b>
3.1	ORIGEM DAS AMOSTRAS	47
3.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS POR METALOGRAFIA	49
3.3	ANÁLISE QUÍMICA DA COMPOSIÇÃO	50
3.4	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS LIGAS DE TITÂNIO	50
3.4.1	PROPRIEDADES TÉRMICAS	50
3.4.2	PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE	51
3.5	TRATAMENTOS TÉRMICOS DE SOLUBILIZAÇÃO/RECRISTALIZAÇÃO E ENVELHECIMENTO	51
3.5.1	TAMANHO DE GRÃO MÉDIO	53
3.6	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	53
3.6.1	DETERMINAÇÃO DA MICRODUREZA	53
3.6.2	DETERMINAÇÃO DO MÓDULO DE ELASTICIDADE	53
3.7	CARACTERIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA E DETERMINAÇÃO DAS FASES	54
3.7.1	CARACTERIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA POR MICROSCOPIA ELE- TRÔNICA DE VARREDURA	54
3.7.2	CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X	54
3.8	RESISTÊNCIA À CORROSÃO	55
3.8.1	MEDIDA DO POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO	56
3.8.2	POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA	56

3.8.3	POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA . . . . .	57
3.8.4	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE) . . . . .	57
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO . . . . .</b>	<b>58</b>
4.1	ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA . . . . .	58
4.2	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS LIGAS DE TITÂNIO . . . . .	58
4.2.1	PROPRIEDADES TÉRMICAS . . . . .	58
4.3	CARACTERIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA E ESTRUTURA CRISTALINA	61
4.3.1	MICROESTRUTURA OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA . . . . .	61
4.3.2	CARACTERIZAÇÃO POR DRX . . . . .	69
4.4	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA . . . . .	74
4.4.1	DETERMINAÇÃO DA DUREZA . . . . .	74
4.4.2	DETERMINAÇÃO DO MÓDULO DE ELASTICIDADE . . . . .	81
4.5	RESISTÊNCIA À CORROSÃO . . . . .	84
4.5.1	ENERGIA DE SUPERFÍCIE POR MOLHABILIDADE . . . . .	84
4.5.2	MEDIDA DO POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO . . . . .	88
4.5.3	POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA . . . . .	90
4.5.4	POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA . . . . .	93
4.5.5	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA . . . . .	98
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES . . . . .</b>	<b>104</b>
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS . . . . .	105
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>106</b>

# 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento e a aplicação de novos biomateriais aumentaram significativamente a partir da segunda metade do século XX. Com os grandes avanços na biomedicina, o termo biomaterial recebeu novas definições e agregou novas exigências. Em uma definição mais recente, biomaterial é uma substância sintética ou natural que estará em contato com um sistema biológico, conduzindo interações com este sistema em procedimento terapêutico ou diagnóstico, com a finalidade de manter ou alterar a qualidade de vida do paciente. Um biomaterial deve apresentar biocompatibilidade, que é a habilidade deste realizar sua função sem induzir qualquer efeito colateral indesejável ao beneficiário da terapia. Ainda deve responder de forma adequada aos estímulos celulares e teciduais Williams(1), Pires, Bierhalz e Moraes(2).

Nas últimas quatro décadas, a biomedicina passou por consideráveis inovações tecnológicas Holzapfel et al.(3). Entretanto, existem desafios a serem superados e questões elementares, como a melhoria da biocompatibilidade e alterações das propriedades mecânicas, tal como um módulo de elasticidade adequado para várias aplicações. Os biomateriais convencionais encontrados no mercado são metálicos, poliméricos, cerâmicos e compósitos. Os metais apresentam especial destaque e representam aproximadamente 70-80% dos biomateriais Niinomi et al.(4). As características como desempenho mecânico, alta resistência à fratura e à fadiga, e a possibilidade de modificação da superfície para auxiliar na osseointegração, são alguns dos fatores que explicam suas aplicações Pires, Bierhalz e Moraes(2).

Atualmente, entre os biomateriais metálicos mais utilizados merecem destaque os aços inoxidáveis, ligas à base de cobalto-cromo, titânio comercialmente puro (Ti-cp) e ligas de titânio. Entre as ligas de titânio, a Ti-6Al-4V - ELI ou titânio grau 5 (ASTM F136) é a mais utilizada. O grande interesse nos biomateriais à base de titânio é devido à sua elevada biocompatibilidade, resistência à corrosão e à sua relação de alta resistência/baixa densidade ( $550MPa/4,51g.cm^{-3}$ ). A principal vantagem no uso de titânio como biomaterial é a sua capacidade para osseointegração, que é um importante parâmetro para determinar o sucesso de um implante. O fenômeno da osseointegração foi definido pela primeira vez por Branemark como a ligação direta, estrutural e funcional entre o osso vivo e a superfície do implante que é submetido à carga funcional Branemark(5) apud Albrektsson et al.(6). Atualmente, a osseointegração é definida como a ligação das células ósseas com a superfície do biomaterial.

O Ti-cp e a liga Ti-6Al-4V - ELI (liga do tipo  $\alpha + \beta$ ) são os biomateriais mais utilizados comercialmente. Entretanto, o Ti-cp apresenta baixa resistência ao desgaste e ao cisalhamento, tornando-o inadequado para aplicações que requerem elevada tensão Pires,

Bierhalz e Moraes(7). Para melhorar as suas propriedades mecânicas, surgiram as ligas de titânio como, por exemplo, a liga contendo alumínio (Al) e vanádio (V) como elementos de liga. Uma grande limitação no uso biomédico desta liga refere-se à toxicidade do V tanto no estado elementar quanto na forma de óxidos ( $V_2O_5$ ). Além disso, a liberação de íons de alumínio pode desencadear distúrbios neurológicos, sendo relacionado à doença de Alzheimer Geetha et al.(8), Rae(9). Outra limitação no uso do Ti-cp e da liga Ti-6Al-4V - ELI é seu relativo elevado módulo de elasticidade ( $> 100$  GPa) quando comparado ao do osso ( $< 30$  GPa). Essa incompatibilidade elástica impede a transferência homogênea das tensões da prótese para o osso, levando ao fenômeno conhecido como *Stress Shielding*, que resulta na perda óssea no local de contato entre o osso e o implante. Devido às citadas limitações da liga comercial Ti-6Al-4V - ELI, novas ligas de titânio que substituem o Al e V por elementos de liga biocompatíveis são investigadas pela comunidade científica e desenvolvidas pela indústria biomédica. Ligas com módulo de elasticidade próximo ao do osso e com elementos de ligas não tóxicos tais como nióbio (Nb), zircônio (Zr) e tântalo (Ta) são estudadas para atender essas limitações Niinomi et al.(4).

É bem relatado na literatura por Hon, Wang e Pan(10), Hao et al.(11), Mohammed, Khan e Siddiquee(12), Karre, Niranjana e Dey(13),Niinomi et al.(4)), que as ligas de titânio com maiores frações da fase  $\beta$  (fase cúbica de corpo centrado – CCC) apresentam menores módulos de elasticidade. A fase beta é estabilizada quando se adiciona altos teores de elementos  $\beta$  estabilizadores, tais como Nb, Ta, Ni, Cu, V, Mo, Cr, Fe, etc. Um estudo realizado por Eisenbarth et al.(14) a respeito da biocompatibilidade dos elementos estabilizadores da fase  $\beta$  em ligas de titânio, mostra superior biocompatibilidade do Nb e do Ta quando compara-se a dos demais elementos de liga.

Um grande desafio da indústria biomédica é desenvolver ligas de titânio com alta biocompatibilidade que combinem baixo módulo de elasticidade e alta resistência mecânica, sem degradar as propriedades de resistência à corrosão. Sendo assim, este trabalho contribui no estudo de duas ligas de titânio não comerciais do tipo  $\beta$  com elementos biocompatíveis (Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr). Vários tratamentos térmicos de solubilização, recristalização e envelhecimento foram aplicados nas ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr para melhor adequação da resistência mecânica e módulo de elasticidade para aplicações biomédicas. Ensaio eletroquímico foram realizados para analisar o efeito dos tratamentos térmicos na resistência à corrosão das ligas. Realizou-se uma comparação do desempenho mecânico e resistência à corrosão das ligas não comerciais com a liga comercial ASTM F136 (Ti-6Al-4V - ELI), por essa ser a liga de titânio mais empregada como biomaterial. As ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr apresentam grande potencial para atender às limitações das ligas comerciais, pois são ligas com elementos biocompatíveis e podem ter suas propriedades melhoradas por tratamentos térmicos.

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivo principal

Caracterizar o comportamento das ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr tratadas termicamente por solubilização/recristalização e envelhecimento para maximização da resistência mecânica e adequação do módulo de elasticidade para aplicações biomédicas.

### 1.1.2 Objetivos específicos

A partir das amostras tratadas termicamente, os seguintes objetivos foram definidos:

1. Analisar as transformações de fases com os tratamentos térmicos;
2. Acompanhar a variação da dureza após os tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento;
3. Analisar a variação dos módulos de elasticidade;
4. Avaliar o efeito dos tratamentos térmicos na resistência à corrosão;
5. Comparar as propriedades das ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr com a liga comercial F136 (Ti-6Al-4V - ELI).

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Considerações sobre biomateriais metálicos

O Ti-cp e suas ligas são os biomateriais mais amplamente empregados por apresentarem excelentes propriedades mecânicas associadas à biocompatibilidade. Estes materiais desempenham importante papel na produção de dispositivos odontológicos, ortopédicos e cardiológicos, podem desempenhar funções temporárias ou permanentes. Como exemplos, têm-se placas, pinos, parafusos para fixação de fraturas, fios ortodônticos, implantes e próteses ortopédicas e odontológicas, *stents* coronários, dentre outros Chen e Thouas(15).

O desenvolvimento de um biomaterial metálico requer o emprego de metais e ligas não tóxicos, que apresente boa biocompatibilidade, isto é, incapaz de induzir dano ao tecido hospedeiro, ser resistente à corrosão e possuir alta resistência mecânica associada com baixo módulo de elasticidade. Um biomaterial metálico para prótese ou implante, deve ter boa integração com o corpo, resistir à degradação provocada pelo fluido corpóreo e aos esforços mecânicos, e ainda ter módulo de elasticidade próxima ao do osso Chen e Thouas(15), Geetha et al.(8).

Os aços inoxidáveis e as ligas à base de cobalto e cromo foram os primeiros biomateriais metálicos desenvolvidos no século passado que apresentaram bons resultados. Em 1930, o titânio e suas ligas, que eram empregados principalmente na indústria aeroespacial, passaram a ser utilizados como biomateriais, revelando excelentes propriedades como resistência à corrosão, balanceamento entre densidade e resistência, etc. niinomi(16). A liga Ti-6Al-4V recebe especial atenção pelo seu desempenho como biomaterial. Entretanto, com exceção do Ti-cp, os materiais citados acima apresentam o inconveniente de possuírem em sua composição elementos químicos que não são biocompatíveis, como é caso do Al, V, Ni, Co e Cr.

No estudo realizado por Rae(9), sobre a toxicidade de metais das próteses ortopédicas, foi verificado em experimento com culturas de fibroblastos sinoviais que a exposição do organismo ao V, Ni, Co e Cr provoca alterações na morfologia celular. O V e Co apresentam maior toxicidade quando na forma de metais puros, com potencial risco de serem dissolvidos no fluido corpóreo. Além disso, um estudo realizado por Tomljenovic(17) indicou que pequenas concentrações de alumínio podem desenvolver neurotoxicidade. Desta forma, o uso dos aços inoxidáveis que apresentam Ni em sua composição, as ligas à base de cobalto-cromo e as ligas de titânio com elementos de liga como Al e V fica comprometidos. Na tabela 1 estão relacionadas algumas vantagens e desvantagens das principais ligas metálicas utilizadas como biomateriais e, ainda algumas de suas principais aplicações.

Tabela 1 – Principais metais e ligas utilizadas como biomateriais Adaptado de Hussein, Mohammed e Al-Aqeeli(18) e Pires, Bierhalz e Moraes(7).

Metal ou liga	Vantagens	Desvantagens	Principais aplicações
Ti-cp, Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb,  Ti-13Nb-13Zr, Ti-15Mo, Ti-Mo-Zr-Fe	Alta biocompatibilidade, baixo módulo de elasticidade, excelente resistência a corrosão, baixa densidade	Propriedades tribológicas deficientes, possuem elementos tóxicos como Al e V	Substituição de ossos e articulações, implantes dentários, revestimento de marca-passo
Aço inox 316L	Alta resistência ao desgaste	Alto módulo de elasticidade, alta densidade, Ni, Cr e Co podem causar efeitos alérgicos	Fixação de fraturas, <i>stents</i> , instrumentos cirúrgicos
Co-Cr-Mo, Cr-Ni, Cr-Mo	Alta resistência ao desgaste	Alto módulo de elasticidade, alta densidade, Ni, Cr e Co podem causar efeitos alérgicos	Substituição de ossos e articulações, restaurações dentárias, válvulas cardíacas
Ni-Ti	Baixo módulo de elasticidade	Ni causa efeitos alérgicos	Placas ósseas, <i>stents</i> , fios ortodônticos
Hg-Ag-Sn	Fácil trabalhabilidade <i>in situ</i> , susceptível a corrosão no ambiente oral	Hg apresenta toxicidade	Restaurações dentais

Outra grande limitação dos implantes biomédicos que vem sendo relatada na literatura é o alto módulo de elasticidade das ligas comerciais em comparação ao módulo de elasticidade do osso Niinomi, Nakai e Hieda(19), Mohammed, Khan e Siddiquee(12). Quando há grande diferença entre a rigidez do implante e do osso, pode ocorrer reabsorção óssea na interface com o biomaterial, em consequência, há afrouxamento do implante levando a falhas deste. Na figura 1 são apresentados os módulos de elasticidade de várias ligas comerciais utilizadas na ortopedia e do osso. Como pode-se notar, as ligas apresentam rigidez superior à do osso cortical.



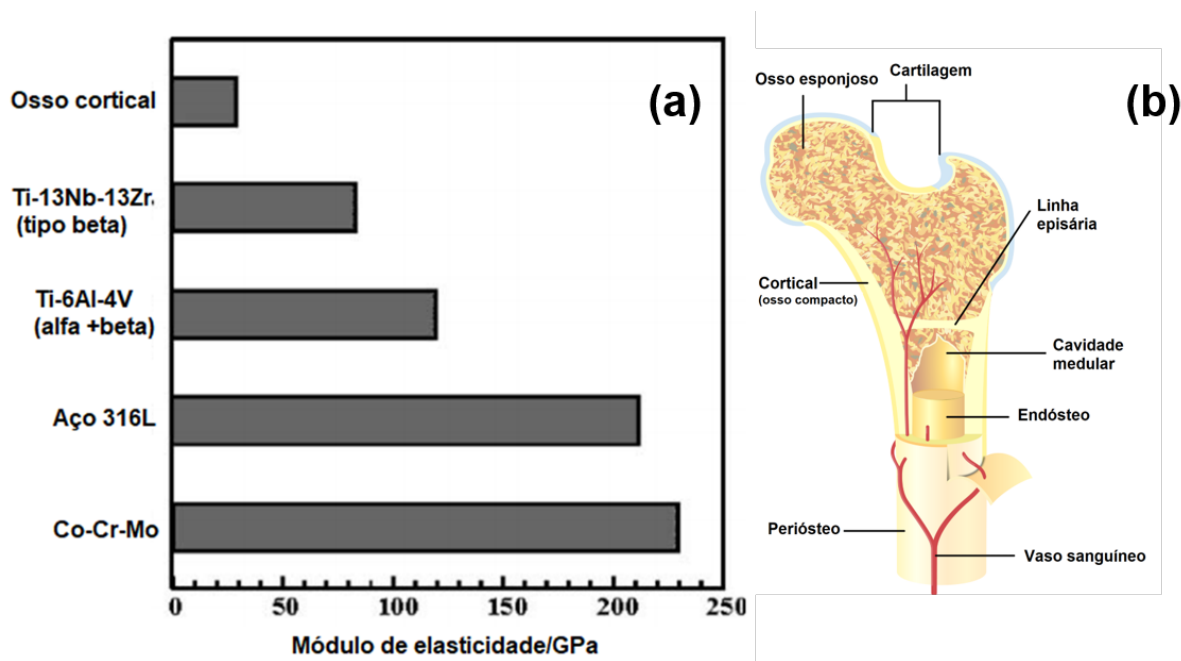


Figura 1 – Comparação do módulo de elasticidade do osso cortical com o módulo de elasticidade das principais ligas ortopédicas Niinomi(20).

O desenvolvimento de novas ligas metálicas que apresentem propriedades superiores às das ligas comerciais torna-se necessário. As ligas dos sistemas Ti-Nb e Ti-Nb-Zr, propostas neste trabalho, apresentam em sua composição elementos não tóxicos e beta estabilizadores, podendo ter menores módulos de elasticidade. Sendo assim, essas ligas podem proporcionar propriedades superiores em relação às ligas convencionais.

### 2.1.1 Titânio, Nióbio e Zircônio

O titânio (Ti) é um metal de transição e é encontrado com certa abundância na natureza na forma de óxidos. Seus minerais mais comuns são o rutilo ( $TiO_2$ ) e a ilmenita ( $FeTiO_3$ ). A metalurgia para obtenção do titânio na forma metálica tem um custo relativamente elevado ao compararmos com o ferro, alumínio, cobre, zinco e magnésio Santos(21). Apesar do elevado custo da metalurgia do titânio, as suas excelentes propriedades de baixa massa específica ( $4,5g/cm^3$  contra  $7,9g/cm^3$  para o aço inoxidável e  $8,3 - 9,2g/cm^3$  para ligas à base de cobalto e cromo), alta resistência mecânica, à corrosão e ao calor tornam o titânio e suas ligas materiais de engenharia para aplicações críticas na indústria química, aeroespacial, médica e odontológica Park e Lakes(22). A resistência à corrosão do titânio é uma característica destacável. Quando em contato com o ar atmosférico, é capaz de reagir rapidamente com o  $O_2$  formando uma fina e densa camada de óxido estável, que resulta em uma camada de passivação que funciona como barreira para a corrosão deste material Williams(1).

Tal como o titânio, o nióbio (Nb) também é classificado como metal de transição.

Entretanto, este metal é encontrado em baixas concentrações na crosta terrestre. As maiores reservas de nióbio são encontradas no Brasil, permitindo que o Brasil seja o maior produtor deste metal, com 98% do total mundial Júnior(23). O nióbio ocorre principalmente em associação com o tântalo em mais de 90 espécies de minerais. Destes minerais podem-se destacar como principais fontes de nióbio a columbita-tantalita  $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$  com teor máximo de 76% de  $Nb_2O_5$  e o pirocloro  $(Na_3Ca)_2(Nb, Ti)(O, F)_7$  com 71% de  $Nb_2O_5$ . O nióbio metálico apresenta excelente resistência à corrosão em ambientes ácidos e alcalinos. As aplicações que utilizam nióbio se estendem desde a fabricação de aços inoxidáveis e superligas para a indústria aeroespacial à produção de ligas metálicas em associação com o titânio para uso em implantes cirúrgico Habashi(24).

O zircônio (Zr) apresenta propriedades semelhantes às do titânio e nióbio, sendo também classificado como metal de transição, apresenta excelente resistência à corrosão devido à fina e densa camada de óxido que é formada quando em contato com o ar ou ambientes aquosos. Sua disponibilidade na crosta terrestre é limitada a 0,02% e o principal mineral do qual é extraído é o silicato de zircônio ( $ZrSiO_4$ ), que em geral está presente no mesmo minério utilizado para obter háfnio Habashi(24). O uso do zircônio pode ser tanto na forma metálica ou na forma de óxidos. O óxido impuro é utilizado na produção de materiais refratários, como cadinhos por exemplo. Na forma metálica, tal como o háfnio, por apresentarem baixa absorção de nêutrons, encontra demanda na produção de reatores nucleares e ainda, na construção de reatores químicos onde a resistência à corrosão é solicitada. Pesquisas mais recentes vêm estudando o zircônio metálico para compor ligas de titânio para aplicações biomédicas. Exemplos destas ligas que são comerciais são Ti-13Nb-13Zr (ASTM F1713) e Ti-12Mo-6Zr-2Fe (ASTM F1813) Murray, Jablovkov e Freese(25). Na tabela 2 são relacionadas as principais propriedades físico-químicas dos elementos titânio, nióbio e zircônio.

Tabela 2 – Características do titânio, nióbio e zircônio Callister(26).

	<b>Titânio</b>	<b>Nióbio</b>	<b>Zircônio</b>
Número atômico	22	41	40
Massa atômica ( $g.mol^{-1}$ )	47,87	92,91	91,22
Densidade ( $g.cm^{-3}$ )	4,51	8,57	6,51
Temperatura $\beta$ transus ( $^{\circ}C$ ) Credits(27)	882	-	863
Estrutura cristalina: Temperatura ambiente/ Acima da temperatura $\beta$ transus	HC/CCC	CCC/CCC	HC/CCC
Ponto de fusão ( $^{\circ}C$ )	1668	2468	1852
Valência mais comum	4+	5+	4+
Raio atômico (nm)	0,145	0,143	0,159

### 2.1.2 Ligas de titânio

O Ti-cp pode ser classificado em graus de acordo com o nível de impurezas em sua composição. Sendo assim, o teor de N, Fe e O será determinante em sua composição conforme mostrado na tabela 3.

Tabela 3 – Classificação do Ti-cp de acordo com a composição química ASTM(28).

Elemento	Composição, % (massa/massa)			
	Grau 1	Grau 2	Grau 3	Grau 4
H	0,015	0,015	0,015	0,015
N	0,03	0,03	0,03	0,03
C	0,10	0,10	0,10	0,10
Fe	0,20	0,30	0,30	0,50
O	0,18	0,25	0,35	0,40
Ti	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço

Em temperaturas abaixo de 882 °C, o Ti-cp apresenta estrutura cristalina hexagonal compacta (ou fase  $\alpha$ ). Acima desta temperatura o titânio passa por uma transformação alotrópica, assumindo a estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) ou fase do tipo  $\beta$ . Essa temperatura de transformação de  $\alpha$  para  $\beta$  pode ser aumentada ou diminuída em função da natureza do elemento de liga adicionado ao titânio Geetha et al.(8).

Quando é adicionado elementos de liga como Nb, Mo, Fe, Cr, V e Mo, etc, pode-se diminuir a temperatura de transformação de  $\alpha$  para  $\beta$ . Estes elementos comportam-se como  $\beta$ -estabilizadores. A tendência para estabilizar a fase  $\beta$  é observada no diagrama de fases do sistema Ti-Nb (figura 2). Por outro lado, elementos como o Al, O, N, C (dentre outros) estabilizam a fase  $\alpha$ , pois aumentam a temperatura de transformação de  $\alpha$  para  $\beta$  Geetha et al.(8). O Zr e Sn não atuam diretamente na estabilidade das fases, porém, estes elementos podem contribuir na estabilidade da fase  $\beta$  em sistemas de Ti-Nb Hao et al.(11), Abdelhady et al.(29).

As ligas de titânio são classificadas em função da proporção das fases  $\alpha$  e  $\beta$ . Ligas de titânio constituídas exclusivamente por elementos  $\alpha$ -estabilizadores são denominadas ligas  $\alpha$ . Aquelas que apresentam 1-2% de elementos de liga  $\beta$ -estabilizadores, resultando em uma proporção entre 5-10% da fase  $\beta$  são denominadas ligas quase  $\alpha$ . Ligas com quantidades superiores de elementos  $\beta$ -estabilizadores que resultam entre 10-30% da fase  $\beta$  são conhecidas como ligas  $\alpha + \beta$ . E por último, ligas com quantidades superiores de  $\beta$ -estabilizadores, em que a fase  $\beta$  pode ser retida através de resfriamento rápido, são denominadas ligas  $\beta$  Geetha et al.(8).

### 2.1.3 Ligas de Ti-Nb

Nos últimos anos grandes esforços têm sido direcionados para o estudo e desenvolvimento de ligas de titânio com propriedades mecânicas e biocompatibilidade adequadas para o uso biomédico.

Um problema frequentemente relatado refere-se à incompatibilidade mecânica entre as próteses biomédicas e o osso. Quando há insuficiente transferência de carregamentos do implante para o osso adjacente, ocorre a reabsorção óssea e eventual perda do dispositivo implantado. Este fenômeno tem sido denominado “stress shielding”, isto é, “blindagem da tensão” Hon, Wang e Pan(10), Niinomi(16), Geetha et al.(8). A causa da deficiência principal é a acentuada diferença entre os módulos de elasticidade do osso e do material do implante.

Ligas do sistema Ti-Nb podem ter suas propriedades ajustadas em função do teor de nióbio e da sua microestrutura, sendo bastante sensíveis a tratamentos térmicos. Uma vez que o Nb é um elemento  $\beta$  estabilizador, quantidades adequadas deste elemento e controle no resfriamento favorecem o enriquecimento da fase  $\beta$ . A possibilidade de reter a fase  $\beta$  à temperatura ambiente nestas ligas é de forte interesse, visto que a fase  $\beta$  é responsável pelo menor módulo de elasticidade requerido em aplicações biomédicas. Outra vantagem no uso de Nb nessas ligas é a sua alta biocompatibilidade.

A estabilidade das fases presentes nas ligas de titânio do sistema Ti-Nb depende essencialmente da composição química e dos tratamentos térmicos aplicados. No equilíbrio térmico e para quantidades limitadas de Nb (até 4,7%p) duas fases sólidas são estáveis:  $\alpha$  à temperatura ambiente e  $\beta$  para temperaturas acima da temperatura  $\beta$  - transus. Quando se aumenta o teor de Nb para quantidades acima de 4,7%p, tem-se a estabilização das fases  $\alpha$  e  $\beta$  à temperatura ambiente. As fases encontradas no equilíbrio para as ligas de Ti-Nb podem ser previstas com o aumento do teor de nióbio conforme apresentado no diagrama de fases da figura 2 Murray, Jablokov e Freese(25).

Por outro lado, quando se aplicam tratamentos térmicos podem surgir fases fora do equilíbrio, sendo estas metaestáveis. Fases martensíticas ( $\alpha'$  e  $\alpha''$ ), ômega ( $\omega$ ) e beta ( $\beta$ ) podem ser obtidas em função da variação do teor de Nb e do tipo de tratamento térmico aplicado nas ligas do sistema Ti-Nb Moffat e Larbalestier(30).

As análises da influência do teor de Nb na transformação e estabilidade das fases em ligas de Ti-Nb e o impacto destas fases nas propriedades mecânicas são disponíveis na literatura. Foram testadas composições compreendidas entre 14-70% de Nb em um número considerável de trabalhos científicos Moffat e Larbalestier(30), Hon, Wang e Pan(10), Lopes et al.(31), Kim et al.(32).

Moffat em 1988 Moffat e Larbalestier(30) analisou a competição entre as fases martensíticas e a fase ômega obtidas por resfriamento das ligas de Ti-Nb com teores entre

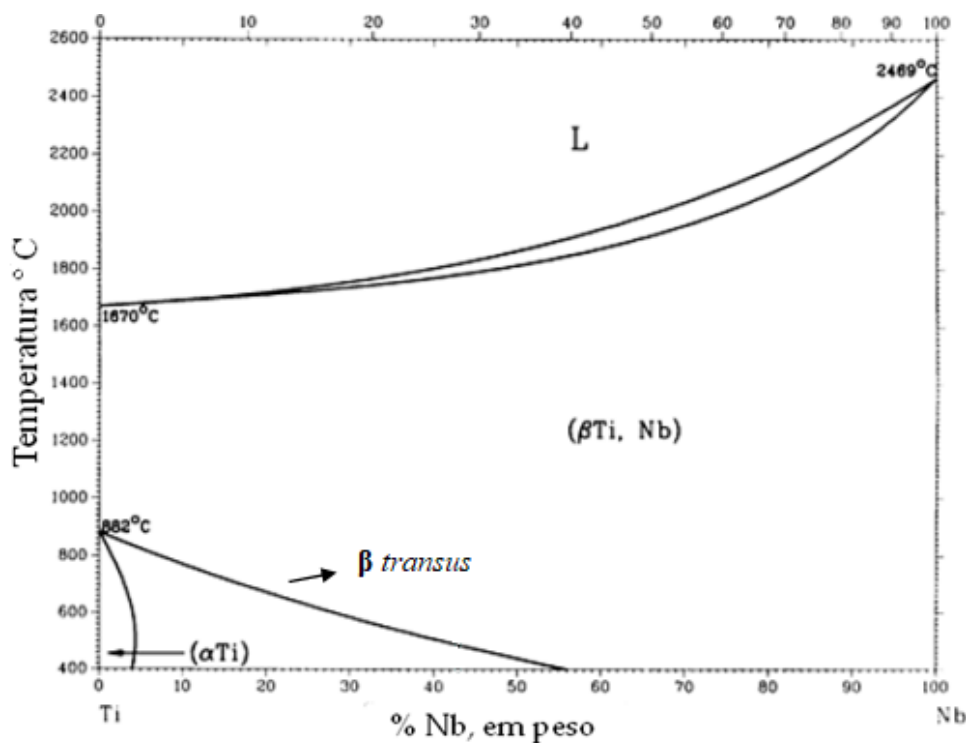


Figura 2 – Diagrama de fases do sistema Ti-Nb (adaptado de Credits(27))

20-70 (%at.) de Nb. O procedimento experimental consistiu em realizar recozimento a 1000 °C por 8 h e 24 h e em seguida aplicar três taxas de resfriamento até a temperatura ambiente. As amostras foram resfriadas em água, ar e forno. Os resultados mostraram que o resfriamento em todas as composições das ligas de Ti-Nb induz a instabilidade da fase β, e a decomposição desta fase é dependente da taxa de resfriamento aplicada e da composição da liga. As fases α' e ω são formadas a partir da decomposição da fase β, sendo mutualmente exclusivas. A fase α' é formada por resfriamento rápido (300 °C/s) em ligas com até 25 (%at.) de Nb. A fase ω é formada quando a taxa de resfriamento é lenta (3 °C/s) em ligas com composição entre 20 a 30 (%at.) de Nb resfriadas ao ar e para ligas entre 20 a 35 (%at.) de Nb resfriadas no forno. Foi verificado também que o aumento do teor de Nb aumenta a estabilidade da fase β em qualquer temperatura. Em contrapartida, não foi encontrada transformação martensítica para ligas de Ti-Nb teores de Nb acima de 30 (%at.), pois a temperatura de início de transformação martensítica ( $M_i$ ) torna-se muito baixa ( $< -196$  °C).

Uma maneira de alterar o módulo de elasticidade dos materiais metálicos é a adição de elementos de liga. Hon, Wang e Pan(10) verificaram essa tendência ao aumentar os percentuais de Nb em ligas binárias de Ti-Nb (figura 3). Neste estudo foram testadas ligas com teores entre 14 e 40 %p. de Nb (com variações de 4%). As ligas foram fundidas em atmosfera de argônio. Os lingotes obtidos foram homogeneizados a 1000 °C/6 h, e depois laminados a quente a uma temperatura de 750 °C para obter placas com espessura de 2 mm. Finalmente, as amostras foram recozidas a uma temperatura de 700 °C/1

h e resfriadas no forno até a temperatura ambiente. A influência do teor de Nb nas propriedades mecânicas microestruturais, com ênfase para o módulo de elasticidade, foram então estudadas. Na figura 3 é apresentada a variação do módulo de elasticidade com a %Nb e as fases das ligas. Observam-se três comportamentos para ligas com diferentes teores de Nb, em que os menores valores dos módulos de elasticidade foram encontrados para ligas com porcentagens de Nb acima de 34%, ligas estas que apresentaram maiores frações da fase  $\beta$ .

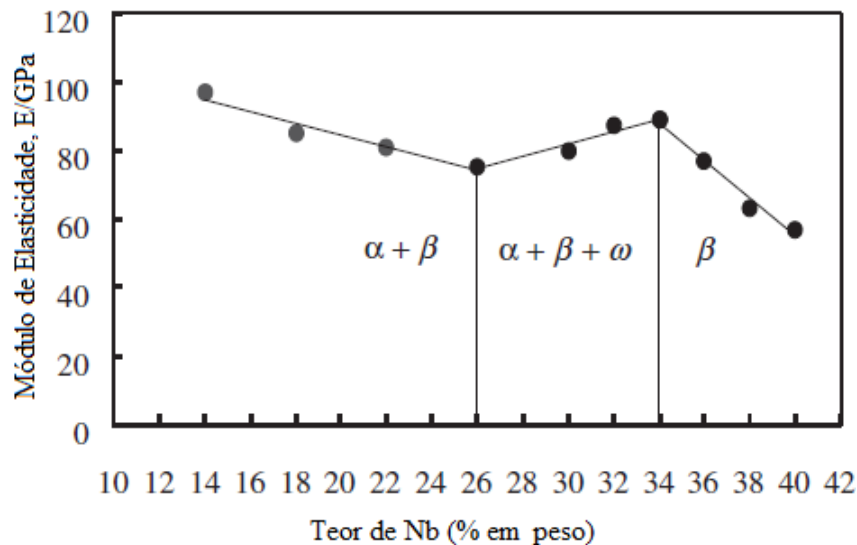


Figura 3 – Influência do teor de Nb no módulo de elasticidade das ligas de Ti-Nb Hon, Wang e Pan(10)

Hon, Wang e Pan(10) observaram no MEV, que as ligas de Ti-(14-34)Nb possuem uma microestrutura constituída pelas fases  $\alpha$  e  $\beta$ . O aumento no teor de Nb diminui a fração da fase  $\alpha$  e aumenta a fração da fase  $\beta$ , como pode ser observado na figura 4 (a) - (f). Quando se aumenta a quantidade de Nb para 36 e 40%, obtêm-se uma microestrutura formada apenas pela fase  $\beta$ , com acentuado crescimento de grão, como pode ser verificado na figura 4 (g) e (h). Uma comparação da evolução desta microestrutura com o aumento do teor de Nb é mostrada na figura 4, em que nota-se as fases  $\alpha$  e  $\beta$  para ligas de Ti-Nb com até 34%p de Nb e uma microestrutura composta totalmente pela fase  $\beta$  para composições de 36%p e 40%p. A fase  $\alpha$  são as regiões escuras e a fase  $\beta$  são as regiões cinzas.

Kim et al.(33) estudaram as ligas de Ti-Nb com composições entre 20 a 29 (%at.) de Nb para avaliar a influência do teor de Nb no efeito memória de forma. Os resultados obtidos mostraram que o aumento do teor de Nb (28 – 29 (%at.)) reprime a transformação martensítica, pois a temperatura  $M_i$  torna-se muito negativa. Foi observado também que o incremento de 1% de Nb reduz a temperatura  $M_i$  em 43 °C (figura 5).

Miyazaki, Kim e Hosoda(35), juntamente com Kim et al.(33) sugeriram que o tratamento termomecânico estabiliza a fase martensítica das ligas de Ti-Nb, pois este

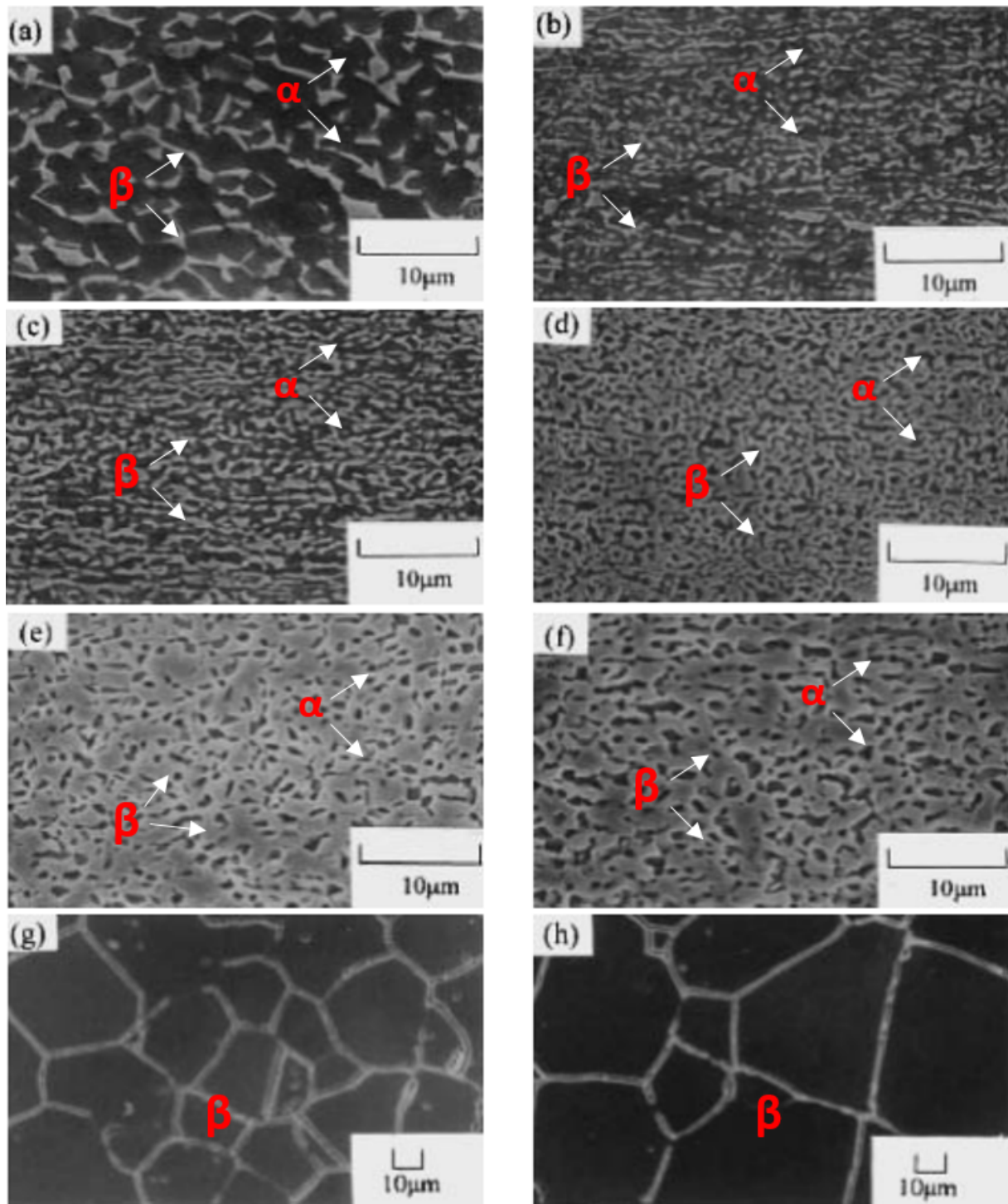


Figura 4 – Microestruturas em função do teor de Nb das ligas de Ti-Nb. a) 14% Nb, b) 18% Nb, c) 22% Nb, d) 26% Nb, e) 30% Nb, f) 34% Nb, g) 36% Nb e h) 40% Nb Hon, Wang e Pan(10).

tratamento aumenta a tensão necessária para a ocorrer deformação por deslizamento, favorecendo a formação da martensita induzida por tensão. Verificaram também que os recozimentos a baixas temperaturas e tratamento de envelhecimento para produzir precipitados finos de  $\alpha$  e  $\omega$ , os quais aumentam a tensão para ocorrer deslizamento das

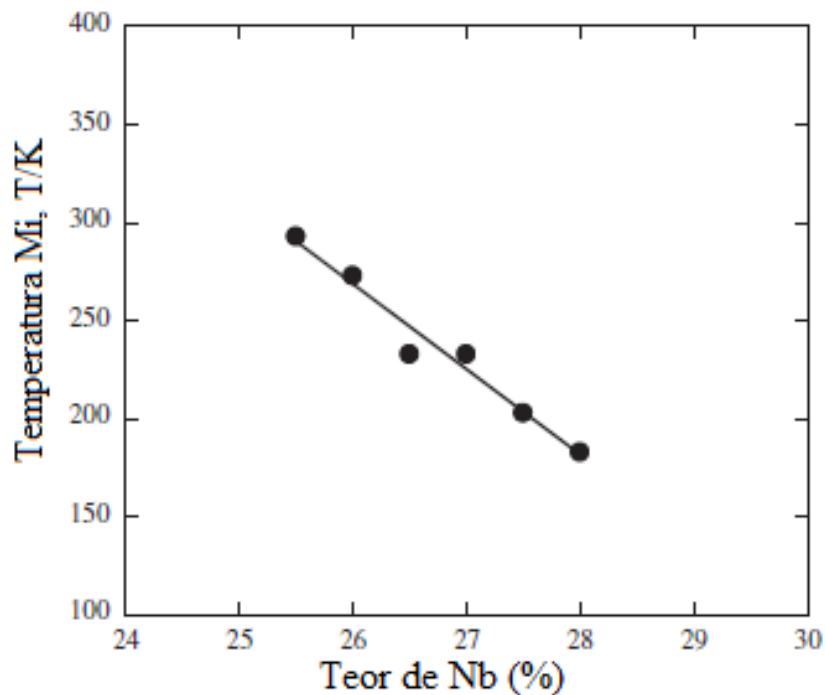


Figura 5 – Efeito do teor de Nb na temperatura Mi para ligas de Ti-(25-28%at)Nb Kim et al.(33).

Tabela 4 – Fases identificadas nas ligas Ti-Nb por DRX após vários processamentos Helth et al.(34).

\* Não detectável. \*\* Determinado a partir do efeito de textura e tensão/deformação, frações das fases poderia ser menor que 10% do total.

Liga	Processamento	Porcentagem da fase (%p)		
		$\beta$	$\alpha''$	$\alpha$
(Ti-40Nb) –ST	Tratamento de Solubilização	100	n.d*	n.d*
(Ti-40Nb) – R	Recristalização	99	Traços	n.d*
(Ti-40Nb) – CR	Laminação à frio	88	12**	n.d*
(Ti-40Nb) – A	Envelhecimento	74	15*	11**

discordâncias, favorecem a transformação martensítica.

Helth et al.(34) avaliaram o efeito de diferentes rotas de processamento termomecânico nas propriedades biomecânicas da liga Ti-40Nb. Diferentes passes de laminação a frio e a quente, assim como tratamentos de recristalização e envelhecimento foram empregados. Verificaram que nas rotas de laminação a frio e envelhecimento das amostras analisadas por DRX apresentaram difração dos planos da fase martensítica como pode ser verificado pela tabela 4. Observaram que microestrutura tem influência nas propriedades mecânicas da liga Ti-40Nb. A precipitação de pequenas quantidades da fase  $\alpha$  durante o envelhecimento à 500 °C otimizou a resistência à tração em 4%, entretanto elevou o



módulo de elasticidade em 17%. A fase martensítica não afetou de modo significativo as propriedades mecânicas. Por outro lado, a laminação à frio com redução da espessura em 36% melhorou significativamente (em torno de 32%) a resistência à tração sem alterar o módulo de elasticidade. Os autores verificaram que é possível melhorar as propriedades mecânicas da liga Ti-40Nb sem elevar o módulo de elasticidade através de tratamento termomecânico adequado.

#### 2.1.4 Ligas de Ti-Nb-Zr

Um número considerável de ligas Ti-Nb-Zr com as mais variadas composições (Jawed et al.(36), Nagay et al.(37), El-Bagoury et al.(38), Sungtong e Khantachawana(39), Sun et al.(40)) são estudadas para aplicações biomédicas e que atendam às limitações mecânicas e de biocompatibilidade das ligas comerciais.

Embora o Zr não seja considerado um elemento  $\beta$  estabilizador, quando é adicionado nas ligas de Ti-Nb, contribui na estabilização da fase  $\beta$  e suprime a transformação martensítica Kim et al.(41), Kim, Kim e Miyazaki(42).

O efeito da adição do Zr nas propriedades mecânicas e no efeito memória de forma das ligas Ti-22Nb-(2-8)Zr(at.%) foi reportado por Kim et al.(41). As amostras das ligas foram solubilizadas a 900 °C por 30 min e resfriadas em água e as propriedades mecânicas foram determinadas por ensaio de tração. As curvas tensão vs deformação das ligas estão apresentadas na figura 6. As ligas Ti-22Nb-(2-6)Zr(at.%) apresentaram dois estágios no escoamento que foram relacionados com o efeito de memória de forma e superelasticidade. Por outro lado, a liga Ti-22Nb-8Zr(at.%) apresentou somente um estágio, apresentando maior resistência à tração devido ao efeito do Zr no endurecimento por solução sólida. Os autores analisaram também o efeito da adição de Zr sobre a temperatura de início da transformação martensítica  $M_i$ . Foi verificado que a adição de 1% de Zr diminui 38 K a temperatura  $M_i$ , como pode ser observado na figura 7.

Kim, Kim e Miyazaki(42) estudaram uma série ligas com as seguintes composições: Ti-(18-40)Nb, Ti-(15-40)Nb-4Zr, Ti-(16-40)Nb-8Zr, Ti-(15-40)Nb-12Zr, Ti-(12-17)Nb-18Zr para avaliar o efeito da adição do Nb e do Zr na estabilidade de fase, comportamento de deformação e módulo de elasticidade. As ligas foram submetidas ao tratamento de solubilização a 900 °C por 5 min e resfriadas em água. A caracterização mecânica foi realizada por ensaio de tração. Na figura 8 são apresentadas as curvas tensão deformação para várias ligas de Ti-Nb-4Zr e Ti-Nb-8Zr, em que foi analisado o efeito da adição de Nb na resistência à tração nas ligas. As ligas Ti-(15-25)Nb-4Zr apresentaram dois estágios no escoamento, onde o primeiro escoamento foi associado à transformação martensítica induzida por deformação e reorientação das variantes da fase martensítica  $\alpha'$ . As ligas com teores de Nb acima de 25% apresentaram um único estágio.

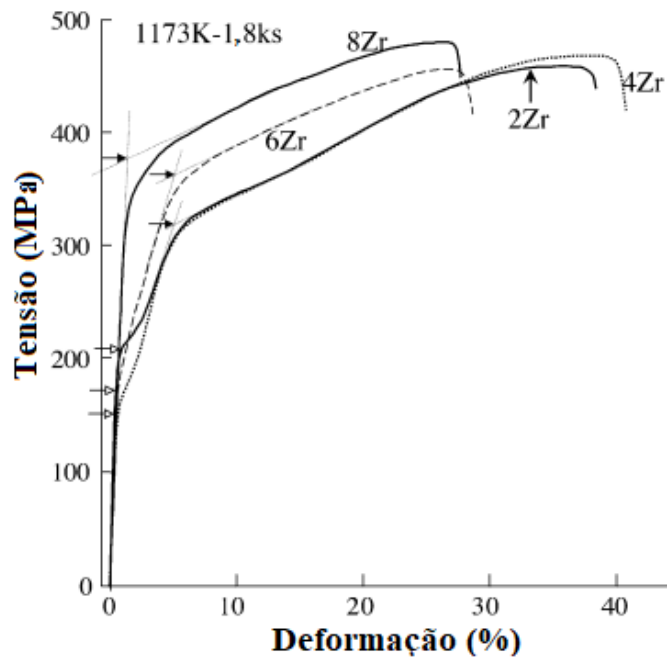


Figura 6 – Efeito do teor de Zr no comportamento das curvas tensão vs deformação das ligas Ti-22Nb-(2-8)Zr(at.%) Kim et al.(41).

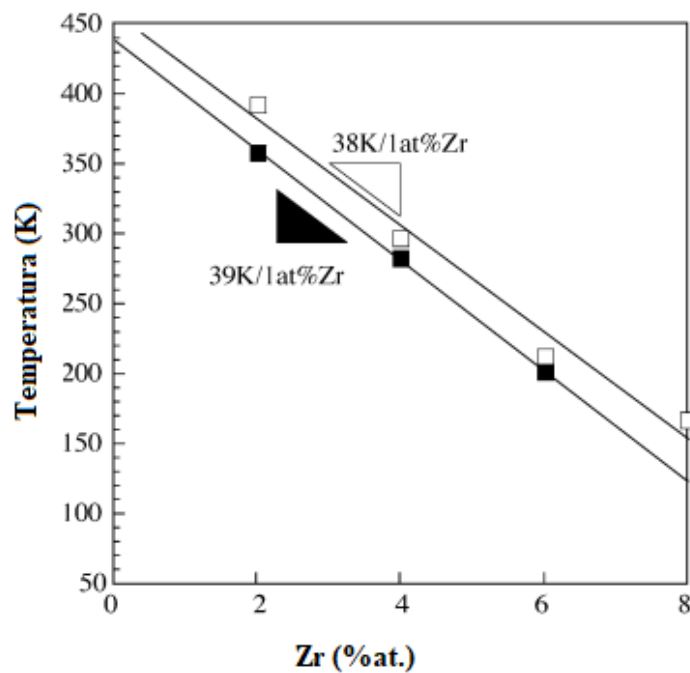


Figura 7 – Efeito do teor de Zr no início da transformação martensítica estimado a partir das curvas tensão deformação para as ligas Ti-22Nb-(2-6)Zr(at.%) Kim et al.(41).

Na figura 9 são mostradas as curvas tensão deformação das ligas Ti-40Nb e Ti-40Nb-(4, 8, 12) Zr (%p) para avaliar o efeito da adição de Zr. Pode-se observar

que o aumento no teor de Zr provou um aumento linear da resistência à tração, em que a resistência ao escoamento aumentou de 375 MPa para 590 MPa, evidenciando o endurecimento devido à adição do Zr.

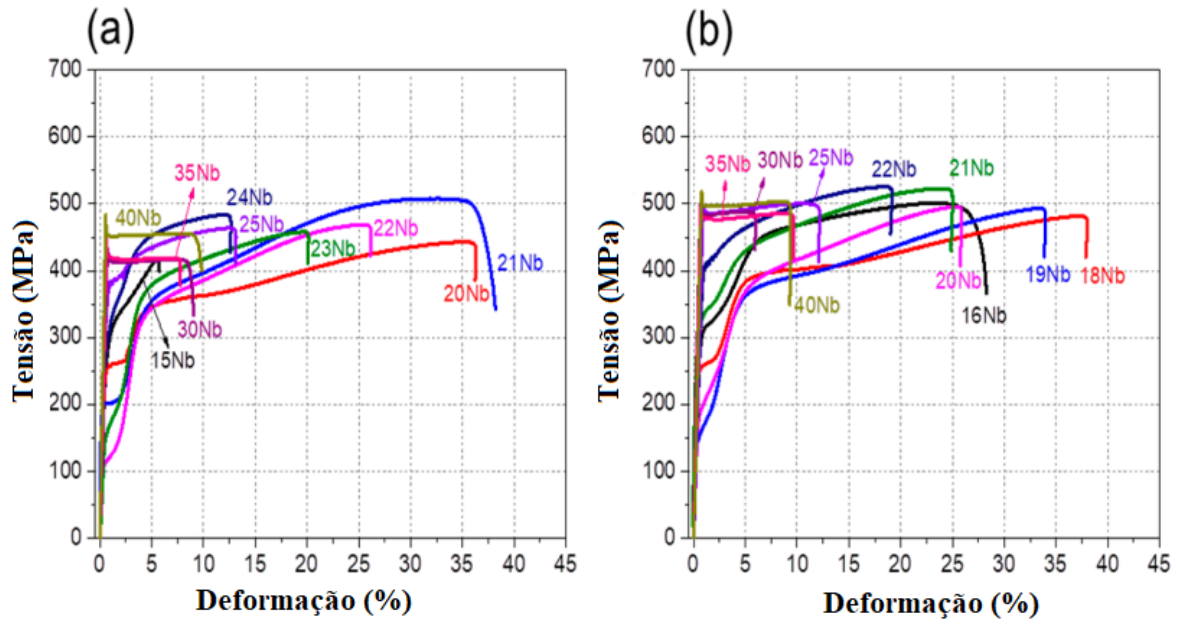


Figura 8 – Efeito do teor de Nb no comportamento em tração das ligas (a) Ti-Nb-4Zr e (b) Ti-Nb-8Zr Kim, Kim e Miyazaki(42).

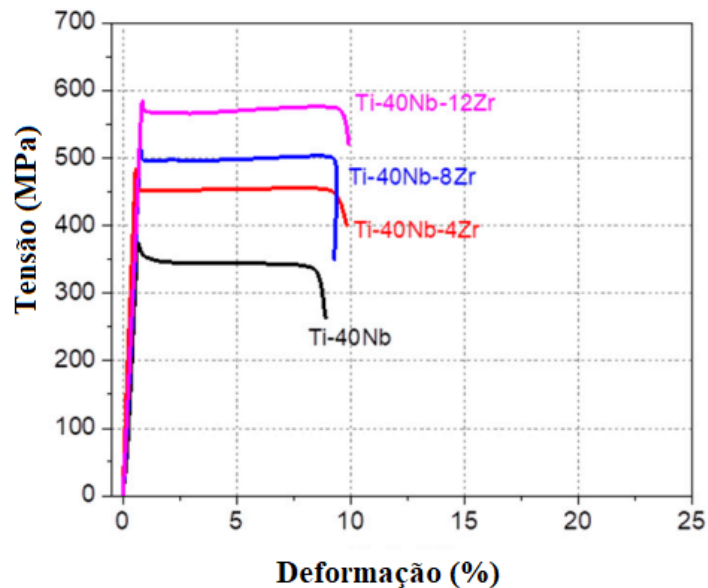


Figura 9 – Efeito do teor de Zr no comportamento em tração das ligas Ti-40Nb e Ti-40Nb-(4, 8, 12) Zr (%p) Kim, Kim e Miyazaki(42).

## 2.2 Tratamentos térmicos aplicados ao titânio e suas ligas

Os tratamentos térmicos realizados em ligas de Ti têm como objetivo melhorar as suas propriedades mecânicas. Em geral, o tratamento térmico de solubilização com altas taxas de resfriamento é aplicado como uma primeira etapa para obter uma matriz monofásica. A temperatura escolhida para a solubilização da matriz deve ser suficiente para promover a dissolução dos precipitados e colocar os elementos de liga em solução sólida. Neste processo, a temperatura deve ser superior à temperatura  $\beta$ -transus para obter uma matriz monofásica. A temperatura  $\beta$ -transus é a temperatura limite acima da qual a fase  $\alpha$  deixa de existir e a liga tem somente a fase  $\beta$ . A linha  $\beta$ -transus pode ser observada no diagrama de fases do sistema Ti-Nb na figura 2. A formação de uma solução sólida monofásica serve como ponto de partida para obter a transformação de fase posterior. Além de garantir uma completa dissolução dos constituintes da liga, é importante também controlar o tamanho de grão da fase  $\beta$ , uma vez que as propriedades mecânicas das ligas de titânio  $\beta$  metaestáveis também são dependentes do seu tamanho de grão. Levando em consideração que a cinética de crescimento de grão é afetada pela temperatura e pelo tempo de encharque na solubilização, o controle destes parâmetros possibilita agregar melhores propriedades mecânicas das ligas de titânio  $\beta$ . Fan et al.(43).

Após o tratamento térmico de solubilização, dependendo da composição da liga de titânio, pode-se obter as fases martensítica  $\alpha''$  e/ou  $\beta$  metaestável. Estas fases apresentam boa ductilidade, mas baixa resistência mecânica. Sendo assim, o tratamento térmico de envelhecimento ou precipitação é muito utilizado para aumentar a resistência mecânica destas ligas de titânio. O envelhecimento é geralmente realizado em temperaturas intermediárias com rigoroso controle do tempo de encharque e baixas taxas de resfriamento, onde ocorrem processos difusionais com nucleação e crescimento de precipitados Welsch, Boyer e Collings(44).

As propriedades do titânio e suas ligas podem ser controlados pela escolha da sua microestrutura, a qual varia com o tratamento térmico empregado Jr(45). Sendo assim, as principais justificativas para tratar termicamente estas ligas são:

- Reduzir as tensões residuais oriundas do processo de fabricação;
- Melhorar a resistência mecânica por solubilização e envelhecimento;
- Associar ductilidade, usinabilidade, estabilidade estrutural e dimensional através de recozimento;
- Aumentar as propriedades mecânicas, tais como resistência à fadiga, resistência à fluência e tenacidade à fratura.

As ligas  $\alpha$ , quase  $\alpha$ ,  $\alpha - \beta$  e  $\beta$  apresentam diferentes comportamentos durante o tratamento térmico. O tratamento térmico tem pequeno efeito na microestrutura das ligas  $\alpha$  e quase  $\alpha$ . Nesses casos tratamentos para alívio de tensões e de recozimento são mais indicados Jr(45), Brooks(46).

Por outro lado, as ligas  $\alpha - \beta$  e  $\beta$  podem ter sua microestrutura substancialmente modificada por tratamentos térmicos e forjamento a quente tanto acima quanto abaixo da temperatura  $\beta - \text{transus}$ . Tratamentos térmicos realizados próximos a temperatura de transição são sensíveis à composição da liga, sendo necessária atenção especial no procedimento Brooks(46).

O diagrama esquemático apresentado na figura 10 ilustra a variação do comportamento das ligas de titânio do tipo  $\beta$  com o aumento do teor de ligante  $\beta - \text{estabilizador}$  e a influência dos tratamentos térmicos de solubilização, recozimento e envelhecimento na resistência mecânica. Ao analisar o diagrama observa-se que baixas frações de elementos de liga favorece a transformação martensítica após tratamentos térmicos de solubilização com resfriamento rápido. Entretanto, o aumento da fração de elemento  $\beta$  estabilizador diminui as temperaturas  $M_i$  e  $M_f$ . Sendo assim, a resistência mecânica é aumentada em relação ao tratamento de recozimento devido à fina precipitação da fase  $\alpha$  no envelhecimento e às discordâncias oriundas da transformação na solubilização com resfriamento rápido Brooks(46).

O incremento no teor de elemento de liga aumenta a fração da fase  $\beta$  retida e a transformação martensítica torna-se abaixo da temperatura ambiente. Em consequência, a resistência mecânica da estrutura obtida por resfriamento rápido no tratamento de solubilização diminui em relação àquelas obtidas por recozimento e envelhecimento. Entretanto, quando o teor de ligante alcança um valor suficientemente alto para provocar endurecimento por solução sólida, a resistência mecânica da estrutura obtida por resfriamento rápido no tratamento de solubilização é aumentada e torna-se superior daquela obtida por recozimento Brooks(46).

As estruturas obtidas por resfriamento rápido no tratamento térmico de solubilização, em que apresentam a fase  $\beta$  retida, são estruturas metaestáveis e, com o reaquecimento, é possível reverter as mudanças provocadas na transformação Brooks(46). A escolha da temperatura e do tempo de envelhecimento pode levar a um significativo aumento da resistência mecânica das ligas do tipo  $\alpha + \beta$  e  $\beta$ , conforme mostrado pela curva de envelhecimento destacada no diagrama da figura 10.

De acordo com Lin et al.(47) tratamentos térmicos de solubilização com resfriamento em água nas ligas de titânio do tipo  $\beta$  podem gerar uma série de fases metaestáveis. Neste processo é possível obter as fases metaestáveis  $\beta$ , e/ou  $\omega_{\text{at\u00e9rmico}}$ , e/ou martensítica  $\alpha''$ . Sendo assim, é necessário realizar posteriormente tratamentos térmicos de envelhecimento para a precipitação das fases estáveis  $\alpha$  e  $\beta$ , pois estas fases metaestáveis precipitadas

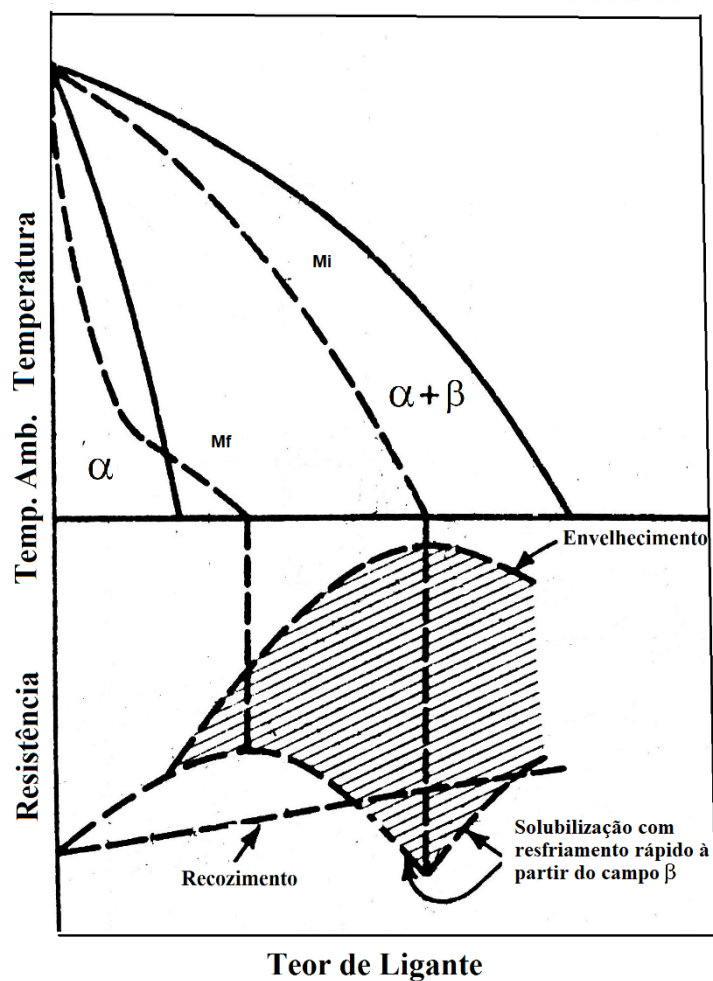


Figura 10 – Diagrama esquemático do tratamento térmico de ligas de titânio do sistema  $\beta$  – Isomorfo Brooks(46).

podem gerar propriedades mecânicas instáveis. Portanto, os autores realizaram tratamentos térmicos de envelhecimento na temperatura de 300 °C por 15 min, 1,5 h, 12 h e 24 h na liga Ti-40Ta-22Hf-11,7Zr%p solubilizada a 900 °C/1 h (fase  $\beta$  metaestável). Foi obtida a seguinte transição a partir da fase  $\beta$ :  $\beta \rightarrow \beta + \alpha'' \rightarrow \beta + \alpha'' + \alpha \rightarrow \beta + \alpha + \omega_{isotérmico}$  após os envelhecimentos por 15 min, 1,5 h 12 h e 24 h, respectivamente. Na figura 11 são apresentados os padrões de difração das amostras nos diferentes tratamentos térmicos.

Biesiekierski et al.(48) realizaram um estudo similar com a liga de composição Ti-32Nb-6Zr %p., em que analisaram o efeito de vários tratamentos térmicos na evolução da microestrutura e nas propriedades mecânicas. Os resultados são mostrados na figura 12 e na tabela 5. A liga na condição fundida (AC - *as cast*) foi inicialmente solubilizada a 890 °C e então, vários tratamentos térmicos de envelhecimento foram realizados na temperatura de 300 °C durante 15 min, 1,5 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h. Os tratamentos provocaram as seguintes mudanças microestruturais:  $\beta + \alpha'' \rightarrow \beta + \alpha \rightarrow \beta + \omega_{iso}$ . Na tabela 5 são apresentadas as propriedades mecânicas da liga Ti-Nb-Zr envelhecida a 300 °C em vários tempos e do Ti CP. Com os resultados obtidos por DRX (figura 12) é possível

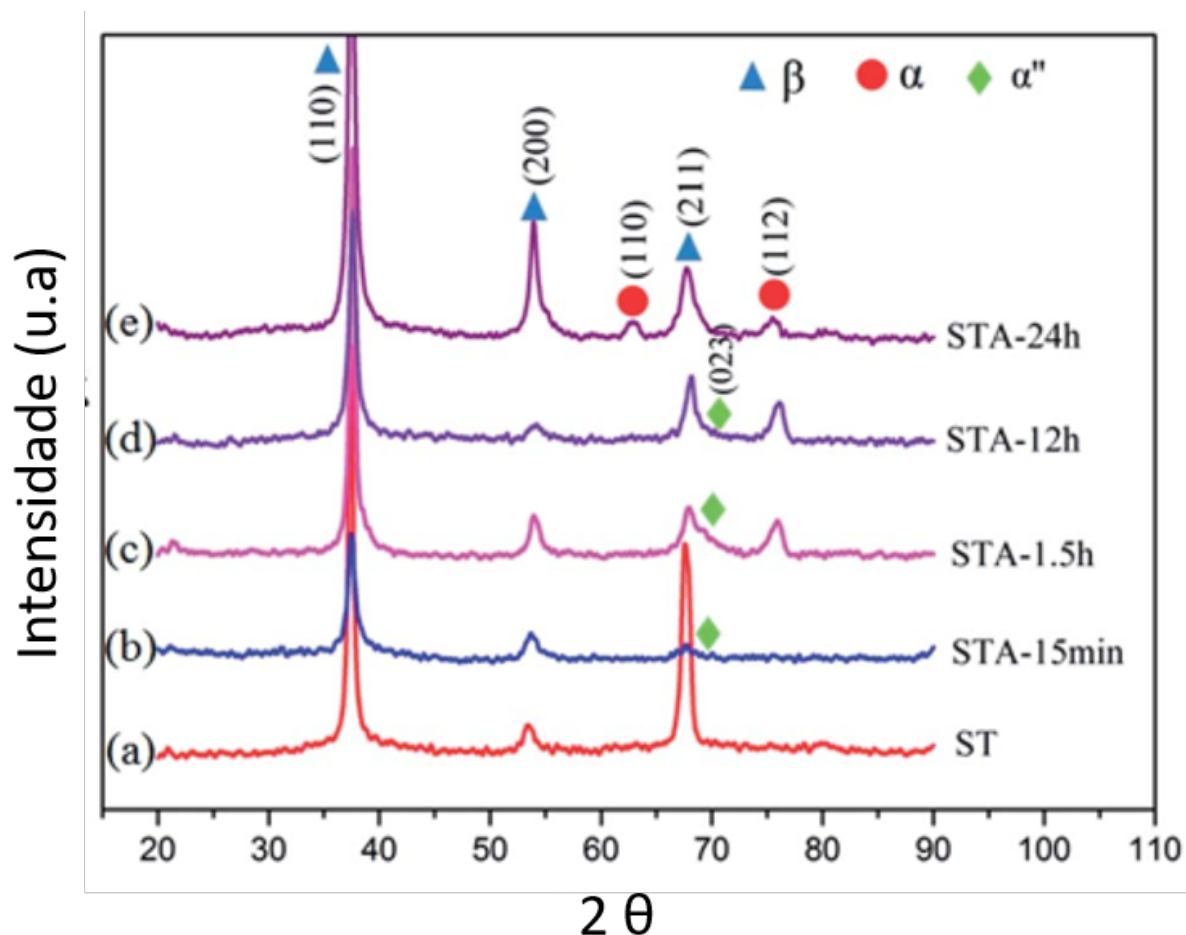


Figura 11 – Difratoogramas de DRX das amostras de Ti-40Ta-22Hf-11,7Zr solubilizada a 900 °C/1h (a) e envelhecidas à 300 °C por 15 min (b), 1,5h (c), 12h (d) e 24h (e) (radiação cobre) Lin et al.(47).

correlacionar a precipitação das fases e as propriedades mecânicas mostradas na tabela 12. Pode-se observar que os menores módulos de elasticidade foram obtidos para as amostras nas condições AC e envelhecidas nos tempos de 15 min, 1,5 h, 3 h e 6 h. A amostra AC apresentou precipitados da fase  $\alpha''$ , a amostra envelhecida por 6 h apresentou precipitados da fase  $\alpha$  e as demais amostras apresentaram somente a matriz  $\beta$  monofásica. Foi verificado que a precipitação da fase  $\omega$  provocou um significativo aumento no módulo de elasticidade e degradou as propriedades obtidas em tração ( $\sigma_e$ ,  $\sigma_{LRT}$  e alongamento), por outro lado, a fase  $\alpha$  aumentou a resistência mecânica, sem provocar aumento excessivo no módulo de elasticidade.

Lopes et al.(31) avaliaram o efeito do tratamento térmico de envelhecimento no desempenho mecânico da liga Ti-30Nb. Os resultados obtidos por DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) e HTXRD (Difração de Raios X de Alta Temperatura) forneceram informações das transformações de fase desta liga e permitiram determinar a faixa de temperatura escolhida para o envelhecimento. Os autores aplicaram um duplo

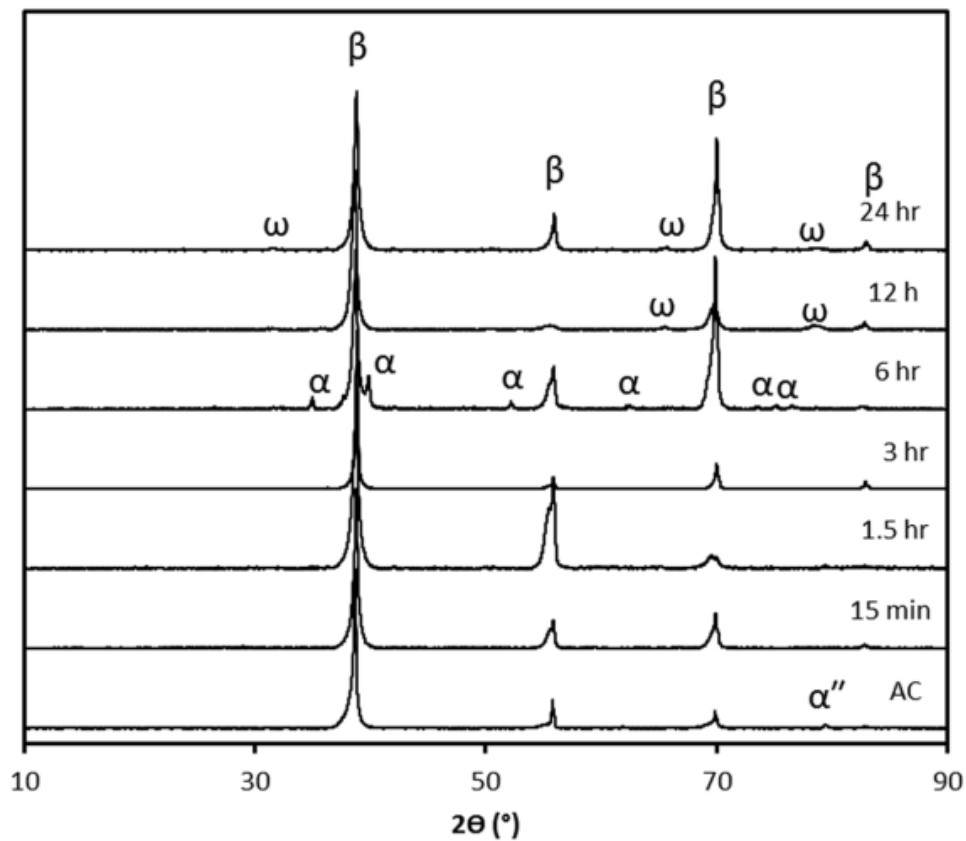


Figura 12 – Difratoformas de DRX das amostras de Ti-32Nb-6Zr solubilizada a 890 °C/1h e envelhecidas à 300 °C por 15 min, 1,5 h, 3, 6 h, 12 h e 24 h (radiação cobre) Biesiekierski et al.(48).

Tabela 5 – Propriedades mecânicas obtidas em ensaios de tração (T) e nanodureza instrumentada (ni) de diferentes amostras da liga Ti-32Nb-6Zr %p. após vários tratamentos de envelhecimento Biesiekierski et al.(48)

	$\sigma_e$ (MPa)	$\sigma_{LRT}$ (MPa)	$E_T$ (GPa)	Alongamento (%)	$D_{ni}$	$E_{ni}$
Ti CP	353	463	97	20,9	2,9	107
AC	610	707	65	5	3,8	72
15 min	550	760	53	13	4,4	69
1,5 h	680	800	63	4	4,4	66
3 h	770	840	67	1,9	4,4	74
6 h	820	830	63	1,6	5,2	81
12 h	710	710	86	0,82	5,7	96
24 h	400	400	97	0,4	6,2	97

envelhecimento nas temperaturas de 260 °C e 400 °C em vários tempos. Neste intervalo de temperaturas há precipitação da fase  $\omega$ , que atua como sítio de nucleação da fase  $\alpha$ , tal como foi verificado anteriormente por Ohmori et al.(49). Sendo assim, no primeiro estágio (260 °C) obtiveram uma fina dispersão da fase  $\omega$  para uma posterior nucleação e crescimento lamelar da fase  $\alpha$  no segundo estágio (400 °C) que foi confirmado por



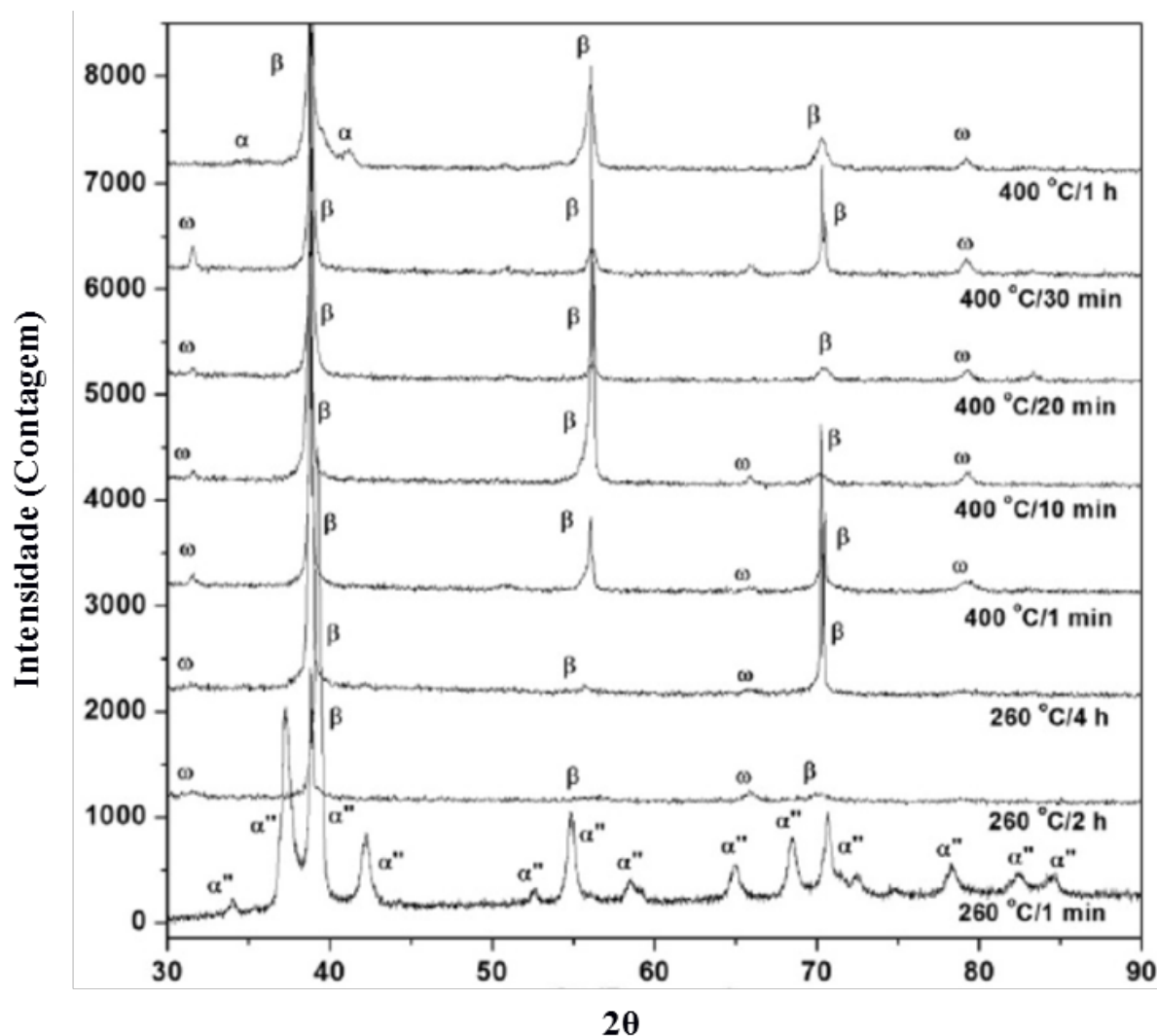


Figura 13 – Difratomogramas de DRX das amostras de Ti-30Nb envelhecidas à 260 °C por 1 min, 2 h e 4 h e à 400 °C por 1 min, 10 min, 20 min, 30 min e 1 h (radiação cobre) Lopes et al.(31)

resultados de difração de raios X (figura 13).

O comportamento mecânico da liga Ti-30Nb (%p.) tratada termicamente foi avaliado por medidas de dureza e módulo de elasticidade, empregando dureza Vickers e técnica de emissão ultrassônica. A evolução da dureza e do módulo de elasticidade em função do tratamento térmico de envelhecimento está apresentada na figura 14. Pode-se observar que a liga Ti-30Nb após a solubilização e o envelhecimento à 260 °C/1 min apresenta menor valor de dureza ( $194,4 \pm 6,1$  HV) e menor módulo de elasticidade (74 GPa). Lopes et al.(31) sugeriram que o baixo desempenho mecânico é devido ao alívio das tensões residuais provocadas pela transformação martensítica e redução do volume da fase martensítica  $\alpha''$ . Nos estágios subsequentes do tratamento de envelhecimento assim como a dureza, o módulo de elasticidade tende a alcançar maiores valores devido a completa decomposição da fase  $\alpha''$ . Valores máximos de dureza Vickers de 440 HV e 120 GPa para

o módulo de elasticidade foram encontrados para o tratamento de envelhecimento de 400 °C/10 min. Este aumento da resistência mecânica está associado com a microestrutura e a presença das fases  $\alpha$  e  $\omega$  da liga (figura 14).

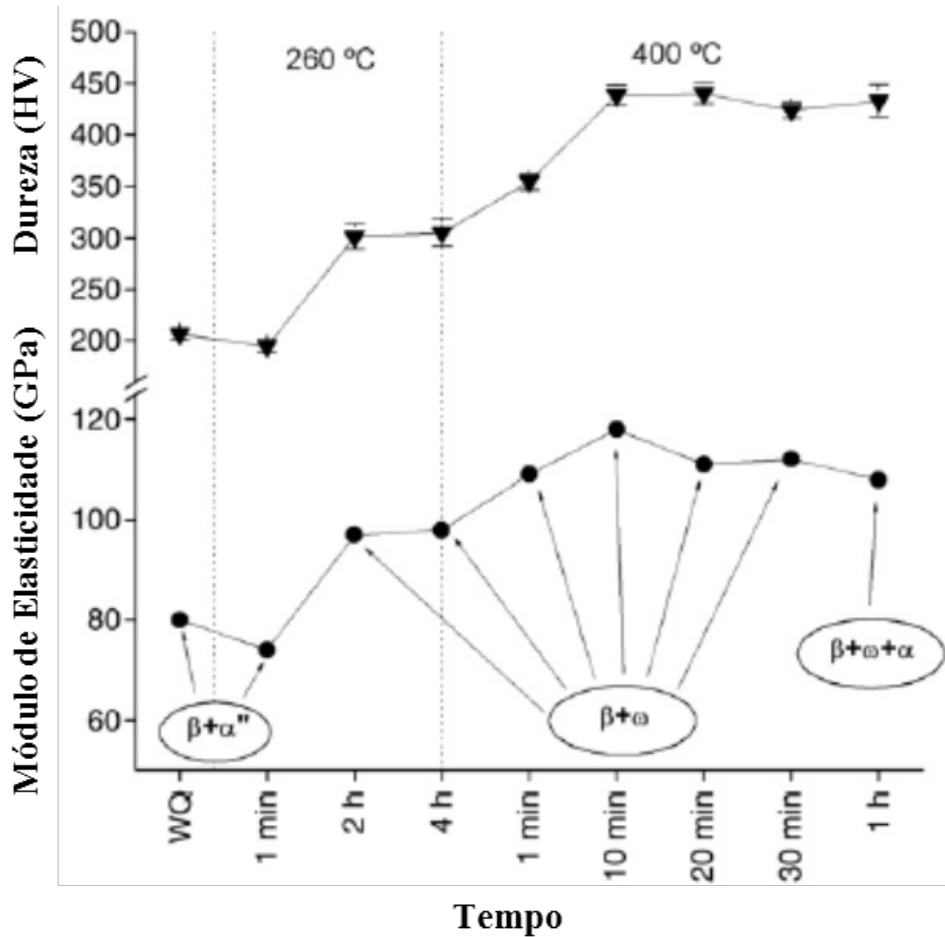


Figura 14 – Evolução da dureza Vickers e módulo de elasticidade com o tratamento térmico de envelhecimento da liga Ti-30Nb Lopes et al.(31)

### 2.3 Dureza e módulo de elasticidade das ligas de titânio

Os biomateriais metálicos utilizados para a substituição ou reparação de tecidos duros (osso cortical) devem suportar intensos carregamentos, apresentar elevada resistência à corrosão para evitar a liberação de íons e conter elementos de liga biocompatíveis para auxiliar no processo de osseointegração. Além disso, é necessário que os implantes metálicos apresentem módulo de elasticidade o mais próximo do osso (10 - 30 GPa) para prevenir a reabsorção óssea (*stress shielding*). As ligas de titânio do tipo  $\beta$  e  $\beta$  metaestáveis são os materiais mais adequados para a produção de implantes por apresentarem maior biocompatibilidade, propriedades mecânicas superiores, elevada resistência à corrosão e menores módulos de elasticidade Niinomi et al.(4).

Embora a liga Ti-6Al-4V - ELI (do tipo  $\alpha + \beta$ ) apresente elementos não biocompatíveis, que é o caso do Al e V, e apresente elevado módulo de elasticidade (110 GPa) niinomi(16), ainda assim é a liga biomédica mais utilizada para fabricação de implantes que demandam maiores esforços mecânicos. Novas ligas do tipo  $\beta$  e  $\beta$  metaestáveis com as mais diversas composições dos sistemas Ti-Nb Bönisch et al.(50), Bönisch et al.(51), Ti-Nb-Zr Sungtong e Khantachawana(39), Kim, Kim e Miyazaki(42), Ti-Nb-Ta-Zr Acharya et al.(52), Wang et al.(53), Ti-Mo Xu et al.(54), Ti-Ta Ferrari et al.(55), Mendis et al.(56), Ti-Nb-Hf Yang et al.(57), dentre outras, são estudadas para atenderem as limitações mecânicas (alto módulo de elasticidade) e de biocompatibilidade (presença de elementos tóxicos) da liga Ti-6Al-V.

Sungtong e Khantachawana(39) avaliaram o efeito da adição de Zr nas propriedades mecânicas das ligas Ti-23Nb-(2-5)Zr(%at.) e Ti-22Nb-(2-5)Zr(%at.) processadas por laminação a frio com redução de 95% de espessura. As ligas foram tratadas a 600 °C por 10 min e em seguida envelhecidas nas temperaturas de 300 °C e 400 °C. As propriedades mecânicas foram determinadas por ensaio de tração e de microdureza Vickers. Na figura 15 são apresentados os valores de dureza obtidos das ligas antes e após a laminação a frio, sem tratamento de envelhecimento. Pode-se observar que houve aumento na dureza para as amostras laminadas e para aquelas com maiores teores de Zr. Os autores relacionaram o aumento da dureza com a precipitação da fase  $\omega$ , que pode formar em condições onde há elevada densidade de discordâncias. Outro fator associado ao aumento da dureza é o endurecimento por solução sólida provocado pela adição de Zr.

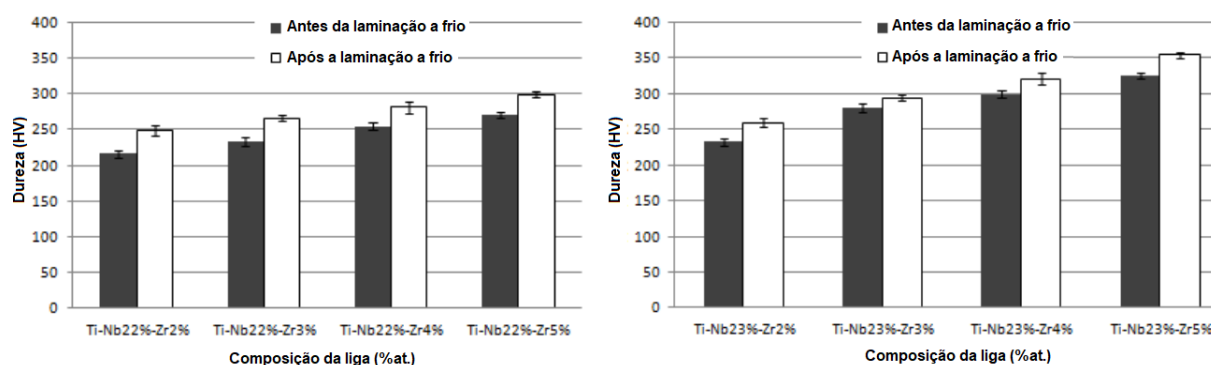


Figura 15 – Comparação da dureza obtida antes e após a laminação a frio das ligas Ti-22Nb-(2-5)Zr(%at.) e Ti-23Nb-(2-5)Zr(%at.) sem envelhecimento Sungtong e Khantachawana(39).

Yi et al.(58) estudaram a liga Ti-7Nb-10Mo (%p.) envelhecida nas temperaturas de 350, 400, 500 e 650 °C nos tempos de 5 min a 144 h. A liga solubilizada a 900 °C/1h apresentou as fases metaestáveis  $\beta$  e  $\omega_{ate}$ . No envelhecimento a liga apresentou a seguinte sequência de transformações:  $\beta + \omega_{ate} \rightarrow \beta + \omega_{iso}$  (144 h) nas temperaturas de 350–400 °C,  $\beta + \omega_{ate} \rightarrow \beta + \omega_{iso} + \alpha \rightarrow \beta + \alpha$  na temperatura de 500 °C, e  $\beta + \omega_{ate} \rightarrow \beta + \alpha$  nas temperaturas de 600 e 650 °C.

Na figura 16 são apresentados os valores de microdureza em função dos tratamentos térmicos de envelhecimento. Os resultados mostraram que nas menores temperaturas (350 e 400 °C) a liga Ti-7Nb-10Mo apresentou maior dureza. Os autores verificaram que o aumento da dureza nestas temperaturas foi devido a precipitação da fase  $\omega_{iso}$ . Os módulos de elasticidade das amostras solubilizadas e envelhecidas também foram determinados. A amostra solubilizada apresentou menor módulo de elasticidade (80 GPa), em contrapartida, as amostras envelhecidas apresentaram maiores valores, sendo 102 GPa para a 350 °C, 115 GPa para 400 °C, 118 GPa para 500 °C e 112 GPa para 650 °C.

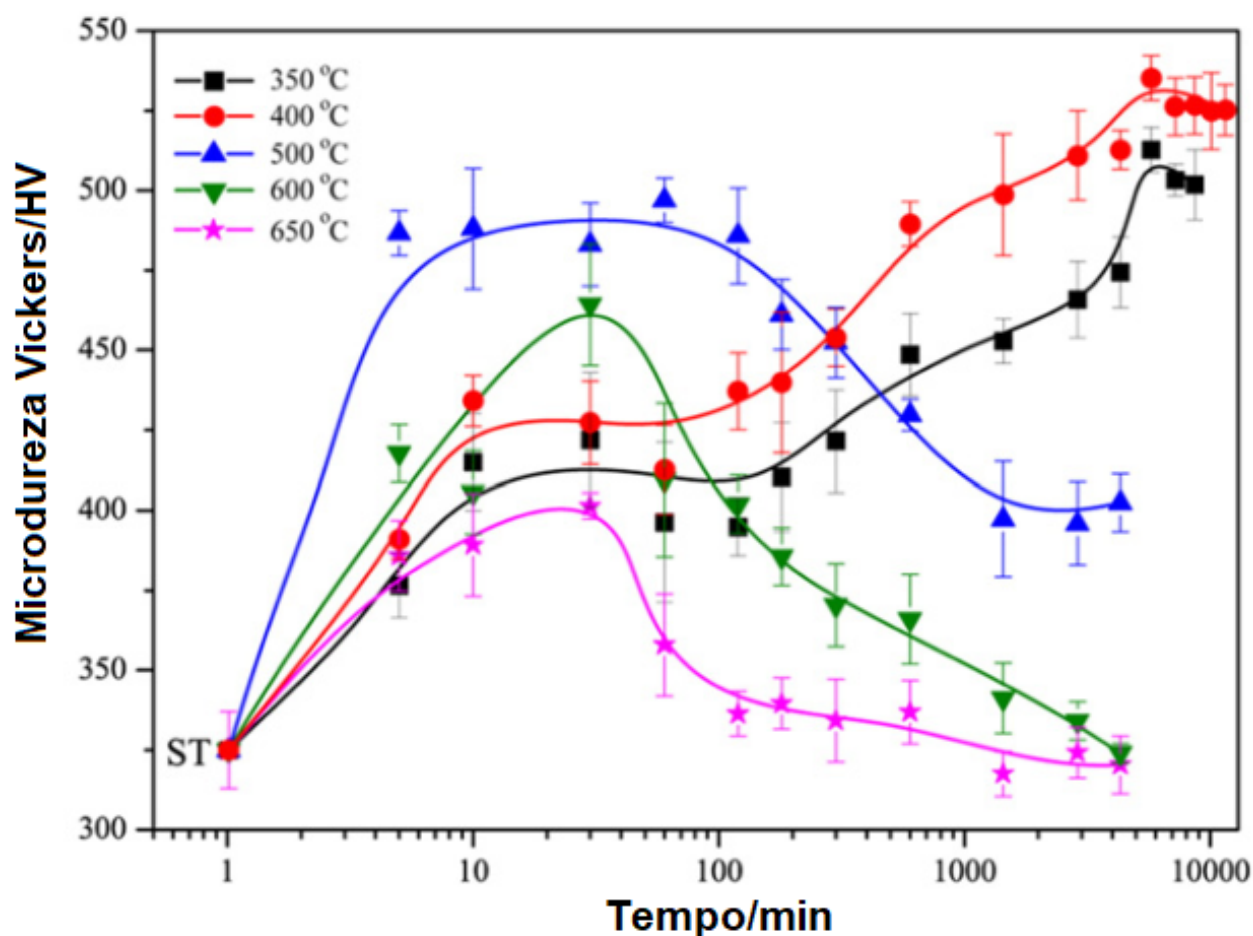


Figura 16 – Variação da microdureza com os tratamentos de envelhecimento da liga Ti7Nb-10Mo Yi et al.(58).

## 2.4 Resistência à corrosão do titânio e suas ligas

Para medir a resistência a corrosão dos materiais metálicos, algumas técnicas eletroquímicas são utilizadas. Como exemplo destas técnicas tem-se a polarização potenciodinâmica e potencioestática, impedância eletroquímica, dentre os outras. Neste trabalho, as técnicas mencionadas foram utilizadas para avaliar o efeito dos tratamentos térmicos

na resistência à corrosão das ligas de titânio Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr. Propriedades de resistência à corrosão destas ligas em desenvolvimento foram comparadas com a liga comercial F136.

O processo de corrosão acontece por meio de reações de dissolução química dos átomos metálicos a um estado iônico não-metálico de compostos químicos ou íons dissolvidos. Estas reações são geralmente de natureza oxi-redução e ocorrem na superfície dos materiais. A equação 2.1 é um exemplo de uma reação oxi-redução em meio aquoso, onde há presença de oxigênio. Nesta reação, o oxigênio é o agente oxidante e o metal é o agente redutor; tem-se como produto da reação, óxidos e hidróxidos metálicos ou óxidos hidratados. Em ambiente fisiológico, o processo de corrosão sempre acontece de acordo com a reação da equação 2.1, isto é, aerobicamente Schenk(59).



Os fluidos corpóreos são extremamente corrosivos para as superfícies dos implantes metálicos, o que pode provocar a liberação de íons não biocompatíveis (como exemplo Ni, Co, Cr, V, Al) no corpo humano. A presença destes íons provenientes do processo corrosivo no meio fisiológico pode provocar dores locais, infecções, alergias e inchaço. Além disso, diferentes processos corrosivos aceleram as falhas por fadiga e desgaste, podendo levar a perda dos implantes Eliaz(60).

Como as reações de corrosão se processam na superfície, a resistência à corrosão dos materiais metálicos está estreitamente associada à formação da camada de filme de passivação que se forma na superfície destes. O titânio e suas ligas, bem como os aços inoxidáveis, ligas à base de níquel, ligas de cromo-cobalto são exemplos de materiais que passivam devido a formação de uma camada de óxidos.

O titânio é diferente dos demais materiais citados, sofre corrosão extremamente lenta dependendo das condições do meio. Quando a superfície do Ti cp entra em contato com o oxigênio forma espontaneamente uma mistura de óxidos de TiO,  $Ti_2O_3$ ,  $TiO_2$  e  $TiO_3$ , os quais possuem uma constante dielétrica maior que a maioria dos óxidos dos demais metais. Este fator contribui na adsorção de biomoléculas na superfície dos implantes. A alta constante dielétrica do óxido de titânio e a polaridade das biomoléculas após a adsorção resultará numa ligação de intensidade forte, que é considerada irreversível quando ultrapassa 30 Kcal/mol Newman et al.(61). Estes óxidos são capazes de proteger o metal contra a corrosão e são fundamentais no processo de osseointegração. O  $TiO_2$  é o principal óxido responsável pelo processo de osseointegração, pois favorece mais efetivamente a adesão de células osteogênicas nas superfícies dos implantes de titânio.

Como já mencionado, a resistência à corrosão de materiais metálicos utilizados como biomateriais é um fator fundamental a ser considerado na análise da biocompatibilidade

do mesmo. Sendo assim, investigar o comportamento dos implantes metálicos imersos eletrólitos que simulem os fluidos corpóreos é uma etapa indispensável no desenvolvimento de um novo biomaterial.

El-Bagoury et al.(38) estudaram a influência da microestrutura das ligas Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb, TC21 (Ti-6Al-2Zr-2Sn-3Mo-1Cr-2Nb) e Ti-cp na resistência a corrosão empregando técnicas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica, polarização potenciostática e espectroscopia de impedância em solução de NaCl 0,9% a temperatura de 37 °C. A liga Ti-Al-Nb exibiu maior resistência à corrosão entre todas as ligas, devido a menor quantidade de precipitados da fase beta presentes na microestrutura. Resultados da polarização potenciostática realizados em 2 V e 4 V mostraram diferentes comportamentos das ligas ligas Ti-Al-Nb e Ti-Al-V. A adição de V na matriz de titânio enfraqueceu a camada de passivação desta liga, tornando esta liga mais susceptível a corrosão por pite.

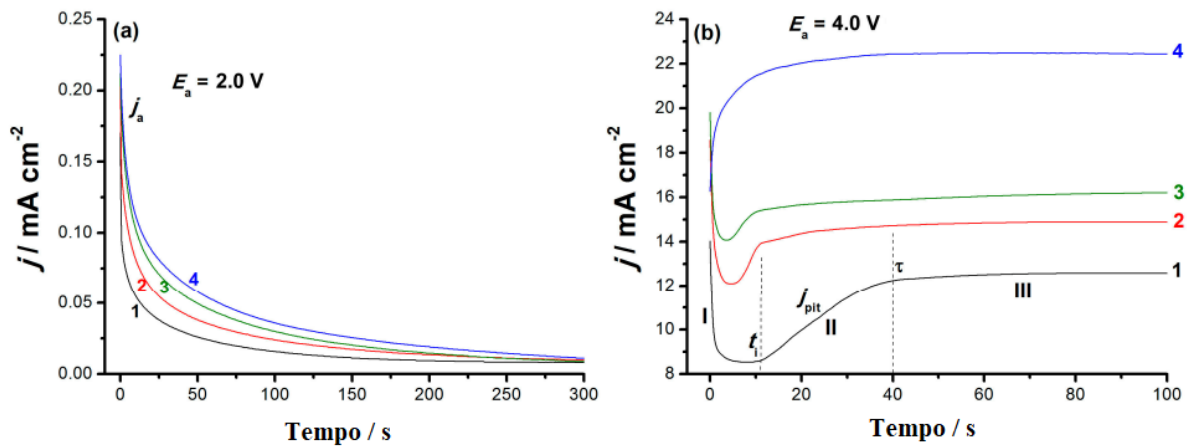


Figura 17 – Curvas de cronoamperometria obtidas em NaCl 0,9% nos potenciais de 2 V (a) e 4 V (b). (1) Ti CP, (2) Ti-6Al-7Nb, (3) Ti-6Al-4V e (4) TC21 El-Bagoury et al.(38).

A estabilidade eletroquímica da liga Ti-40Nb foi estudada por Reyes et al.(62) através das técnicas de potencial de circuito aberto (OCP), polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os autores compararam o comportamento desta liga com o Ti-cp e Nb-cp em sangue artificial. Os valores de OCP obtidos indicaram que o Ti-cp e o Nb-cp apresentam menor tendência de sofrer corrosão em sangue artificial que a liga binária Ti-40Nb. De acordo com os autores, a presença de duas fases na microestrutura ( $\beta$  e  $\alpha''$ ) pode ter causado uma menor resistência à corrosão para a liga Ti-Nb. Por outro lado, as curvas de polarização (figura 18) potenciodinâmica indicaram que não houve quebra da camada de passivação, mostrando que os óxidos formados são estáveis e protetivos. Os resultados de impedância encontrados pelos autores corroboraram com o comportamento em polarização potenciodinâmica, indicando que a liga Ti-Nb apresenta boa estabilidade termodinâmica.

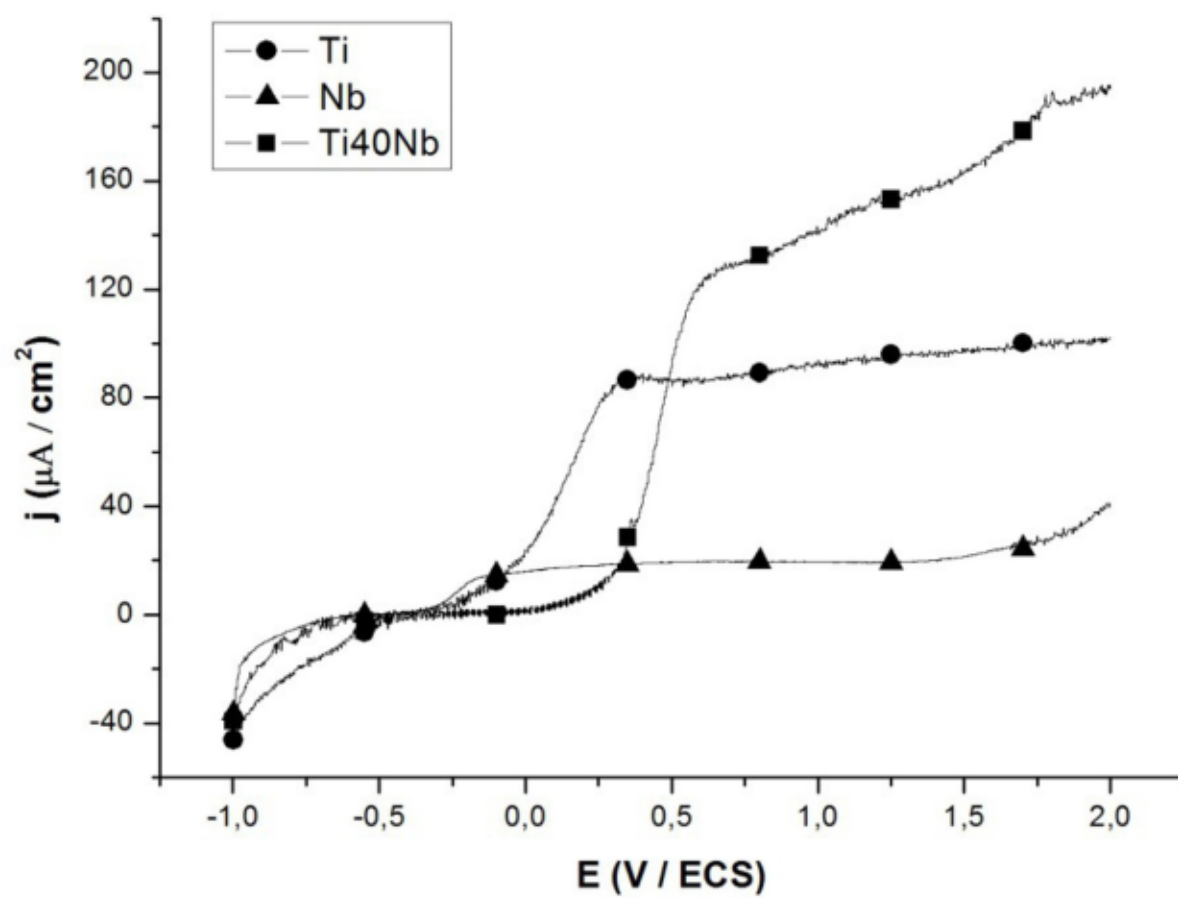


Figura 18 – Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas em sangue artificial para o Ti CP, Nb CP e Ti40Nb El-Bagoury et al.(38).

## 3 MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Origem das amostras

Duas ligas de titânio de composições não comerciais (Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr), isto é, com composições inéditas de alto teor de elemento  $\beta$  estabilizador para diminuição do módulo de elasticidade foram propostas para substituição da liga comercial ASTM F136. As propriedades destas ligas seguem a mesma tendência observada nas figuras 2 e 3. As ligas foram produzidas e fornecidas por pesquisadores chineses (Dexue Liu, Lanzhou University of Technology, Lanzhou, China) a partir de uma parceria com o Laboratório de Biomateriais do IME. Para a produção das ligas foi utilizada a técnica de fundição em arco voltaico em atmosfera inerte de argônio, partindo-se de barras de Ti, Nb e Zr com grau de pureza superior a 99%. Para garantir a homogeneidade química, as ligas foram refundidas 3 a 5 vezes. Em uma segunda etapa os lingotes foram refundidos e forjados a quente na forma de barras com diâmetros de 6,07 mm (Ti-47Nb) e 20 mm (Ti-30Nb-7Zr). Os lingotes foram então tratados termicamente a 1000 °C por 8 h, sob atmosfera de argônio e resfriados ao forno.

Para efeito de comparação da estrutura e das propriedades, a liga comercial ASTM F136 (Ti-6Al-4V - ELI) foi utilizada como referência, uma vez que essa liga de titânio é amplamente utilizada como implante biomédico. As caracterizações química, estrutural e mecânica desta liga foram realizadas no estado como é comercializada (recozida), isto é, não foram aplicados tratamentos térmicos adicionais. As características das ligas de titânio CR utilizadas estão especificadas na tabela 6. Para simplificar, as ligas de Ti-47Nb, Ti-30Nb-7Zr e ASTM F136 foram designadas por Ti-47Nb, Ti-30Nb-7Zr e F136, respectivamente. As amostras com formato de cilindros no estado como produzidas foram denominadas com a abreviação "CR". As amostras ligas Ti-47Nb-CR e Ti-30Nb-7Zr-CR foram cortadas em discos de 3 mm de espessura e submetidas aos tratamentos térmicos.

Tabela 6 – Características das ligas como recebidas.

<b>Ligas</b>	<b>Ti-47Nb</b>	<b>Ti-30Nb-7Zr</b>	<b>F136</b>
Composição nominal(%p)	Ti-47Nb	Ti-30Nb-7Zr	Ti-6Al-4V
Geometria em barra (mm)	6,07	20,00	6,23
Processo de fusão	Arco voltaico	Arco voltaico	Arco voltaico

Um esquema geral do procedimento experimental é apresentado na figura 19 para as três ligas de titânio em estudo. Os valores da resistência mecânica (dureza e módulo de elasticidade) após os tratamentos térmicos das ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr, bem como informações estruturais, obtidas por microscopia eletrônica de varredura e difração



de raios X, e resistência química obtida por polarização potenciodinâmica, polarização potenciostática e espectroscopia de impedância eletroquímica foram comparados com os valores obtidos das caracterizações da liga F136 da forma como é comercializada.

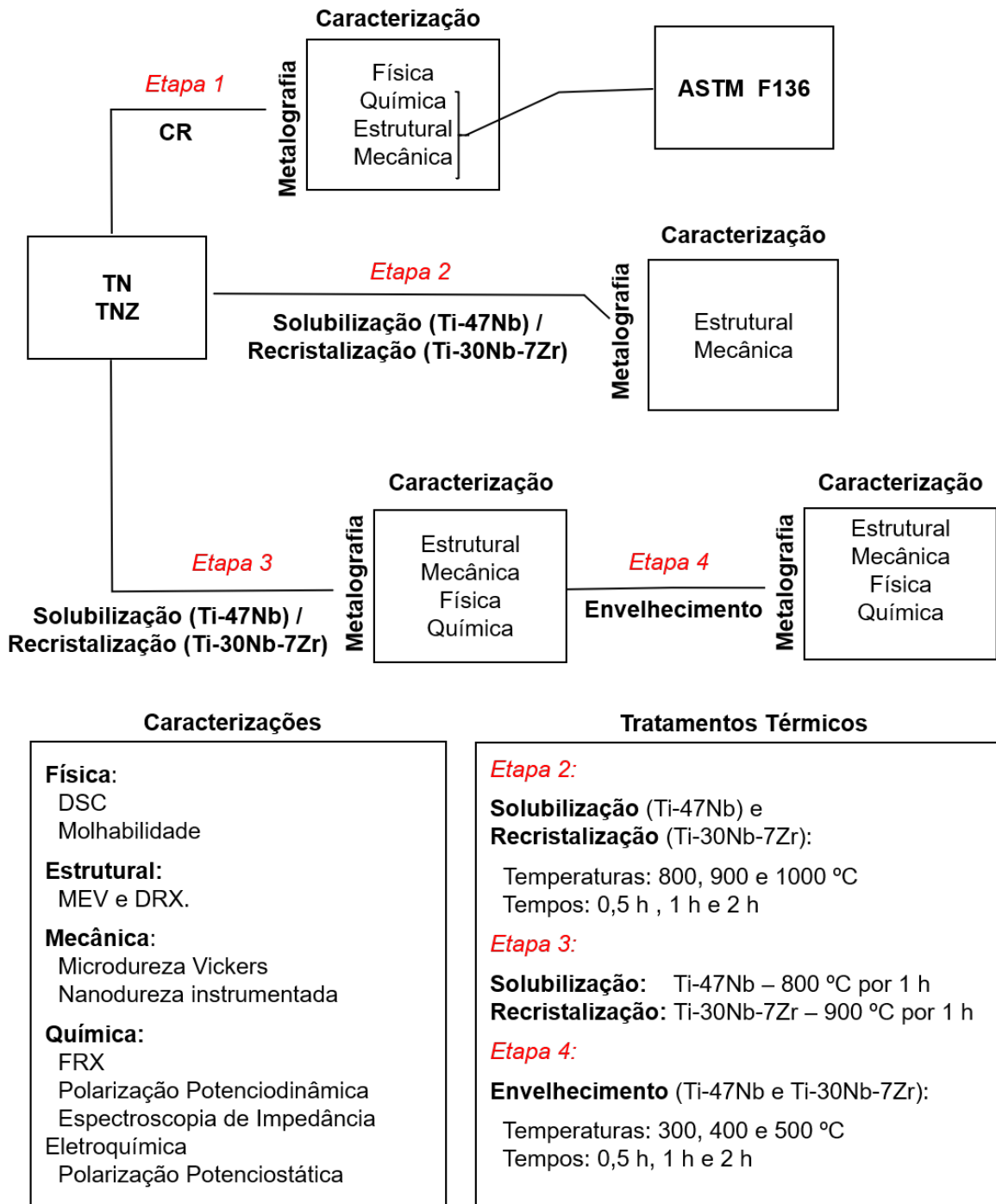


Figura 19 – Fluxograma do procedimento experimental para as ligas Ti-47Nb, Ti-30Nb-7Zr e ASTM F136.

A etapa 1 do planejamento experimental deste trabalho envolveu a caracterização preliminar das ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr no estado como recebidas (CR). Foram realizadas caracterizações por fluorescência de raios X (FRX), polarização potenciodinâmica,

impedância eletroquímica, polarização potencioestática, difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), calorimetria diferencial de varredura (DSC), molhabilidade, microdureza Vickers e nanodureza Berkovich, com o objetivo de investigar e analisar as propriedades das amostras das ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr como recebidas para posterior estudo do efeito dos tratamentos térmicos nas mesmas.

A etapa 2 desta pesquisa consistiu em realizar diferentes tratamentos térmicos de solubilização na liga Ti-47Nb-CR e de recristalização na liga Ti-30Nb-7Zr-CR, isto é, foram escolhidas 3 (três) temperaturas e 3 (três) tempos, no intuito de obter parâmetros eficientes para uma completa solubilização e recristalização (tabela 5). Para avaliar o efeito dos tratamentos térmicos nas propriedades das ligas, foram realizadas medições do tamanho de grão de acordo com a norma E112-13 e caracterizações por DRX, MO, MEV e microdureza Vickers. Foram escolhidas as mesmas condições (temperatura e tempo) de tratamentos térmicos, para avaliar os efeitos destes tratamentos nas duas ligas dos sistemas Ti-Nb e Ti-Nb-Zr.

Na etapa 3 deste procedimento experimental, foi realizada a recristalização a 900 °C por 1 h da liga Ti-30Nb-7Zr-CR e a solubilização a 800 °C por 1 h da liga Ti-47Nb-CR. Estes parâmetros (temperaturas e tempo) de tratamentos térmicos foram selecionados a partir da análise dos resultados obtidos por MEV, DRX e microdureza Vickers das amostras na etapa 2, onde as amostras de Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr com microestrutura monofásica e com valores de dureza intermediários foram selecionadas. As amostras submetidas a solubilização e recristalização nesta terceira etapa foram novamente caracterizadas por MEV, DRX e microdureza Vickers. Caracterizações adicionais por molhabilidade, polarização potenciodinâmica, impedância eletroquímica, polarização potencioestática e nanodureza instrumentada também foram realizadas.

Na etapa 4 deste procedimento experimental foram realizados 9 (nove) tratamentos térmicos de envelhecimento nas ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr solubilizada a 800 °C por 1 h e recristalizada a 900 °C por 1 h, respectivamente. As amostras envelhecidas foram caracterizadas por DRX, MEV, molhabilidade, polarização potenciodinâmica, impedância eletroquímica, polarização potencioestática, microdureza Vickers e nanodureza. As diferentes condições de tratamentos térmicos estão relacionadas na tabela 7.

## 3.2 Preparação das amostras por metalografia

As amostras de Ti-47Nb, Ti-30Nb-7Zr e F136 foram preparadas por técnicas metalográficas convencionais. A norma ASTM E407 – 07 foi empregada, seguindo o seguinte procedimento:

1. Lixamento com lixa de carboneto de silício (SiC) nas granulometrias de 320, 400,

- 600, 1200, 2000 e 2500 mesh;
2. Polimento inicial com pasta de diamante 1 e 0,25  $\mu\text{m}$ ;
  3. Polimento final com o auxílio de uma solução contendo sílica coloidal (OP-S) (7 partes) e peróxido de hidrogênio 30% (3 partes);
  4. Ataque ácido com o reagente Kroll, que consiste em uma solução de HF,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}$  nas proporções de 1:3:5 ml, respectivamente. Para as caracterizações por DRX, MO, MEV, microdureza e nanodureza as amostras foram polidas e atacadas. Enquanto que para as caracterizações molhabilidade, polarização potenciodinâmica, impedância eletroquímica e cronoamperometria as amostras foram lixadas até a lixa 2000.

### 3.3 Análise química da composição

A análise semiquantitativa da composição química das ligas Ti-Nb e Ti-Nb-Zr foi realizada por meio da técnica espectroscópica de Fluorescência de Raios X (FRX). Para obtenção da composição das ligas foram criadas curvas de calibração com as amostras para aumentar a precisão dos resultados obtidos. As amostras analisadas foram inicialmente lavadas com acetona em ultrassom por 30 min para garantir uma superfície livre de contaminação. O espectrômetro utilizado foi da marca PANalytical (Zetium, Holanda) com o auxílio do software Epsilon 3 Omnia versão 1.6.A (8.35) disponível no Laboratório de Biomateriais do IME.

### 3.4 Caracterização física das ligas de titânio

#### 3.4.1 Propriedades térmicas

A determinação do comportamento térmico preliminar foi obtido por meio da caracterização por DSC para prever a estabilidade térmica e possíveis transformações de fases das ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr. O ensaio foi realizado em atmosfera de nitrogênio a uma taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  da temperatura ambiente até 1000  $^{\circ}\text{C}$ . Dois ciclos de aquecimento foram registrados, porém, como a taxa de resfriamento não é controlada, optou-se por desconsiderar os efeitos térmicos durante o resfriamento. Devido à incerteza provocada pelo limite de detecção do equipamento para baixas temperaturas, optou-se por considerar os eventos térmicos na faixa de 150 a 900  $^{\circ}\text{C}$ . Os parâmetros do ensaio foram testados de acordo com a literatura (Lopes et al., 2011), empregando uma massa de 20 mg. O equipamento de DSC utilizado é o Netzsch 404 F1 Pegasus disponível no Laboratório de Materiais Conjugados do IME.

### 3.4.2 Propriedades de superfície

O ensaio de molhabilidade foi utilizado para determinação da energia da superfície por meio do ângulo de contato da água com a superfície das amostras Ti-47Nb, Ti-30Nb-7Zr e F136. Foi utilizado o goniômetro FTA 100 (First Ten Angstroms, Portsmouth, VG, EUA), utilizando água deionizada. Em cada amostra foram realizadas 5 medidas dos ângulos de contato com o volume de uma gota de 1  $\mu\text{L}$ .

## 3.5 Tratamentos térmicos de solubilização/recristalização e envelhecimento

Os tratamentos térmicos empregados neste trabalho tiveram como principal objetivo melhorar as propriedades mecânicas das ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr. Com os tratamentos térmicos também foi possível avaliar o comportamento térmico destas ligas, uma vez que as composições aqui estudadas não são comerciais.

As amostras de Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr tratadas termicamente apresentam diâmetros de 6,07 e 20,00 mm, respectivamente e foram cortadas em discos de 3 mm de espessura como mostrado na figura 20 (a). Todos os tratamentos térmicos foram realizados em um forno tubular do fabricante Nobody modelo NBD-O1200-50IC em atmosfera inerte de argônio, mostrado na figura 20 (c) e (d). A vazão de gás foi controlada por borbulhamento em água, como mostrado na figura 20 (e). Tal como mostrado na figura 20 (b), após o tratamento térmico de solubilização/recristalização, o resfriamento foi realizado em água.

A escolha da melhor condição do tratamento térmico de solubilização/recristalização durante a etapa 2 foi por meio da caracterização por microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica, onde foi possível observar uma microestrutura característica da fase beta. Análises de DRX foi utilizada para confirmar a presença de uma matriz monofásica  $\beta$ . A caracterização por microdureza Vickers também foi empregada para acompanhar a evolução da dureza das amostras solubilizadas/recristalizadas, em que as amostras com dureza intermediária foram selecionadas.

Na etapa 3 as amostras de Ti-47Nb-CR foram solubilizadas a 800 °C por 1 h e as amostras de Ti-30Nb-7Zr-CR foram recristalizadas a 900 °C por 1 h. A eficiência da solubilização/recristalização foi avaliada por meio da obtenção de valores de microdureza e ainda por meio da caracterização da microestrutura por MEV e DRX. Nesta etapa, dados de microdureza Vickers, nanodureza, molhabilidade, polarização potenciodinâmica, impedância eletroquímica e polarização potencioestática foram determinados.

Após a etapa 3 realizou-se os tratamentos térmicos de envelhecimento em diferentes temperaturas e tempos nas ligas Ti-47Nb solubilizada e Ti-30Nb-7Zr recristalizada (tabela 7). Após a última etapa, procedeu-se com as caracterizações: DRX, MEV, micro-

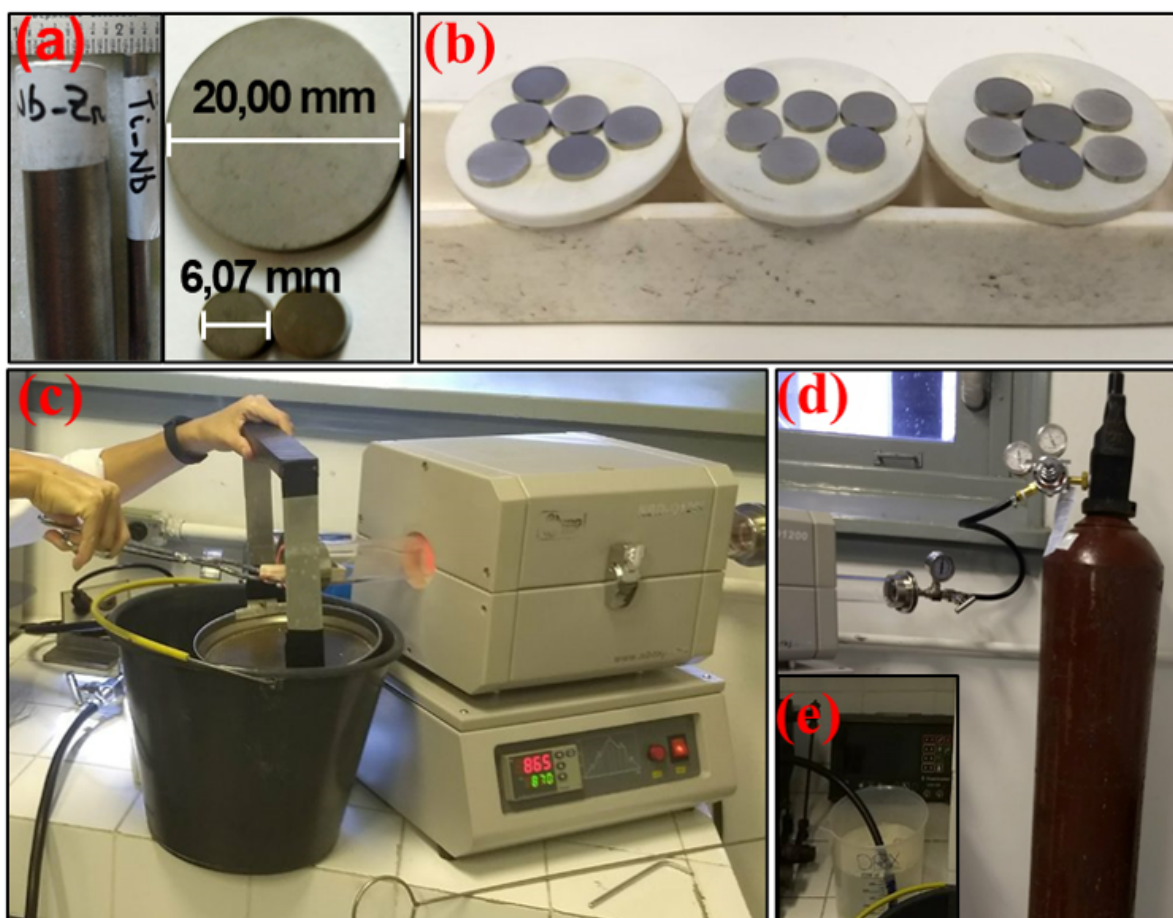


Figura 20 – Procedimento para os tratamentos térmicos das ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr. (a) Discos de Ti-47Nb sobre discos de alumina e cadinho, (b) forno tubular e resfriamento em água, (c) gás argônio e (d) borbulhamento do gás em água.

dureza Vickers, nanodureza instrumentada, molhabilidade, polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciostática.

Tabela 7 – Tratamentos térmicos aplicados nas ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr como recebidas.

	Solubilização (TN) / Recristalização (TNZ)				Envelhecimento			
	Etapa 2		Etapa 3		Etapa 4			
Ligas	Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr		Ti-47Nb	Ti-30Nb-7Zr	Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr			
Temperatura (°C)	800	900	1000	800	900	300	400	500
Tempo (h)	0,5 - 1 - 2		1		0,5 - 1 - 2			
Resfriamento	Água				Forno			
Atmosfera	Gás argônio							

Foi investigada a influência da microestrutura e dos tratamentos térmicos na dureza, no módulo de elasticidade e na resistência à corrosão das ligas em estudo.

A escolha dos tratamentos foi realizada com o apoio da literatura, uma vez que tais tratamentos térmicos foram utilizados com o mesmo propósito em outras composições de

ligas dos sistemas Ti-Nb e Ti-Nb-Zr. Optou-se por aplicar diferentes temperaturas e tempos de tratamentos com o objetivo de analisar a influência destes parâmetros no endurecimento, no módulo de elasticidade e na resistência à corrosão, já que não é conhecida o efeito destes tratamentos térmicos para as composições de Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr.

Os corpos de prova (CP's) tratados termicamente foram cortados na forma de discos com 3,00 mm de espessura. Os CP's foram tratados termicamente em duplicata.

### 3.5.1 Tamanho de grão médio

Devido ao extenso número de amostras, utilizou-se um método semiautomático para a determinação do tamanho médio dos grãos de todas as amostras nas diferentes condições de tratamentos térmicos. Foi utilizado o programa *linecut* Meister(63) para o Matlab que utiliza o método dos interceptos previsto na norma ASTM E112.

## 3.6 Caracterização mecânica

### 3.6.1 Determinação da microdureza

Para obter a microdureza das ligas de Ti-47Nb, Ti-30Nb-7Zr e F136 como recebidas e após todos os tratamentos térmicos realizados nas ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr, utilizou-se o ensaio de microdureza Vickers. Esse ensaio foi de fundamental importância para avaliar o efeito dos tratamentos térmicos nas propriedades de microdureza das ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr, e dessa forma estimar as suas resistências mecânicas. Este foi realizado no Laboratório de Ensaio Mecânicos do IME utilizando microdurômetro Shimadzu série HMV-G com o apoio do software AVPAK. O ensaio foi conduzido seguindo os procedimentos descritos na norma ASTM E384-16. Para a realização deste ensaio, as amostras foram polidas e atacadas tal como descrito na seção 3.2, sendo aplicada carga de 25 g por 15 segundos. Um número total de 10 indentações foram realizadas em cada amostra.

### 3.6.2 Determinação do módulo de elasticidade

O método de nanodureza instrumentada foi realizado para determinar o módulo de elasticidade das ligas Ti-47Nb, Ti-30Nb-7Zr e F136 como recebidas. Após realizar os tratamentos térmicos de solubilização e recristalização na etapa 3 e de envelhecimento na etapa 4 das ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr, este ensaio foi novamente realizado para determinar os módulos de elasticidade das amostras tratadas termicamente. As amostras foram polidas e atacadas de acordo com o procedimento descrito na seção 3.2 para remoção das tensões residuais provenientes da preparação metalográfica.

Este ensaio mecânico foi realizado no Laboratório de Recobrimentos Protetores (COPPE-UFRJ) com um Nanoindentador Agilent G200 (Santa Clara, EUA), com in-

dentador Berkovich com raio de 20 nm acoplado a um microscópio óptico com lentes de aumento de 40x para auxiliar na determinação das posições. A resolução de deslocamento do nanodurômetro é de  $< 0,01$  nm e a resolução da força é de 50nN. O software NanoSuite V5 foi utilizado para realização do ensaio. Foram realizadas 20 indentações em cada amostra com carga de 25mN a uma velocidade de 1,66 mN/s, em ciclo único de 15 segundos para carregamento, com pico de espera de 2 segundos. O módulo de elasticidade da liga comercial ASTM F136 de 110 GPa Geetha et al.(8) foi utilizado para normalizar os valores dos módulos obtidos no ensaio, de modo a ter valores comparáveis com os relatados na literatura.

## 3.7 Caracterização da microestrutura e determinação das fases

### 3.7.1 Caracterização da microestrutura por microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para caracterizar a microestrutura das amostras preparadas por metalografia tanto antes quanto após os tratamentos térmicos. Através das imagens adquiridas por MEV foi possível analisar a microestrutura com mais detalhes e investigar a influência da precipitação das fases nas propriedades das ligas.

As micrografias eletrônicas foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura MEV FEG modelo QUANTA 250 FEG, controlado pelo software quantax CrystAlign em que utilizou-se os detectores de elétrons retroespalhados e de elétrons secundários disponível no Laboratório de Microscopia Eletrônica do IME. Foram utilizados aumentos de 100x até 50.000 vezes, *spot size* de 4,5, com tensão de aceleração de 10 kV, *work distance (WD)* de 8 mm.

### 3.7.2 Caracterização da estrutura por difração de raios X

A caracterização por difração de raios X (DRX) foi empregada para acompanhar a evolução das fases após os diferentes tratamentos térmicos e correlacionar as fases com o endurecimento, módulo de elasticidade e resistência à corrosão das ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr. Os CP's foram preparados por metalografia até o polimento final com sílica coloidal. O equipamento utilizado foi o difratômetro difratômetro X'PERT PRO MPD da empresa PANalytical. Os ensaios foram realizados na configuração foco linha, utilizando-se o software X'Pert Data Collector versão 2.2j de 2010. Os parâmetros ajustados para as análises encontram-se na tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros utilizados nas análises por DRX.

Parâmetros	Ti-47Nb	Ti-30Nb-7Zr
Fonte de radiação (Co)	$\lambda = 1,789010$	$\lambda = 1,789010$
Voltagem do tubo	40 kV	40 kV
Corrente do tubo	45 mA	45 mA
Filtro	Fe	Fe
Soller slit	0,04	0,04
rad mask	5 mm	10 mm
Anti-scatter slit	1°	2°
Divergence slit	1/2°	1°
Step size	0,0197°	0,0295°
Contagem por segundo (cps)	150	150
Scan range ( $2\theta$ )	20 – 120 (graus)	20 – 120 (graus)

### 3.8 Resistência à corrosão

As ligas Ti-47Nb, Ti-30Nb-7Zr e F136 foram submetidas aos seguintes ensaios eletroquímicos: potencial de circuito aberto (OCP), polarização potenciodinâmica, polarização potencioestática e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Estes ensaios foram realizados nas ligas de Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr nas condições CR, Ti-47Nb solubilizada a 800 °C por 1 h e Ti-30Nb-7Zr recristalizada a 900 °C por 1 h, e nas seguintes amostras envelhecidas: Ti-47Nb-300 °C por 0,5 h, Ti-47Nb-500 °C por 2 h, Ti-30Nb-7Zr-400 °C por 2 h e Ti-30Nb-7Zr-500 °C por 0,5 h. As amostras com maiores dureza e menores módulos de elasticidade foram selecionadas para analisar a resistência à corrosão. Os mesmos ensaios foram realizados na liga F136.

É de conhecimento comum que os tratamentos térmicos de envelhecimento são empregados para aumentar a resistência mecânica dos materiais, porém é necessário verificar se estes tratamentos também alteram a resistência à corrosão destes materiais. Tendo em vista essa concepção, as amostras de Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr que apresentaram maiores valores de microdureza e menores valores de módulos de elasticidade após os tratamentos térmicos de envelhecimento foram submetidas aos ensaios de corrosão mencionados.

A ilustração da figura 21 apresenta o sistema eletroquímico utilizado neste trabalho. Os ensaios de corrosão foram realizados em um potencioestato/galvanostato Autolab modelo PGSTAT 302 disponibilizado pela UEZO. Para a realização das análises eletroquímicas foi utilizada uma célula eletroquímica convencional que adota a técnica dos três eletrodos. Neste sistema, é utilizado um eletrodo de calomelano como referência, um contra eletrodo de platina e um eletrodo de trabalho, sendo este a amostra a ser ensaiada. Todos os ensaios de corrosão foram realizados em solução eletrolítica de NaCl 0,9 % (soro fisiológico, pois apresenta o mesmo pH do corpo humano) em meio aerado, na temperatura ambiente.

Os corpos de prova usados nas análises eletroquímicas foram confeccionados por



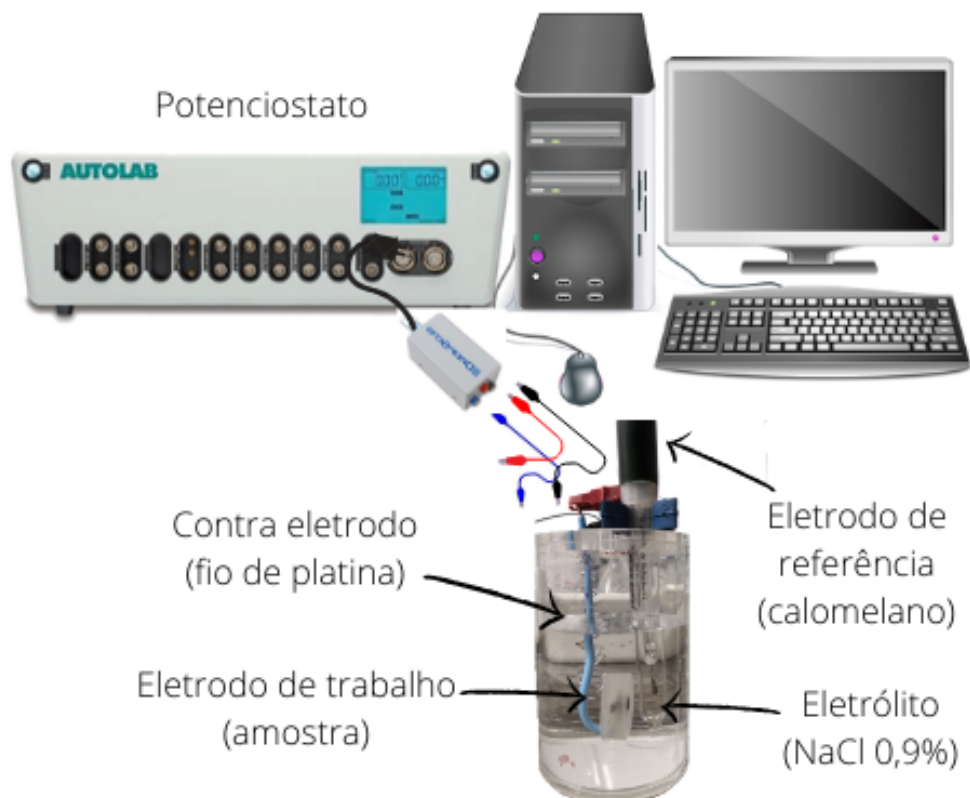


Figura 21 – Sistema eletroquímico utilizado neste trabalho

meio de embutimento a frio em resina acrílica. As amostras em forma de discos foram conectadas a fios de cobre com o auxílio de solda de liga de estanho, este procedimento permitiu realizar o contato elétrico. Para certificar se o contato elétrico foi adequado, empregou-se um multímetro para verificar continuidade elétrica.

### 3.8.1 Medida do potencial de circuito aberto

O primeiro ensaio eletroquímico realizado foi para medir o potencial de circuito aberto (OCP) ou potencial de corrosão. Neste ensaio determina-se o potencial de equilíbrio do metal no meio eletrolítico. O tempo médio de imersão das amostras para a medida do OCP foi de 3600 s.

### 3.8.2 Polarização potenciodinâmica

A polarização potenciodinâmica é muito utilizada para determinar os mecanismos de corrosão, taxa de corrosão, região de passivação, região de corrosão ativa e potencial para formação de pitting em ambientes específicos. O ensaio de polarização realizado neste trabalho foi realizado após a estabilização do OCP, sendo utilizado o potencial de equilíbrio como referência para o intervalo de varredura. A velocidade de varredura foi de  $1 \text{ mV.s}^{-1}$  a partir de  $-0,5 \text{ V}$  até  $+2 \text{ V}$  na direção anódica.

### 3.8.3 Polarização potencioestática

O ensaio de polarização potencioestática (ou cronoamperometria) foi realizado após obter as curvas de polarização potenciodinâmica. Como o próprio nome sugere, neste ensaio aplica-se um potencial estático e determina a corrente que flui a partir do eletrodo de trabalho em função do tempo. Para a obtenção das curvas deste ensaio foram utilizados potenciais de 0,5 V e 2 V durante um tempo de 3600 s. A escolha dos potenciais se deu através das curvas de OCP e das curvas de polarização potenciodinâmica, visto que esses potenciais são de regiões passivas e valores máximos utilizados. Para garantir replicação dos resultados, cada ensaio foi realizado em triplicata.

### 3.8.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica ou impedância eletroquímica é um ensaio eletroquímico onde se aplica um potencial variável num pequeno range de voltagens e tem-se como resposta uma variação da corrente, que é interpretada em termos de mudanças de fase e suas amplitudes. Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados no potencial de circuito aberto após a estabilização do mesmo durante um período de 1800 s. Adotou-se 7 mV de amplitude, 7 pontos por década e um range (intervalo) de frequência variando entre 3 mHz a 100 kHz.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análise da composição química

Mostra-se na tabela 9 a composição química das ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr obtidas por meio da análise de fluorescência de raios X. Para a liga Ti-47Nb foi encontrado 47,23 %p de Nb (ou 31,93 %at) e para a liga Ti-30Nb-7Zr foram encontrados 29,21 %p. de Nb (ou 18,75 %at.) e 7,34 %p. de Zr (ou 4,79 %at.). A composição obtida está de acordo com as propriedades encontradas para as ligas Ti-47N e Ti-30Nb-7Zr.

Tabela 9 – Composição química das ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr

Liga	Composição química %p.(%at.)		
	Ti	Nb	Zr
Ti-Nb	51,92 (68,07)	47,23 (31,93)	-
Ti-Nb-Zr	61,58 (76,46)	29,21 (18,75)	7,34 (4,79)

### 4.2 Caracterização física das ligas de titânio

#### 4.2.1 Propriedades térmicas

Na figura 22 é apresentado o resultado de DSC mostrando os ciclos térmicos obtidos para a liga Ti-47Nb submetida ao aquecimento da temperatura ambiente até 1000 °C. A faixa de temperatura escolhida para o ensaio não foi suficiente para registrar eventos endotérmicos e/ou exotérmicos na curva. Uma vez que a liga Ti-47Nb apresenta um alto teor de Nb, as reações difusionais tornam-se mais lentas, o que pode ter dificultado a detecção desses eventos térmicos nesta liga.

Na figura 23 é mostrado o resultado de DSC obtido para a liga Ti-30Nb-7Zr com os dois ciclos de aquecimento. Os eventos térmicos foram destacados para facilitar a identificação dos mesmos. No primeiro ciclo de aquecimento foi identificado um evento endotérmico com pico a 487 °C e outro evento exotérmico a 810 °C. No segundo aquecimento foram observados três eventos térmicos, sendo dois eventos endotérmicos com picos em 320 °C e 470 °C, e um evento exotérmico com pico em 613 °C.

Yilmaz et al.(64) e Illarionov, Narygina e Grib(65) estudaram a transformação de fases de ligas dos sistemas Ti-Nb-Zr por DSC e verificaram temperaturas  $\beta$  *transus* na faixa de 457 °C a 550 °C. O evento endotérmico evidenciado próximo em 470 °C (evento 2 na figura 23) nas duas curvas de aquecimento está relacionado à transformação polimórfica da fase  $\alpha$  para a fase  $\beta$ . A precipitação da fase  $\alpha$  nas ligas de titânio do

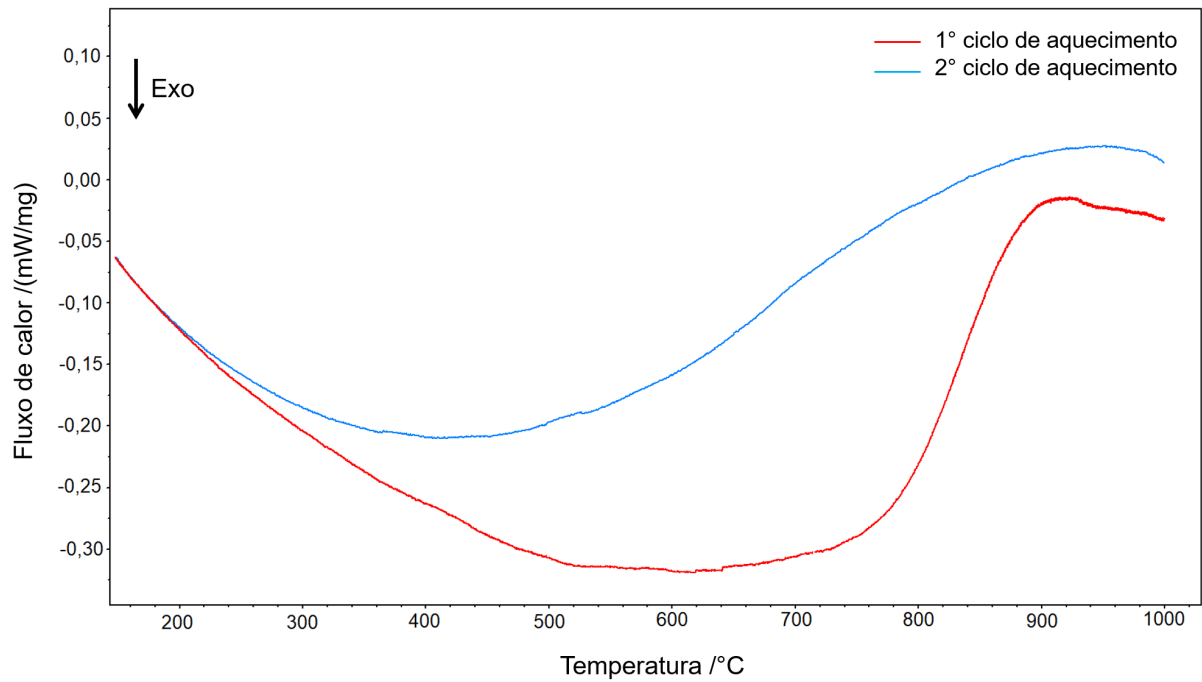


Figura 22 – Análise térmica por DSC da liga Ti-47Nb.

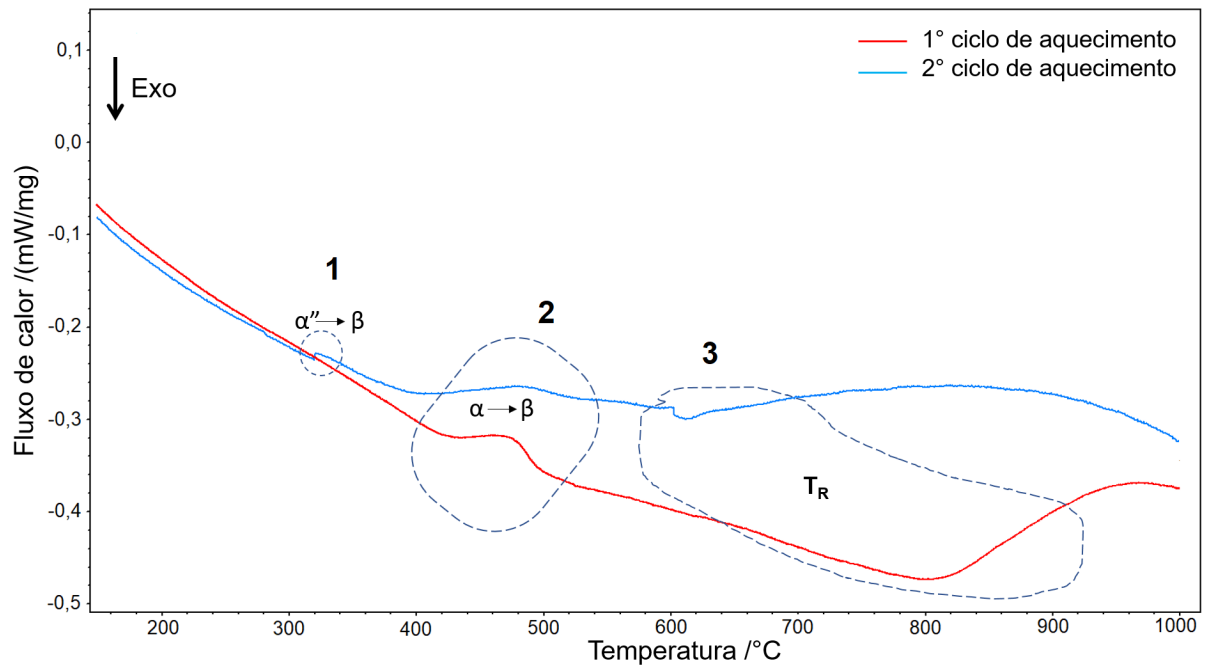


Figura 23 – Análise térmica por DSC da liga Ti-30Nb-7Zr.

tipo  $\beta$  metaestáveis ocorre quando estas são resfriadas lentamente a partir do campo monofásico  $\beta$ , justificando a presença do evento 2 no segundo ciclo de aquecimento. Embora a transformação alotrópica para o titânio puro seja a 882 °C, a adição de elementos de liga como o Nb e o Zr diminui esta temperatura de transformação, favorecendo assim, a

estabilização da fase  $\beta$ . Os autores Chilnicean et al.(66),

Bönisch et al.(51) e Sun et al.(40) identificaram o evento endotérmico da transformação reversa da martensítica entre as temperaturas de 200 e 380 °C. Nos resultados obtidos por DSC nesse trabalho um pico endotérmico encontrado 320 °C (evento 1 na figura 23) na segunda curva de aquecimento também está associado à transformação reversa da martensita, isto é, a transformação  $\alpha'' \rightarrow \beta$ . A baixa variação da entalpia associada à transformação reversa da martensita se justifica pelo efeito da adição de Nb e Zr no titânio, tal como verificado por Sun et al.(40), Kim, Kim e Miyazaki(42). O Zr quando está na presença do Nb atua como  $\beta$  estabilizador, suprimindo a transformação martensítica.

No primeiro ciclo de aquecimento, ocorre um evento exotérmico à 805 °C (evento 3 na figura 23), esse evento está relacionado à liberação de energia do processo de recristalização. No segundo ciclo de aquecimento pode-se observar um pequeno evento exotérmico a 612 °C, podendo este estar associado ao volume não recristalizado no primeiro ciclo de aquecimento.

## 4.3 Caracterização da microestrutura e estrutura cristalina

Nesta seção são apresentados resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X das ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr no estado como foram recebidas com objetivo de investigar as estruturas e morfologias das ligas na condição inicial. Após cada tratamento térmico aplicado foram realizadas as mesmas caracterizações para identificar as mudanças nas propriedades. Para efeito de comparação, também são apresentadas as características da liga comercial F136 na condição recozida (CR).

### 4.3.1 Microestrutura obtida por microscopia eletrônica

Na figura 24 são apresentadas as micrografias por microscopia eletrônica de varredura das ligas Ti-47Nb, Ti-30Nb-7Zr e F136 como recebidas. As micrografias (a) e (b) da figura 24 apresentam a microestrutura obtida para a liga Ti-47Nb-CR após o ataque químico com reagente de Kroll. Nestas micrografias pode-se observar uma matriz composta inteiramente pela fase  $\beta$ , tal resultado está em consonância com os obtidos pela análise por DSC (figura 22) e DRX (figura 30). A partir dos resultados obtidos por MEV liga da Ti-47Nb-CR pode-se afirmar que a mesma foi submetida a tratamento de solubilização com resfriamento rápido após a sua fabricação para obtenção de uma matriz  $\beta$ . Uma matriz composta inteiramente pela fase  $\beta$  é esperada, pois como já verificado por Moffat e Larbalestier(30), Zhang, Liu e Jin(67) e Hon, Wang e Pan(10), nas ligas de Ti-Nb em que o teor de nióbio é superior a 30 %at., tem-se a estabilização da fase  $\beta$  à temperatura ambiente.

As micrografias (c) e (d) da figura 24 apresentam a microestrutura da liga Ti-30Nb-7Zr-CR em dois aumentos. O ataque químico revelou a presença de uma grande quantidade de precipitados da fase  $\alpha$ . Como pode ser observado, os precipitados apresentam tamanhos irregulares, com distribuição heterogênea. As morfologias das fases  $\alpha$  e  $\beta$  encontradas na liga Ti-30Nb-7Zr-CR são devido ao efeito do tratamento térmico realizado. Embora não tenha sido informado com precisão a rota de processamento aplicado na fabricação da liga Ti-30Nb-7Zr, a morfologia dos precipitados pode ter origem no recozimento acima da temperatura  $\beta$  *transus* com posterior resfriamento lento (ar).

As micrografias (e) e (f) da figura 24 apresentam a microestrutura da liga F136 na condição recozida, tal como esta é comercializada. A microestrutura desta liga apresenta precipitados globulares da fase  $\beta$  dispersos na matriz  $\alpha$  do titânio Cao e Chandran(68). Não foram aplicados tratamentos térmicos adicionais nesta liga, pois o objetivo foi comparar as propriedades desta liga comercial com as propriedades das ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr após os tratamentos térmicos aplicados neste trabalho. Os implantes são fabricados com a liga F136 no estado como recebido (recozido) e não são submetidos a tratamentos térmicos.

As ligas com composições Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr não são comerciais. Por esta

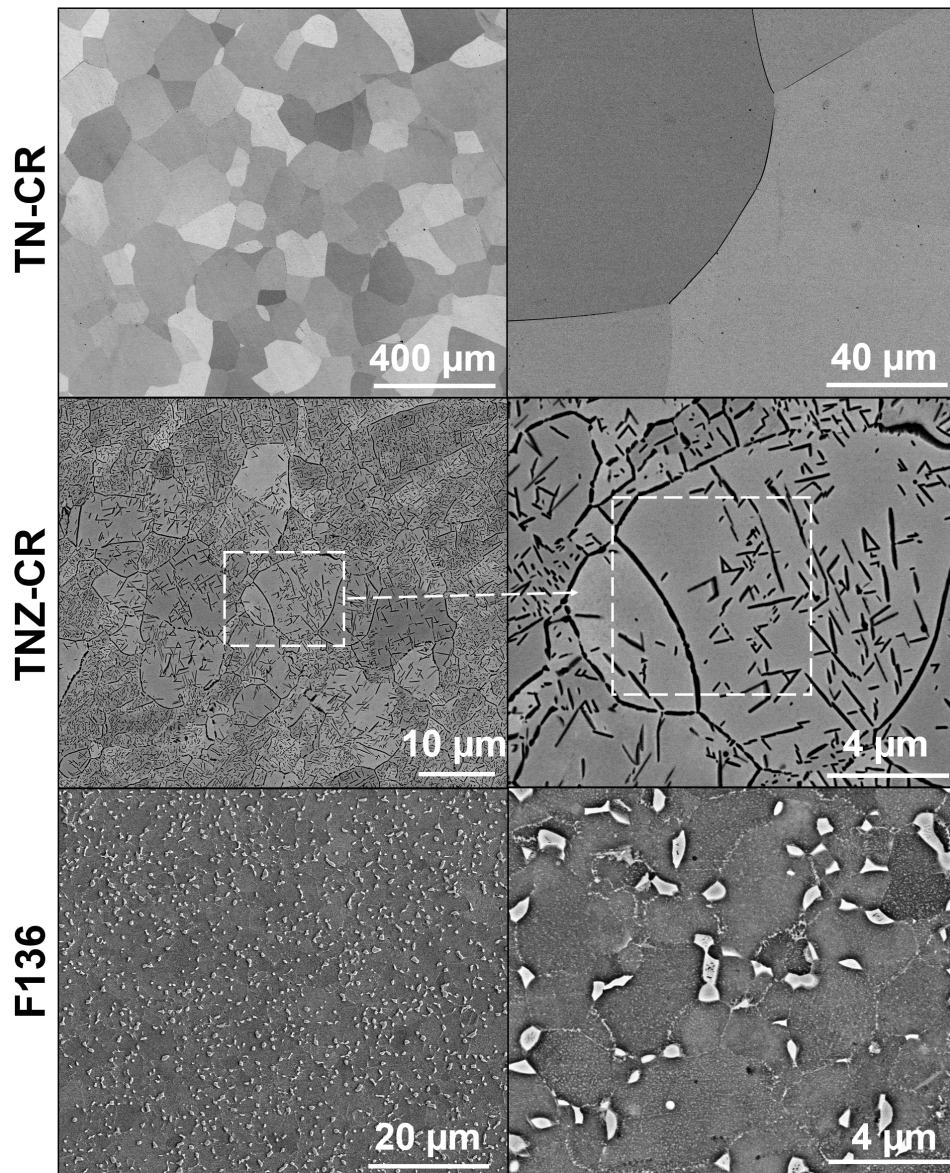


Figura 24 – Microestruturas das ligas Ti-47Nb (a) e (b), Ti-30Nb-7Zr (c) e (d) e F136 (e) e (f) na condição como recebidas.

razão, foram aplicados diferentes parâmetros de tratamentos térmicos para analisar o comportamento dessas ligas após os tratamentos. As diferentes condições (temperatura e tempo) de tratamentos térmicos utilizados neste estudo estão descritas na tabela 7 do capítulo 3. Para comparar o comportamento das ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr após os tratamentos térmicos optou-se por aplicar as mesmas condições nas duas ligas.

Na figura 25 são apresentadas as microestruturas da liga Ti-47Nb após os tratamentos térmicos de solubilização com resfriamento em água. Pode-se observar uma microestrutura composta por grãos equiaxiais da fase  $\beta$  para todos os tratamentos térmicos. Igualmente, não foi observada a presença de uma segunda fase nas análises por DRX (30) e MEV. Entretanto, as ligas de titânio quando são submetidas a tratamentos térmicos seguidos de resfriamento rápido (em água) podem apresentar a fase  $\omega_{ate}$  com

dimensões nanométricas distribuída uniformemente na matriz  $\beta$  Moffat e Larbalestier(30), Bönisch et al.(51). Os precipitados da fase  $\omega$  por serem nanométricos devem ser analisados por técnicas de caracterização que apresentem uma maior resolução, como a microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios X que utiliza fonte de luz síncrotron, por exemplo.

Embora não seja viável a identificação da fase  $\omega$  através das técnicas de MEV e DRX, pode-se sugerir a sua presença através da caracterização mecânica por microdureza Vickers. Pois, quando esta fase está presente há aumento significativo na dureza das ligas de titânio Hon, Wang e Pan(10). Com o objetivo de acompanhar a possível precipitação da fase  $\omega_{ate}$  após os tratamentos térmicos, as amostras solubilizadas foram ensaiadas por microdureza Vickers e os resultados serão apresentados na próxima seção. Também foi analisado o crescimento de grãos desta liga em função dos diferentes tratamentos térmicos.

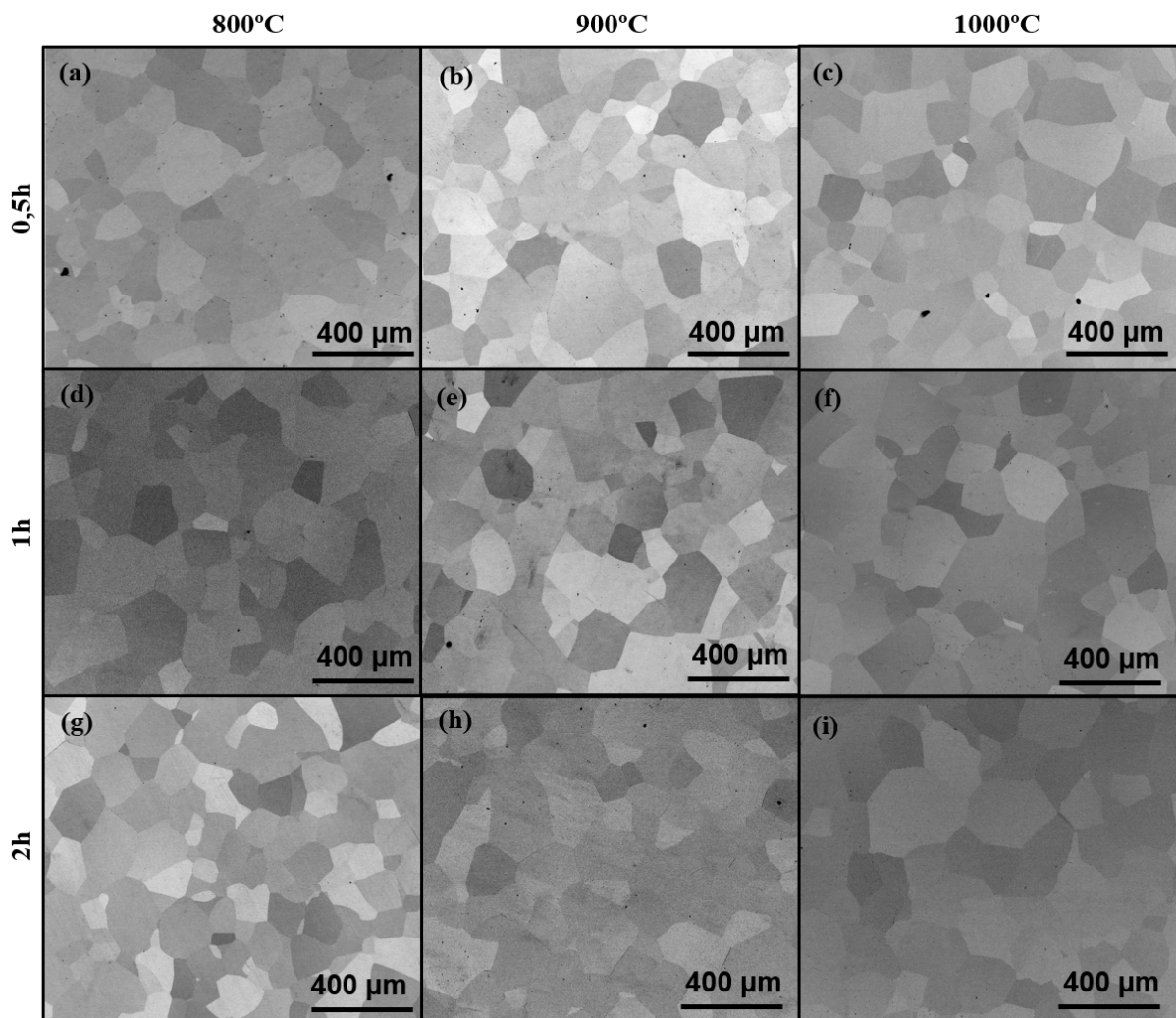


Figura 25 – Microestruturas da liga Ti-47Nb nas diferentes temperaturas e tempos de solubilização obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

Na figura 26 são apresentados as microestruturas da liga Ti-30Nb-7Zr após os



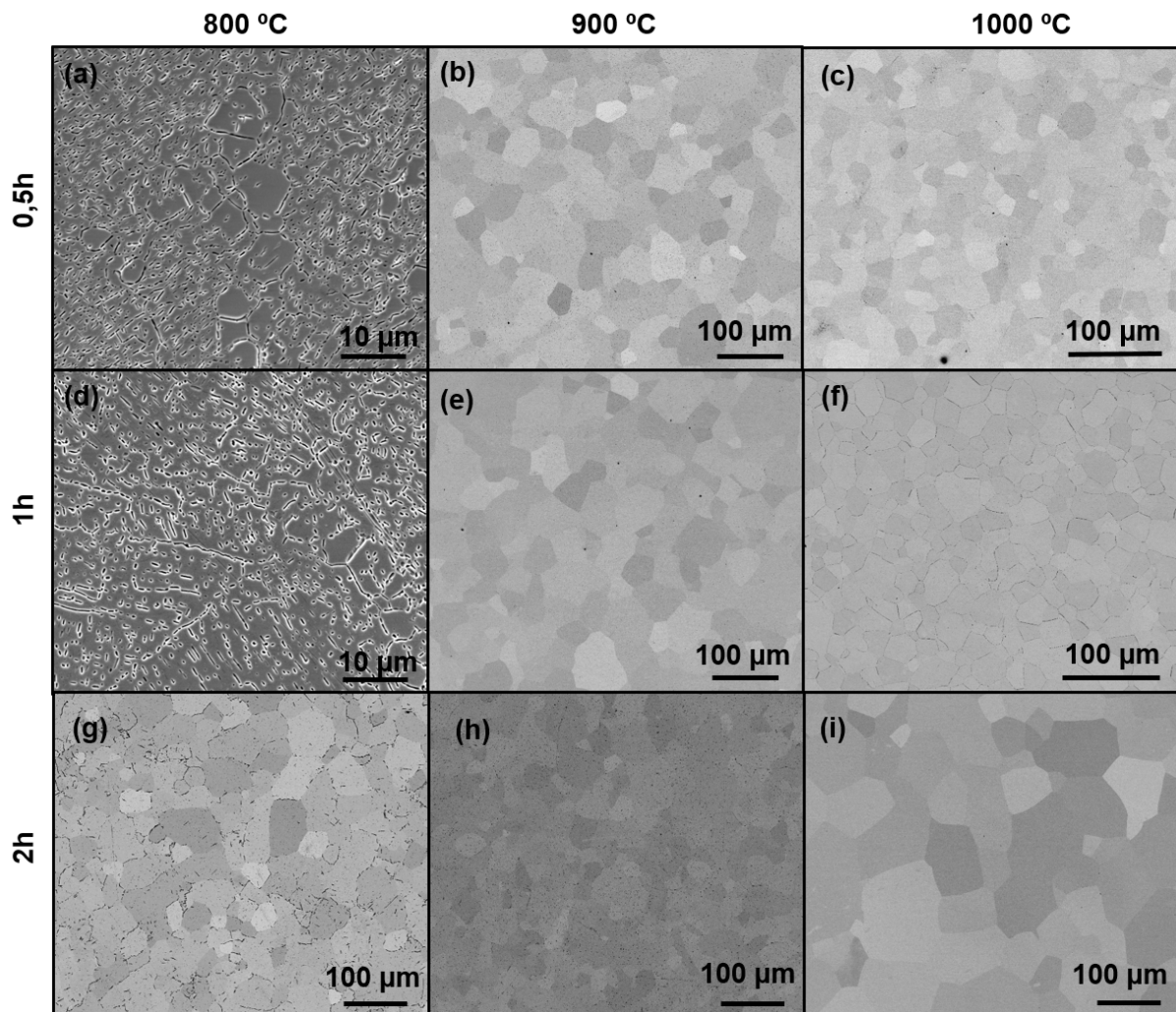


Figura 26 – Microestruturas da liga Ti-30Nb-7Zr nas diferentes temperaturas e tempos de recristalização obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

tratamentos térmicos de recristalização. A temperatura de 800 °C não foi suficiente para promover a completa recristalização da liga Ti-30Nb-7Zr, visto que a microestrutura apresenta uma recristalização incompleta, como pode ser observado nas micrografias da figura 26 (a), (b) e (c). Considerando que a temperatura de recristalização encontrada na análise de DSC (figura 23) desta liga foi de aproximadamente 805 °C, o tempo de até duas horas de encharque não foi suficiente para a completa recristalização desta liga. Por outro lado, quando se aumentou a temperatura acima de 900 °C, percebe-se uma microestrutura completamente recristalizada com grãos equiaxiais característicos da fase  $\beta$ . Na figura 27 é mostrada a morfologia acicular da fase martensítica  $\alpha''$  obtida nas amostras solubilizadas a 1000 °C por 0,5h (a) e (b), solubilizada a 1000 °C por 1h (c) e (d) e solubilizada a 1000 °C por 2h.

Após as caracterizações por MEV e DRX, foi realizada a análise da dureza por microdureza Vickers para avaliar o efeito dos tratamentos térmicos de solubilização e

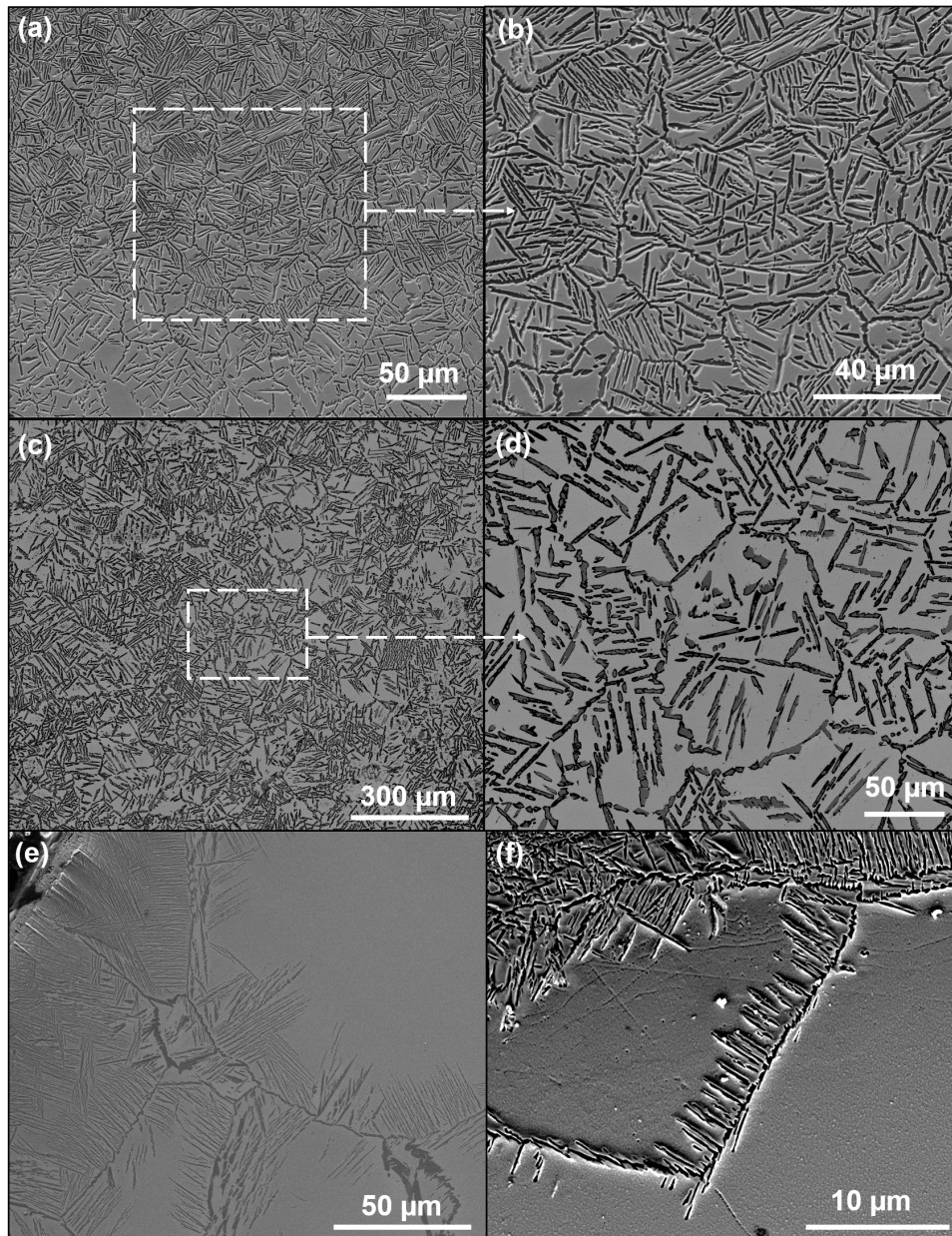


Figura 27 – Morfologia da fase  $\alpha''$  na liga Ti-30Nb-7Zr recristalizada a 1000 °C por 0,5, 1h e 1h obtidas por MEV nos detectores BSED (a, b, c e d) e ET (e e f). (a) e (b) Recristalizada a 1000 °C por 0,5h. (c) e (d) Recristalizada a 1000 °C por 1h. (e) e (f) Recristalizada 1000 °C por 2h.

recristalização nas ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr, respectivamente (etapa 2 da figura 19). Como critério para a escolha da condição de tratamento térmico, analisou-se as micrografias obtidas por MEV, onde foi possível observar uma microestrutura monofásica e os difratogramas obtidos por DRX, em que verificou-se uma estrutura monofásica. Além disso, analisou-se a evolução da dureza com os tratamentos térmicos. Levando em consideração que as ligas de titânio com estrutura monofásica  $\beta$  apresentam menores valores de dureza, escolheu-se valores intermediários, onde foi possível ter a redução da dureza, mas sem crescimento excessivo de grão.

Após analisar os dados obtidos pelas três técnicas de caracterização (DRX, MEV e microdureza Vickers), o tratamento térmico realizado a 800 °C por 1h foi escolhido para a solubilização da liga Ti-47Nb e o tratamento a 900 °C por 1h foi escolhido para a recristalização da liga Ti-30Nb-7Zr. Como pode ser observado nas curvas de microdureza Vickers (figuras 34 e 35) nestas temperaturas obteve-se valores intermediários de dureza para as ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr. Estes tratamentos térmicos de solubilização/recristalização fazem parte da etapa 3 do procedimento experimental deste trabalho. Estes parâmetros (800 e 900 °C por 1 h) foram utilizados para promover a solubilização e recristalização das ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr antes dos tratamentos térmicos de envelhecimento.

Após os tratamentos térmicos realizados na etapa 3, realizou-se a etapa 4 deste trabalho. Nesta etapa, aplicaram-se diferentes tratamentos térmicos de envelhecimento nas ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr. Levando em consideração que o desenvolvimento destas ligas é destinado às aplicações biomédicas, é necessário que estas apresentem propriedades adequadas para a substituição de tecidos duros. Por este motivo, foram aplicados diferentes tratamentos térmicos de envelhecimento no intuito de aumentar as propriedades de resistência mecânica das ligas. Optou-se por variar os mesmos parâmetros de envelhecimento (temperatura e tempo) para as duas ligas e avaliar o comportamento das mesmas quando são submetidas a estes tratamentos.

A liga Ti-47Nb apresenta um alto teor de nióbio, por este motivo a transformação  $\beta \rightarrow \alpha$  torna-se muito lenta devido às baixas taxas de difusão do Nb no sistema Ti-Nb. Além disso, para maiores teores de Nb tem-se uma diminuição da temperatura  $M_s$ , dificultando também as transformações  $\beta \rightarrow \alpha'$  e  $\alpha''$ . Por outro lado, enquanto as transformações  $\beta \rightarrow \alpha$  e  $\beta \rightarrow \alpha'$  e  $\alpha''$  são dificultadas, podem surgir outras fases metaestáveis, tais como as fases  $\omega_{iso}$ ,  $\beta_1$  e  $\beta_2$  durante os tratamentos térmicos de envelhecimento Moffat e Larbalestier(30), Bönisch et al.(51), Zhang, Liu e Jin(67). A formação da fase  $\omega_{iso}$  ocorre em tamanhos nanométricos com distribuição uniforme por toda a extensão da matriz  $\beta$  e sua detecção somente é possível através de técnicas de alta resolução, como MET e DRX com luz síncrotron.

A morfologia da microestrutura obtida por MEV da liga Ti-47Nb submetida a diferentes tratamentos térmicos de envelhecimento, é característica da fase  $\beta$ , tal como pode ser observado nas micrografias da figura 28. A não identificação de precipitados da fase  $\alpha$  na matriz  $\beta$  da liga Ti-47Nb está associada ao tempo insuficiente empregado para o envelhecimento desta liga, uma vez que a taxa de difusão do Nb nas ligas Ti-Nb é baixa e tende a diminuir para sistemas com altos teores de Nb. Moffat e Larbalestier estudaram a precipitação das fases  $\alpha$  nas ligas de Ti-Nb e verificaram que a precipitação desta fase pode demorar até 12 dias durante o tratamento térmico de envelhecimento nas temperaturas de 300 a 400 °C Moffat e Larbalestier(30). Por outro lado, não se pode confirmar a presença da fase  $\omega_{iso}$  por meio das técnicas de MEV e DRX. Entretanto, ao

analisarmos o comportamento das curvas de microdureza e nanodureza (figuras 38 e 39) podemos associar o aumento dos valores destas propriedades à precipitação da fase  $\omega_{iso}$  durante os tratamentos térmicos de envelhecimento.

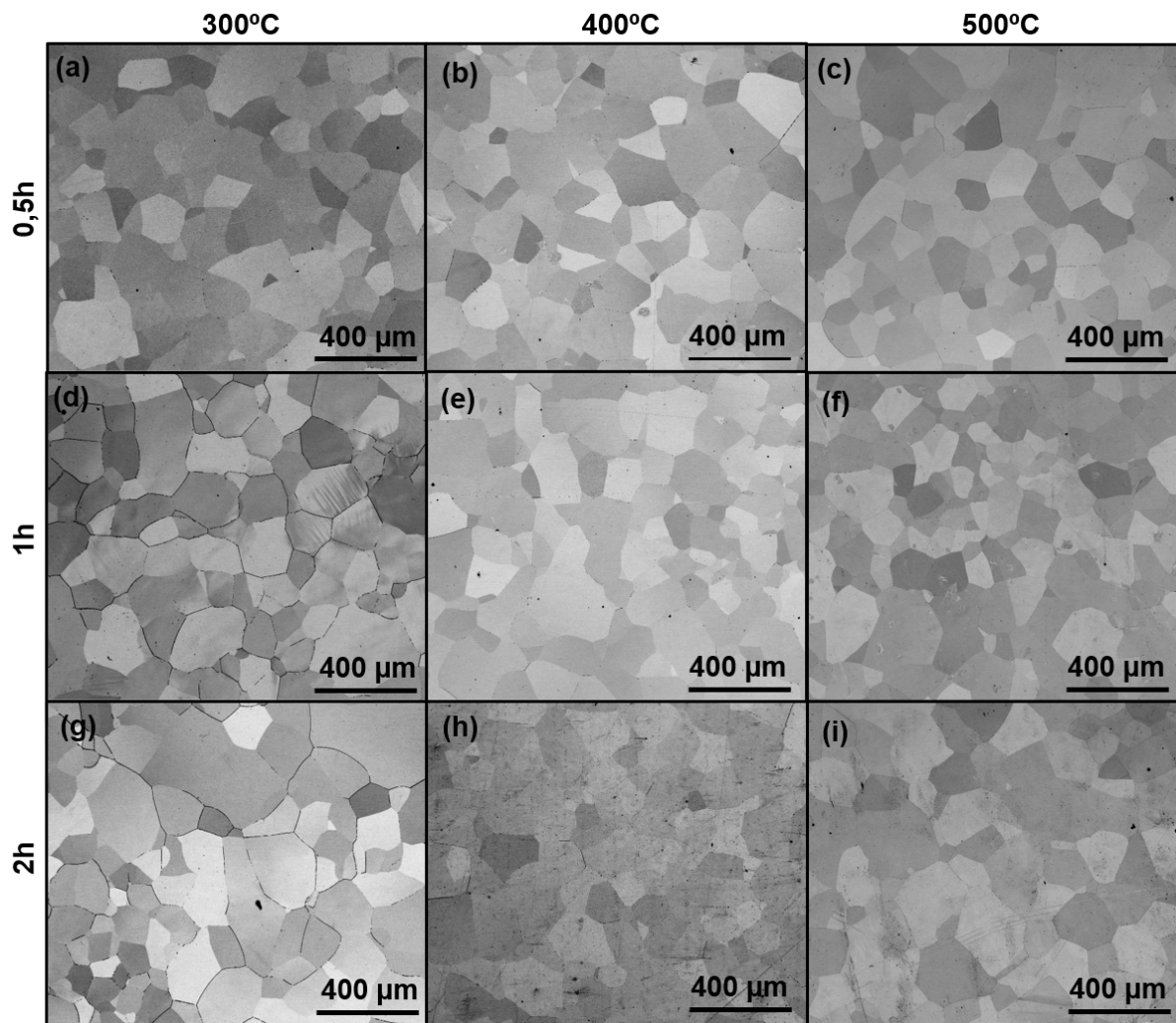


Figura 28 – Microestrutura da liga Ti-47Nb nas diferentes temperaturas e tempos de envelhecimento.

Na figura 29 são apresentadas as micrografias da liga Ti-30Nb-7Zr após os tratamentos de envelhecimento. Para cada condição de tratamento de envelhecimento foram utilizados dois aumentos para facilitar a observação dos precipitados encontrados. A 300 °C não se observou no MEV a presença de precipitados para nenhum dos tempos empregados. Entretanto não se pode descartar a possibilidade da precipitação nanométrica das fases  $\alpha$  e  $\omega_{iso}$ , especialmente quando se aumentou o tempo para 2h, pois nesse tempo teve aumento nos valores de microdureza, como pode ser observado no gráfico da figura 36. Quando se aumentou a temperatura de envelhecimento para 400 e 500 °C foi possível observar a presença de precipitados com morfologia triangular por toda a extensão da matriz  $\beta$ , tal morfologia também foi encontrada após tratamentos de precipitação de trabalhos

realizados pelos autores Helth et al.(34), Bahl et al.(69) Taddei et al.(70) para ligas de composição Ti-40Nb %p., Ti-32Nb-2Sn %p e Ti-35Nb-7Zr-5Ta %p, respectivamente.

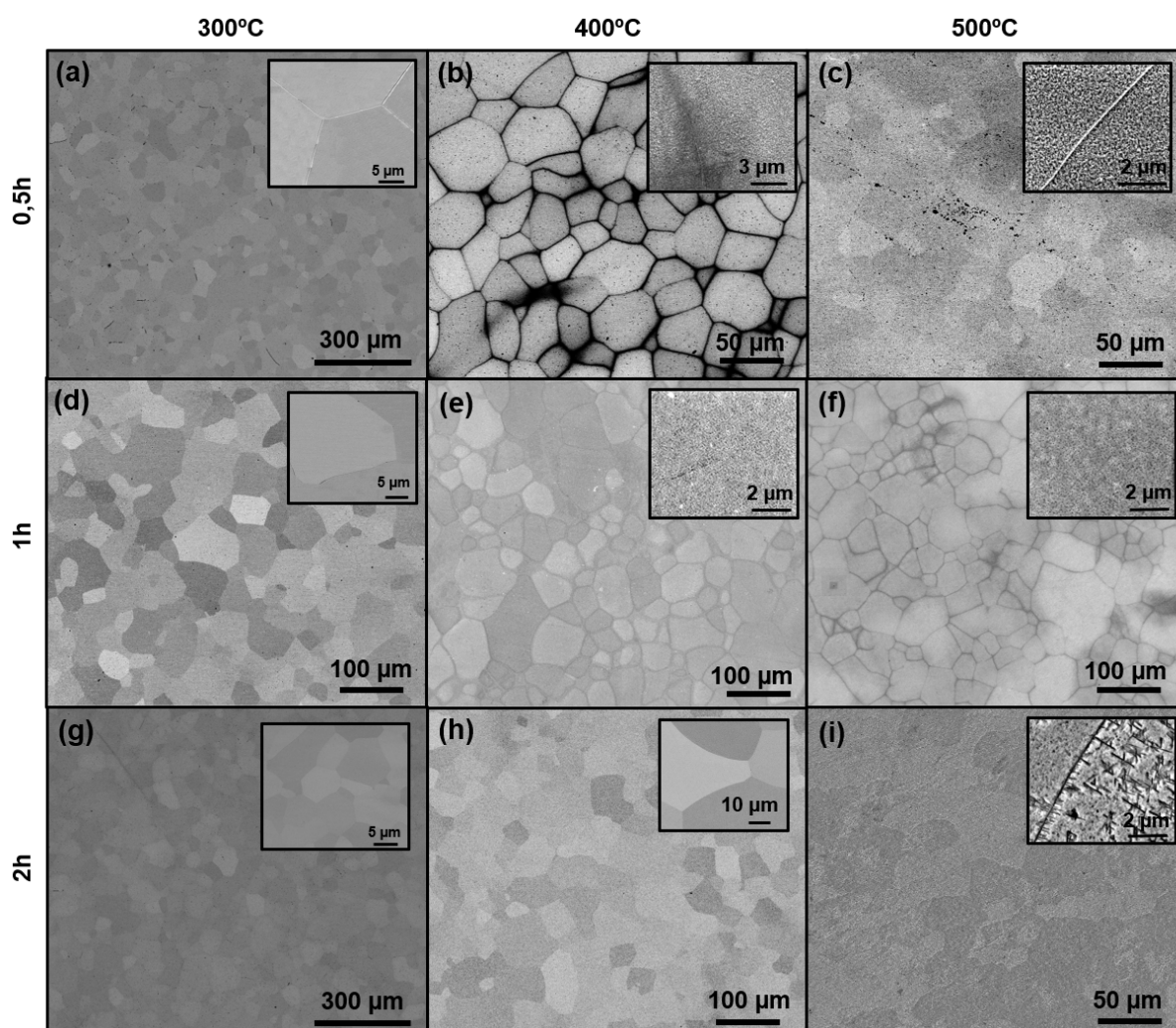


Figura 29 – Microestrutura da liga Ti-30Nb-7Zr nas diferentes temperaturas e tempos de envelhecimento.

### 4.3.2 Caracterização por DRX

A identificação das fases presentes nas ligas de titânio através da caracterização por DRX pode ser dificultada devido à sobreposição dos sinais dos picos difratados. Conforme será mostrado nas figuras 30, 31, 32 e 33, os picos dos sinais de difração da maioria dos difratogramas estão com sobreposição.

Na figura 30 são apresentados os difratogramas de raios X obtidos à temperatura ambiente para as amostras de Ti-47Nb na condição CR e após os tratamentos térmicos de solubilização. Pode-se observar que para a composição de Ti-47Nb tem-se a completa estabilização da fase  $\beta$  na temperatura ambiente, uma única fase também foi observada no MEV e o DSC não apresentou qualquer evento térmico referente à transformação de fase. A estabilização da fase  $\beta$  nas ligas de titânio para aplicações biomédicas é de grande interesse, pois a fase  $\beta$  ou CCC apresenta menores módulos de elasticidade, o que permite diminuir o efeito *stress shielding*. Além da fase  $\beta$ , foram encontrados picos adicionais dos óxidos  $TiO_2$  e  $Nb_2O_5$ . A presença de óxidos de titânio e de nióbio na superfície da liga Ti-47Nb atua na sua passivação, o que favorece a resistência à corrosão.

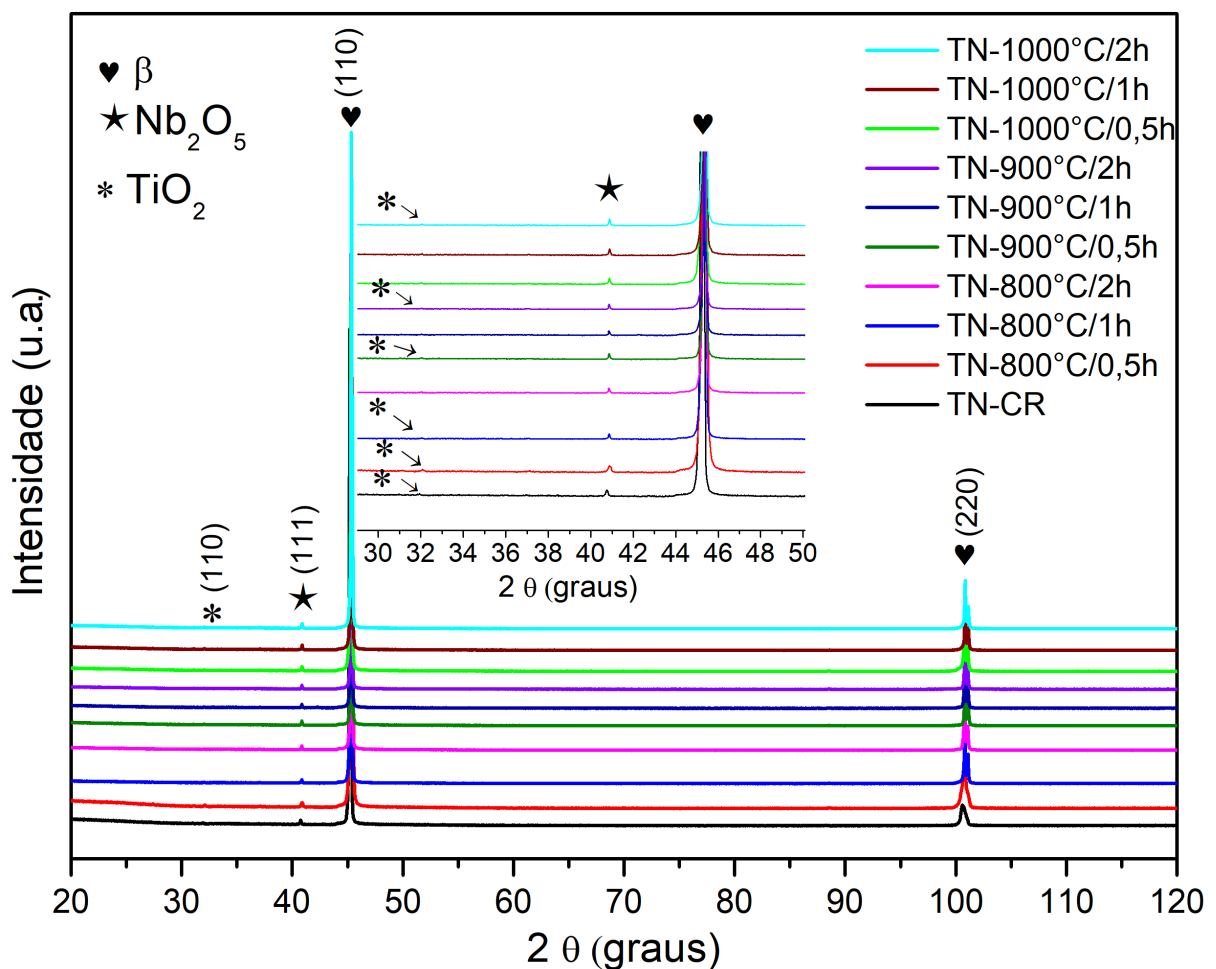


Figura 30 – Difratogramas das amostras da liga Ti-47Nb solubilizadas em diferentes temperaturas e da amostra Ti-47Nb-CR.

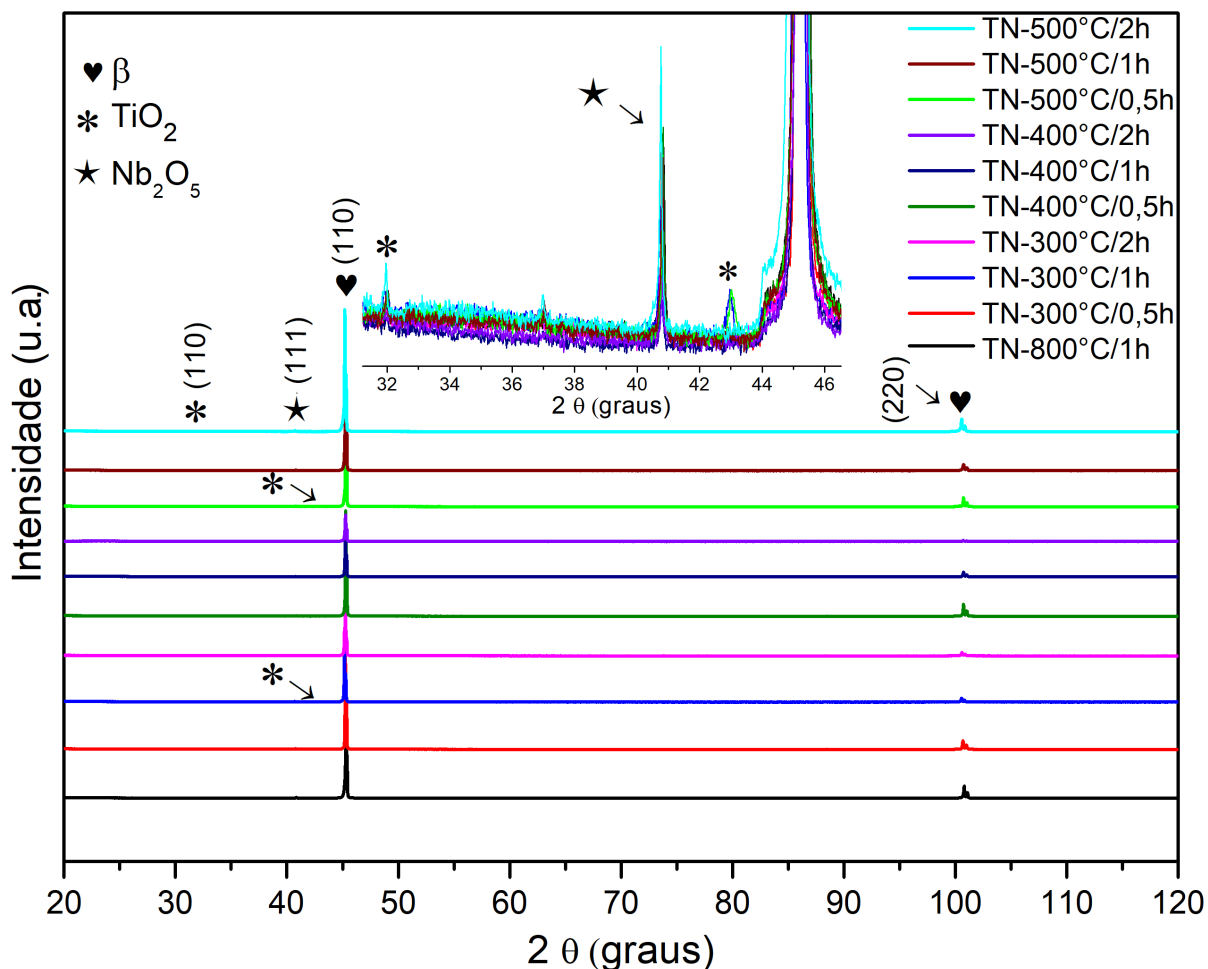


Figura 31 – Difratomogramas das amostras da liga Ti-47Nb envelhecidas em diferentes temperaturas e tempos e a amostra solubilizada a 800 °C por 1 h.

Na figura 31 são apresentados os difratogramas das amostras de Ti-47Nb após os tratamentos térmicos de envelhecimento e a solubilização a 800 °C por 1 h. Pode-se observar que os picos em aproximadamente 45,3° e a 100,8°, que correspondem à fase  $\beta$ , estão presentes para todas as amostras envelhecidas. Os picos de menores intensidades referem-se a óxidos formados nas superfícies das amostras.

Não se pode afirmar a presença de precipitados da fase  $\alpha$  na matriz beta através dos sinais de difração obtidos, tampouco foi possível observar a sua presença por meio do MEV. Entretanto, o aumento na dureza da amostra Ti-47Nb envelhecida a 500 ° por 2 h, conforme será mostrado na próxima seção, pode ser um indicativo da precipitação da fase  $\alpha$ .

A precipitação da fase  $\alpha$  é governada por processos difusionais. A velocidade da difusão atômica aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura do sistema e é uma função do tempo Callister(26). Além do mais, a precipitação da fase  $\alpha$  é lenta, pois o coeficiente de difusão do Nb no sistema Ti-Nb decai exponencialmente com o aumento da sua concentração Bönisch et al.(51). Sendo assim, as temperaturas de até 500 °C no

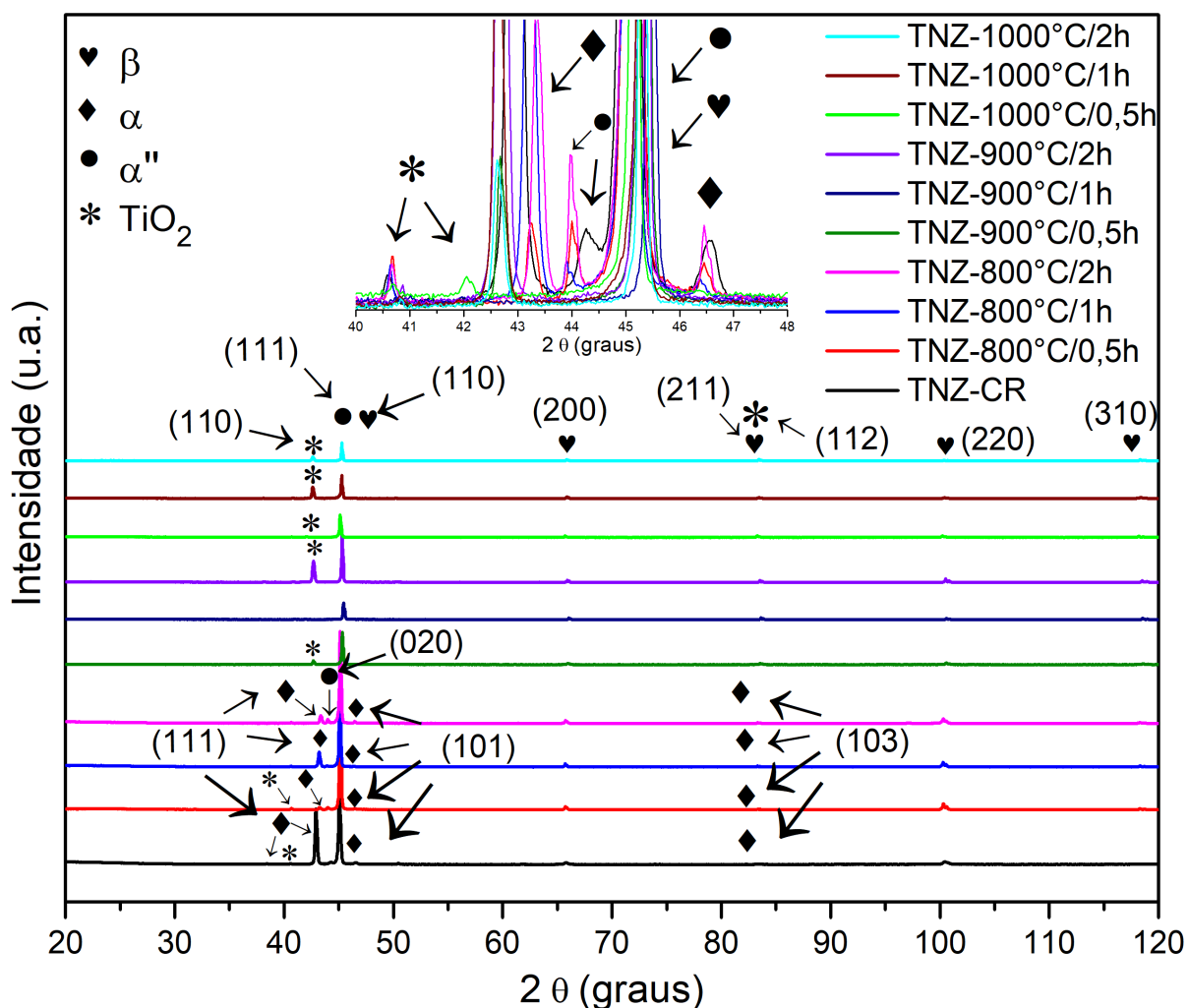


Figura 32 – Difratomogramas das amostras da liga Ti-30Nb-7Zr recrystalizadas em diferentes temperaturas e tempos e a amostra Ti-30Nb-7Zr-CR.

tempo máximo de 2 h nos tratamentos térmicos de envelhecimento empregados para a liga de composição Ti-47Nb não foram suficientes para promover a precipitação da fase  $\alpha$ .

Na figura 32 são apresentados os difratogramas das amostras da liga Ti-30Nb-7Zr recrystalizadas nas diferentes temperaturas e da amostra Ti-30Nb-7Zr-CR. Como a liga Ti-30Nb-7Zr é uma liga metaestável, a presença de picos referentes às fases metaestáveis é esperada. A amostra na condição CR apresentou 4 picos da fase  $\alpha$  e 5 picos da fase  $\beta$ . Foram encontrados picos referentes à fase martensítica  $\alpha''$  que se sobrepuseram aos picos das fases  $\alpha$  e  $\beta$ . Além dos picos mencionados, também foi identificada a presença do óxido de titânio  $TiO_2$ .

Os tratamentos térmicos de recrystalização realizados a 800 °C nos três tempos (0,5 h, 1 h e 2 h) não foram suficientes para a completa recrystalização da microestrutura, pois foram identificados picos referentes à fase  $\alpha$ . Através da análise realizado no MEV também foi possível observar a presença dos precipitados da fase  $\alpha$  (figura 26). Além das



fases  $\alpha$  e  $\beta$ , também foram identificados os picos da fase  $\alpha''$  e de óxido de titânio.

O aumento da temperatura acima de 900 °C permitiu a completa recristalização da liga Ti-30Nb-7Zr, permanecendo assim, com uma estrutura  $\beta$  metaestável com uma pequena fração da fase martensítica ortorrômbica ( $\alpha''$ ). Pode-se observar que o aumento da temperatura e do tempo de tratamento térmico favoreceram o enriquecimento da camada de óxido na superfície das amostras recristalizadas, como pode ser evidenciado pelo aumento da intensidade do pico difratado em aproximadamente 42,6°.

Após o tratamento térmico de recristalização a 900 °C por 1 h na etapa 3 procedeu-se com os tratamentos térmicos de envelhecimento (etapa 4), conforme descrito na tabela 7. As amostras envelhecidas foram analisadas por DRX e obteve-se os difratogramas mostrados na figura 33. A fase  $\beta$  é dominante para todas as condições de envelhecimento, tal como é esperado para este sistema Ti-Nb-Zr.

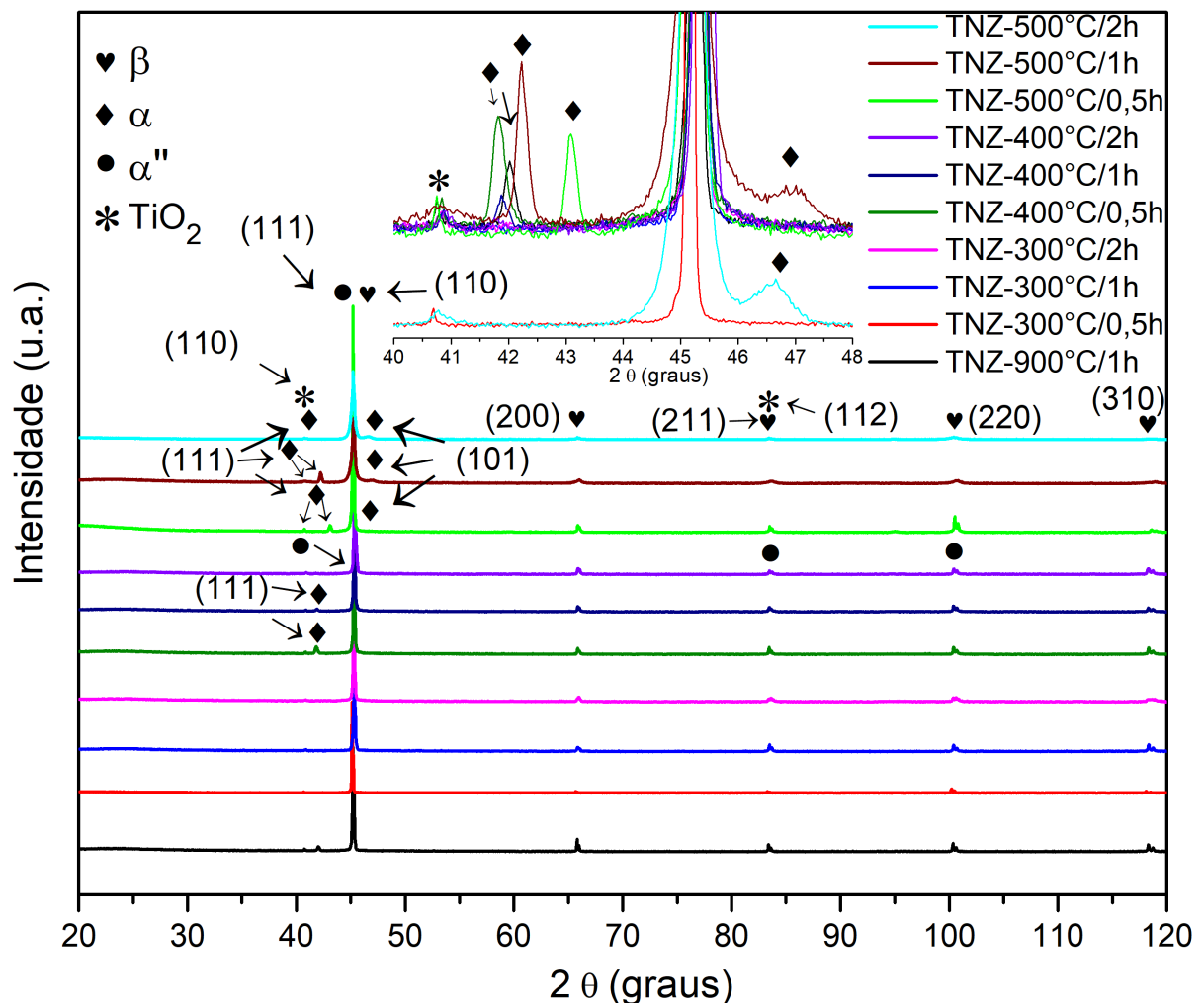


Figura 33 – Difratogramas das amostras da liga Ti-30Nb-7Zr envelhecidas em diferentes temperaturas e tempos e a amostra recristalizada a 900 °C por 1 h.

Todas as amostras envelhecidas nas diferentes temperaturas apresentaram picos que coincidem com o óxido de titânio  $TiO_2$ . A amostra envelhecida a 400 °C por 2 h

apresentou três picos que correspondem a fase martensítica  $\alpha''$ . A fase martensítica  $\alpha''$  é geralmente formada no resfriamento rápido a partir do campo  $\beta$  e se decompõe durante o aquecimento, sendo responsável pelos menores módulos de elasticidade de ligas de titânio  $\beta$  metaestáveis Lopes et al.(31), Kim et al.(32). A amostra Ti-30Nb-7Zr-400 °C por 2 h apresentou um baixo módulo de elasticidade (70 GPa), como pode ser observado na figura 39. Levando em consideração o difratograma e o módulo de elasticidade obtidos, é possível supor a presença da fase martensítica para esta amostra. Ivasishin et al.(71) e Ward(72) também relataram a presença da fase  $\alpha''$  em amostras liga de ligas de titânio  $\beta$  metaestáveis submetidas a tratamentos de envelhecimento. Estes autores afirmaram que a formação desta fase pode ter origem nas tensões induzidas durante a sua preparação.

As amostras envelhecidas nas temperaturas de 300 e 400 °C não apresentaram picos referentes à fase  $\alpha$ . Embora a análise realizada no MEV das amostras envelhecidas a 400 °C por 0,5 h e 1 h foi possível observar a presença de precipitados da fase  $\alpha$ , os difratogramas obtidos por DRX não apresentaram picos que coincidem com esta fase. Pode-se deduzir que os precipitados são muito finos, atingindo assim o limite de detecção da técnica de caracterização. Por outro lado, as amostras envelhecidas a 500 °C nos tempos de 0,5 h, 1 h e 2 h apresentaram picos adicionais nos ângulos de difração de aproximadamente 40°, 43° e 47° que coincidem com a fase  $\alpha$ . A medida que aumentou-se a temperatura do sistema, foi possível aumentar o tamanho e a fração volumétrica destes precipitados, permitindo a sua detecção por DRX.

## 4.4 Caracterização mecânica

As propriedades das ligas de titânio são fortemente dependentes de vários parâmetros, entre eles do tamanho de grão da fase produzida à altas temperaturas. Tamanhos de grão menores favorecem a transformação martensítica bem como favorecem transformações difusionais durante o resfriamento. Além disso, o tamanho de grão acima da temperatura polimórfica, temperatura beta *transus*, depende do tempo necessário para completar a transformação e também pela velocidade de crescimento quando são expostos a altas temperaturas Wang et al.(73), Ma et al.(74).

### 4.4.1 Determinação da dureza

O efeito dos tratamentos térmicos na dureza das amostras Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr foi determinado pela microdureza Vickers e nanodureza. Nas figuras 34 e 35 são apresentadas as curvas de microdureza Vickers média de 10 indentações das amostras Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr em função dos diferentes tratamentos térmicos de solubilização e recristalação. Também estão mostrados os tamanhos médios dos grãos obtidos em função destes tratamentos. Os resultados obtidos para as ligas em desenvolvimento foram comparados com os resultados obtidos para a liga F136 (Ti-6Al-4V).

De um modo geral, as ligas Ti-30Nb-7Zr e F136 apresentaram maiores valores de dureza que a liga Ti-47Nb. Este comportamento se justifica pelo efeito dos elementos de liga adicionados nestas ligas. A liga comercial F136 é bifásica, isto é, composta pelas fases  $\alpha$  e  $\beta$ . Além disso, o Al e o V atuam no endurecimento desta liga por precipitação e por solução sólida Poondla et al.(75). A liga Ti-30Nb-7Zr também apresentou microestrutura bifásica ( $\alpha$  e  $\beta$ ), tendo a contribuição do Nb e do Zr atuando no endurecimento por solução sólida. Vários estudos reportaram o efeito da adição de Zr nas propriedades mecânicas de ligas do sistema Ti-Nb-Zr. Yilmaz et al.(64) estudaram ligas com composições Ti-16Nb-xZr (x: 0, 5, 10, 15 mass%) e verificaram que a adição de Zr aumenta a dureza de 336 para 412 HV<sub>0,5kgf</sub> e o módulo de elasticidade permanece entre 103 e 110 GPa. Kim, Kim e Miyazaki(42) estudaram o efeito do Zr nas propriedades mecânicas das ligas Ti-40Nb-(4, 8, 12) Zr (%at), demonstrando que adição de Zr aumenta linearmente a resistência à tração destas ligas de 375 para 590 MPa.

A liga Ti-47Nb, por outro lado, apresentou uma microestrutura monofásica composta pela fase  $\beta$ , sendo que esta fase caracterizada por apresentar menores valores de dureza e módulo de elasticidade, tal como reportado por Hon, Wang e Pan(10) e Lopes et al.(31).

Na figura 34 são apresentados as durezas e os tamanhos médios dos grãos das amostras da liga Ti-47Nb após os tratamentos térmicos de solubilização. Quando se compara o efeito destes tratamentos na dureza da liga Ti-47Nb, o tratamento realizado a

800 °C apresenta uma queda nos valores de dureza para os tempo de 0,5 h e 1 h. Essa diminuição da dureza pode ser associada ao rearranjo das discordâncias presentes na amostra CR.

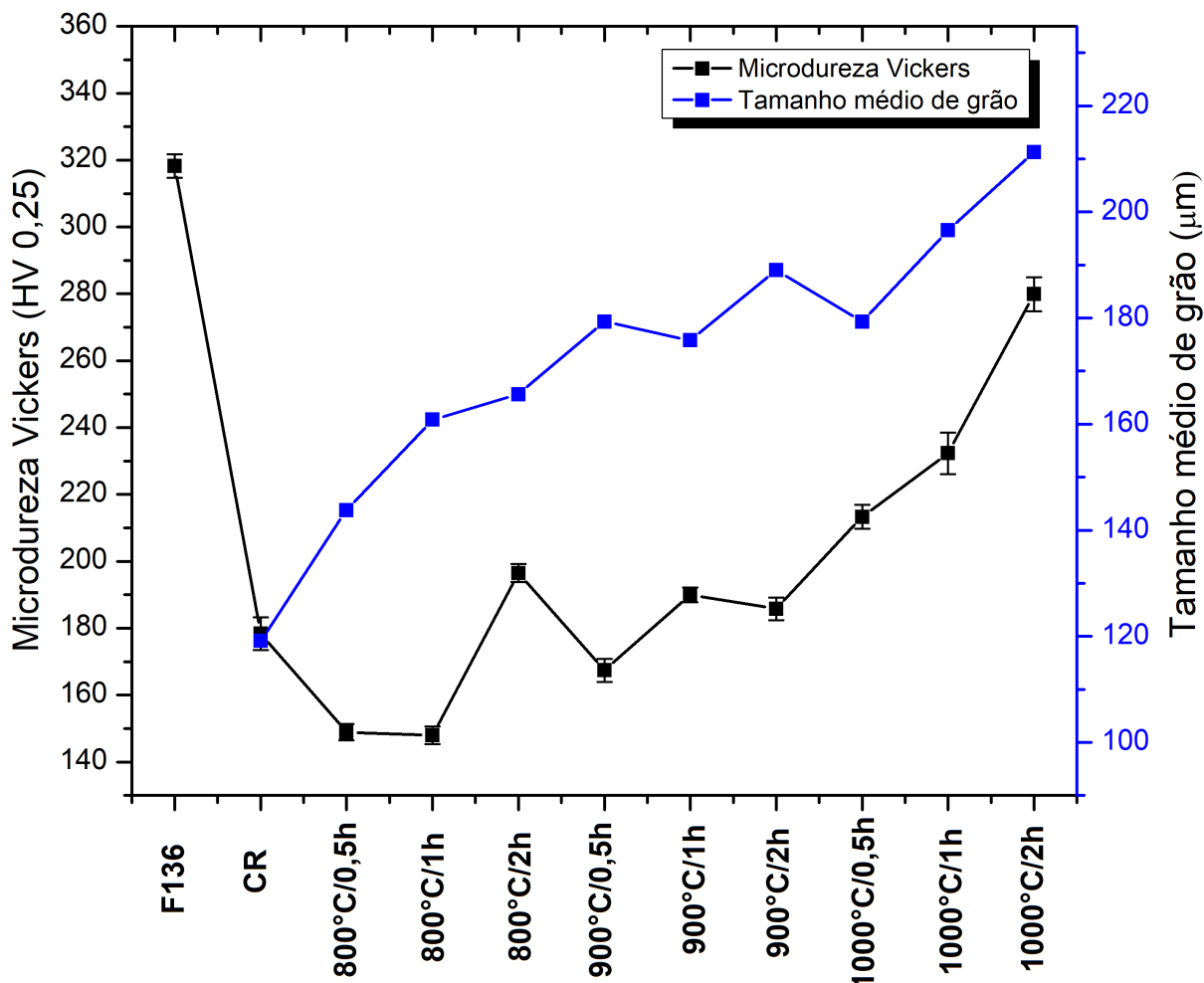


Figura 34 – Microdureza Vickers das amostras Ti-47Nb submetidas a diferentes tratamentos térmicos de solubilização e da amostra comercial F136.

De acordo com Moffat e Larbalestier(30), Zhang, Liu e Jin(67) e Bönisch et al.(51) fases metaestáveis ( $\omega_{ate}$ ) podem surgir nas ligas de Ti-Nb quando estas são resfriadas rapidamente a partir do campo  $\beta$ . Estes autores observaram que altas taxas de resfriamento provocam instabilidade nos parâmetros de rede da estrutura ccc, levando a formação da fase  $\omega_{ate}$  para ligas com altas concentrações de Nb. Os autores afirmaram que a presença da fase  $\omega_{ate}$  leva ao aumento da dureza das ligas de titânio. Wang et al.(73) e Ma et al.(74) verificaram que a transformação  $\beta \rightarrow \omega$  é favorecida quando se tem maiores tamanhos de grão  $\beta$  e que tratamentos térmicos realizados a elevadas temperaturas seguidos por resfriamento rápido (em água) facilitam a precipitação da fase  $\omega_{ate}$ , causando aumento na resistência mecânica. Os resultados de microdureza obtidos para as amostras Ti-47Nb solubilizadas (figura 34) corroboram com os resultados reportados pelos autores supramencionados, pois observa-se aumento na dureza para a condição de 800 °C por 2h e

para todas as condições de tratamentos realizados a 900 e a 1000 °C em comparação com a amostra CR. Levando em consideração que o resfriamento realizado na liga Ti-47Nb solubilizada foi em água, que o aumento da temperatura provocou aumento no tamanho médio de grão e que a liga apresenta um alto teor de Nb (TN / Ti-47% de Nb), o aumento na dureza pode ser devido à precipitação da fase  $\omega_{ate}$ .

Na figura 35 são mostrados os valores da evolução da dureza e do tamanho médio de grão da liga Ti-30Nb-7Zr submetida a várias condições de tratamentos térmicos de recristalização. Foi observado uma diminuição da dureza para os tratamentos na temperatura 800 °C por 0,5 h e 1 h. Como foi observado na curvas de DSC, a recristalização da liga Ti-30Nb-7Zr acontece em aproximadamente 800 °C, sendo assim, nesta temperatura há movimentação dos contornos de grão para a recuperação da microestrutura, podendo levar ao decaimento da dureza do material Callister(26). Entretanto, quando aumenta-se o tempo para 2 h a 800 °C e aumenta-se a temperatura para 900 °C a dureza volta a aumentar, indicando a possível precipitação da fase  $\omega_{ate}$ . A precipitação da fase  $\omega_{ate}$  metaestável durante a solubilização atua como sítio de nucleação da fase  $\alpha$  na escala nanométrica durante o tratamento térmico de envelhecimento, permitindo uma distribuição homogênea da fase  $\alpha$ , resultando em maior desempenho mecânico do material Bönisch et al.(51).

O aumento do tempo para 2 h a 900 °C e da temperatura para 1000 °C reduziu a dureza rapidamente, sendo este efeito provocado pelo aumento do tamanho de grão. De acordo com Gil, Aparicio e Planell(76), a energia de ativação para o crescimento de grão da fase  $\beta$  é relativamente baixa quando são aplicados tratamentos térmicos acima da temperatura  $\beta$  *transus*.

A figura 36 apresenta as curvas de microdureza e tamanho médio de grão para as amostras da liga Ti-47Nb envelhecidas em diferentes temperaturas e tempos e da amostra Ti-47Nb solubilizada a 800 °C por 1 h e da liga comercial F136. Pode-se observar que as temperaturas e os tempos escolhidos para envelhecimento da liga Ti-47Nb não foram suficientes para aumentar significativamente a dureza por precipitação. Como comentado na seção anterior, o coeficiente de difusão do Nb em sistemas Ti-Nb reduz drasticamente quando aumenta-se o teor de Nb na liga. Como a liga Ti-47Nb apresenta 47% de Nb, os processos difusionais tornam-se muito lentos, retardando a precipitação da fase  $\alpha$  Zhang, Liu e Jin(67), Bönisch et al.(51).

As amostras de Ti-47Nb tratadas a 300 °C por 1 h e a 500 °C por 2 h apresentaram maiores valores de dureza que a amostra na condição CR (figura 36). Embora não se tenha observado a presença de precipitados da fase  $\alpha$  na amostra 300 °C por 1 h por meio das técnicas de MEV e DRX, esse aumento na dureza pode ser devido à precipitação da fase  $\omega_{iso}$ . Bönisch et al.(50), Bönisch et al.(51) e Sun et al.(40) verificaram que a presença da fase  $\omega_{iso}$  em diferentes ligas dos sistemas Ti-Nb e Ti-Nb-Zr quando são envelhecidas em

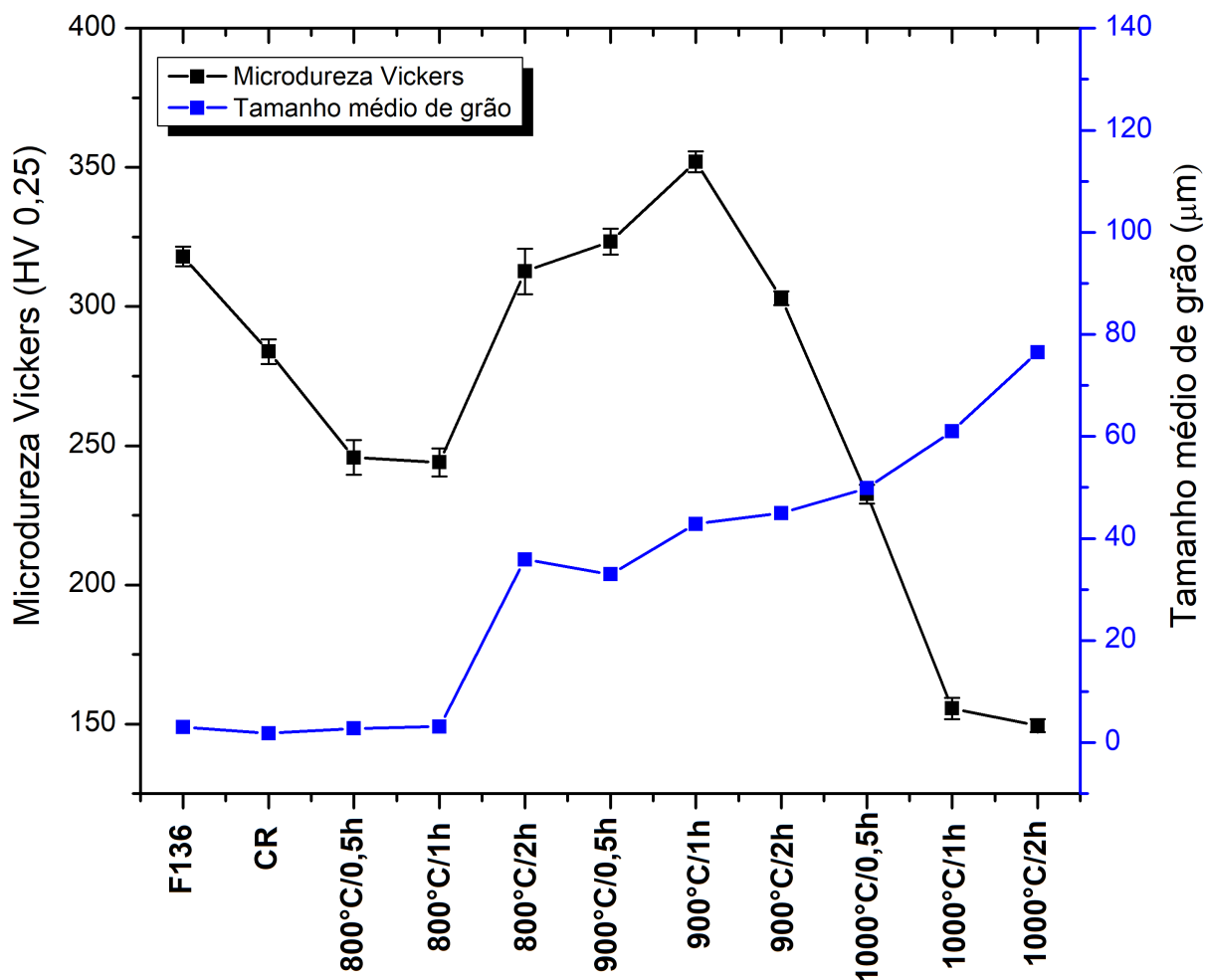


Figura 35 – Microdureza Vickers das amostras Ti-30Nb-7Zr submetidas a diferentes tratamentos térmicos de recristalização e da comercial F136.

temperaturas de 100 a 485 °C provocam aumento na dureza das ligas de titânio. Por outro lado, o aumento da dureza da amostra tratada a 500 °C por 2 h pode ser devido ao início da precipitação nanométrica da fase  $\alpha$ , tal como foi verificado na análise realizada por DRX apresentada na figura 31.

Na figura 37 são apresentadas as curvas de microdureza e tamanhos médios dos grãos para as amostras da liga Ti-30Nb-7Zr envelhecidas em diferentes temperaturas e tempos e da amostra Ti-30Nb-7Zr recristalizada a 900 °C por 1 h e da liga comercial F136. Os tratamentos realizados a 300 °C por 0,5 h e 1 h provocaram uma diminuição na dureza, mas após 2 h de encharque obteve-se um aumento na dureza. Embora não tenha sido observado a presença de precipitados nem por MEV e nem por DRX na amostra envelhecida a 300 °C por 2 h, o aumento na dureza pode ser devido à precipitação nanométrica de uma segunda fase. Sendo assim, é sugerido o início da precipitação da fase  $\alpha$  nanométrica, que devido ao seu tamanho reduzido não foi possível a sua observação por meio do MEV e nem a sua detecção por DRX. Além disso, não se pode descartar a hipótese da precipitação da fase  $\omega_{iso}$  nanométrica, que também se forma nessa temperatura

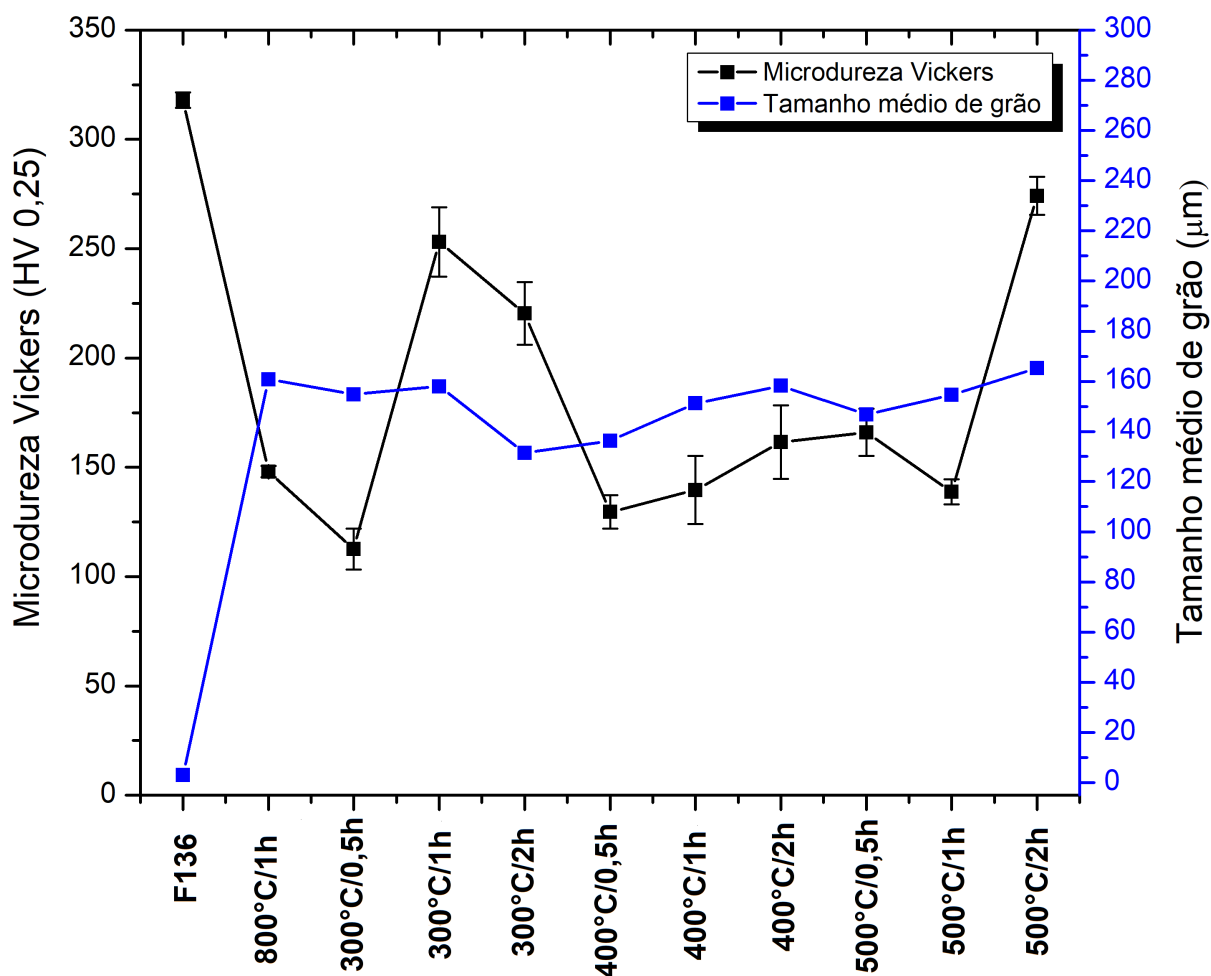


Figura 36 – Microdureza Vickers das amostras Ti-47Nb submetidas a diferentes condições de tratamentos térmicos de envelhecimento e da amostra Ti-47Nb solubilizada a 800 °C por 1 h e da amostra comercial F136.

e provoca aumento na dureza do material. É importante mencionar que a detecção dessas fases nanométricas somente é possível por meio das técnicas de MET e DRX que utiliza luz síncrotron.

As amostras envelhecidas a 400 °C apresentaram um comportamento não esperado quanto à dureza. Como pode ser observado na microestrutura da figura 29, ficou evidente a precipitação da fase  $\alpha$  na matriz  $\beta$  nos tempos de 0,5 e 1 h. Estes precipitados deveriam atuar no endurecimento da liga, entretanto, houve uma queda nos valores de dureza. A precipitação da fase  $\alpha$  nestas condições de tratamentos térmicos se deu preferencialmente nos contornos de grão e esta morfologia tem efeitos deletérios nas propriedades mecânicas, em particular quando a microestrutura apresenta grãos grosseiros Sauer e Luetjering(77) e Kolli e Devaraj(78). Por outro lado, não foi evidenciado precipitados na análise com MEV para a amostra envelhecida a 400 °C por 2 h, mas a análise de DRX evidenciou a presença de picos da fase martensítica  $\alpha''$ . A diminuição da dureza desta amostra pode ser associada à presença da fase  $\alpha''$ , como já discutido na seção anterior, essa fase provoca

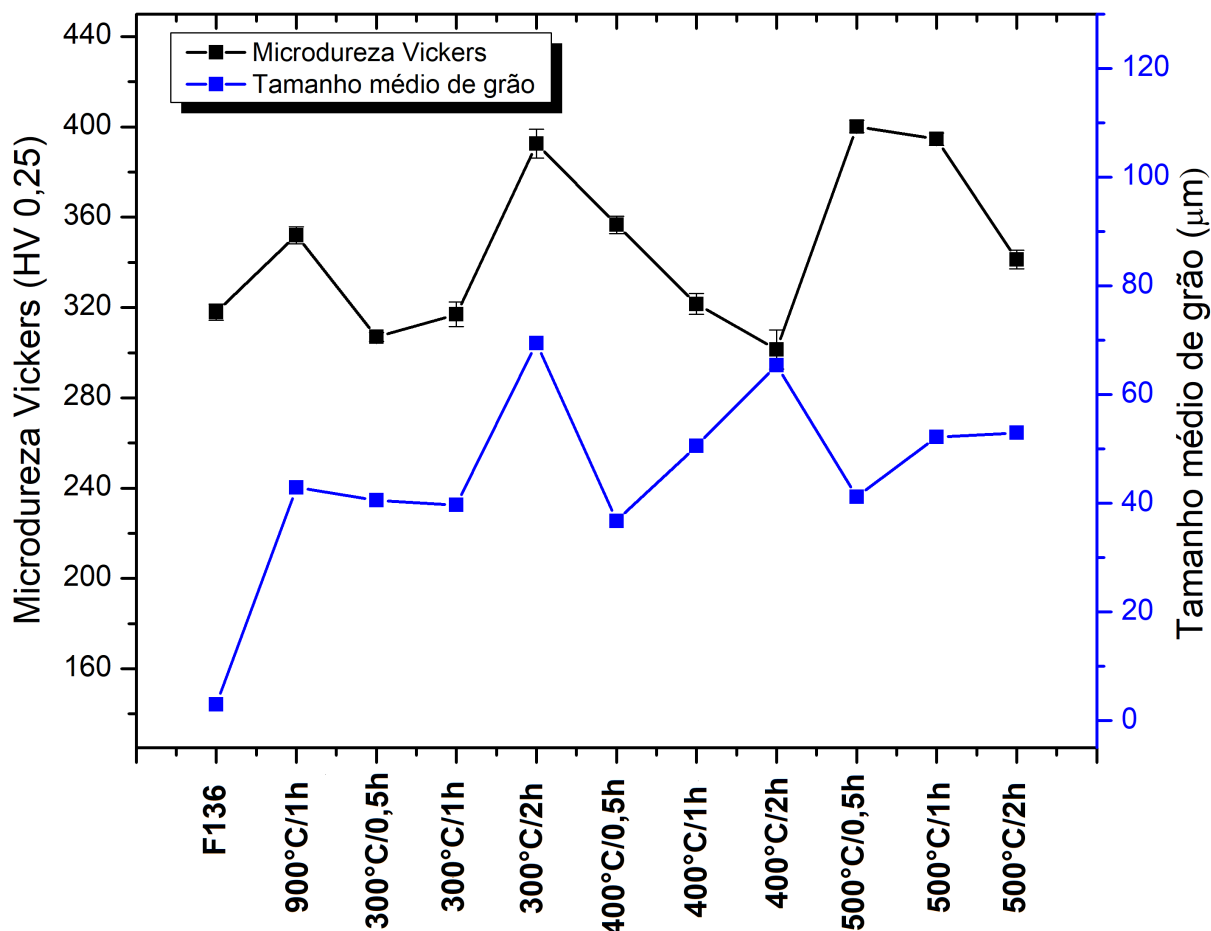


Figura 37 – Microdureza Vickers das amostras Ti-30Nb-7Zr submetidas a diferentes condições de tratamentos térmicos de envelhecimento em comparação a amostra Ti-30Nb-7Zr recristalizada a 900 °C por 1 h e a liga comercial F136.

diminuição no módulo de elasticidade e também, na dureza.

Os tratamentos de envelhecimento realizados a 500 °C nos tempos de 0,5 h e 1 h provocaram aumento na dureza das amostras da liga Ti-30Nb-7Zr. Como foi observado nas micrografias por MEV (figura 29), nestas condições houve precipitação da fase  $\alpha$  na escala nanométrica com uma distribuição homogênea por toda a extensão da matriz. A detecção da fase  $\alpha$  por DRX permite afirmar que uma grande fração volumétrica de precipitados contribuiu para o endurecimento destas amostras por precipitação. Em contrapartida, o tratamento realizado a 500 °C por 2 h provou um super envelhecimento na liga, pois houve uma diminuição da dureza provocada pelo crescimento dos precipitados.

O alto valor de dureza encontrado para a liga comercial F136 pode ser associado a dois principais mecanismos de endurecimento, sendo estes o tamanho de grão mais refinado (3  $\mu m$ ) e a presença de precipitados da fase  $\beta$  por toda a extensão da matriz  $\alpha$ . Ambos os mecanismos atuam no impedimento da movimentação das discordâncias, aumentando assim a dureza do material.



A partir da comparação do efeito dos tratamentos térmicos na dureza das ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr, pode-se afirmar que o tratamento realizado a 500 °C por 0,5 h na liga Ti-30Nb-7Zr foi mais eficiente, pois nesta condição foi possível a precipitação nanométrica da fase  $\alpha$ , proporcionando o endurecimento da liga Ti-30Nb-7Zr.

A dureza encontrada para a liga Ti-30Nb-7Zr-500 °C por 0,5 h foi de 400,2  $HV_{0,25}$ , enquanto que para a liga comercial F136 obteve-se 318  $HV_{0,25}$ . Com base nestes valores, pode-se afirmar que a liga Ti-30Nb-7Zr apresenta potencial para ser uma alternativa para substituir o uso da liga F136 (Ti-6Al-4V-ELI) para aplicações biomédicas.

#### 4.4.2 Determinação do módulo de elasticidade

Nas figuras 38 e 39 são apresentadas as curvas com os valores das médias e desvio padrão dos módulos de elasticidade e nanodureza das ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr submetidas a diferentes tratamentos térmicos e da liga comercial F136. Pode-se observar que as curvas de módulo de elasticidade e nanodureza seguem a mesma tendência, verificando maiores módulos de elasticidade para as amostras com maiores valores de nanodurezas.

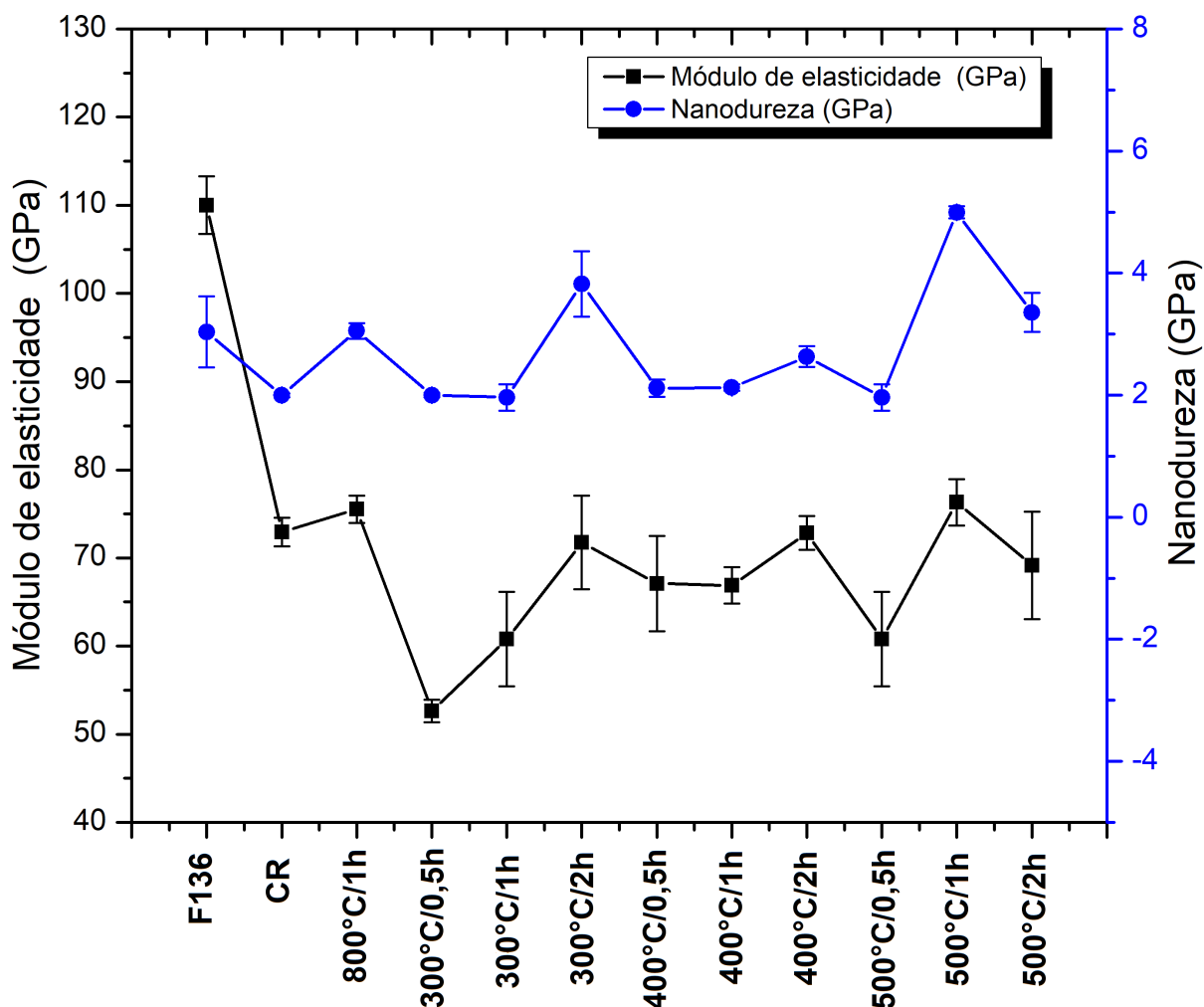


Figura 38 – Variação do módulo de elasticidade e da nanodureza das amostras Ti-47Nb com diferentes tratamentos térmicos e da amostra comercial F136.

Os módulos de elasticidade das todas as amostras Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr nos diferentes tratamentos térmicos foram menores que o módulo de elasticidade encontrado para a liga comercial F136 ( $E = 110,002 \text{ GPa} \pm 3,261$ ). Entre as amostras analisadas, a liga Ti-47Nb envelhecida a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  por 0,5 h apresentou o menor módulo de elasticidade ( $52,638 \text{ GPa} \pm 1,259$ ).

Quando se compara o grupo de amostras Ti-47Nb da figura 38, tem-se menores módulos de elasticidade para as amostras envelhecidas a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  por 0,5 h e 1 h e a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  por 0,5 h. Pode-se associar esse menor módulo de elasticidade à presença da fase  $\beta$

nestas amostras. A fase  $\beta$  apresenta menor módulo de elasticidade que as fases  $\alpha, \omega$  como já relatado na literatura por Hon, Wang e Pan(10), Lopes et al.(31) e Geetha et al.(8).

As amostras Ti-47Nb envelhecidas a 300 °C por 2 h e 500 °C por 1 h apresentaram os maiores módulos de elasticidade, como pode ser acompanhado pela curva da figura 38. Embora não tenha sido observado a presença de precipitados no MEV nestas amostras, o aumento do módulo de elasticidade pode estar associado à precipitação nanométrica das fases  $\alpha$  e/ou  $\omega_{iso}$ . Hon, Wang e Pan(10) relacionaram o aumento dos módulos de elasticidade de uma série de ligas de Ti-(14-40%p)Nb à precipitação das fases  $\alpha$  e  $\omega$ , em que  $E_{\alpha} = 1,5E_{\beta}$  e  $E_{\omega} = 2E_{\beta}$ .

Dentre o grupo de amostras Ti-30Nb-7Zr mostrado na figura 39, as amostras recristalizada a 900 °C por 1 h e envelhecida a 400 °C por 2 h apresentaram menores módulos de elasticidade (58,313 GPa  $\pm$ 2,439 e 62,334 GPa  $\pm$ 2,84, respectivamente). Os menores módulos de elasticidade destas amostras estão associados à presença de uma matriz monofásica  $\beta$ , tal como verificado no MEV (figuras 26 e 29) e no DRX (figuras 32 e 33).

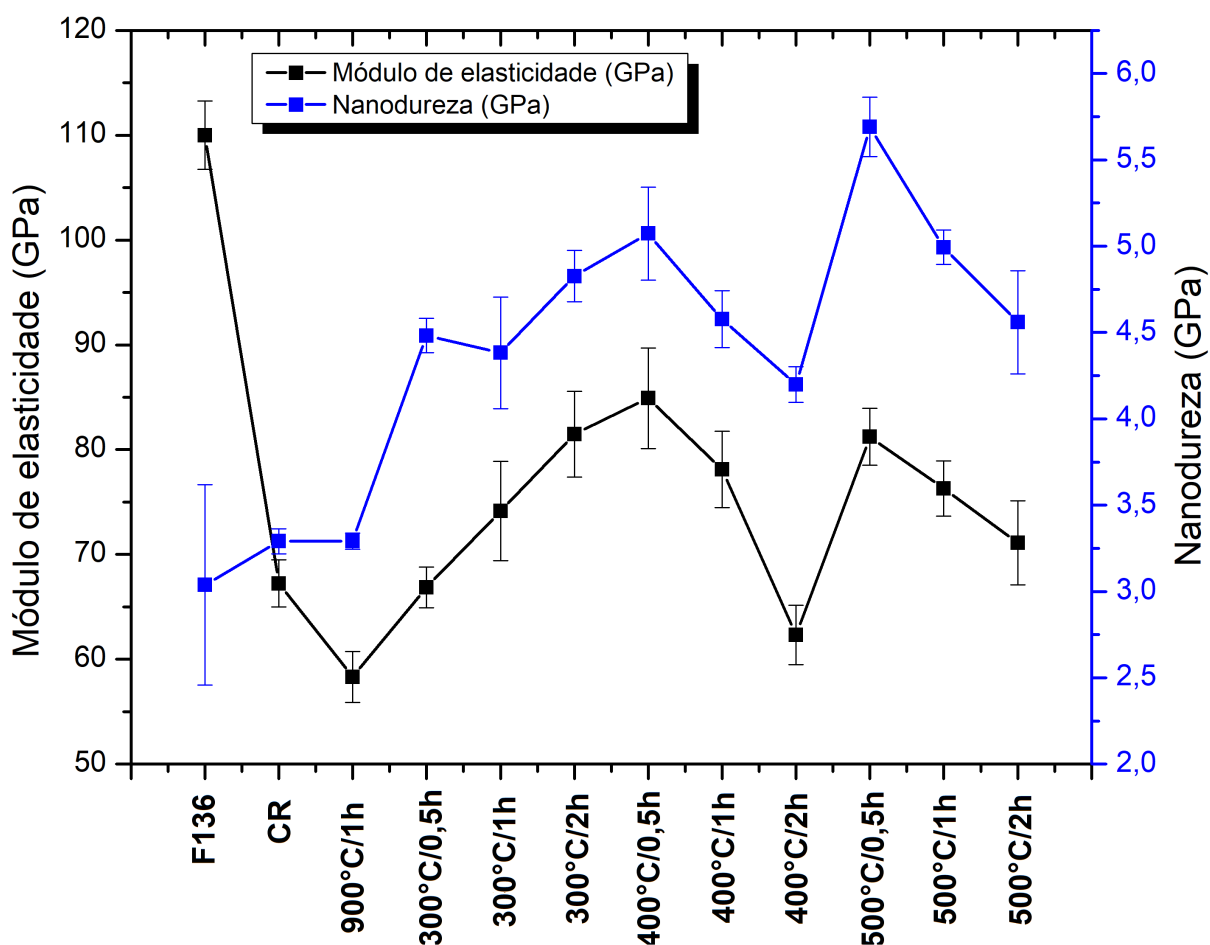


Figura 39 – Variação do módulo de elasticidade e da nanodureza das amostras Ti-30Nb-7Zr com diferentes tratamentos térmicos e da amostra comercial F136.

Já as amostras Ti-30Nb-7Zr envelhecidas a 300 °C por 2 h, a 400 °C por 0,5 h e a 500 °C por 0,5 h apresentaram os maiores módulos de elasticidade, (81,462 GPa  $\pm$ 4,096, 84,904 GPa  $\pm$ 4,791 e 81,230 GPa  $\pm$ 2,727, respectivamente). As amostras Ti-30Nb-7Zr-500 °C por 0,5 h e Ti-30Nb-7Zr-400 °C por 0,5 h apresentaram uma matriz  $\beta$  com uma grande quantidade de precipitados nanométricos da fase  $\alpha$ . A precipitação nanométrica da fase  $\alpha$  melhora a resistência mecânica das ligas de titânio do tipo  $\beta$ , entretanto, contribui para o aumento do seu módulo de elasticidade, tal como foi verificado por Hon, Wang e Pan(10) e Lopes et al.(31). Já a amostra tratada a 300 °C por 2 h não apresentou precipitados visíveis por MEV, mas o aumento do seu módulo de elasticidade pode ser devido à precipitação nanométrica tanto da fase  $\alpha$ , quanto da fase  $\omega_{iso}$ .

Karre et al.(79) determinaram os módulos de elasticidade das ligas de Ti-xNb (x = 18,75, 25 e 31,25 %at) fabricadas por diferentes técnicas de sinterização a laser. Os autores encontraram módulos de elasticidade por nanoindentação numa faixa de 80-90 GPa. Li et al.(80) estudaram as propriedades microestruturais e mecânicas das ligas de  $Ti_{85-x}Nb_{10+x}Sn_5$  (x = 0, 3, 6, 10 at.%). Os autores também utilizaram a técnica de nanoindentação para a determinação dos módulos de elasticidade, encontrando uma faixa de valores entre 61-80 GPa. As amostras de Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr analisadas nesse trabalho apresentaram módulos de elasticidade entre os valores de 53-85 GPa.

Os módulos de elasticidade encontrados para as amostras das ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr submetidas a diferentes tratamentos térmicos são menores que o módulo de elasticidade da liga comercial ASTM F136, que neste caso é 110 GPa Geetha et al.(8), e pode alcançar até 120 GPa dependendo do tipo de processamento niinomi(16). Um atributo importante para aplicações dos biomateriais é a capacidade de reduzir o módulo de elasticidade pela adição de elementos de ligas e/ou através de técnicas de processamento para diminuir o distanciamento do módulo de elasticidade entre os implantes e o osso cortical (20 - 30 GPaniinomi(16)). A partir dos valores dos módulos de elasticidade encontrados para as ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr, pode-se afirmar que estas ligas apresentam propriedades biomecânicas mais adequadas para aplicações biomédicas que a liga comercial F136 (Ti-6Al-4V-ELI), sendo capazes de diminuir o efeito *stress shielding*.

## 4.5 Resistência à corrosão

### 4.5.1 Energia de superfície por Molhabilidade

As propriedades das superfícies dos materiais diferem das propriedades dos volumes internos devido ao arranjo dos átomos nas superfícies. É na superfície onde se processam as reações químicas, e os materiais com maiores energias livres de superfície são mais susceptíveis às reações. A determinação da energia de superfície das ligas metálicas estudadas neste trabalho teve como propósito correlacionar esta propriedade termodinâmica com a resistência à corrosão que será apresentada a seguir.

Com o objetivo de reduzir o número de amostras para os ensaios eletroquímicos, foram selecionadas algumas amostras de acordo com os seguintes critérios: As amostras de Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr como recebidas (CR), para analisar o efeito dos tratamentos térmicos aplicados, e também, a amostra F136 comercial, para comparação com as ligas propostas nesse estudo (Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr); amostras Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr após os tratamentos térmicos de solubilização (Ti-47Nb-800 °C / 1 h) e recristalização (Ti-30Nb-7Zr-900 °C / 1 h); e por último, as amostras Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr envelhecidas com melhores desempenhos mecânicos, conforme a tabela 4.5.1. A escolha das amostras envelhecidas se deu por meio das caracterizações por microdureza Vickers e nanodureza. As amostras que apresentaram maiores valores de microdureza e menores módulos de elasticidade foram selecionadas para uma investigação mais detalhada quanto a resistência à corrosão. Os ensaios eletroquímicos para estas amostras estão apresentados a seguir.

Tabela 10 – Amostras que apresentaram maior dureza e menor módulo de elasticidade (E).

Como recebidas	Solubilizadas	Maior microdureza	Menor E
TN-CR	TN-800 °C/1 h	TN-500 °C por 2 h	TN-300 °C por 0,5 h
TNZ-CR	TNZ-900 °C/1 h	TNZ-500 °C por 0,5 h	TNZ-400 °C por 2 h
F136			

As energias de superfície das ligas Ti-47Nb, Ti-30Nb-7Zr e F136 foram determinadas pela técnica de molhabilidade. Através desse ensaio é possível medir a energia superficial correlacionada com o ângulo de contato de um líquido com a superfície do material, determinando assim o caráter hidrofílico ou hidrofóbico. Um material com caráter hidrofílico apresenta menores ângulos de contato e portanto, maiores valores de energia livre de superfície, e vice-versa. A determinação da energia de superfície pelo ângulo de contato por ser obtida por meio da equação 2.1 de Young-Laplace.

$$\gamma_{LV} \cdot \cos\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (4.1)$$

Onde:

$\gamma_{LV}$  representa a energia de interface entre o líquido e o vapor;

$\gamma_{SV}$  é a energia de interface entre o sólido e o vapor;  
 $\gamma_{SL}$  é a energia de interface entre o sólido e o líquido.

Nas figuras 40 e 41 são apresentados os perfis dos ângulos de contato obtidos com água deionizada nas superfícies das amostras pelo ensaio de molhabilidade. Na figura 42 são apresentadas as médias dos valores obtidos em triplicata dos ângulos de contato e energias de superfície para as amostras das ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr na condições CR, solubilizadas e envelhecidas em comparação com a liga F136 comercial. Também são mostrados os tamanhos médios de grão determinados para cada uma das amostras de acordo com a norma ASTM 112 - 13.

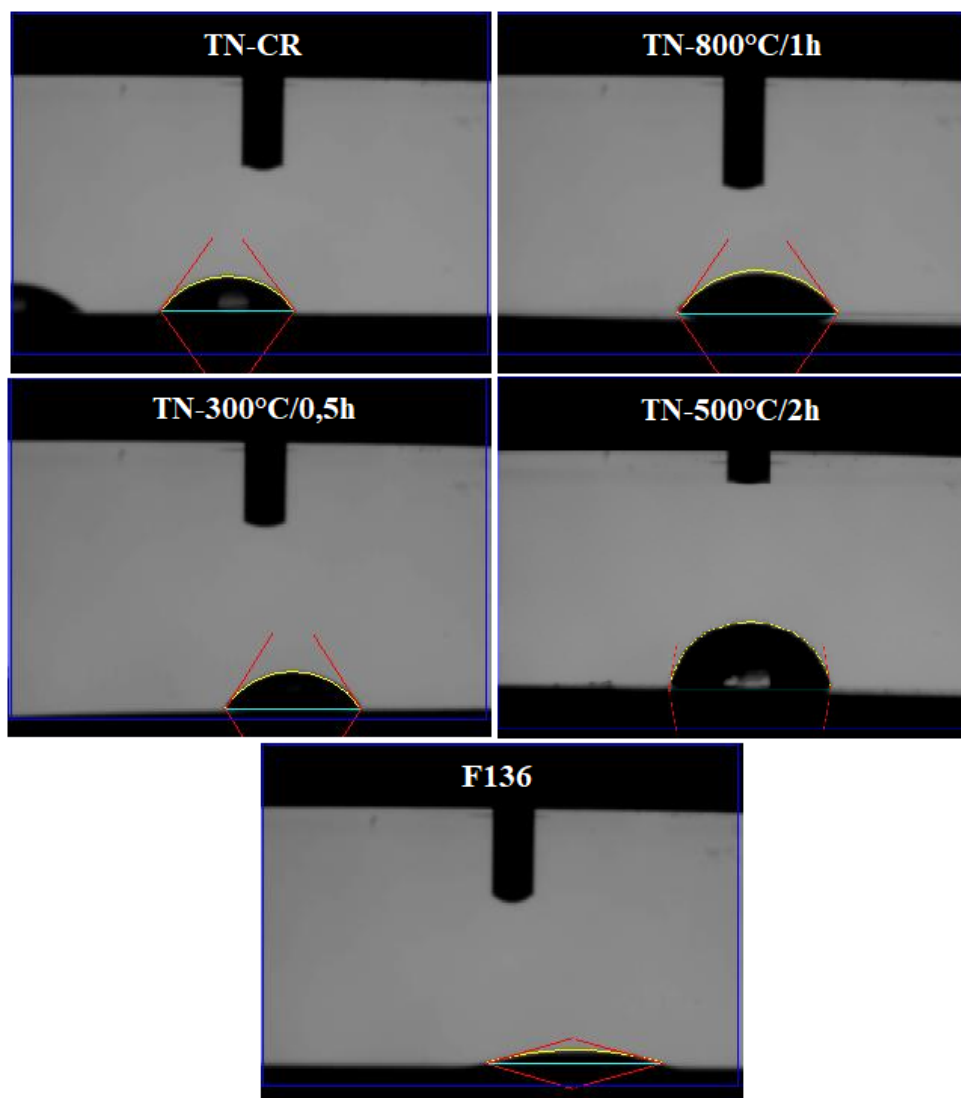


Figura 40 – Perfil dos ângulos de contato medido no ensaio de molhabilidade das amostras de Ti-47Nb com diferentes tratamentos térmicos e da liga F136.

Quando se compara a energia de superfície das amostras, pode-se observar que as ligas F136, Ti-30Nb-7Zr-500 °C por 0,5 h e Ti-30Nb-7Zr-CR apresentaram maiores valores.

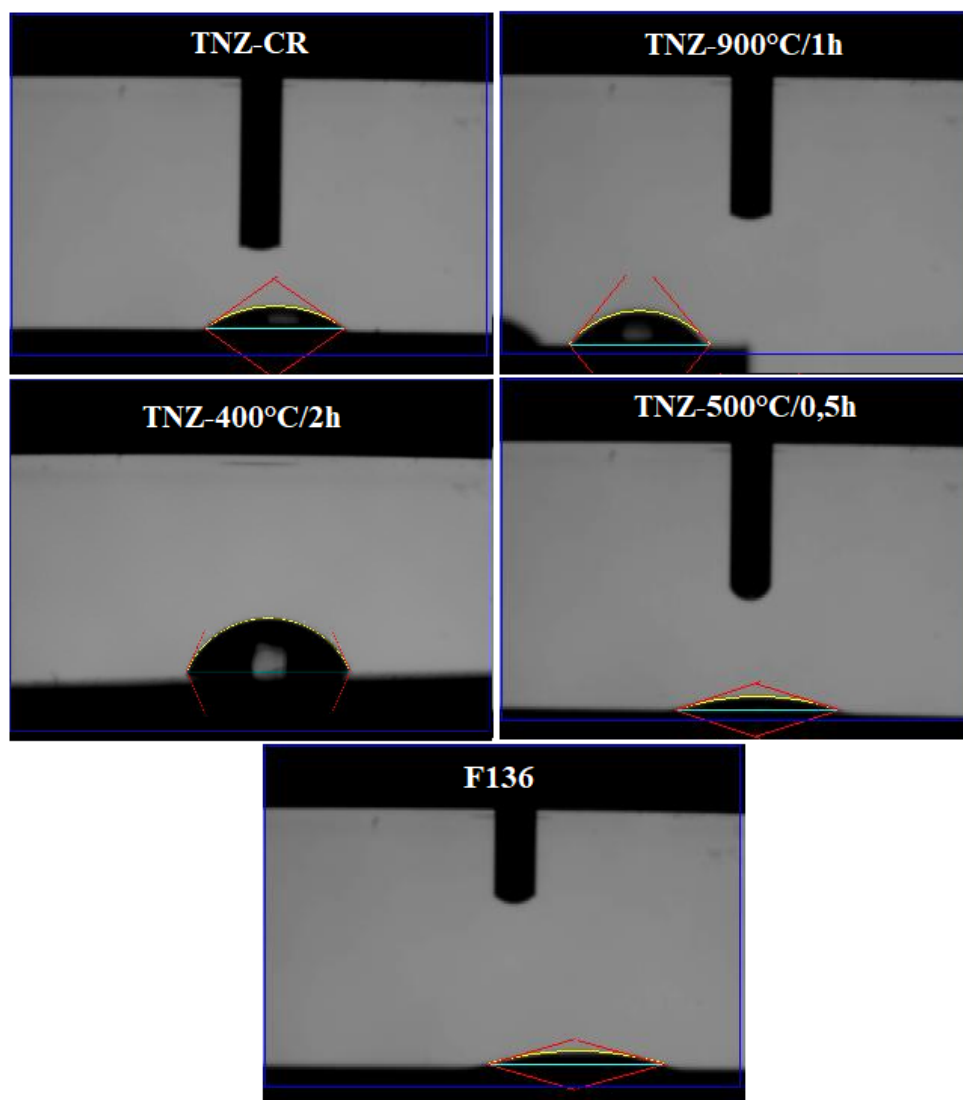


Figura 41 – Perfil dos ângulos de contato medido no ensaio de molhabilidade das amostras de Ti-30Nb-7Zr com diferentes tratamentos térmicos e da liga F136.

Como pode ser visto nas micrografias das figuras 24 e 29, estas amostras apresentaram uma grande fração volumétrica de precipitados. A presença de precipitados numa matriz aumenta a energia livre de superfície, deixando o material mais susceptível às reações químicas. Embora não tenha sido observado a presença de precipitados na amostra de Ti-47Nb envelhecida a 300 °C por 0,5 h, esta amostra apresentou um elevado caráter hidrofílico. Entretanto, não se pode descartar a possibilidade de ter ocorrido a precipitação nanométrica da fase  $\omega_{iso}$ , pois a identificação desta fase solicita maiores resoluções. Afzali, Ghomashchi e Oskouei(81), Lu et al.(82) e Li et al.(83) reportaram a influência da precipitação na resistência à corrosão de diferentes ligas de titânio  $\alpha + \beta$  e  $\beta$ . Todos os autores verificaram que a presença de precipitados das fases  $\omega$  e  $\alpha$  na matriz  $\beta$  origina micro pilhas galvânicas, afetando a resistência à corrosão das ligas de titânio.

Outro fator que deve ser levado em consideração quando se analisa a energia livre de

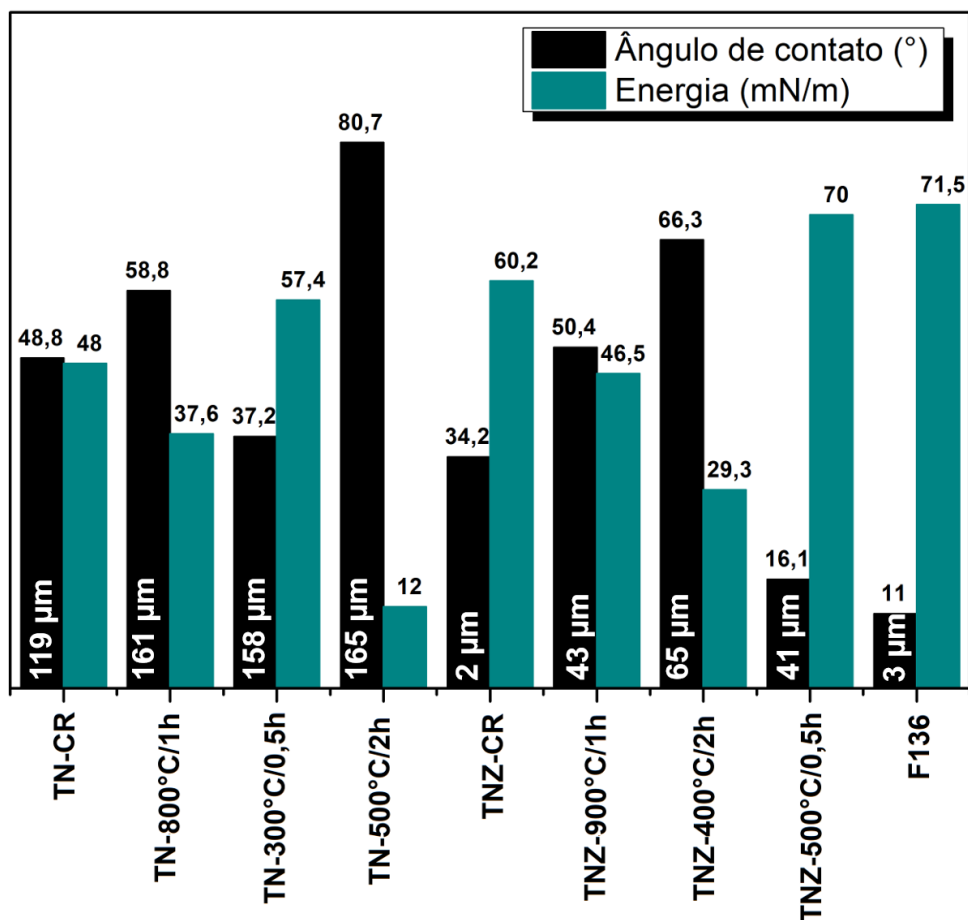


Figura 42 – Ângulo de contato, energia de superfície e tamanho de grão das ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr em diferentes condições e da liga comercial F136 no estado CR.

superfície dos materiais é o tamanho médio de grão. É bem estabelecido que os contornos de grão são regiões de alta energia, pois estão associados a defeitos cristalinos. Sendo assim, quanto menor é o tamanho médio de grão de um material, maior será o número de contornos associados a este material Callister(26). As amostras que apresentaram maiores valores de energia de superfície, também apresentaram tamanhos médio de grão menores, como pode ser observado na figura 42.

As amostras nas condições Ti-47Nb-CR, Ti-47Nb-800 °C por 1 h, Ti-47Nb-500 °C por 2 h, Ti-30Nb-7Zr-900 °C por 1 h e Ti-30Nb-7Zr-400 °C por 2 h apresentaram maiores ângulos de contato e, portanto uma menor energia de superfície. Estas amostras não apresentaram precipitação de uma segunda fase na matriz  $\beta$ , o que pode ter contribuído nas suas menores energias de superfície. Além disso, estas amostras apresentaram tamanhos médio de grão maiores, o que favoreceu a diminuição da energia total. A menor energia de superfície associada a essas amostras pode indicar uma maior resistência à corrosão, como será melhor discutido na seção 4.5.



#### 4.5.2 Medida do potencial de circuito aberto

O potencial de circuito aberto (OCP - open circuit potential) é o potencial de corrosão da amostra em relação ao potencial do eletrodo de referência sem aplicação de corrente ou potencial externo. Nas figuras 43 e 44 são mostradas as medidas de OCP para as ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr antes e após os diferentes tratamentos térmicos e da liga comercial F136. Os resultados foram obtidos em solução de NaCl 0,9%, com imersão de 3600 segundos.

As curvas de OCP de todas as ligas apresentaram comportamento similar, uma vez que após início do ensaio, verificou-se a evolução do potencial para valores mais positivos até a completa estabilização do valor do OCP. A evolução do potencial para valores mais nobres durante a medida de OCP é um indicativo do crescimento espontâneo de uma fina camada de óxido protetivo. Esta é uma característica importante observada nas ligas com elevada resistência à corrosão que exibem passivação. Na literatura são encontrados estudos que também reportam este comportamento de passivação Reyes et al.(62), Lin et al.(47).

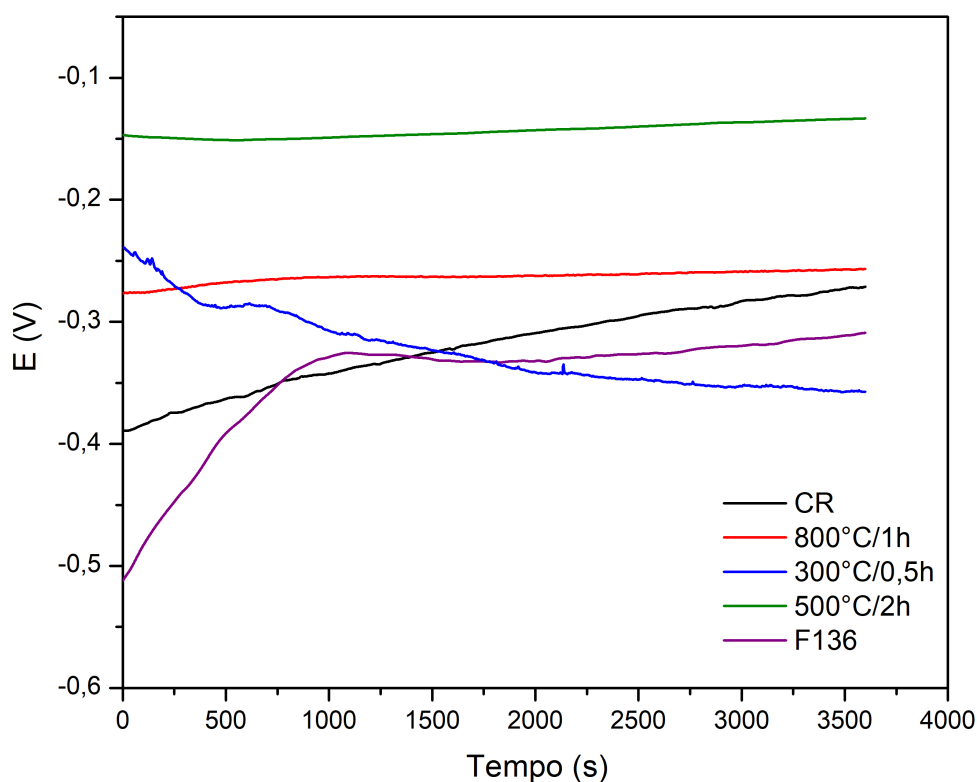


Figura 43 – Curvas de OCP para a liga Ti-47Nb com diferentes tratamentos térmicos em comparação com a liga F136 comercial

Tabela 11 – Valores de OCP das amostras Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr com diferentes tratamentos térmicos e da liga F136.

Amostras	OCP (mV)		
	60s	1800s	3600s
Ti-47Nb-CR	-387	-315	-271
Ti-47Nb-800 °C/1 h	-276	-263	-256
Ti-47Nb-300 °C/0,5 h	-242	-333	-357
Ti-47Nb-500 °C/2 h	-147	-144	-133
Ti-30Nb-7Zr-CR	-566	-299	-252
Ti-30Nb-7Zr-900 °C/1 h	-326	-204	-164
Ti-30Nb-7Zr-400 °C/2 h	-390	-262	-221
Ti-30Nb-7Zr-500 °C/0,5 h	-380	-280	-254
F136	-496	-323	-308

A partir da comparação das curvas da figura 43 é possível analisar os comportamentos das ligas F136 e Ti-47Nb tratada a 300 °C por 0,5 h. A estabilização do valor de OCP e portanto, a formação da camada de óxidos passivos, levaram mais tempo para se completarem quando se compara com as demais condições de tratamentos térmicos. Além disso, quando se analisa os valores de OCP listados na tabela 11, o valor de OCP encontrado para a liga F136 foi de -308 mV e para a amostra Ti-47Nb-300 °C por 0,5 h foi de -357 mV. Estas observações podem estar associadas ao fato que nesta condição de tratamento térmico, a liga Ti-47Nb, assim como a liga F 136, têm maior tendência a sofrer corrosão. Por outro lado, a curva obtida para o tratamento realizado a 500 °C por 2 h mostra que a estabilização do OCP ocorre em poucos segundos e apresentou o maior valor de potencial (-133 mV), sendo portanto a amostra Ti-47Nb com tendência de apresentar maior resistência à corrosão. Esta mesma tendência também foi observada no ensaio de polarização potenciodinâmica (figura 45).

Na figura 44 são apresentadas as curvas de OCP obtidas para a liga Ti-30Nb-7Zr com diferentes tratamentos térmicos e da liga F136. Pode-se observar que o tempo para estabilizar o OCP da liga F136 é maior que o da liga Ti-30Nb-7Zr. Na análise dos valores de OCP listados na tabela 11, pode-se observar que a liga F136 apresentou o menor valor de potencial (-308 mV). Ao comparar os diferentes tratamentos térmicos realizados na liga Ti-30Nb-7Zr, nota-se que na condição solubilizada a liga apresentou o maior valor de OCP (-164 mV), indicando que nesta condição de tratamento térmico a passivação da superfície acontece em potenciais mais nobres. Em contrapartida, as amostras de Ti-30Nb-7Zr nas condições CR e envelhecida a 500 °C por 0,5 h apresentaram menores valores de OCP, -252 e -254 mV, respectivamente. Tal como será visto nas próximas subseções com as demais análises eletroquímicas, nestas condições de tratamento térmico, as amostras da liga Ti-30Nb-7Zr apresentaram maior susceptibilidade a sofrerem corrosão.

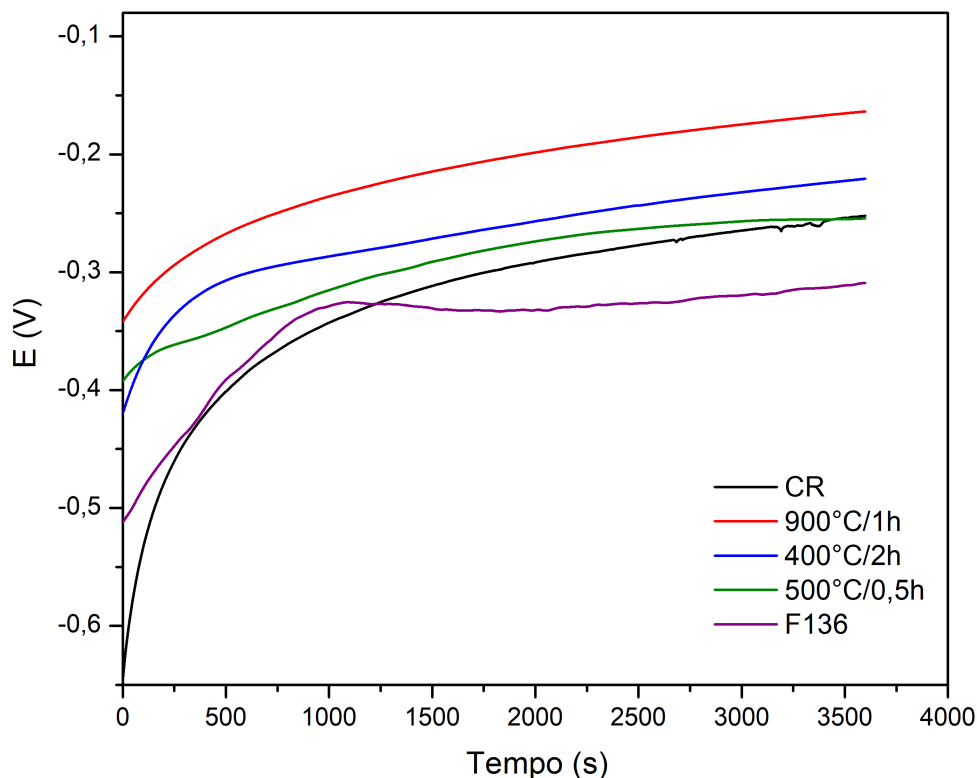


Figura 44 – Curvas de OCP para a liga Ti-30Nb-7Zr com diferentes tratamentos térmicos em comparação com a liga F136 comercial

### 4.5.3 Polarização potenciodinâmica

Nas figuras 45 e 46 são apresentadas as curvas de polarização anódica obtidas em solução de NaCl 0,9 % das ligas Ti-47Nb, Ti-30Nb-7Zr e F136. As curvas de polarização foram levantadas antes e após os tratamentos térmicos das ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr. Os dados experimentais foram comparados com os resultados obtidos para a liga comercial F136. Todas as curvas apresentaram região de passivação, indicando que possuem alta resistência à corrosão.

A partir das curvas da figura 45 e os dados da tabela 12 verifica-se uma boa resistência à corrosão para todas as amostras Ti-47Nb analisadas. Baseado nos princípios eletroquímicos, os valores de potenciais de corrosão ( $E_{corr}$ ) e corrente de passivação ( $I_{pass}$ ) são utilizados para prever a resistência à corrosão dos materiais. Sendo assim, maiores valores de  $E_{corr}$  e menores valores de  $I_{pass}$  indicam uma maior resistência à corrosão Gentil(84). Obteve-se uma pequena diferença entre os valores de  $E_{corr}$  (0,18 V) para todas as amostras. Além disso, a corrente de passivação permaneceu estável na faixa de potenciais de 0,150 até 2 V para a maioria das amostras.

Embora a amostra Ti-47Nb tratada a 300 °C por 0,5 h tenha apresentado o maior valor de  $E_{corr}$  (-0,149 V), foi observado um aumento da corrente com o aumento do potencial até 0,446 V. A corrente de passivação tornou-se estável somente para potenciais acima de 0,500 V, como pode ser observado na curva azul da figura 45. Este comportamento indica que para esta condição de tratamento o tempo para a formação do filme de passivação foi mais demorado. Pelos resultados de molhabilidade, esta amostra apresentou uma maior energia livre de superfície (57,37 mN/m), o que torna a sua superfície mais reativa, aumentando assim a sua susceptibilidade à corrosão.

Dentre todas as amostras analisadas é pode-se afirmar que a amostra Ti-47Nb-500°C por 2 h apresentou melhor resistência à corrosão, pois apresentou menor corrente de passivação ( $I_{pass} = 1,97 \times 10^{-6} A/cm^2$ ). Isto indica que a formação de óxidos foi mais eficiente na passivação da superfície da liga Ti-47Nb. Outro fator que pode ter influenciado na maior resistência à corrosão desta amostra é a sua baixa energia livre de superfície (11,93 mN/m), que pode tornar os processos corrosivos mais lentos.

Tabela 12 – Dados obtidos das curvas de polarização anódica das ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr com diferentes tratamentos térmicos e da liga F136.

	$E_{corr}(V)$	$I_{pass}A/cm^2$
Ti-47Nb-CR	$-0,306 \pm 0,005$	$1,592 \times 10^{-5} \pm 0,017$
Ti-47Nb-800°C/1 h	$-0,337 \pm 0,001$	$5,211 \times 10^{-6} \pm 0,039$
Ti-47Nb-300°C/0,5 h	$-0,149 \pm 0,002$	$2,382 \times 10^{-5} \pm 0,009$
Ti-47Nb-500°C/2 h	$-0,274 \pm 0,002$	$1,972 \times 10^{-6} \pm 0,005$
Ti-30Nb-7Zr	$-0,311 \pm 0,014$	$7,464 \times 10^{-6} \pm 0,008$
Ti-30Nb-7Zr-900°C/1 h	$-0,207 \pm 0,024$	$8,954 \times 10^{-7} \pm 0,016$
Ti-30Nb-7Zr-400°C/2 h	$-0,203 \pm 0,047$	$3,221 \times 10^{-6} \pm 0,007$
Ti-30Nb-7Zr-500°C/0,5 h	$-0,326 \pm 0,024$	$4,864 \times 10^{-6} \pm 0,010$
F136	$-0,316 \pm 0,012$	$4,246 \times 10^{-6} \pm 0,012$

Com relação aos tratamentos térmicos aplicados na liga Ti-30Nb-7Zr, verifica-se uma maior resistência à corrosão para a liga solubilizada a 900 °C por 1 h, pois nesta condição tem-se maior valor de  $E_{corr}$  (-0,207 V) e menor valor de  $I_{pass}$  ( $8,954 \times 10^{-7} A/cm^2$ ). Como foi verificado por MEV e DRX, a amostra Ti-30Nb-7Zr-900 °C por 1 h apresentou uma matriz  $\beta$  monofásica, onde não há presença precipitados. Através do ensaio de molhabilidade esta amostra apresentou uma energia relativamente baixa (46,52 mN/m) quando se compara com as amostras CR e 500 °C por 0,5 h onde foram evidenciados precipitados da fase  $\alpha$ . Todos estes fatores podem estar contribuindo para uma maior resistência à corrosão desta amostra.

As amostras Ti-30Nb-7Zr-CR, Ti-30Nb-7Zr-500°C por 0,5 h e F136 apresentaram uma maior tendência de corrosão. Como pode ser observado na tabela 12, estas amostras apresentaram menores valores de  $E_{corr}$  e maiores valores de  $I_{pass}$ . Além disso, as energias

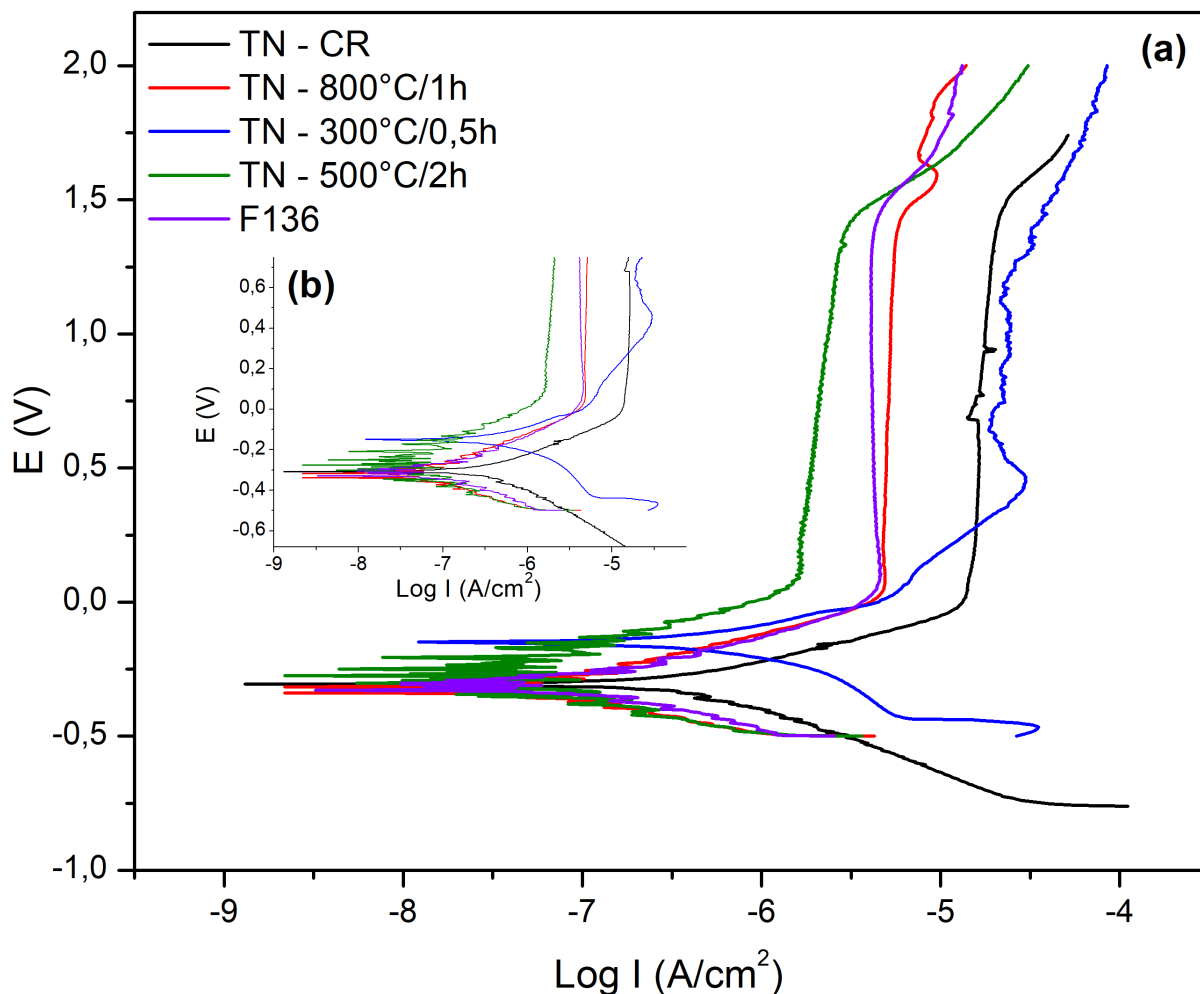


Figura 45 – (a) Curvas de polarização para a liga Ti-47Nb com diferentes tratamentos térmicos a liga F136 comercial. (b) Inserção mostrando diferença nos potenciais de corrosão das amostras.

livres de superfície associadas a essas amostras foram mais altas (60,16, 69,96 e 71,48 mN/m, respectivamente). Tal comportamento pode ser associado à presença de precipitados na matriz das ligas. Na literatura são encontrados estudos que correlacionam a influência presença de precipitados em liga de titânio com a resistência à corrosão. Infere-se que a presença de precipitados pode gerar diferença na estabilidade termodinâmica, e assim, levar a formação de microcélulas de corrosão Lin et al.(47).

Lin et al.(47) estudaram a influência dos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão da liga Ti-40Ta-22 hf-11,7Zr (%p) e compararam os resultados com o Ti-cp e a liga Ti-6Al-4V (F136). Os autores realizaram ensaios de OCP e polarização potenciodinâmica em solução de Hank salinizada. A liga foi solubilizada a 900 °C por 1 h e apresentou uma única fase  $\beta$ . A amostra solubilizada exibiu superior resistência à corrosão com relação a amostra da liga Ti-40Ta-22 hf-11,7Zr envelhecida e a amostra da liga Ti-6Al-4V. A menor resistência à

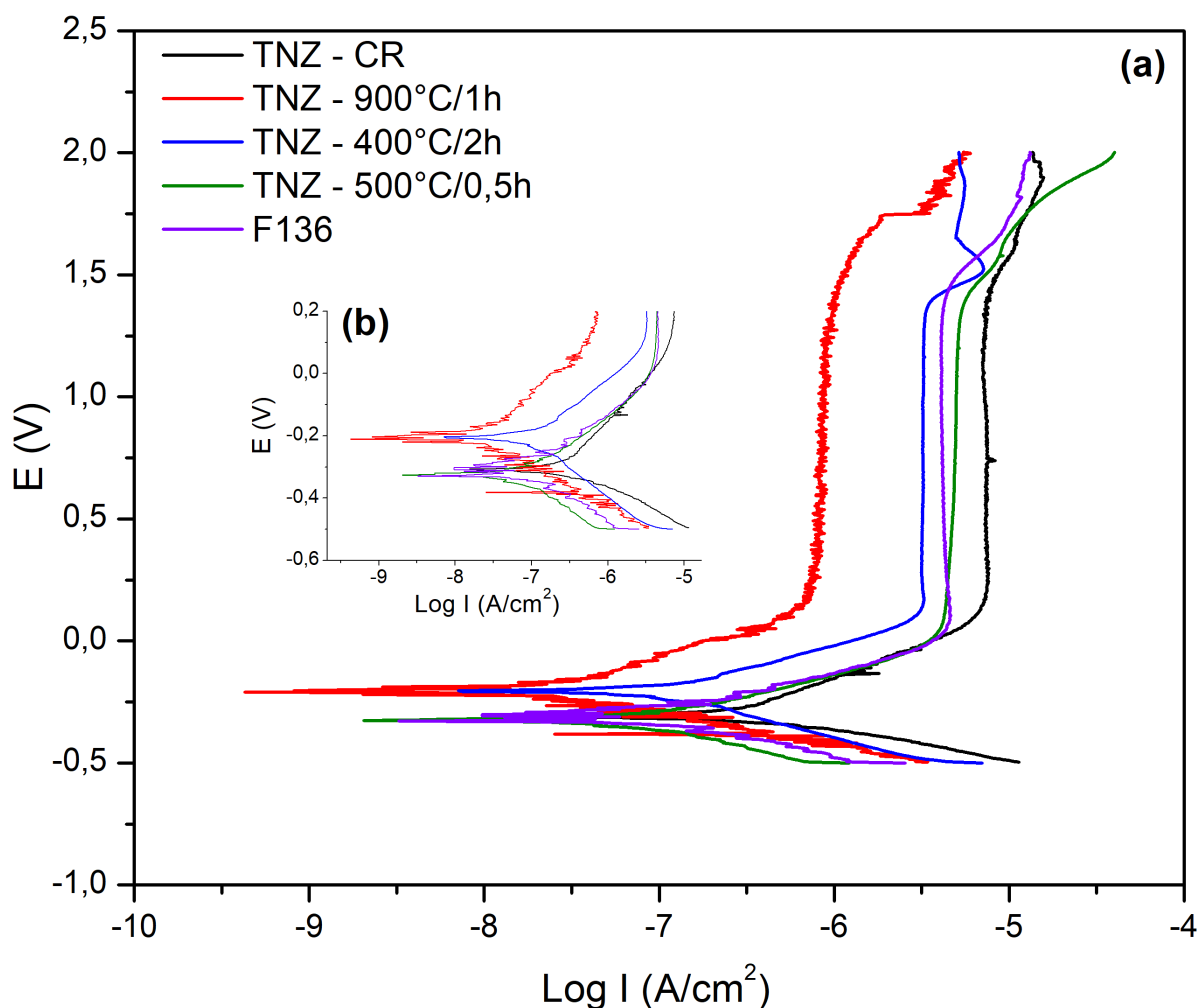


Figura 46 – (a) Curvas de polarização da liga Ti-30Nb-7Zr com diferentes tratamentos térmicos e da liga F136 comercial. (b) Inserção mostrando diferença nos potenciais de corrosão das amostras.

corrosão destas ligas foi associada à presença de precipitados  $\alpha$  e  $\beta$ .

#### 4.5.4 Polarização potencioestática

Nas figuras 47, 48, 49 e 50 são apresentadas as curvas de polarização potencioestática nos potenciais de 0,5 e 2 V das ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr e da liga F136.

De modo geral, as amostras apresentaram boa resistência à corrosão nos potenciais de 0,5 V e 2 V, com valores de corrente próximos de zero. Os potenciais escolhidos estão na região de passivação das ligas. Um estudo mais detalhado do comportamento das ligas quando são mantidas nestes potenciais por mais tempo pode trazer informações importantes sobre a estabilidade dos seus óxidos passivos.

As curvas obtidas apresentaram um perfil com dois estágios. No primeiro estágio,

a corrente anódica diminui rapidamente, indicando a formação e o crescimento da camada de filme passivo. No segundo estágio tem-se a estabilização da camada passiva, em que a corrente tende a zero.

Nas figuras 47 e 48 pode-se observar uma pequena alteração na corrente da amostra Ti-47Nb-300 °C por 0,5 h nos potenciais escolhidos. No potencial de 0,5 V teve um aumento máximo da corrente para  $i = 0,029 A/cm^2$  e no potencial de 2 V o aumento máximo da corrente foi de  $i = 0,208 A/cm^2$ . O potencial de 0,5 V escolhido apresentou corrente crítica na curva de polarização (figura 45) para a amostra Ti-47Nb-300 °C por 0,5 h, sendo este um potencial em que a amostra ainda não se encontra no domínio de passivação, justificando assim o aumento da sua corrente. A amostra Ti-47Nb-CR também apresentou um pequeno aumento na corrente ( $i = 0,016 A/cm^2$ ). Embora o aumento na corrente destas amostra tenha sido pequeno, pode-se atribuir o aumento da corrente à maior energia livre de superfície (47,98 e 57,37 mN/m).

As figuras 49 e 50 apresentam os resultados obtidos para as amostras Ti-30Nb-7Zr em comparação com a liga F136. Observa-se que a camada de passivação das amostras Ti-30Nb-7Zr apresentou estabilidade durante todo o ensaio, pois não foi verificado aumento de corrente para os potenciais de 0,5 e 2 V. Todas as curvas em 0,5 e 2V apresentaram um perfil com dois estágios, com exceção da amostra Ti-30Nb-7Zr-900 °C por 1 h, que apresentou passivação imediatamente ao início do ensaio.

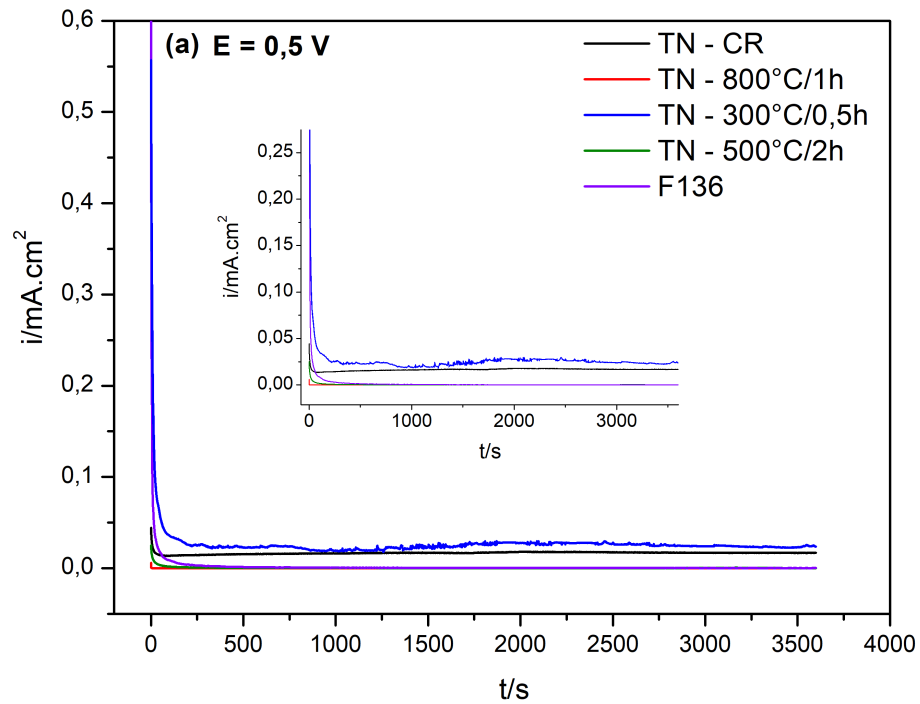


Figura 47 – (a) Polarização potencioestática a 0,5 V para a liga Ti-47Nb com diferentes tratamentos térmicos e da liga F136 comercial.(b) Inserção indicando pequena diferença nos valores de corrente das amostras Ti-47Nb.

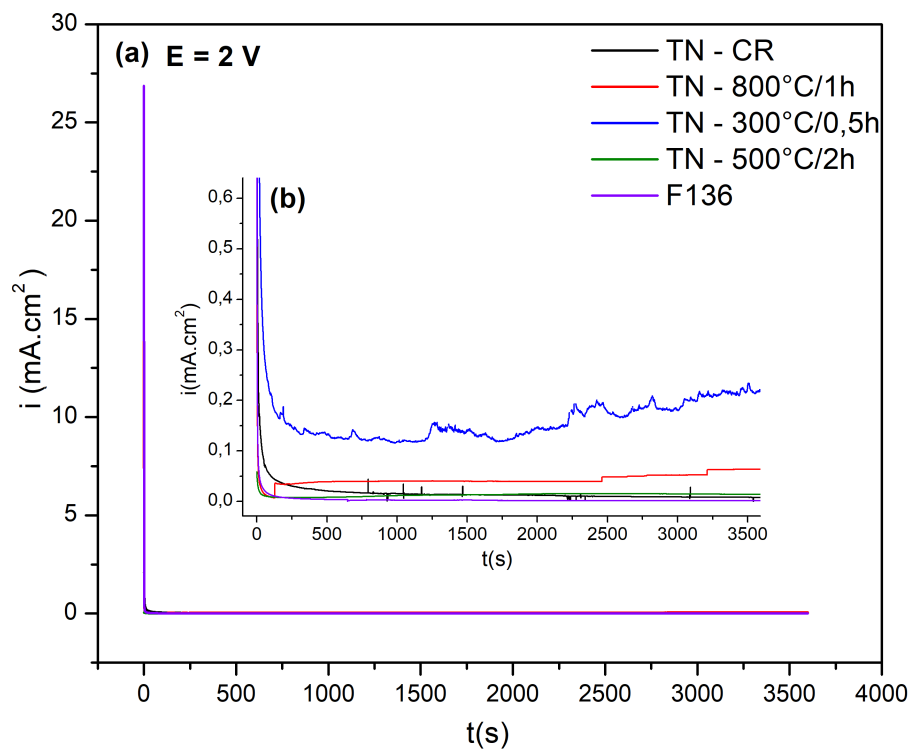


Figura 48 – (a) Polarização potencioestática a 2 V para a liga Ti-47Nb com diferentes tratamentos térmicos e da liga F136 comercial. (b) Inserção indicando um leve aumento da corrente da amostras Ti-47Nb - 300 °C por 0,5 h.



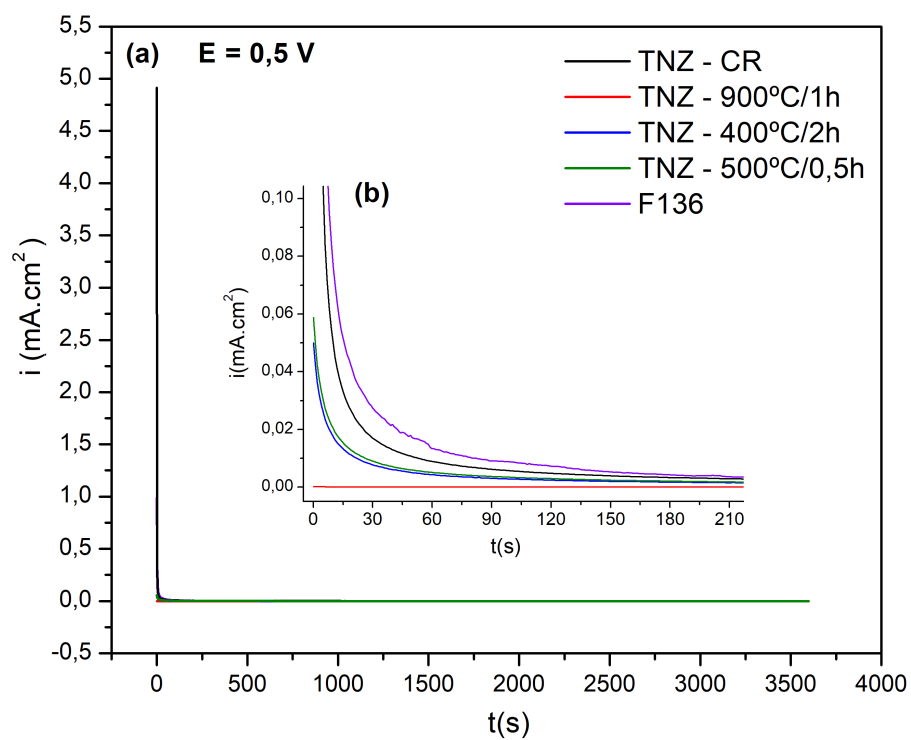


Figura 49 – (a) Polarização potencioestática a 0,5 V para a liga Ti-30Nb-7Zr com diferentes tratamentos térmicos e da liga F136 comercial. (b) Inserção indicando pequena diferença nos valores de corrente das amostras Ti-30Nb-7Zr.

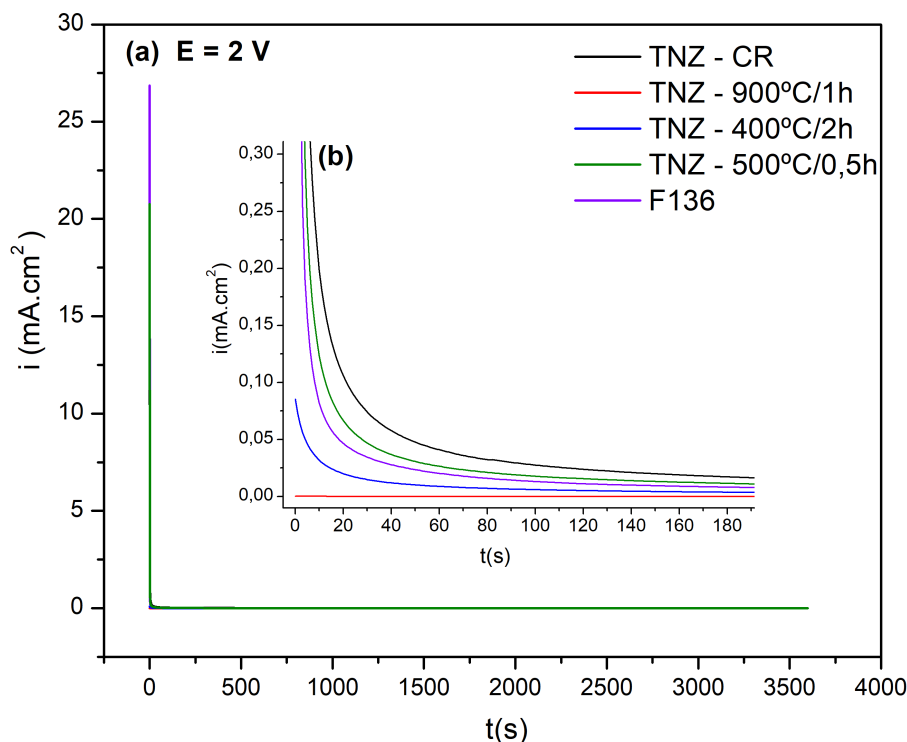


Figura 50 – (a) Polarização potencioestática a 2 V para a liga Ti-30Nb-7Zr com diferentes tratamentos térmicos e da liga F136 comercial. (b) Inserção indicando pequena diferença nos valores de corrente das amostras Ti-30Nb-7Zr.

El-Bagoury et al.(38) verificaram a influência da microestrutura sobre a camada de passivação e o comportamento de resistência à corrosão das ligas Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb e TiC21 em eletrólito de NaCl 0,9%. Técnicas como XPS, MEV, polarização cíclica, polarização potencioestática e espectroscopia de impedância eletroquímica foram empregadas na caracterização do filme passivo e no comportamento eletroquímico das ligas. O ensaio de polarização potencioestática foi realizado em 2 V por 300s. Os autores verificaram que a cinética de formação da camada de óxidos de passivação é dependente da adição de elementos de liga. A adição de V por exemplo na liga Ti-6Al-4V causou o enfraquecimento da camada de passivação, o que tornou o filme mais propenso a sofrer corrosão.

Quando se compara o comportamento das curvas obtidas no potencial de 0,5 e 2 V (figuras 49 e 50, respectivamente), tem-se uma pequena diferença na cinética de formação da camada de passivação para a liga F136 e as amostras da liga Ti-30Nb-7Zr nas condições CR e envelhecida a 500 °C por 0,5 h. Entretanto, não se observam diferenças significativas nos valores de corrente, pois quando se analisa as correntes geradas tem-se valores pequenos. Nas curvas obtidas a 0,5 V no tempo de 60 s por exemplo, os correntes geradas foram de 0,013 A/cm<sup>2</sup> para a amostra Ti-30Nb-7Zr-CR, 0,005 A/cm<sup>2</sup> para Ti-30Nb-7Zr-500 °C por 0,5 h e 0,004 A/cm<sup>2</sup> para a amostra F136. Já as curvas obtidas a 2 V, as amostras Ti-30Nb-7Zr-CR, Ti-30Nb-7Zr-500 °C por 0,5 h e F136, apresentaram correntes de 0,041,

0,025 e 0,019  $A/cm^2$ , respectivamente.

Os comportamentos das amostras Ti-30Nb-7Zr foram similares, como não houve aumento da corrente durante o ensaio, pode-se assumir que os filmes passivos apresentam boa estabilidade nos potenciais de 0,5 e 2 V.

#### 4.5.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica

As figuras 51 e 52 apresentam os diagramas de Nyquist para as amostras Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr em diferentes condições de tratamentos térmicos, onde são plotados os eixos imaginário ( $-Z''$ ) e real ( $Z'$ ). Nas figuras 53 e 54 estão as representações de Bode e os ângulos de fase para ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr nas diferentes condições de tratamentos térmicos. Os valores de  $R_p$  (resistência à polarização) foram destacados nas curvas de Nyquist.

De um modo geral, todas as amostras da liga Ti-30Nb-7Zr apresentaram maiores valores de impedância, demonstrando maior resistência à corrosão que a liga Ti-47Nb. Na tabela 13 estão os dados obtidos a partir dos diagramas de Nyquist e das curvas de Bode das ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr.

Tabela 13 – Dados obtidos a partir das curvas de impedância.

$R_p$  = resistência à polarização,  $\omega(\text{máx})$  = Ponto máximo do eixo imaginário e  $C_d$  = Capacitância da dupla camada

	$R_p$ ( $k\Omega.cm^2$ )	$\omega_{max}$ (kHz)	$C_d$ ( $\mu/F$ ) $x10^{-10}$	Ângulo de fase ( $^\circ$ )
TN-CR	54,85	22,86	7,97	76,03
TN-800°C por 1 h	106,31	68,81	1,84	74,47
TN-300°C por 0,5 h	77,45	48,57	2,40	78,20
TN-500°C/2 h	184,06	82,74	0,66	80,38
TNZ-CR	65,71	28,94	5,25	76,00
TNZ-900°C/1 h	311,80	120,01	0,27	82,16
TNZ-400°C/2 h	228,85	92,45	0,47	82,21
TNZ-500°C por 0,5 h	122,12	70,45	1,16	81,81

De acordo com os princípios eletroquímicos, a extensão do arco ( $R_p$ ) formado no diagrama de Nyquist e o valor da capacitância da dupla camada ( $C_d$ ) são diretamente relacionados à resistência à corrosão do material. Sendo assim, um alto valor de  $R_p$  e um menor valor de  $C_d$  são indicativos de uma maior resistência à corrosão do material, pois demonstra que houve crescimento de filme de óxido passivo Park Moon-Jin Hwang e Park(85), Jawed et al.(36). Partindo deste princípio, dentre as amostras de Ti-47Nb ensaiadas, tem-se uma maior resistência à corrosão para a amostra Ti-47Nb-500 °C por 2 h, seguida pela amostra Ti-47Nb-800 °C por 1 h, como pode ser verificado na figura 51 e 13. Estas amostras apresentaram maiores arcos, com maiores valores de  $R_p$  (184055 e 77451  $\Omega.cm^2$ , respectivamente), e também apresentaram menores valores de  $C_d$  (0,66 $x10^{-10}$  e

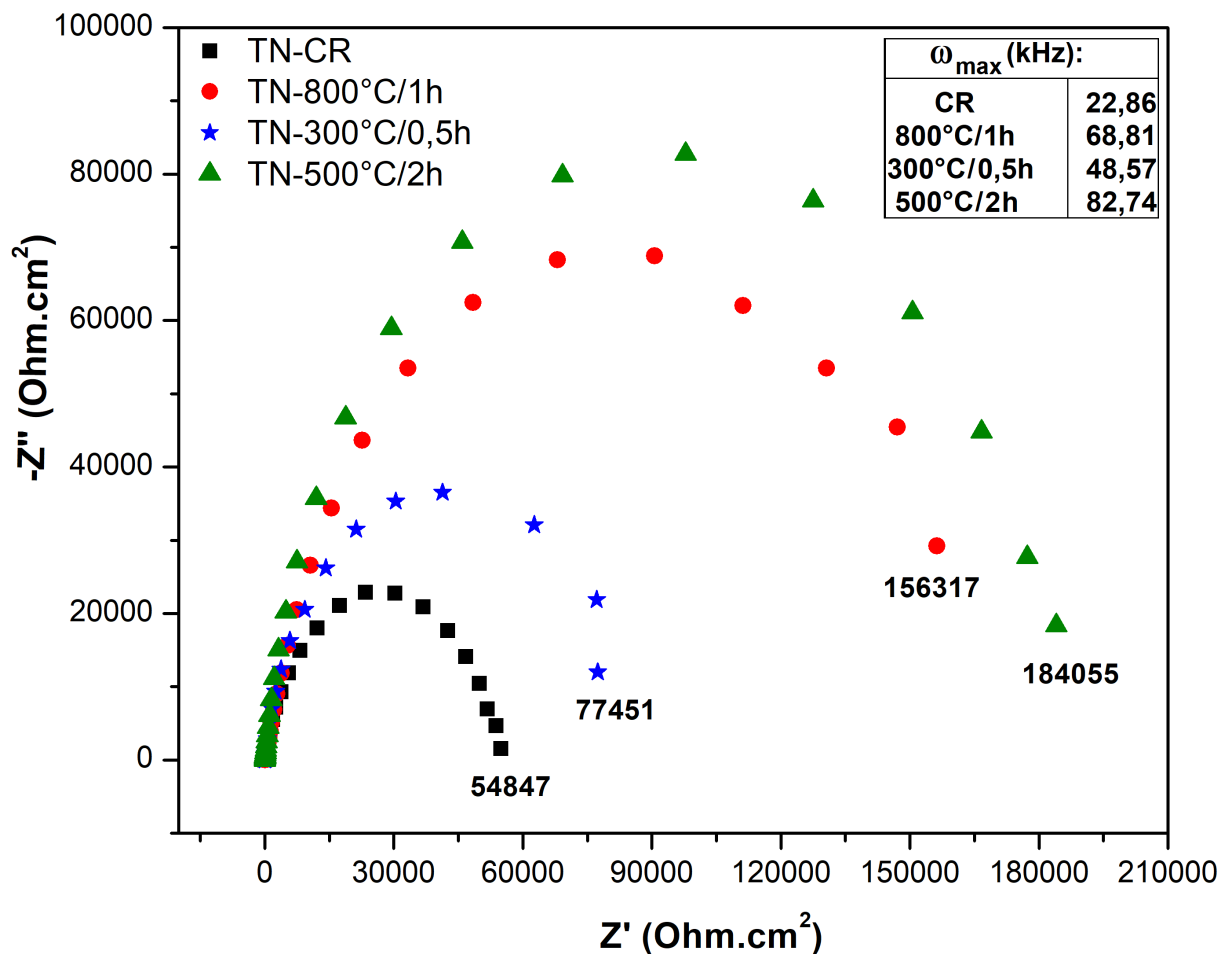


Figura 51 – Diagramas de Nyquist para as amostras Ti-47Nb com diferentes tratamentos térmicos.

$1,84 \times 10^{-10} \mu/F$ , respectivamente), indicando que a formação do filme de óxidos passivos foi mais eficiente nestas condições de tratamentos térmicos. Nos resultados obtidos nas análises de OCP e polarização potenciodinâmica, as amostras de Ti-47Nb nestas condições de tratamento térmico também apresentaram maior resistência à corrosão.

Na figura 52 são apresentadas as curvas de Nyquist para a liga Ti-30Nb-7Zr. A amostra solubilizada a 900 °C por 1 h apresentou o maior arco, com valor de  $R_p = 311800 \Omega.cm^2$ , e também apresentou o menor valor de capacitância,  $C_d = 0,27 \times 10^{-10} \mu/F$ . A amostra envelhecida a 400 °C por 2 h também apresentou uma alta impedância, alcançando um valor de  $R_p = 228855 \Omega.cm^2$  e de  $C_d = 0,47 \times 10^{-10} \mu/F$ .

As amostras Ti-30Nb-7Zr-CR e Ti-30Nb-7Zr-500 °C por 0,5 h apresentaram menores valores de  $R_p$ , indicando uma menor resistência à polarização do filme passivo. Nestas condições de tratamento térmico, estas amostras apresentaram filmes passivos menos densos, que podem levar a uma menor resistência à corrosão. Como foi comentado na subseção anterior, a presença de precipitados e uma maior energia livre de superfície associadas a estas amostras podem diminuir a sua resistência à corrosão. Os resultados encontrados

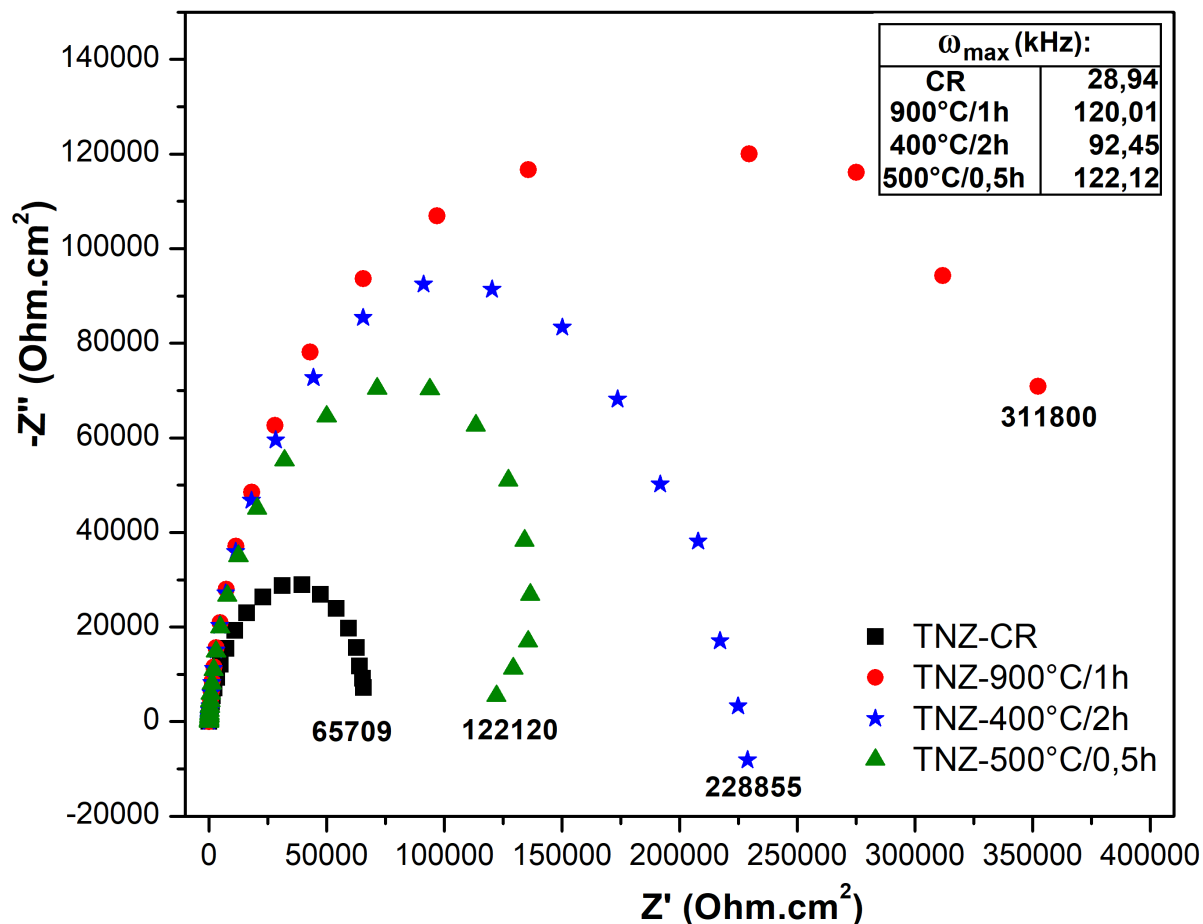


Figura 52 – Diagramas de Nyquist para as amostras Ti-30Nb-7Zr com diferentes tratamentos térmicos.

nas análises de OCP, polarização potenciodinâmica e polarização potenciostática estão de acordo com os resultados encontrados na impedância eletroquímica.

Nas figuras 53 e 54 estão as curvas de impedância a partir da representação de Bode, onde são relacionados o logaritmo do módulo da impedância ( $\Omega.cm^2$ ) e o ângulo de fase (graus) versus o logaritmo da frequência (Hz). As amostras analisadas apresentaram comportamento similar, para altas frequências tem-se ângulos de fase próximo a  $0^\circ$  e para médias frequências tem-se ângulos próximos a  $80^\circ$ . Este comportamento é típico de filme passivo, que resulta numa resposta capacitiva de materiais com alta resistência à corrosão Zareidoost e Yousefpour(86).

Pela representação de Bode, os picos alargados nas curvas de ângulos de fase estão evidenciando a interação de várias constantes de tempo, que são devido ao filme passivo e aos processos de transferência de carga que ocorrem na interface da superfície com o eletrólito Souza et al.(87). Esta formação de filme passivo também é sugerida pelo aumento dos módulos de impedância. As amostras Ti-47Nb-800 °C por 1 h e Ti-47Nb-500 °C por 2 h (figura 53) apresentaram picos mais alargados e maiores valores de módulo de impedância a baixas frequências, o que pode indicar maior resistência à corrosão dos filmes passivos

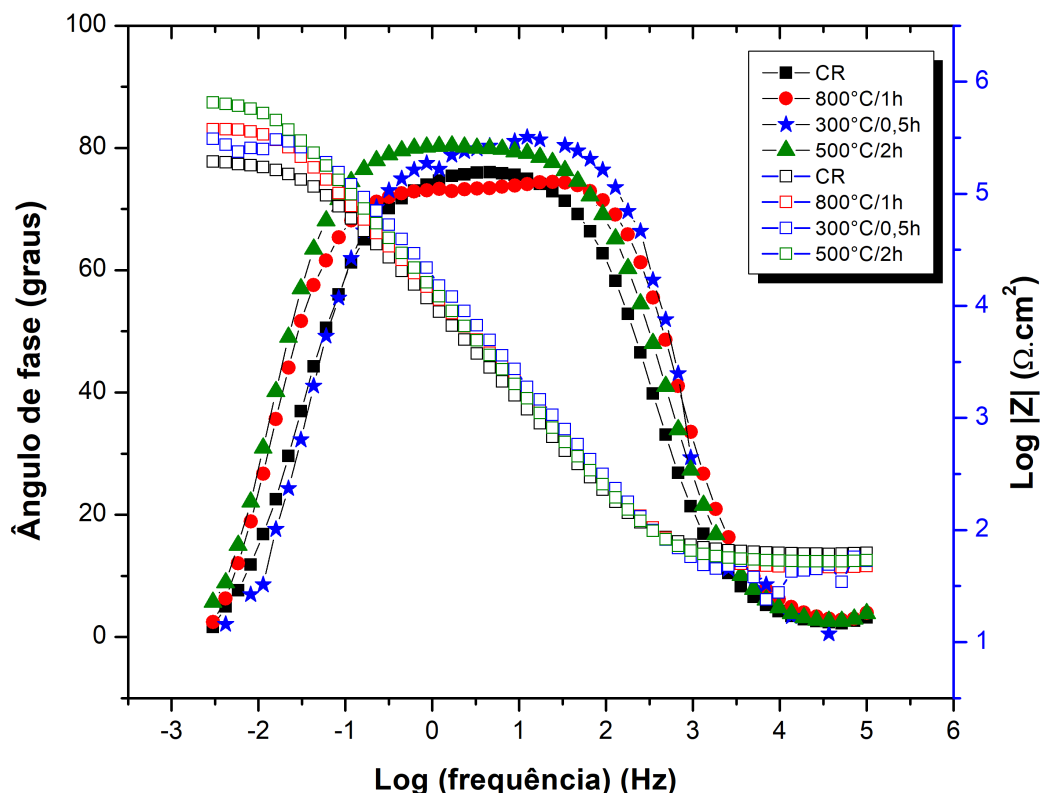


Figura 53 – Representação de Bode do  $\log |Z|$  e ângulos de fase para as amostras Ti-47Nb com diferentes tratamentos térmicos.

formados nestas amostras.

Na representação de Bode, as frequências mais altas correspondem à resistência da solução ( $R_e$ ), na faixa de frequências intermediárias pode-se obter as propriedades da camada de filmes passivos, e finalmente, para menores frequências, obtém-se as propriedades da interface entre as camadas passivas e a superfície do material Park Moon-Jin Hwang e Park(85). Além disso, os ângulos de fase que se aproximam de  $90^\circ$  indicam a formação de um filme de óxido denso, conferindo ao material maior resistência à corrosão Jawed et al.(36).

Partindo destes princípios, pode-se afirmar pelos dados obtidos a partir das curvas da figura 53, que o envelhecimento realizado a  $500^\circ\text{C}$  por 2 h na liga Ti-47Nb promoveu a formação de uma camada mais densa de óxidos passivos, devido ao maior ângulo de fase obtido ( $80,38^\circ$ ). Este elevado ângulo de fase pode ser um indicativo de uma maior resistência à corrosão. Este comportamento mais nobre também foi verificado nas medidas de OCP, nas curvas de polarização potenciodinâmica e potenciostática.

Na figura 54 são apresentadas curvas a partir da representação de Bode para as

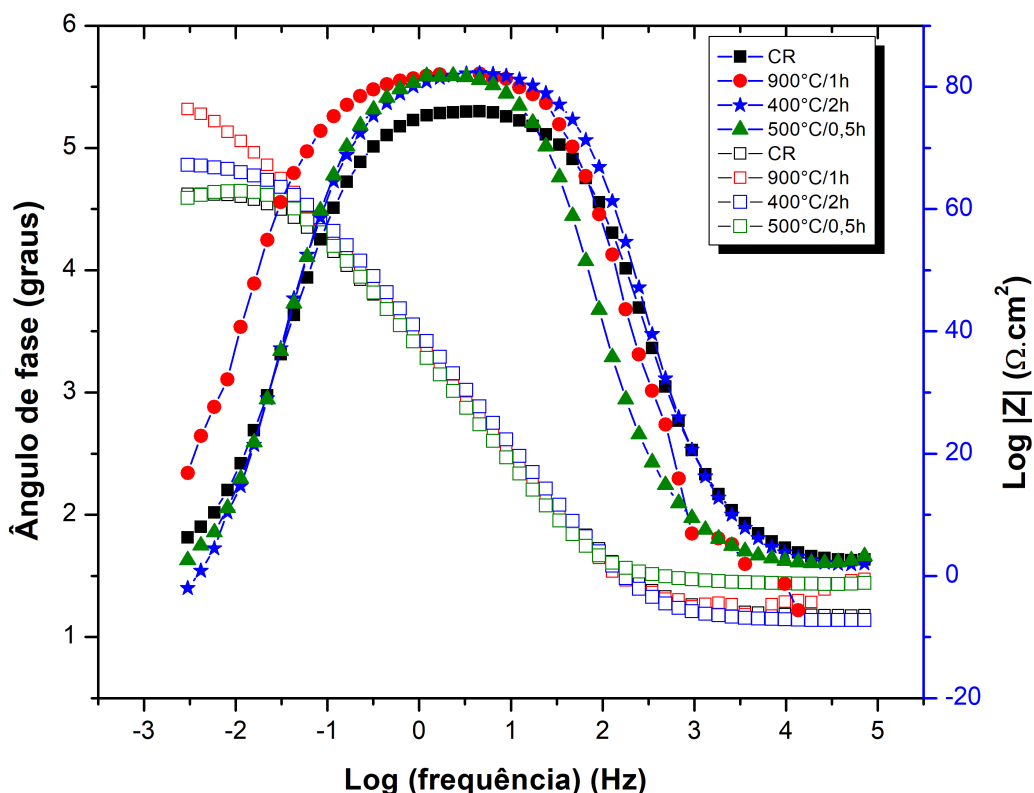


Figura 54 – Representação de Bode do  $\log |Z|$  e ângulos de fase para as amostras Ti-30Nb-7Zr com diferentes tratamentos térmicos.

amostras da liga Ti-30Nb-7Zr com diferentes tratamentos térmicos. Os ângulos de fase obtidos para todas as amostras Ti-30Nb-7Zr estão próximos a  $80^\circ$ . As amostras Ti-30Nb-7Zr-900 °C por 1 h e Ti-30Nb-7Zr-400 °C por 2 h picos mais alargados e maiores valores de módulo de impedância, todos estes fatores indicam a formação de um filme passivo mais estável e denso, que podem contribuir na maior resistência à corrosão destas amostras Okazaki(88). Por outro lado, as amostras Ti-30Nb-7Zr-CR e Ti-30Nb-7Zr-500 °C por 0,5 h apresentaram picos mais estreitos e menores valores de módulo de impedância, indicando a formação de um filme menos denso. Os resultados de impedância obtidos para as amostras da liga Ti-30Nb-7Zr corroboraram com os resultados encontrados pela análise do OCP, polarizações potenciodinâmica e potenciostática.

Com base nos resultados obtidos nesse trabalho, pode-se então identificar os tratamentos térmicos que favoreceram o aumento da resistência mecânica, sem degradar a propriedade de resistência à corrosão. Por exemplo, a amostra Ti-30Nb-7Zr envelhecida a 500°C por 0,5 h apresentou maior dureza e menor módulo de elasticidade, e ainda resistência à corrosão superior que a amostra comercial da liga F136. A amostra Ti-30Nb-7Zr recristalizada a 900°C por 1 h apresentou maior resistência à corrosão dentre todas

as amostras analisadas, além de apresentar maior resistência mecânica e menor módulo de elasticidade que a liga comercial F136. Um resumo da comparação das principais propriedades obtidas entre as amostras da liga Ti-30Nb-7Zr com a liga comercial F136 são apresentadas na tabela 14.

Tabela 14 – Melhores propriedades obtidas para a liga Ti-30Nb-7Zr em comparação com a liga comercial F136.

Propriedades	Dureza	Módulo de Elasticidade	Resistência à corrosão
Comparação entre as amostras	TNZ-500°C por 0,5 h > F136	TNZ-500°C por 0,5 h < F136	TNZ-500°C por 0,5 h > F136
	TNZ-900°C por 1 h > F136	TNZ-900°C por 1 h < F136	TNZ-900°C por 1 h > F136
	TNZ-500°C por 0,5 h > TNZ-900°C por 1 h	TNZ-900°C por 1 h < TNZ-500°C por 0,5 h	TNZ-900°C por 1 h > TNZ-500°C por 0,5 h
Melhor combinação das propriedades	<b>TNZ-900°C por 1 h</b>		



## 5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste trabalho é possível concluir que:

A liga Ti-47Nb na condição CR apresenta matriz  $\beta$  monofásica, enquanto a liga Ti-30Nb-7Zr apresenta matriz  $\beta$  com precipitados das fases  $\alpha$  e  $\alpha'$ . Após os tratamentos térmicos de recristalização, a liga Ti-30Nb-7Zr apresentou uma matriz composta pela fase  $\beta$ . Os tratamentos térmicos de envelhecimento aplicados na liga Ti-47Nb não promoveram a precipitação da fase  $\alpha$ , mas os envelhecimentos realizados na liga Ti-30Nb-7Zr nas temperaturas de 400 °C por 0,5 h e 1 h e de 500 °C promoveram a precipitação da fase  $\alpha$ .

Quanto à microdureza Vickers, as amostras Ti-47Nb-300 °C por 1 h, Ti-47Nb-500 °C por 2 h, Ti-30Nb-7Zr-300 °C por 2 h, Ti-30Nb-7Zr-500 °C por 0,5 h e Ti-30Nb-7Zr-500 °C por 1 h apresentaram maiores valores. A liga F136 apresentou maior dureza que as amostras Ti-47Nb. A maioria das amostras Ti-30Nb-7Zr submetidas a diferentes tratamentos térmicos de envelhecimento apresentaram maior dureza que a liga F136.

Os menores módulos de elasticidade foram obtidos para as amostras Ti-47Nb-300 °C por 0,5 h, Ti-47Nb-500 °C por 0,5 h, Ti-30Nb-7Zr-900 °C por 1 h, Ti-30Nb-7Zr-400 °C por 2 h. Todas as amostras Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr apresentaram menores módulos de elasticidade que a liga F136.

Em relação a resistência à corrosão, foi verificado que a precipitação de uma segunda fase aumenta a resistência mecânica, mas diminui a resistência à corrosão das ligas. As ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr apresentaram maior resistência à corrosão que a liga F136. As amostras Ti-47Nb-500 °C por 2 h, Ti-30Nb-7Zr-900 °C por 1 h e Ti-30Nb-7Zr-400 °C por 2 h apresentaram as maiores resistências à corrosão.

A amostra Ti-30Nb-7Zr-500 °C por 0,5 h apresentou elevada dureza, mas sua resistência à corrosão diminuiu em relação à amostra recristalizada a Ti-30Nb-7Zr-900 °C por 1 h. A amostra Ti-30Nb-7Zr recristalizada (900 °C por 1 h) apresentou melhor combinação de dureza, módulo de elasticidade e resistência à corrosão.

Os resultados demonstraram que as ligas Ti-47Nb e Ti-30Nb-7Zr apresentam potencial para aplicações biomédicas, pois possuem elevada resistência mecânica, com baixo módulo de elasticidade e elevada resistência à corrosão, além disso, a liga Ti-30Nb-7Zr apresenta propriedades superiores comparada a liga F136.

## 5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Para um melhor entendimento do comportamento térmico da Ti-47Nb, é sugerido a realização de tratamentos térmicos de envelhecimento em temperaturas e tempos maiores para permitir a precipitação da fase  $\alpha$ .

Investigar a presença da fase  $\omega$  por microscopia eletrônica de transmissão e determinar o efeito desta fase nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão.

Determinar outras propriedades mecânicas, tais como resistência à tração, limite de escoamento e alongamento, resistência à compressão, resistência à fadiga. Realizar o ensaio de tribocorrosão para avaliar simultaneamente os mecanismos de desgastes e de corrosão.

Realizar ensaios de biocompatibilidade *in vitro* e *in vivo* após os tratamentos térmicos.

## REFERÊNCIAS

- 1 WILLIAMS, D. F. On the nature of biomaterials. *Biomaterials*, v. 30, n. 30, p. 5897 – 5909, 2009. ISSN 0142-9612. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961209007261>>. 19, 24
- 2 PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. A. C. K.; MORAES, . A. M. BIOMATERIAIS: TIPOS, APLICAÇÕES E MERCADO. *Química Nova*, scielo, v. 38, p. 957 – 971, 08 2015. ISSN 0100-4042. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422015000700957&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422015000700957&nrm=iso)>. 19
- 3 HOLZAPFEL, B. M.; REICHERT, J. C.; SCHANTZ, J.-T.; GBURECK, U.; RACKWITZ, L.; NÖTH, U.; JAKOB, F.; RUDERT, M.; GROLL, J.; HUTMACHER, D. W. How smart do biomaterials need to be? a translational science and clinical point of view. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 65, n. 4, p. 581 – 603, 2013. ISSN 0169-409X. Bionics - Biologically inspired smart materials. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169409X12002311>>. 19
- 4 NIINOMI, M.; LIU, Y.; NAKAI, M.; LIU, H.; LI, H. Biomedical titanium alloys with Young's moduli close to that of cortical bone. *Regenerative Biomaterials*, v. 3, n. 3, p. 173–185, 03 2016. ISSN 2056-3418. Disponível em: <<https://doi.org/10.1093/rb/rbw016>>. 19, 20, 41
- 5 BRANEMARK, P. I. Osseointegrated implants in the treatment of the edentulous jaw. experience from a 10-year period. *Scand. J. Plast. Reconstr. Surg. Suppl.*, v. 16, 1977. Disponível em: <<https://ci.nii.ac.jp/naid/10007349596/en/>>. 19
- 6 ALBREKTSSON, T.; ZARB, G. A.; WORTHINGTON, P. M.; ERIKSSON, A. R. B. The long-term efficacy of currently used dental implants: a review and proposed criteria of success. *The International journal of oral & maxillofacial implants*, v. 1 1, p. 11–25, 1986. 19
- 7 PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C.; MORAES, Â. M. Biomateriais: tipos, aplicações e mercado. *Química nova*, SciELO Brasil, v. 38, n. 7, p. 957–971, 2015. 20, 23
- 8 GEETHA, M.; SINGH, A.; ASOKAMANI, R.; GOGIA, A. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – a review. *Progress in Materials Science*, v. 54, n. 3, p. 397 – 425, 2009. ISSN 0079-6425. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642508001126>>. 20, 22, 26, 27, 54, 82, 83
- 9 RAE, T. The toxicity of metals used in orthopaedic prostheses. an experimental study using cultured human synovial fibroblasts. *The Journal of bone and joint surgery. British volume*, The British Editorial Society of Bone and Joint Surgery, v. 63, n. 3, p. 435–440, 1981. 20, 22
- 10 HON, Y.-H.; WANG, J.-Y.; PAN, Y.-N. Composition/phase structure and properties of titanium-niobium alloys. *MATERIALS TRANSACTIONS*, v. 44, n. 11, p. 2384–2390, 2003. 20, 27, 28, 29, 30, 61, 63, 74, 82, 83

- 11 HAO, Y.; LI, S.; SUN, S.; YANG, R. Effect of zr and sn on young's modulus and superelasticity of ti–nb-based alloys. *Materials Science and Engineering: A*, v. 441, n. 1, p. 112 – 118, 2006. ISSN 0921-5093. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509306020351>>. 20, 26
- 12 MOHAMMED, M. T.; KHAN, Z. A.; SIDDIQUEE, A. N. Beta titanium alloys: the lowest elastic modulus for biomedical applications: a review. *Int. J. Chem. Mol. Nucl. Mater. Metall. Eng*, v. 8, n. 8, p. 726–731, 2014. 20, 23
- 13 KARRE, R.; NIRANJAN, M. K.; DEY, S. R. First principles theoretical investigations of low young's modulus beta ti–nb and ti–nb–zr alloys compositions for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 50, p. 52–58, 2015. 20
- 14 EISENBARTH, E.; VELTEN, D.; MÜLLER, M.; THULL, R.; BREME, J. Biocompatibility of  $\beta$ -stabilizing elements of titanium alloys. *Biomaterials*, Elsevier, v. 25, n. 26, p. 5705–5713, 2004. 20
- 15 CHEN, Q.; THOUAS, G. A. Metallic implant biomaterials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 87, p. 1 – 57, 2015. ISSN 0927-796X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X14001077>>. 22
- 16 NIINOMI, m. Recent metallic materials for biomedical applications. v. 33, n. 477, 2002. 22, 27, 42, 83
- 17 TOMLJENOVIC, L. Aluminum and Alzheimer's Disease: After a Century of Controversy, Is There a Plausible Link? *Journal of Alzheimer's Disease*, p. 567–598, 01 2011. 22
- 18 HUSSEIN, M. A.; MOHAMMED, A. S.; AL-AQEELI, N. Wear characteristics of metallic biomaterials: a review. *Materials*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 8, n. 5, p. 2749–2768, 2015. 23
- 19 NIINOMI, M.; NAKAI, M.; HIEDA, J. Development of new metallic alloys for biomedical applications. *Acta Biomaterialia*, v. 8, n. 11, p. 3888 – 3903, 2012. ISSN 1742-7061. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1742706112002942>>. 23
- 20 NIINOMI, M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. *Science and technology of advanced Materials*, IOP Publishing, v. 4, n. 5, p. 445, 2003. 24
- 21 SANTOS, G. A. dos. *Tecnologia dos Materiais Metálicos: Propriedades, Estruturas e Processos de Obtenção*. [S.l.]: Saraiva Educação SA, 2015. 24
- 22 PARK, J.; LAKES, R. S. *Biomaterials: an introduction*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2007. 24
- 23 JÚNIOR, R. F. P. Nióbio. *Economia Mineral do Brasil. Departamento Nacional de Produção Mineral. DNPM*, p. 129–147, 2009. 25
- 24 HABASHI, F. Niobium, physical and chemical properties. In: \_\_\_\_\_. *Encyclopedia of Metalloproteins*. New York, NY: Springer New York, 2013. p. 1552–1554. ISBN 978-1-4614-1533-6. Disponível em: <[https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1533-6\\_384](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1533-6_384)>. 25

- 25 MURRAY, N. G.; JABLOKOV, V. R.; FREESE, H. L. Mechanical and physical properties of titanium-12molybdenum-6zirconium-2iron beta titanium alloy. In: *Titanium, Niobium, Zirconium, and Tantalum for Medical and Surgical Applications*. [S.l.]: ASTM International, 2006. 25, 27
- 26 CALLISTER, W. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. LTC, 2013. ISBN 9788521621249. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=7DrqNAEACAAJ>>. 25, 70, 76, 87
- 27 Credits. In: *Alloy Phase Diagrams*. [S.l.]: ASM International, 2016. ISBN 978-1-62708-163-4. 25, 28
- 28 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM F67-13*: Standard specification for unalloyed titanium, for surgical implant applications (uns r50250, uns r50400, uns r50550, uns r50700). West Conshohocken, PA, 2017. 6 p. 26
- 29 ABDELHADY, M. S.; FUWA, H.; HINOSHITA, K.; KIMURA, H.; SHINZATO, Y.; MORINAGA, M. Phase stability change with zr content in -type ti-nb alloys. In: . [S.l.: s.n.], 2007. 26
- 30 MOFFAT, D. L.; LARBALESTIER, D. C. The competition between the alpha and omega phases in aged ti-nb alloys. *Metallurgical Transactions A*, v. 19, n. 7, p. 1687–1694, Jul 1988. ISSN 1543-1940. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF02645136>>. 27, 61, 63, 66, 75
- 31 LOPES, E.; CREMASCO, A.; AFONSO, C.; CARAM, R. Effects of double aging heat treatment on the microstructure, vickers hardness and elastic modulus of ti–nb alloys. *Materials Characterization*, v. 62, n. 7, p. 673 – 680, 2011. ISSN 1044-5803. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S104458031100091X>>. 27, 38, 40, 41, 73, 74, 82, 83
- 32 KIM, H.; IKEHARA, Y.; KIM, J.; HOSODA, H.; MIYAZAKI, S. Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of ti–nb binary alloys. *Acta Materialia*, v. 54, n. 9, p. 2419 – 2429, 2006. ISSN 1359-6454. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645406000942>>. 27, 73
- 33 KIM, H. Y.; HASHIMOTO, S.; KIM, J. I.; HOSODA, H.; MIYAZAKI, S. Mechanical properties and shape memory behavior of ti-nb alloys. *materials Transactions*, The Japan Institute of Metals and Materials, v. 45, n. 7, p. 2443–2448, 2004. 29, 31
- 34 HELTH, A.; PILZ, S.; KIRSTEN, T.; GIEBELER, L.; FREUDENBERGER, J.; CALIN, M.; ECKERT, J.; GEBERT, A. Effect of thermomechanical processing on the mechanical biofunctionality of a low modulus ti-40nb alloy. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 65, p. 137 – 150, 2017. ISSN 1751-6161. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1751616116302776>>. 31, 68
- 35 MIYAZAKI, S.; KIM, H. Y.; HOSODA, H. Development and characterization of ni-free ti-base shape memory and superelastic alloys. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 438, p. 18–24, 2006. 29
- 36 JAWED, S.; RABADIA, C.; LIU, Y.; WANG, L.; QIN, P.; LI, Y.; ZHANG, X.; ZHANG, L. Strengthening mechanism and corrosion resistance of beta-type ti-nb-zr-mn alloys. *Materials Science and Engineering: C*, v. 110, p. 110728, 2020. ISSN 0928-4931.

- Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493119334009>>. 32, 98, 101
- 37 NAGAY, B.; CORDEIRO, J.; RIBEIRO, A.; CRUZ, N.; RANGEL, E.; FAIS, L.; VAZ, L.; BARÃO, V. Funcionalização da liga experimental ti-nb-zr-ta com revestimento biomimético produzido por plasma eletrolítico de oxidação. *ARCHIVES OF HEALTH INVESTIGATION*, v. 7, 2018. 32
- 38 EL-BAGOURY, N.; AHMED, S. I.; ALI, O. A. A.; EL-HADAD, S.; FALLATAH, A. M.; MERSAL, G. A. M.; IBRAHIM, M. M.; WYSOCKA, J.; RYL, J.; BOUKHERROUB, R.; AMIN, M. A. The influence of microstructure on the passive layer chemistry and corrosion resistance for some titanium-based alloys. *Materials*, v. 12, n. 8, 2019. ISSN 1996-1944. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1996-1944/12/8/1233>>. 32, 45, 46, 97
- 39 SUNGTONG, W.; KHANTACHAWANA, A. Effect of zr addition on mechanical properties of ti-nb-zr alloys for biomedical applications. In: TRANS TECH PUBL. *Advanced Materials Research*. [S.l.], 2012. v. 463, p. 841–844. 32, 42
- 40 SUN, B.; MENG, X. L.; GAO, Z. Y.; CAI, W.-H. Martensitic transformation and shape memory effect of ti-16nb-xzr (x = 0–8) alloys. *Physics of Metals and Metallography*, v. 120, p. 750 – 755, 2019. 32, 60, 76
- 41 KIM, J.; KIM, H.; INAMURA, T.; HOSODA, H.; MIYAZAKI, S. Shape memory characteristics of ti-22nb-(2–8) zr (at.%) biomedical alloys. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 403, n. 1-2, p. 334–339, 2005. 32, 33
- 42 KIM, K. M.; KIM, H. Y.; MIYAZAKI, S. Effect of zr content on phase stability, deformation behavior, and young's modulus in ti-nb-zr alloys. *Materials*, v. 13, n. 2, 2020. ISSN 1996-1944. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1996-1944/13/2/476>>. 32, 34, 42, 60, 74
- 43 FAN, J.; LI, J.; KOU, H.; HUA, K.; TANG, B.; ZHANG, Y. Influence of solution treatment on microstructure and mechanical properties of a near beta titanium alloy ti-7333. *Materials & Design*, v. 83, p. 499 – 507, 2015. ISSN 0264-1275. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127515003652>>. 35
- 44 WELSCH, G.; BOYER, R.; COLLINGS, E. *Materials properties handbook: titanium alloys*. [S.l.]: ASM international, 1993. 35
- 45 JR, J. D. M. Heat treating titanium and its alloys. *Heat treating progress*, p. 47, 2001. 35, 36
- 46 BROOKS, C. *Heat Treatment, Structure, and Properties of Nonferrous Alloys*. American Society for Metals, 1982. ISBN 9780871701381. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=E32IAQAACAAJ>>. 36, 37
- 47 LIN, J.; OZAN, S.; MUNIR, K.; WANG, K.; TONG, X.; LI, Y.; LI, G.; WEN, C. Effects of solution treatment and aging on the microstructure, mechanical properties, and corrosion resistance of a  $\beta$  type ti-ta-hf-zr alloy. *RSC Adv.*, The Royal Society of Chemistry, v. 7, p. 12309–12317, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C6RA28464G>>. 36, 38, 88, 92

- 48 BIESIEKIERSKI, A.; LIN, J.; MUNIR, K.; OZAN, S.; LI, Y.; WEN, C. An investigation of the mechanical and microstructural evolution of a tinbzr alloy with varied ageing time. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 8, n. 1, p. 1–12, 2018. 37, 39
- 49 OHMORI, Y.; OGO, T.; NAKAI, K.; KOBAYASHI, S. Effects of phase precipitation on transformations in a metastable titanium alloy. *Materials Science and Engineering: A*, v. 312, n. 1, p. 182 – 188, 2001. ISSN 0921-5093. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509300018918>>. 39
- 50 BÖNISCH, M.; CALIN, M.; WAITZ, T.; PANIGRAHI, A.; ZEHETBAUER, M.; GEBERT, A.; SKROTZKI, W.; ECKERT, J. Thermal stability and phase transformations of martensitic ti–nb alloys. *Science and Technology of Advanced Materials*, Taylor & Francis, v. 14, n. 5, p. 055004, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/1468-6996/14/5/055004>>. 42, 76
- 51 BÖNISCH, M.; PANIGRAHI, A.; CALIN, M.; WAITZ, T.; ZEHETBAUER, M.; SKROTZKI, W.; ECKERT, J. Thermal stability and latent heat of nb–rich martensitic ti–nb alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 697, p. 300 – 309, 2017. ISSN 0925-8388. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838816340269>>. 42, 60, 63, 66, 70, 75, 76
- 52 ACHARYA, S.; PANICKER, A. G.; LAXMI, D. V.; SUWAS, S.; CHATTERJEE, K. Study of the influence of zr on the mechanical properties and functional response of ti–nb–ta–zr–o alloy for orthopedic applications. *Materials & Design*, Elsevier, v. 164, p. 107555, 2019. 42
- 53 WANG, J.; LI, Q.; XIONG, C.; LI, Y.; SUN, B. Effect of zr on the martensitic transformation and the shape memory effect in ti–zr–nb–ta high-temperature shape memory alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 737, p. 672 – 677, 2018. ISSN 0925-8388. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838817341786>>. 42
- 54 XU, J.; TAO, S.; BAO, L.; LUO, J.; ZHENG, Y. Effects of mo contents on the microstructure, properties and cytocompatibility of the microwave sintered porous ti–mo alloys. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 97, p. 156–165, 2019. 42
- 55 FERRARI, A.; PAULSEN, A.; LANGENKÄMPER, D.; PIORUNEK, D.; SOMSEN, C.; FRENZEL, J.; ROGAL, J.; EGGELER, G.; DRAUTZ, R. Discovery of new stable and high-temperature ti–ta–x shape memory alloys from first principles calculations. *arXiv preprint arXiv:1905.05680*, 2019. 42
- 56 MENDIS, S.; XU, W.; TANG, H.; JONES, L.; LIANG, D.; THOMPSON, R.; CHO-ONG, P.; BRANDT, M.; QIAN, M. Characteristics of oxide films on ti-(10–75) ta alloys and their corrosion performance in an aerated hank’s balanced salt solution. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 506, p. 145013, 2020. 42
- 57 YANG, R.; RAHMAN, K.; RAKHYMBERDIYEV, A.; DYE, D.; VORONTSOV, V. Mechanical behaviour of ti–nb–hf alloys. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 740, p. 398–409, 2019. 42
- 58 YI, R.; LIU, H.; YI, D.; WAN, W.; WANG, B.; JIANG, Y.; YANG, Q.; WANG, D.; GAO, Q.; XU, Y. et al. Precipitation hardening and microstructure evolution of the

- ti-7nb-10mo alloy during aging. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 63, p. 577–586, 2016. 42, 43
- 59 SCHENK, R. The corrosion properties of titanium and titanium alloys. In: *Titanium in medicine*. [S.l.]: Springer, 2001. p. 145–170. 44
- 60 ELIAZ, N. Corrosion of metallic biomaterials: A review. *Materials*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 12, n. 3, p. 407, 2019. 44
- 61 NEWMAN, M. G. et al. *Carranza periodontia clínica*. [S.l.]: Elsevier Brasil, 2012. 44
- 62 REYES, K. M.; KUROMOTO, N. K.; CLARO, A. P. R. A.; MARINO, C. E. B. Electrochemical stability of binary TiNb for biomedical applications. *Materials Research Express*, IOP Publishing, v. 4, n. 7, p. 075402, jul 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F2053-1591%2Faa6ee4>>. 45, 88
- 63 MEISTER, S. *grain and particle analysis with line intersection method*. 2020. 19 de jan. de 2019. Disponível em: <<https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/35203-grain-and-particle-analysis-with-line-intersection-method>>. 53
- 64 YILMAZ, E.; GÖKÇE, A.; FINDIK, F.; GULSOY, H. Ö. Assessment of ti-16nb-xzr alloys produced via pim for implant applications. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 134, p. 7–14, 2017. 58, 74
- 65 ILLARIONOV, A. G.; NARYGINA, I. V.; GRIB, S. V. Temperature range definition of phase transformation in experimental biocompatible ti-nb-zr system alloys by various methods. *Materials Today: Proceedings*, v. 19, p. 2385 – 2388, 2019. ISSN 2214-7853. International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment 2019. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785319329839>>. 58
- 66 Chilnicean, G.-A.; Sprâncenatu, R.; Zhao, X.; Crăciunescu, C. M. Development of Ti-Nb-Zr shape memory alloys. In: *American Institute of Physics Conference Series*. [S.l.: s.n.], 2017. (American Institute of Physics Conference Series, v. 1916), p. 040008. 60
- 67 ZHANG, Y.; LIU, H.; JIN, Z. Thermodynamic assessment of the nb-ti system. *Calphad*, v. 25, n. 2, p. 305 – 317, 2001. ISSN 0364-5916. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0364591601000517>>. 61, 66, 75, 76
- 68 CAO, F.; CHANDRAN, K. R. The role of crack origin size and early stage crack growth on high cycle fatigue of powder metallurgy ti-6al-4v alloy. *International Journal of Fatigue*, Elsevier, v. 102, p. 48–58, 2017. 61
- 69 BAHL, S.; KRISHNAMURTHY, A. S.; SUWAS, S.; CHATTERJEE, K. Controlled nanoscale precipitation to enhance the mechanical and biological performances of a metastable  $\beta$  ti-nb-sn alloy for orthopedic applications. *Materials & Design*, v. 126, p. 226 – 237, 2017. ISSN 0264-1275. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127517303702>>. 68
- 70 TADDEI, E. B.; HENRIQUES, V. A. R.; SILVA, R. M. d.; CAIRO, C. A. A. Age-hardening of Ti-35Nb-7Zr-5Ta alloy for orthopaedic implants. *Materials Research*, scielo, v. 10, p. 289 – 292, 09 2007. ISSN 1516-1439. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1516-14392007000300013&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392007000300013&nrm=iso)>. 68



- 71 IVASISHIN, O.; MARKOVSKY, P.; SEMIATIN, S.; WARD, C. Aging response of coarse- and fine-grained beta titanium alloys. *Materials Science and Engineering: A*, v. 405, n. 1, p. 296 – 305, 2005. ISSN 0921-5093. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509305006428>>. 73
- 72 WARD, C. H. Microstructure evolution and its effect on tensile and fracture behaviour of ti-ai-nb alpha intermetallics. *International Materials Reviews*, Taylor & Francis, v. 38, n. 2, p. 79–101, 1993. Disponível em: <<https://doi.org/10.1179/imr.1993.38.2.79>>. 73
- 73 WANG, Y.; ZHAO, Y.; LIAN, Q.; LIAO, X.; VALIEV, R.; RINGER, S.; ZHU, Y.; LAVERNIA, E. Grain size and reversible beta-to-omega phase transformation in a ti alloy. *Scripta Materialia*, v. 63, n. 6, p. 613 – 616, 2010. ISSN 1359-6462. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646210003702>>. 74, 75
- 74 MA, L.; CHENG, H.; CHUNG, C.; YUAN, B. Effect of heat treatment time on microstructure and mechanical properties of ti–19nb–9zr (at%) shape memory alloy. *Materials Science and Engineering: A*, v. 561, p. 427 – 433, 2013. ISSN 0921-5093. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509312014888>>. 74, 75
- 75 POONDLA, N.; SRIVATSAN, T.; PATNAIK, A.; PETRAROLI, M. A study of the microstructure and hardness of two titanium alloys: Commercially pure and ti–6al–4v. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 486, n. 1, p. 162 – 167, 2009. ISSN 0925-8388. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838809013322>>. 74
- 76 GIL, F.; APARICIO, C.; PLANELL, J. Effect of oxygen content on grain growth kinetics of titanium. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, Springer GmbH & Co, Auslieferungs-Gesellschaft, v. 10, n. 5, p. 263–266, 9 2002. ISSN 1064-7562. 76
- 77 SAUER, C.; LUETJERING, G. Thermo-mechanical processing of high strength  $\beta$  -titanium alloys and effects on microstructure and properties. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 117, n. 3, p. 311 – 317, 2001. ISSN 0924-0136. Containing keynote papers presented at the proceedings of THERMEC'2000, the International conference on Processing and manufacturing of Advanced Materials. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924013601007889>>. 78
- 78 KOLLI, R. P.; DEVARAJ, A. A review of metastable beta titanium alloys. *Metals*, v. 8, n. 7, 2018. ISSN 2075-4701. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2075-4701/8/7/506>>. 78
- 79 KARRE, R.; KODLI, B. K.; RAJENDRAN, A.; J., N.; PATTANAYAK, D. K.; AMEYAMA, K.; DEY, S. R. Comparative study on ti-nb binary alloys fabricated through spark plasma sintering and conventional p/m routes for biomedical application. *Materials Science and Engineering: C*, v. 94, p. 619 – 627, 2019. ISSN 0928-4931. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493118304612>>. 83
- 80 LI, P.; MA, X.; WANG, D.; ZHANG, H. Microstructural and mechanical properties of beta-type ti–nb–sn biomedical alloys with low elastic modulus. *Metals*, v. 9, n. 6, 2019. ISSN 2075-4701. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2075-4701/9/6/712>>. 83
- 81 AFZALI, P.; GHOMASHCHI, R.; OSKOUEI, R. H. On the corrosion behaviour of low modulus titanium alloys for medical implant applications: A review. *Metals*, v. 9, n. 8, 2019. ISSN 2075-4701. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2075-4701/9/8/878>>. 86

- 82 LU, J.; GE, P.; LI, Q.; ZHANG, W.; HUO, W.; HU, J.; ZHANG, Y.; ZHAO, Y. Effect of microstructure characteristic on mechanical properties and corrosion behavior of new high strength ti-1300 beta titanium alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 727, p. 1126 – 1135, 2017. ISSN 0925-8388. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838817329778>>. 86
- 83 LI, Q.; LI, J.; MA, G.; LIU, X.; PAN, D. Influence of  $\omega$  phase precipitation on mechanical performance and corrosion resistance of ti–nb–zr alloy. *Materials & Design*, v. 111, p. 421 – 428, 2016. ISSN 0264-1275. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127516311844>>. 86
- 84 GENTIL, V. *Corrosão*. LTC, 2011. ISBN 9788521618041. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=HWtdGwAACAAJ>>. 90
- 85 PARK MOON-JIN HWANG, H.-J. S. K. H.; PARK, Y.-J. Electrochemical and mechanical properties of cast ti-v alloys for dental applications. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 11, feb 2016. Disponível em: <<http://www.electrochemsci.org/abstracts/vol11/110705552.pdf>>. 98, 101
- 86 ZAREIDOOST, A.; YOUSEFPOUR, M. A study on the mechanical properties and corrosion behavior of the new as-cast tznt alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*, v. 110, p. 110725, 2020. ISSN 0928-4931. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493119340263>>. 100
- 87 SOUZA, E. C. d.; ROSSITTI, S. A. M.; FORTULAN, C. A.; ROLLO, J. A. M. D. d. A. Influence of ferrite phase content on the electrochemical properties of duplex stainless steels. *Materials Research*, scielo, v. 20, p. 21–29, 02 2017. ISSN 1516-1439. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1516-14392017000100021&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392017000100021&nrm=iso)>. 100
- 88 OKAZAKI, Y. Characterization of oxide film of implantable metals by electrochemical impedance spectroscopy. *Materials*, v. 12, n. 21, 2019. ISSN 1996-1944. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1996-1944/12/21/3466>>. 102