AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS À BASE DE Ti-Nb-Zr-(Ta) PROCESSADAS
POR METALURGIA DO PÓ PARA APLICAÇÃO COMO BIOMATERIAL**

NARAYANNA MARQUES FERREIRA MENDES

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientador:

Prof. Dr. Hidetoshi Takiishi

Coorientadora:

Profa. Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani

São Paulo

2016

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS À BASE DE Ti-Nb-Zr-(Ta) PROCESSADAS
POR METALURGIA DO PÓ PARA APLICAÇÃO COMO BIOMATERIAL**

NARAYANNA MARQUES FERREIRA MENDES

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientador:

Prof. Dr. Hidetoshi Takiishi

Coorientadora:

Profa. Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

São Paulo

2016

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

MENDES, N. M. F. ***Obtenção e caracterização de ligas à base de Ti-Nb-Zr-(Ta) processadas por metalurgia do pó para aplicação como biomaterial.*** 2016. 158 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Mendes, Narayanna Marques Ferreira
Obtenção e caracterização de ligas à base de Ti-Nb-Zr-(Ta)
processadas por metalurgia do pó para aplicação como
biomaterial / Narayanna Marques Ferreira Mendes; orientador
Hidetoshi Takiishi; co-orientador Ana Helena de Almeida
Bressiani . -- São Paulo, 2016.
158 p.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia
Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e
Nucleares, São Paulo, 2016.

1. ligas de titânio. 2. metalurgia do pó. 3. tratamento
térmico. I. Takiishi, Hidetoshi , orient. II. Bressiani , Ana
Helena de Almeida, co-orient. III. Título.

ATA DE DEFESA

Aluno: 85134 - 7790401 - 2 / Página 1 de 1

Ata de defesa pública de Tese do(a) Senhor(a) Narayanna Marques Ferreira Mendes no Programa: Tecnologia Nuclear, do(a) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Universidade de São Paulo.

Aos 17 dias do mês de junho de 2016, no(a) Aud. Rui Ribeiro Franco realizou-se a Defesa da Tese do(a) Senhor(a) Narayanna Marques Ferreira Mendes, apresentada para a obtenção do título de Doutora intitulada:

"Obtenção e caracterização de ligas à base de Ti-Nb-Zr-(Ta) processadas por metalurgia do pó para aplicação como biomaterial"

Após declarada aberta a sessão, o(a) Sr(a) Presidente passa a palavra ao candidato para exposição e a seguir aos examinadores para as devidas arguições que se desenvolvem nos termos regimentais. Em seguida, a Comissão Julgadora proclama o resultado:

Nome dos Participantes da Banca	Função	Sigla da CPG	Resultado
Hidetoshi Takiishi	Presidente	IPEN	<u>Aprovado</u>
Jesualdo Luiz Rossi	Titular	IPEN	<u>Aprovado</u>
Margarida Juri Saeki	Titular	UNESP - Externo	<u>APPROVADO</u>
Sandra Giacomini Schneider	Titular	EEL - USP	<u>Aprovado</u>
Paulo Antônio Pereira Wendhausen	Titular	UFSC - Externo	<u>Aprovado</u>

Resultado Final: APPROVADO

Parecer da Comissão Julgadora *

Eu, Ana Claudia Martinelli Feher _____, lavrei a presente ata, que assino juntamente com os(as) Senhores(as). São Paulo, aos 17 dias do mês de junho de 2016.

Jesualdo Luiz Rossi

Margarida Juri Saeki

Sandra Giacomini Schneider

Paulo Antônio Pereira Wendhausen

Hidetoshi Takiishi
Presidente da Comissão Julgadora

* Obs: Se o candidato for reprovado por algum dos membros, o preenchimento do parecer é obrigatório.

A defesa foi homologada pela Comissão de Pós-Graduação em _____ e, portanto, o(a) aluno(a) faz jus ao título de Doutora em Ciências obtido no Programa Tecnologia Nuclear - Área de concentração: Tecnologia Nuclear - Materiais.

Presidente da Comissão de Pós-Graduação

Aos meus pais, Francisca Marques de Lima e José Alves Ferreira, e ao meu amado esposo Marcio Mendes, com muito amor e gratidão.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP) pela oportunidade da realização do curso de pós-graduação em nível de Doutorado no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear – Materiais.

Ao Dr. Hidetoshi Takiishi, meu orientador, pela confiança depositada, pela compreensão e tempo despendido em discussões que valorizaram esse trabalho.

À Dr^a. Ana Helena de Almeida Bressiani, minha co-orientadora, pela acolhida no IPEN e direcionamento ao grupo de pesquisa para desenvolvimento deste trabalho, pelas inúmeras conversas, discussões, críticas e valiosas sugestões que conduziram para concretização deste doutorado.

Ao órgão de fomento, CAPES, pela bolsa concedida nos primeiros meses de trabalho.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, IFSP, pelo incentivo à qualificação de seu corpo docente e por ter concedido o afastamento de minhas atividades para realização deste trabalho.

Ao Departamento de Mecânica, DEM, do IFSP por todo apoio durante o tempo de afastamento para qualificação.

As equipes técnicas dos laboratórios do Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais (CCTM) pelo empenho e contribuição nas análises realizadas. Aos colegas e amigos do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais do IPEN pelo convívio e aprendizado ao longo dos quatro anos de doutorado.

Aos meus pais, que me deram educação, formação básica e sempre foram meus maiores incentivadores. A toda família, pelo apoio e confiança em tudo que faço.

Ao meu esposo Marcio Mendes por ajudar-me no desenvolvimento deste trabalho estando sempre ao meu lado com muita paciência, durante a parte prática, discussão teórica, nos bons e maus momentos, ao longo de toda essa trajetória.

*“Tudo que você é capaz de imaginar,
você é capaz de realizar.”*

Walt Disney

RESUMO

MENDES, N. M. F. ***Obtenção e caracterização de ligas à base de Ti-Nb-Zr-(Ta) processadas por metalurgia do pó para aplicação como biomaterial.*** 2016. 158 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Ligas quaternárias de titânio do sistema Ti-Nb-Ta-Zr são aplicadas como biomaterial devido à baixa massa específica, alta resistência ao desgaste, elevada resistência à corrosão, alta rigidez, baixo módulo de elasticidade e alta biocompatibilidade. O objetivo deste estudo foi analisar a atuação do tântalo como elemento estabilizador da fase β na formação de novas ligas quaternárias de Ti-Nb-Ta-Zr utilizando como base, a composição da liga ternária Ti-13Nb-13Zr, avaliando sua influência nas transformações microestruturais, mudanças de fases, microdureza e resistência à corrosão. Foram obtidas, ligas nas seguintes formulações, Ti-(13-x)Nb-(x)Ta-13Zr e Ti-13Nb-(13-y)Zr-(y)Ta com x, y = 1,5 – 3 – 4,5 e 6 % em massa. Os pós de partida (Ti, Nb e Zr) foram obtidos pelo método de hidrogenação e homogeneizados com Ta-cp em moinho planetário de alta energia. As amostras foram compactadas em matriz cilíndrica uniaxial seguidas de compactação isostática à frio, depois, sinterizadas com temperatura de 1150 °C / 10 h em vácuo e diferentes condições de resfriamento. As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, massa específica, técnica de difração de raios X, microdureza Vickers e ensaio eletroquímico de corrosão. A liga quaternária que produziu melhor resultado comparado a liga ternária foi a composição com 6 % em massa de tântalo, Ti-13Nb-6Ta-7Zr, com microestrutura composta de uma matriz de fase β e regiões de fase α com grãos equiaxiais e estruturas Widmanstätten, 96 % da densidade teórica, 347 HV de microdureza e densidade de corrente $2 \times 10^{-11} \text{ A cm}^{-2}$.

Palavras-chave: ligas de titânio, metalurgia do pó, tratamento térmico.

ABSTRACT

MENDES, N. M. F. **Obtention and characterization of the alloys-based *Ti-Nb-Zr-(Ta)***. 2016. 158 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Quaternary titanium alloys of Ti-Nb-Zr-Ta system are applied as biomaterial due low density, high strength wear, good corrosion resistance, high stiffness, low Young's modulus and high biocompatibility. The aim the present research was study tantalum effect as β stabilising elements to formation new quaternary Ti-Nb-Zr-Ta alloys based on the Ti-13Nb-13Zr alloy, evaluating the influence the microstructure transformations, phase changes, microhardness and corrosion resistance. Ti-(13-x)Nb-xTa-13Zr and Ti-13Nb-(13-y)Zr-(y)Ta alloys, where x, y = 1.5 – 3 – 4.5 and 6 %wt were produced. The starting powders (Ti, Nb and Zr) were obtained by hydrogenation method and homogenized with metallic tantalum high-energy planetary milling. Samples were produced by uniaxial and cold isostatic pressing with consolidation by sintering at 1150 °C for 10 hours under high vacuum under and different condition cooling. Sintered samples were characterized for SEM-EDS, density by Archimedes method, XRD, microhardness Vickers and potentiodynamic measurements. The quaternary alloy with better result compared to ternary alloy was the composition 6 %wt-Ta, Ti-13Nb-6Ta-7Zr. The microstructure of alloy consists of β -phase matrix and α -phase region of two structures: equiaxed and needle-like grains, known as Widmanstätten, with values of 96 % theoretical density, 347 HV, current density $2 \times 10^{-11} \text{ A cm}^{-2}$.

Key words: titanium alloys, powder metallurgy, heat treatment.

LISTA DE FIGURAS

Página

Figura 1 - Célula unitária das fases α e β com seus respectivos planos de maior densidade atômica planar.	21
Figura 2 - Esquema do mecanismo de deformação plástica favorecida da estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) para estrutura hexagonal compacta (HC).	23
Figura 3 - Elementos α e β -estabilizadores para o titânio.....	25
Figura 4 - Representações esquemáticas dos diagramas de fases das ligas de titânio.	26
Figura 5 - Diagrama de fase pseudobinário para ligas de titânio.....	30
Figura 6 - Fluxograma esquemático do procedimento experimental neste trabalho.	41
Figura 7 - Amostras cilíndricas obtidas por compactação isostática a frio.....	46
Figura 8 – Imagem de amostras sinterizadas por 1150 °C / 10 h com resfriamento dentro do forno.....	46
Figura 9 - Particulados de TiH ₂ . Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura mostrando a morfologia irregular de partículas com formações de ângulos vivos.	51
Figura 10 - Particulados de NbH. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura mostrando a morfologia irregular das partículas com formações de ângulos vivos.	51
Figura 11 - Particulados de ZrH. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura mostrando a morfologia esponjosa das partículas com certo grau de porosidade.	52
Figura 12 - Particulados de tântalo. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura apresentando a morfologia das partículas alongadas, interconectadas e mais uniformes, com extremidades arredondadas.	52
Figura 13 - Padrão de difração de raios X apresentando apenas a fase TiH ₂	53
Figura 14 - Padrão de difração de raios X apresentando apenas a fase NbH _{0,89}	53
Figura 15 - Padrão de difração de raios X apresentando apenas a fase ZrH ₂	54
Figura 16 - Padrão de difração de raios X apresentando apenas a fase do tântalo.	54
Figura 17 - Distribuição do tamanho de partícula dos particulados, após processo de moagem de alta energia. Sistema quaternário variando nióbio e tântalo (NT): N1,5T / N3T / N4,5T e N6T.....	55
Figura 18 - Distribuição do tamanho de partícula dos particulados após processo de moagem de alta energia. Sistema quaternário variando tântalo e zircônio (TZ): 1,5TZ / 3TZ / 4,5TZ e 6TZ, ambos comparados com o sistema ternário (TNZ): 13N13Z.	55

Figura 19 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura do particulado após moagem de alta energia referente ao sistema ternário (TNZ): 13N13Z. (A) Aspecto geral da distribuição de partículas e aglomerados de partículas. (B) Superfície de aglomerado de partículas. (C) Mapa composicional da região em estudo obtida por microanálise por energia dispersiva (EDS).	58
Figura 20 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura do particulado após moagem de alta energia referente ao sistema quaternário (NT): N1,5T. (A) Aspecto geral da distribuição de partículas e aglomerados de partículas. (B) Superfície de aglomerado de partículas. (C) Mapa composicional da região em estudo obtida por microanálise por energia dispersiva (EDS).	60
Figura 21 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura do particulado após moagem de alta energia referente ao sistema quaternário (TZ): 6TZ. (A) Aspecto geral dos particulados e aglomerados de partículas. (B) Superfície de aglomerado de partículas. (C) Mapa composicional da região em estudo obtida por microanálise por energia dispersiva (EDS).	61
Figura 22 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga ternária (TNZ): 13Nb13Zr, sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento no forno.	63
Figura 23 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga ternária (TNZ): 13Nb13Zr sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento ao ar.	65
Figura 24 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga ternária (TNZ): 13Nb13Zr sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento em água.	66
Figura 25 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da liga ternária (TNT): 13N13Z, sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento ao ar, com ênfase na fase α disposta em grãos equiaxiais e da estrutura <i>Widmanstätten</i> ($\alpha + \beta$) para aumento de 4000x. Ataque superficial: solução Kroll.	69
Figura 26 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da liga ternária (TNT): 13N13Z, sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento em água apresentando o estágio parcial de dissolução de porções de titânio. Ataque superficial: solução Kroll.	70
Figura 27 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (NT): N1,5T sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento no forno.	71
Figura 28 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (NT): N1,5T sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento ao ar.	72
Figura 29 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (NT): N1,5T sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento em água.	74
Figura 30 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (NT): N3T sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento no forno.	75

Figura 31 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (NT): N3T sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento ao ar.....	77
Figura 32 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (NT): N3T sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento em água.....	78
Figura 33 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (NT): N4,5T sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento no forno.....	80
Figura 34 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (NT): N4,5T sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento ao ar.....	81
Figura 35 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (NT): N4,5T sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento em água.	83
Figura 36 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (NT): N6T sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento no forno.....	84
Figura 37 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (NT): N6T sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento ao ar.....	86
Figura 38 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (NT): N6T sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento em água.....	87
Figura 39 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (NT): N1,5T sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento ao ar. (A) Visão geral da área escolhida para estudo. (B) Ênfase da fase α dispostas em grãos equiaxiais e estrutura <i>Widmanstätten</i>	90
Figura 40 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (NT): N6T sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento ao ar. (A) Visão geral da área escolhida para estudo. (B) Ênfase da fase α dispostas em grãos equiaxiais e estrutura <i>Widmanstätten</i>	91
Figura 41 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (TZ): 1,5TZ sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento no forno.....	92
Figura 42 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (TZ): 1,5TZ sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento ao ar.....	94
Figura 43 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (TZ): 1,5TZ sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento em água.	95
Figura 44 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (TZ): 3TZ sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento no forno.....	97
Figura 45 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (TZ): 3TZ sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento ao ar.....	98
Figura 46 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (TZ): 3TZ sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento em água.....	100

Figura 47 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (TZ): 4,5TZ sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento no forno.....	101
Figura 48 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (TZ): 4,5TZ sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento ao ar.....	103
Figura 49 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (TZ): 4,5TZ sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento em água.....	105
Figura 50 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (TZ): 6TZ sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento no forno.....	106
Figura 51 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (TZ): 6TZ sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento ao ar.....	108
Figura 52 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (TZ): 6TZ sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento em água.....	109
Figura 53 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (TZ): 3TZ sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento ao ar. (A) Visão geral da área escolhida para estudo. (B) Ênfase da fase α nos contornos de grãos β e aparente na forma da estrutura <i>Widmanstätten</i>	112
Figura 54 - Diagrama de <i>Arrhenius</i> com a autodifusão do titânio e vários elementos de ligas nas fases α e β do titânio. (Linha pontilhada: temperatura de transformação de $\beta \rightarrow \alpha$).....	113
Figura 55 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (TZ): 1,5TZ sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento no forno, evidenciando o nióbio não homogeneizado, a zona de interdifusão e a formação de poros pelo efeito <i>Kirkendall</i>	115
Figura 56 - Difrátogramas de raios X da liga ternária (TNZ): 13N13Z sinterizadas a 1150 °C / 10 h com resfriamentos no forno, ao ar e em água.....	117
Figura 57 - Gráfico comparativo do refinamento pelo método de <i>Rietveld</i> para quantificação das fases (% em massa) da liga ternária (TNZ): 13N13Z sinterizadas a 1150 °C / 10 h com resfriamentos no forno, ao ar e na água.....	118
Figura 58 - Difrátogramas de raios X das ligas quaternárias (NT) sinterizadas a 1150 °C / 10 h com resfriamentos no forno, ao ar e na água.	119
Figura 59 - Gráfico comparativo do refinamento pelo método de <i>Rietveld</i> para quantificação das fases (% em massa) das ligas quaternárias (NT) sinterizadas a 1150 °C / 10 h com resfriamentos no forno, ao ar e na água.....	120
Figura 60 - Difrátogramas de raios X das ligas quaternárias (TZ) sinterizadas a 1150 °C / 10 h com resfriamentos no forno, ao ar e na água.	121
Figura 61 - Gráfico comparativo do refinamento pelo método de <i>Rietveld</i> para quantificação das fases (% em massa) das ligas quaternárias (TZ) sinterizadas a 1150 °C / 10 h com resfriamentos no forno, ao ar e na água.....	122

Figura 62 - Gráfico comparativo da quantidade de elemento β -estabilizador calculados em termos de molibdênio equivalente das ligas ternária (TNZ) e as quaternárias (NT e TZ).	123
Figura 63 - Curvas de polarização potenciodinâmicas da liga ternária (TNZ: 13N13Z – resfriamento no forno, ao ar e na água) obtidas após imersão por 30 h em solução de Hanks a 37 °C.	126
Figura 64 - Curvas de polarização potenciodinâmicas das ligas quaternárias (N6T e 6TZ resfriamento no forno, ao ar e na água) obtidas após imersão por 30 h em solução de Hanks a 37 °C.	127
Figura 65 - Gráfico do refinamento para liga 13N13Z resfriamento no forno.	145
Figura 66 - Gráfico do refinamento para liga 13N13Z resfriamento ao ar.	145
Figura 67 - Gráfico do refinamento para liga 13N13Z resfriamento em água.	146
Figura 68 - Gráfico do refinamento para liga N1,5T resfriamento no forno.	146
Figura 69 - Gráfico do refinamento para liga N1,5T resfriamento ao ar.	147
Figura 70 - Gráfico do refinamento para liga N1,5T resfriamento em água.	147
Figura 71 - Gráfico do refinamento para liga N3T resfriamento no forno.	148
Figura 72 - Gráfico do refinamento para liga N3T resfriamento ao ar.	148
Figura 73 - Gráfico do refinamento para liga N3T resfriamento em água.	148
Figura 74 - Gráfico do refinamento para liga N4,5T resfriamento no forno.	149
Figura 75 - Gráfico do refinamento para liga N4,5T resfriamento ao ar.	150
Figura 76 - Gráfico do refinamento para liga N4,5T resfriamento em água.	150
Figura 77 - Gráfico do refinamento para liga N6T resfriamento no forno.	151
Figura 78 - Gráfico do refinamento para liga N6T resfriamento ao ar.	151
Figura 79 - Gráfico do refinamento para liga N6T resfriamento em água.	152
Figura 80 - Gráfico do refinamento para liga 1,5TZ resfriamento no forno.	152
Figura 81 - Gráfico do refinamento para liga 1,5TZ resfriamento ao ar.	153
Figura 82 - Gráfico do refinamento para liga 1,5TZ resfriamento em água.	153
Figura 83 - Gráfico do refinamento para liga 3TZ resfriamento no forno.	154
Figura 84 - Gráfico do refinamento para liga 3TZ resfriamento ao ar.	154
Figura 85 - Gráfico do refinamento para liga 3TZ resfriamento em água.	155
Figura 86 - Gráfico do refinamento para liga 4,5TZ resfriamento no forno.	155
Figura 87 - Gráfico do refinamento para liga 4,5TZ resfriamento ao ar.	156
Figura 88 - Gráfico do refinamento para liga 4,5TZ resfriamento em água.	156
Figura 89 - Gráfico do refinamento para liga 6TZ resfriamento no forno.	157
Figura 90 - Gráfico do refinamento para liga 6TZ resfriamento ao ar.	157
Figura 91 - Gráfico do refinamento para liga 6TZ resfriamento em água.	158

LISTA DE TABELAS

Página

Tabela 1 - Algumas propriedades físicas do titânio, nióbio, tântalo e zircônio.	21
Tabela 2 - Parâmetros das estruturas hexagonal compacta e cúbica de corpo centrado.	22
Tabela 3 - Sumarização dos limites de impurezas (% em massa) do titânio comercialmente puro, com respectivos valores de temperatura de transformação alotrópica e propriedade mecânica básica.	27
Tabela 4 - Elementos estabilizadores da fase β necessários para reter 100 % da estrutura β metaestável.	31
Tabela 5 - Parâmetros do processo de moagem de alta energia.	44
Tabela 6 - Sistemas com composições (% em massa) e nomenclaturas das amostras.	45
Tabela 7 - Composição química da solução de Hanks simples.	49
Tabela 8 - Valores das distribuições de tamanhos de partículas dos sistemas quaternários variando nióbio e tântalo (NT), variando tântalo e zircônio (TZ) e ternário (13N13Z).	56
Tabela 9 - Resumo das formas microestruturais das ligas quaternárias variando nióbio e tântalo.	89
Tabela 10 - Resumo das formas microestruturais das ligas quaternárias variando tântalo e zircônio.	111
Tabela 11 - Densidades teóricas e relativas das ligas ternária e quaternárias NT e TZ de titânio.	116
Tabela 12 - Comparação dos valores médios de microdureza Vickers da liga ternária (TNZ) e as quaternárias (NT e TZ) sinterizadas a 1150 °C / 10 h com resfriamentos no forno, ao ar e na água.	124
Tabela 13 - Potencial e corrente de corrosão para as ligas com diferentes condições de resfriamento.	125

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	19
3 REVISÃO DA LITERATURA	20
3.1 Considerações sobre titânio e suas ligas: introdução	20
3.1.1 Classificação das ligas de titânio e suas rotas de processamentos	29
3.1.1.1 Ligas alfa (α)	29
3.1.1.2 Ligas beta (β)	30
3.1.1.3 Ligas alfa mais beta ($\alpha + \beta$)	32
3.2. Biomateriais metálicos com ênfase em ligas de titânio	34
3.3. Obtenção de ligas de titânio por meio da metalurgia do pó	38
4 MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1 Materiais de partida	42
4.2 Preparação do material de partida para hidrogenação	42
4.3 Sistema e etapa de hidrogenação	43
4.4 Obtenção dos sistemas ternário e quaternários por moagem de alta energia	44
4.5 Compactação e sinterização	45
4.6 Preparação metalográfica	46
4.7 Caracterização das amostras	47
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 Caracterização dos particulados	50
5.1.1 Materiais de partida: formas primárias	50
5.1.2 Particulados obtidos por moagem de alta energia: formas secundárias	54

5.2 Caracterização das ligas de titânio sinterizadas com diferentes condições de resfriamentos	63
5.2.1 Aspectos microestruturais das ligas sinterizadas	63
5.2.1.1 Liga ternária 13N13Z	63
5.2.1.2. Ligas quaternárias variando nióbio e tântalo (NT)	70
5.2.1.3 Ligas quaternárias variando tântalo e zircônio (TZ).....	92
5.2.2. Densidade das ligas sinterizadas	115
5.2.3 Análise das fases por difração de raios X	116
5.2.3.1 Difração de raios X da liga ternária 13N13Z.....	117
5.2.3.2 Difração de raios X das ligas quaternárias variando nióbio e tântalo (NT)	118
5.2.3.3 Difração de raios X das ligas quaternárias variando tântalo e zircônio (TZ)	120
5.2.4 Propriedade mecânica de dureza.....	123
5.2.5 Ensaio eletroquímico de corrosão	125
 6 CONCLUSÕES.....	 129
 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 131
 8 APÊNDICE	 144
8.1 Apêndice A – Resultados de parâmetros e gráficos do refinamento pelo Método de Rietveld da quantificação de fase	144

1 INTRODUÇÃO

A produção industrial do titânio e suas ligas tiveram início em 1950, e ao longo dos anos vieram sendo objeto de interesse na área de pesquisa e desenvolvimento na indústria da aviação, química, naval e aplicação biomédica ^{1, 2, 3}. Na área biomédica, entre os principais biomateriais metálicos, o titânio comercialmente puro e suas ligas concorrem diretamente com o aço inoxidável 316L e ligas cobalto-cromo ^{4, 5}, por apresentarem propriedades como, baixa densidade ($4,5 \text{ g.cm}^{-3}$), boa resistência à fratura, alta resistência à fadiga, alta resistência à propagação de trincas, excelente resistência à corrosão, baixo módulo de elasticidade e excelente biocompatibilidade ^{6, 7, 8, 9}.

Uma característica importante do titânio está associada a transformação alotrópica que ocorre aproximadamente a $882,5 \text{ °C}$ transformando da estrutura cristalina hexagonal compacta, HC, (fase alfa - α) para estrutura cúbica de corpo centrado, CCC, (fase beta - β) ⁵. Designada para transformação alotrópica, a temperatura β -*transus* é fortemente influenciada pela presença de impureza ou átomos diferentes, estes poderão aparecer como defeitos pontuais (intersticiais e/ou substitucionais) no cristal ¹. Com base nas suas microestruturas e fases constituintes, as ligas de titânio podem ser classificadas em três tipos: alfa (α), alfa mais beta ($\alpha + \beta$) e beta (β). As propriedades mecânicas destas ligas podem ser modificadas por meio de tratamentos térmicos e termomecânicos. E a partir do controle de processamento primário e secundário, a microestrutura da liga pode mudar da estrutura equiaxial para bimodal ou lamelar ^{5, 10, 11}.

A liga Ti-6Al-4V ($\alpha + \beta$) originalmente desenvolvida para aplicação na indústria de aviação foi a primeira usada como biomaterial ^{12, 13}. As ligas Ti-6Al-7Nb e Ti-5Al-2,5Fe (ambas $\alpha + \beta$) deram origem a uma nova geração de ligas de titânio metalurgicamente similares a liga Ti-6Al-4V. O alumínio e o vanádio foram classificados como elementos tóxicos podendo causar efeitos adversos ao corpo a longo prazo quando aplicados como biomateriais ^{14, 12, 15, 16, 5}.

O desenvolvimento de uma nova geração de liga de titânio tornou-se promissor como biomaterial, composta por elemento biocompatível como nióbio, tântalo e zircônio ^{10, 17}. Ligas ternárias e quaternárias de titânio como Ti-Nb-Zr e Ti-Nb-Ta-Zr deram origem as séries de ligas conhecidas como TNZ e TNTZ, respectivamente.

A liga ternária Ti-13Nb-13Zr desenvolvida em 1990 para aplicação como implante ortopédico vêm sendo continuamente estudada, quanto obtenção da liga por meio de processamento por fusão e metalurgia do pó, e as mudanças nas propriedades mecânicas e químicas, por tratamentos térmicos e termomecânicos, além de diversos estudos sobre avaliação biológica *in vivo* e *in vitro* ^{11, 18, 19, 20, 21, 22}.

Algumas ligas de titânio da série TNTZ: Ti-29Nb-6Ta-5Zr, Ti-29Nb-11Ta-5Zr, Ti-29Nb-13Ta-5Zr, Ti-35Nb-5Ta-7Zr, Ti-15Zr-4Nb-4Ta, entre outras foram citadas amplamente na literatura pela excelente biocompatibilidade, resistência à corrosão e baixo módulo de elasticidade ^{23, 24, 25, 26}. Em ligas de titânio, o nióbio e o tântalo atuam na estabilização da fase β promovendo também a diminuição do módulo de elasticidade ^{27, 28}. O zircônio é essencialmente neutro ¹⁷, porém no sistema ternário Ti-Nb-Zr em alguns percentuais pode estabilizar a fase β ^{29, 30}.

Os elementos nióbio, zircônio e tântalo melhoram significativamente o comportamento da resistência à corrosão em ligas de titânio, pois há dependência da formação de um filme passivo de TiO_2 , além dos óxidos Nb_2O_5 , ZrO_2 e Ta_2O_5 que recobrem espontaneamente a superfície do titânio e suas ligas ^{31, 32}.

A escolha adequada do processo de fabricação influencia diretamente na microestrutura final da peça. Estudos anteriores indicaram que materiais submetidos ao processamento por meio da laminação apresentaram microestrutura adequada e boas propriedades mecânicas para aplicações como biomateriais ³¹. No setor comercial, produtos fabricados com titânio e suas ligas foram limitados pelo alto custo destes materiais e seus tratamentos térmicos. Este custo pôde ser atribuído a forte afinidade do titânio ao oxigênio, dificultando a conformação mecânica por extrusão e rotas de processamentos posteriores ^{11, 33}. A metalurgia do pó é uma alternativa econômica para fabricação de componentes com geometria próxima da forma final (*near-net shape*) e, combinada com técnicas de obtenção de particulados possibilita várias vantagens na produção de ligas de titânio sobre outros processos convencionais ^{3, 34}. Esta tecnologia é considerada promissora na obtenção de ligas biomédicas de titânio, visto que permite o ajuste da

microestrutura, a partir do controle do tamanho de grãos. O processamento convencional da mistura elementar dos pós admite a obtenção de peças com propriedades similares às obtidas por técnicas de fusão e solidificação ³¹.

Dentre as técnicas auxiliares a metalurgia do pó para obtenção de particulados têm-se o processo por hidrogenação (HD) para produção de hidreto de titânio, nióbio e zircônio ^{13, 35, 36}, e moagem para obtenção dos particulados dos hidretos. Seguindo o processamento pela metalurgia do pó, a formação da liga de titânio é dada pela consolidação final por meio da sinterização.

A hidrogenação consiste na introdução de átomos de hidrogênio (soluto) nos interstícios dos átomos hospedeiros (solvente) sob temperatura controlada. A solubilidade do hidrogênio à temperatura ambiente nesses materiais é muito baixa, então o excesso de hidrogênio precipita-se na forma de hidreto friável. Enquanto a dehidrogenação ocorre por meio de aquecimento do material hidrogenado sob vácuo ³⁷.

A vantagem da técnica HD comparado a outros processos está no seu baixo custo, melhoria da densidade a verde e da densificação durante a sinterização, além da criação de uma atmosfera protetora pela emissão do hidrogênio a partir da dehidrogenação ³⁶.

A relevância da pesquisa foi a produção de ligas quaternárias por meio da técnica da metalurgia do pó, com obtenção de parte dos seus particulados por hidrogenação.

O ineditismo deste trabalho de doutorado foi utilizar como base a composição da liga ternária Ti-13Nb-13Zr para novas formulações de ligas quaternárias Ti-Nb-Ta-Zr (TNTZ). A composição da liga Ti-13Nb-13Zr foi escolhida devido ao conjunto de propriedades físicas, químicas, biológicas e mecânicas adequadas quando aplicada como biomaterial. Assim, a liga ternária foi utilizada como liga padrão e nas ligas quaternárias desenvolvidas foram mantidas as proporções de massa 74:13:13, para formação dos seguintes sistemas:

- Sistema quaternário com titânio e zircônio fixos, variando nióbio e tântalo, ligas NT:

$Ti - (13-x)Nb - (x)Ta - 13Zr$, com $x = 1,5 - 3 - 4,5$ e 6 % massa.

- Sistema ternário, liga TNZ:

$Ti - 13Nb - 13Zr$

- Sistema quaternário com titânio e nióbio fixos, variando tântalo e zircônio, ligas TZ:

$\text{Ti} - 13\text{Nb} - (13-y)\text{Zr} - (y)\text{Ta}$, com $y = 1,5 - 3 - 4,5$ e 6% massa.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho de doutorado foi analisar a atuação do tântalo como elemento estabilizador da fase β na formação de novas ligas quaternárias de titânio Ti-Nb-Zr-Ta, avaliando sua influência nas transformações microestruturais, mudanças de fases, propriedade mecânica de microdureza e resistência à corrosão.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo será apresentada uma fundamentação teórica sobre titânio e suas ligas, abrangendo, desde os aspectos gerais até sua utilização como biomaterial metálico. Na etapa de produção será mostrado o processamento por metalurgia do pó e a fragilização de materiais por meio de hidrogenação.

3.1 Considerações sobre titânio e suas ligas: introdução

Desde sua introdução em 1950 o titânio e suas ligas vêm se destacando no mercado devido a versatilidade de suas propriedades físicas, químicas e mecânicas com aplicações em diferentes áreas ^{2, 38}.

O titânio puro apresenta estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), fase beta (β), estável da temperatura de fusão até 882,5 °C, quando ocorre transformação alotrópica para a estrutura hexagonal compacta (HC), fase alfa (α), estável até a temperatura ambiente ³⁹. A temperatura de transformação de fase é denominada de temperatura *transus* ou β -*transus*.

A representação esquemática das células unitárias das fases α e β do titânio, com destaque para os planos de maior densidade atômica planar é apresentada na FIG.1.

Figura 1 - Célula unitária das fases α e β com seus respectivos planos de maior densidade atômica planar.

Fonte: Lütjering e Williams (2007).

Algumas das propriedades físicas do titânio e dos elementos de liga nióbio, tântalo e zircônio estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Algumas propriedades físicas do titânio, nióbio, tântalo e zircônio.

	Titânio		Nióbio	Tântalo	Zircônio
Número atômico	22		41	73	40
Massa atômica (u.m.a.)	47,9		92,9	180,9	91,2
Densidade (g.cm⁻³)	4,5		8,6	16,6	6,5
Ponto de fusão (°C)	1668,0		2477,0	3017,0	1852,0
Ponto de ebulição (°C)	3260,0		4744,0	5458,0	4409,0
Raio atômico (nm)	0,15		0,16	0,20	0,16
Estrutura cristalina e Parâmetro de rede (nm)	HC	$a_{\alpha} = 0,295$ $c_{\alpha} = 0,468$ $c/a = 1,586$	-	-	$a_{\alpha} = 0,323$ $c_{\alpha} = 0,514$ $c/a = 1,591$
	CCC	$a_{\beta} = 0,332$	$a_{\beta} = 0,330$	$a_{\beta} = 0,330$	-

Fonte: Adaptado de Lütjering e Williams (2007) ¹ e site <https://www.webelements.com>

A transformação alotrópica da estrutura cristalina CCC para HC dá-se pelo mecanismo de deformação plástica, por meio de sistema de deslizamento dos planos atômicos mais densos. Nessa transformação, o plano de maior densidade [110] da estrutura CCC transforma-se no plano basal [0001] da estrutura HC ^{1,40}.

Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros referentes as estruturas cristalinas HC e CCC.

Tabela 2 - Parâmetros das estruturas hexagonal compacta e cúbica de corpo centrado.

Estrutura cristalina	N	CN	FEA	Plano / Direção		Átomos vizinhos	DAP	b _{min} / a
				Índice	Número			
HC	6	12	74 %	[0001]	1	1 x 3 = 3	≈ 91 %	1
				(11 $\bar{2}$ 0)	3			
CCC	2	8	68 %	[110]	6	6 x 2 = 12	≈ 83 %	≈ 0,87
				(111)	2			

Nota: N: número de átomos por célula unitária. CN: número de coordenadas. FEA: fator de empacotamento atômico. DAP: densidade atômica planar. b_{min} / a: distância mínima a origem.

Fonte: Peters *et al.* (2004) ⁴⁰.

A estrutura HC apresenta maior densidade planar (≈ 91 %) em relação a CCC (≈ 83 %), conforme Tabela 2, contudo, a energia necessária para deformação plástica é diretamente dependente da distância mínima a origem. Como na estrutura HC essa distância é ligeiramente maior que na CCC ⁴⁰, então a deformação plástica é favorecida da estrutura CCC para HC, conforme esquematizado na FIG.2.

Figura 2 - Esquema do mecanismo de deformação plástica favorecida da estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) para estrutura hexagonal compacta (HC).

Fonte: Adaptado de Vila (2015) ⁴¹.

A transformação de fase $\alpha \rightarrow \beta$ provoca uma ligeira contração atômica na estrutura HC com retração do parâmetro de rede "c" em relação ao "a", de modo que há uma redução da relação c/a quando comparada a estrutura HC "ideal". Todavia, é possível que haja aumento nessa relação com a inserção de átomos nos interstícios da estrutura HC, ou incorporação de átomos que ocupem posições substitucionais na estrutura cristalina do titânio ¹.

A temperatura β -transus é fortemente influenciada pela adição de elemento de liga ³⁹. O titânio é um metal de transição e na sua estrutura eletrônica possui a camada 3d incompleta. Isto favorece a formação de solução sólida intersticial ou substitucional, para elementos com diferença dos raios atômicos em

aproximadamente $\pm 20\%$. Essas reações com outros elementos ocorrem por meio de ligações metálicas, covalentes ou iônicas^{39, 42, 43}.

Na FIG.3 são apresentados os elementos estabilizadores das fases α e β do titânio, sendo destacados os elementos: não solúveis, os de baixa solubilidade, os α e β estabilizadores usados como elementos de liga aplicados como biomateriais, e por fim, os α e β estabilizadores do titânio utilizados para outras aplicações.

Os elementos estabilizadores são divididos em três categorias: α -estabilizadores, β -estabilizadores e neutros. Esses elementos estão representados nos diagramas de fases conforme apresentada na FIG.4.

Figura 4 - Representações esquemáticas dos diagramas de fases das ligas de titânio.

Fonte: Adaptado de Lütjering e Williams (2007) ¹.

O alumínio (Al), carbono (C), nitrogênio (N) e oxigênio (O) aumentam a temperatura *transus* influenciando na expansão e estabilização da fase α , esses elementos são denominados de α -estabilizadores ⁴⁰. Outros α -estabilizadores são boro (B), gálio (Ga), germânio (Ge) e terras raras, porém estes apresentam baixa solubilidade comparada por exemplo ao Al e O ⁵.

Entre os elementos α -estabilizadores, o teor de oxigênio determina o grau de pureza do titânio, também designado de titânio comercialmente puro (Ti-cp). A Tabela 3 sumariza o limite de impureza de elementos contidos no Ti-cp, além da temperatura de transformação de fase $\alpha \rightarrow \beta$ e algumas propriedades mecânicas básicas.

Tabela 3 - Sumarização dos limites de impurezas (% em massa) do titânio comercialmente puro, com respectivos valores de temperatura de transformação alotrópica e propriedade mecânica básica.

	Titânio comercialmente puro			
	Grau 1	Grau 2	Grau 3	Grau 4
Nitrogênio	0,03	0,03	0,05	0,05
Carbono	0,08	0,08	0,08	0,08
Hidrogênio	0,015	0,015	0,015	0,015
Ferro	0,20	0,30	0,30	0,50
Oxigênio	0,18	0,25	0,35	0,40
Titânio	bal.	bal.	bal.	bal.
Temperatura β-transus (°C)	890	915	920	950
Módulo de elasticidade (GPa)	115	115	115	115
Limite de resistência à tração (MPa)	240	340	450	550
Limite de escoamento (MPa)	170	280	380	480
Alongamento (%)	24	20	18	15
Redução da área (%)	30	30	30	25

Fonte: Adaptado de Lütjering e Williams (2007) ¹, ASTM F67-06 ⁴⁴, Chen e Thouas (2015) ⁵.

As propriedades mecânicas do Ti-cp são essencialmente modificadas mediante variação dos elementos de impurezas, exceto o módulo de elasticidade ⁵. O aumento no percentual de oxigênio ocasiona uma elevação da temperatura de transformação da fase α para a β . Assim como aumento do limite de escoamento e resistência à tração (propriedades importantes em regime de transição elastoplástica e para processo de conformação). Não obstante, o aumento do oxigênio ocasiona uma redução na ductilidade, expressa quantitativamente como alongamento percentual e redução percentual da área, como os dados apresentados na Tabela 3 ^{1, 40}.

Os elementos que diminuem a temperatura β -transus são denominados de β -estabilizadores e são divididos em β -isomorfos e β -eutetóides. Os β -isomorfos, vanádio (V), molibdênio (Mo), nióbio (Nb) e tântalo (Ta) são miscíveis na fase β e em concentrações suficientes estabilizam essa fase até a temperatura ambiente. Os β -eutetóides são ferro (Fe), manganês (Mn), cromo (Cr), níquel (Ni),

cobre (Cu), silício (Si) e hidrogênio (H). Estes elementos formam compostos intermetálicos com o titânio ¹.

Diante da gama de elementos estabilizadores das fases α e β do titânio foram descritas regras empíricas que combinam os efeitos desses elementos na formação de ligas com multicomponentes. As equações são dadas pelas relações de alumínio equivalente [Al]eq. definidas em termos de elementos α -estabilizadores e molibdênio equivalente [Mo]eq., para os β -estabilizadores. As Equações 1 e 2 descrevem essas relações em % massa ^{39, 1}.

$$[\text{Al}]_{\text{eq}} = [\text{Al}] + 0,17[\text{Zr}] + 0,33[\text{Sn}] + 10[\text{O}], \text{ \% massa} \quad \text{Eq. (1)}$$

$$[\text{Mo}]_{\text{eq}} = [\text{Mo}] + 0,2[\text{Ta}] + 0,28[\text{Nb}] + 0,4[\text{W}] + 0,67[\text{V}] + 1,25[\text{Cr}] + 1,25[\text{Ni}] + 1,7[\text{Mn}] + 1,7[\text{Co}] + 2,5[\text{Fe}], \text{ \% massa} \quad \text{Eq. (2)}$$

Attallah *et al.* (2009) ⁴⁵ enfatizam que ambas classificações são de naturezas qualitativas, contudo, não oferecem nenhum resultado para análise quantitativa (em termos de frações de fases α e β) que possam ser utilizadas para definir a classificação das ligas de titânio.

Em contrapartida, os elementos zircônio (Zr), háfnio (Hf) e estanho (Sn) são essencialmente neutros. Particularmente, a literatura apresenta quatro diferentes comportamentos para o Zr, como:

- Agente neutro por apresentar significativa solubilidade em ambas as fases α e β ^{1, 10}.
- Dependendo da concentração pode diminuir, sutilmente, ou até mesmo aumentar a temperatura de transformação $\alpha \rightarrow \beta$ ⁵. Zhou *et al.* (2009) ⁴⁶ estudaram a influência da quantidade de zircônio no sistema $\text{Ti}_{75-x}\text{Nb}_{25}\text{Zr}_x$ ($x = 0$ a 6) e constataram que o aumento de Zr causou uma redução em β -*transus* e a diminuição desse elemento ocasiona aumento na temperatura de transformação de fase.
- Pode diminuir a temperatura de transformação martensítica quando combinado com alta concentração de Nb em ligas Ti-Nb ⁴⁷.

- Pode estabilizar a fase β no sistema Ti-Nb-Zr^{30, 35, 48, 4}, como indicado na FIG.3⁴⁰.

3.1.1 Classificação das ligas de titânio e suas rotas de processamentos

Ligas de titânio são classificadas convencionalmente em três categorias: α , β e $\alpha + \beta$, de acordo com sua constituição de equilíbrio (estável ou metaestável) que variam com os tipos e concentrações de elementos de ligas^{5, 1, 38}.

As fases secundárias são de natureza metaestáveis e, assim como os compostos intermetálicos, podem estar presentes nas ligas de titânio quando estas são processadas em determinadas composições e temperaturas^{49, 50}. Dentre estas fases as principais são α' (estrutura hexagonal) e α'' (estrutura ortorrômbica), ambas denominadas de fases martensíticas, produzidas com aplicação de elevada taxa de resfriamento por meio de mecanismo adifusional⁵¹.

3.1.1.1 Ligas alfa (α)

As ligas α são formadas por elementos estabilizadores desta fase⁴⁸. Os α -estabilizadores possuem efeito sobre o aumento da resistência por solução sólida, como por exemplo, aumenta a resistência à tração por incremento de 35 a 70 MPa para cada percentual de elemento adicionado⁵².

De forma qualitativa, a estabilização de α pode ser descrita em termos de [Al]eq., conforme Equação (1), não excedendo 9 % em massa. O conteúdo do alumínio eleva à resistência à fluência e à oxidação, ao mesmo tempo que diminui a ductilidade e a capacidade de deformação^{52, 40}.

As principais propriedades mecânicas e metalúrgicas dessas ligas são alto encruamento, que limita a plasticidade, boa tenacidade e boa soldabilidade. A Ti-5Al-2,5Sn ELI (*Extra Low Interstitial*) é a liga do tipo α mais comum e amplamente utilizada para aplicação criogênica⁵².

As ligas quase α (*near- α*) possuem 1 a 2 % de elementos β -estabilizadores, como molibdênio e vanádio. A adição desses elementos estende a faixa de temperatura relativa ao campo $\alpha + \beta$. Apesar de conter cerca de 5 a 10 % de fase β em sua microestrutura, as ligas quase α apresentam características referentes às ligas α , e não às ligas $\alpha + \beta$ ^{52, 48}.

As ligas quase α apresentam maior resistência à tração do que as ligas α , excelentes propriedades mecânicas em elevada temperatura, principalmente resistência à fluência. A literatura registra a faixa de 400 a 600 °C como temperatura de serviço ^{52, 53, 40}, por isso são direcionadas para aplicações que exijam trabalho em alta temperatura, como por exemplo, motores aeronáuticos ⁵².

Como não exibem fase metaestável após resfriamento rápido, o uso de tratamento térmico não produz variação significativa em termos microestruturais e nas propriedades mecânicas ^{54, 38}.

3.1.1.2 Ligas beta (β)

A FIG.5 apresenta um diagrama de fase pseudobinário para ligas de titânio, dependendo da quantidade de elemento β -estabilizador, as ligas podem ser de natureza metaestável ou estável.

Figura 5 - Diagrama de fase pseudobinário para ligas de titânio.

Fonte: Adaptado de Weiss e Semiatin (1998) ⁵⁵, Balazic et al. (2007) ³⁸.

A concentração mínima de elemento β -estabilizador (β_c) delimita a quantidade necessária para reter 100 % da estrutura β metaestável, por meio de resfriamento rápido, sem formação de estrutura martensítica ^{55, 40, 5}. O ponto (β_E)

indica a região de fronteira das estruturas β metaestável e estável. O ponto (β_c) pode ser descrito qualitativamente, de acordo com a Equação (2), pela relação de molibdênio equivalente [Mo]eq., sendo 10 % em massa à quantidade mínima de elemento β -estabilizador necessário para estabilizar a fase β ⁴⁰.

A Tabela 4 apresenta uma lista dos elementos β -estabilizadores e seus respectivos valores teóricos de β_c .

Tabela 4 - Elementos estabilizadores da fase β necessários para reter 100 % da estrutura β metaestável.

Elementos β -estabilizadores	Tipos	β_c (% em peso)
Molibdênio	Isomorfos	10,0
Vanádio		15,0
Tungstênio		25,0
Nióbio		36,0
Tântalo		50,0
Ferro	Eutetóides	4,0
Cromo		8,0
Cobre		13,0
Níquel		8,0
Cobalto		6,0
Manganês		6,0

Fonte: Adaptado de Weiss e Semiatin (1998) ⁵⁵ e Lütjering e Williams (2007) ¹.

O estado de equilíbrio metaestável permite que a fase β se transforme parcialmente na fase α ou em outras fases metaestáveis, mediante exposição à temperatura acima ou abaixo da β -*transus*, ou até mesmo a realização de trabalho a frio pode induzir a transformação martensítica ⁵.

Um importante parâmetro que indica a tendência da transformação martensítica é a temperatura inicial da martensita, sinalizado na FIG.5 como martensita inicial (M_i). Em ligas β metaestáveis a quantidade de elemento β -estabilizador, descrita na Tabela 4, influência diretamente na temperatura inicial de formação da martensita podendo supri-la para abaixo da temperatura ambiente ^{51,1}.

Geralmente, o processamento de ligas β consiste em operações de trabalho a quente seguida de tratamento térmico, como por exemplo, tratamento de

solubilização, seguido de resfriamento rápido e posterior tratamento térmico de envelhecimento ¹. Diante da complexidade e diversidade do resultado microestrutural obtido a partir da fase β , há necessidade de otimizar a rota de processamento para uma determinada aplicação. Algumas das principais características que tornam as ligas β versáteis são: maior relação resistência / massa específica, baixa temperatura de forjamento, excelente resistência à corrosão, baixo módulo de elasticidade, alta tenacidade à fratura, alta resistência à fadiga e bom nível de endurecibilidade ⁴⁰.

3.1.1.3 Ligas alfa mais beta ($\alpha + \beta$)

As ligas $\alpha + \beta$ apresentam alta quantidade de elemento β -estabilizador e cerca de 10-30 % de fase β , todavia, possuem características pertencentes as fases α e β , como a combinação de excelente ductilidade (relativa a presença de fase β) e boa resistência mecânica (devido à fase α) obtidas quando submetidas ao tratamento termomecânico adequado. A literatura relata que as ligas $\alpha + \beta$ podem ser mais resistentes que ligas α e até homólogas as ligas β ¹¹.

Para alcançar as melhores combinações de propriedades mecânicas é necessário controlar a microestrutura (relativo ao arranjo das suas fases) e definir uma rota de processamento para produção das ligas ^{56, 57}.

Os aspectos microestruturais das ligas $\alpha + \beta$ são influenciados, principalmente, pela composição de elementos estabilizadores de fases α e β , tratamento térmico por solubilização (na temperatura de campo da fase β), tratamentos termomecânicos, taxa de resfriamento e dimensão da secção da amostra ^{5, 38, 58}.

Lütjering e Williams (2007) ¹, e Peters *et al.* (2004) ⁴⁰ descrevem as diferentes rotas de processamento que consistem basicamente em tratamento termomecânico que segue em etapa consecutiva: de homogeneização (tratamento de solubilização), processos de deformações e tratamentos térmicos de recristalização, recozimento e envelhecimento, respectivamente.

Dependendo da rota de processamento e etapas seguidas serão obtidos três tipos diferentes de microestruturas, como:

- **Estrutura completamente lamelar:** essa estrutura promove uma alta resistência à propagação de trinca de fadiga, alta tenacidade à fratura à alta

temperatura e baixa ductilidade. Para melhorar essa última propriedade é necessário que os grãos não excedam 100-200 μm ^{58, 59}. A obtenção dessa estrutura é formada, espontaneamente, durante processo de transformação de fase $\beta \rightarrow \alpha$ ^{40, 60}. As taxas de resfriamentos determinam as características das estruturas lamelares, como, tamanhos dos grãos (fase β), das colônias de lamelas (fase α), espessura das lamelas (α) e a natureza da interfase interlamelar (β). Essas características são parâmetros importantes para controlar as propriedades mecânicas da liga ^{11, 1}. O resfriamento lento (geralmente resfriamento dentro do forno) e moderado / intermediário (resfriamento ao ar) conduzem ao processo de difusão controlada, com nucleação e crescimento de lamelas de fase α para dentro dos grãos de β ⁵⁷. Enquanto que para taxa de resfriamento rápido, a mudança da microestrutura de colônia (α) ou tipo *Widmanstätten* para a estrutura martensítica, ocorre apenas em taxa de resfriamento crítico. Assim, essa estrutura raramente é encontrada em ligas $\alpha + \beta$, justamente por necessitar de taxa extremamente rápida para ser formada ².

- **Estrutura completamente equiaxial ou globular:** ao contrário da estrutura anterior, a equiaxial resulta de processo de recristalização ^{39, 59}, com propriedade mecânica de alta ductilidade, mas baixas resistência à propagação de trinca de fadiga e tenacidade à fratura à alta temperatura. Para alcançar uma proporcionalidade na ductilidade e resistência mecânica é necessário que ocorra um grau de desordem na estrutura equiaxial α , e que elas tenham tamanho entre 2-4 μm ⁵⁸.

- **Estrutura bimodal ou duplex:** essa resulta em um arranjo microestrutural da estrutura lamelar e equiaxial, contém alfa primária (α_p) equiaxial e alfa secundária lamelar (α_s) em uma matriz de β ⁵⁹. Decorrente da sua conjunta formação, a bimodal pode apresentar um equilíbrio das propriedades mecânicas da estrutura lamelar e equiaxial. Isso pode ser obtida para estrutura com grãos β na faixa de tamanho de 20-40 μm com fração de volume limite de 10-30 % de partículas α equiaxiais ^{58, 59}. Em termos de propriedades mecânicas, a estrutura bimodal possui vantagem no alto limite de escoamento, alta resistência à tração, resistência à fadiga e excelente ductilidade ^{57, 4}. A obtenção da estrutura bimodal envolve processo de recristalização, etapa de recozimento (abaixo de β -*transus* para controlar volume e tamanho de α_p) e envelhecimento (para formar α_s) ⁵⁹.

3.2. Biomateriais metálicos com ênfase em ligas de titânio

Biomateriais são definidos como materiais de origem natural ou artificial que são utilizados para direcionar, integrar ou substituir as funções de órgãos ou tecidos ⁶¹. Algumas das áreas para aplicação de biomateriais são ortopedia, odontologia, oftalmologia, cardiovascular, maxilo facial, entre outras ⁶².

Inicialmente, o critério adotado para desenvolvimento de um material para ser utilizado como implante era apresentar um grau mínimo ou nulo de toxicidade ⁶³. Golish *et al* ¹. e Navarro² *apud* Malekani *et al.* (2011, p. 72) ⁶⁴ definiram duas características para o desempenho do biomaterial como, biocompatibilidade e biofuncionalidade. A biocompatibilidade determina o grau de aceitação do biomaterial no organismo, enquanto que a biofuncionalidade é a capacidade de restituir a função pretendida do tecido.

Para o desenvolvimento e seleção de biomateriais deve-se avaliar a aplicação médica pretendida. E, que para utilizá-los por um longo período sem risco de rejeição ou falhas deve-se levar em consideração, as propriedades mecânicas, biocompatibilidade, resistência à corrosão e osseointegração ^{48, 65}.

- **Propriedades mecânicas:** A específica aplicação de um biomaterial depende fundamentalmente do material. Assim com um conhecimento prévio de propriedades mecânicas, como por exemplo, dureza, módulo de elasticidade, tensão de escoamento, ductilidade, tenacidade, fluência, fadiga, resistência à tração e compressão faz-se necessário ^{66, 48, 62}.

- **Biocompatibilidade:** é a capacidade do material ser apropriado para uso como biomaterial. Esses materiais devem ser, não tóxicos, ou seja, apresentem aceitação do organismo e em muitas situações possam ser interligados ao tecido. Também não devem causar reações inflamatórias acentuadas ou alérgicas no organismo humano ^{48, 65}.

- **Resistência à corrosão:** é uma propriedade fundamental para os biomateriais, e para garantir a longevidade do implante, esta propriedade deve ser cuidadosamente examinada ⁶⁷. Em vários ambientes formam-se espontaneamente

¹ GOLISH, S.R. and MIHALKO, W.M. **Principles of biomechanics and biomaterials in orthopaedic surgery. Instructional Course Lectures**, 2011. 60: p. 575.

² NAVARRO, M. et al., Biomaterials in orthopaedics. **Journal of The Royal Society Interface**, v. 5, n. 27, p. 1137, 2008.

óxidos estáveis e bem aderentes ao substrato, chamada de camada de passivação, que protege a superfície do implante da ação dos fluidos biológicos adjacentes ¹². A atuação de um implante está relacionada a sua capacidade em funcionamento, quando entra em contato com fluidos corporais agressivos.

Em geral, estes fluidos consistem em série de ácidos e de certa quantidade de NaCl. No caso de uma infecção ou inflamação mediante uma resposta do sistema imunológico, esse poderá causar alteração do pH no organismo ³⁸. Para o caso de um processo de corrosão, o componente do implante pode perder a sua integridade, o que leva a uma falha ⁶⁵. Além disso, a liberação de produtos de corrosão (íons metálicos) pode conduzir a reações biológicas indesejáveis podendo acarretar a problemas de biocompatibilidade ⁶.

- **Osseointegração:** Albrektsson *et al.*³ e Brånemark *et al.*⁴ *apud* Carlsson *et al.* (2004, p. 227) foi definida pela primeira vez como “*um contato direto entre o osso vivo e o implante, a nível microscópico*”. Posteriormente, outra definição foi indicada em 1985 “*como uma conexão estrutural e funcional ordenada entre o osso vivo e a superfície de carga do implante*” ⁶⁸. A incapacidade de a superfície do implante integrar com o osso adjacente e outros tecidos, devido à micromovimentações resultam no afrouxamento do implante. Assim, os materiais com uma superfície adequada são recomendáveis para integrar-se bem com o osso. A química da superfície, rugosidade e topografia desempenham um papel fundamental no desenvolvimento de uma boa integração óssea ⁴⁸.

Cerca de 70 a 80 % dos implantes são produzidos por materiais metálicos ¹⁶. Na classe dos principais biomateriais metálicos, o titânio comercialmente puro e suas ligas concorrem diretamente com o aço inoxidável 316L e ligas Co-Cr ^{4, 5}. Propriedades que o tornam favorável para essa aplicação são baixa densidade (4,5 g.cm⁻³), boa resistência à fratura, alta resistência à fadiga, alta resistência à propagação de trincas, excelente resistência à corrosão, baixo módulo de elasticidade e excelente biocompatibilidade ^{6, 7, 8, 9}.

³ ALBREKTSSON, T. et al. Osseointegrated titanium implants. Requirements for ensuring a long-lasting, direct bone-to-implant anchorage in man. **Acta Orthop Scand**, v. 52, p. 55-170, 1981.

⁴ BRÅNEMARK, P. I. et al. **Introduction to osseointegration, in Tissue Integrated Prosthesis. Osseointegration in Clinical Dentistry**. Quintessence: Berlin, p. 11-76, 1985.

As ligas $\alpha + \beta$, Ti-6Al-4V e Ti-6Al-4V ELI (*Extra Low Interstitial*) foram originalmente desenvolvida para aplicação estrutural, especialmente para estrutura de aeronaves, e depois inseridas para aplicações como biomateriais ^{69, 12, 13}. As ligas $\alpha + \beta$, Ti-6Al-7Nb e Ti-5Al-2,5Fe deram origem a uma nova geração de ligas de titânio que são metalurgicamente similares a Ti-6Al-4V. No entanto, algumas preocupações foram expressas sobre a utilização dessas ligas devido as presenças dos elementos alumínio e vanádio. Ambos foram classificados como elementos tóxicos e podem causar efeitos adversos ao corpo a longo prazo, quando aplicados como biomateriais ^{14, 15, 70, 5, 71}.

A literatura vem relatando extensamente pesquisas direcionadas para o desenvolvimento de ligas com elementos não tóxicos, não alérgicos e com baixo módulo de elasticidade. Dentro da classificação de ligas de titânio, as ligas β apresentam menor módulo de elasticidade quando comparadas com as ligas α e $\alpha + \beta$ ^{8, 72, 10, 5}. A diferença entre o módulo de elasticidade do implante e do osso pode causar perda da função por reabsorção óssea, designada pelo termo inglês como “*stress shielding effect*”, podendo também conduzir a falha do implante ^{73, 8}. Por exemplo, o módulo de elasticidade do tecido ósseo está na faixa de 10 a 30 GPa, enquanto o do Ti-cp, Ti-6Al-4V ($\alpha + \beta$) e Ti-13Nb-13Zr (near - β) são 100, 110 e 80 GPa, respectivamente ¹⁰.

Diferentes materiais puros, como, zircônio, tântalo, nióbio, alumínio e molibdênio, potencialmente utilizados como elementos de ligas, em ligas de titânio, têm sido avaliados de forma *in vitro*. Nesse ensaio foi observado a baixa toxicidade para o zircônio, tântalo e nióbio quando comparada com o alumínio e molibdênio. A avaliação *in vivo* de implantes de titânio puro, háfnio, rênio, nióbio e tântalo mostraram que a resposta de cicatrização óssea foi quase igual para os diferentes metais, no período de 2 semana. Significativamente foi observado uma maior osseointegração para titânio e tântalo, ao comparar aos outros metais citados acima, no intervalo de tempo de 4 semanas ⁷⁴.

O desenvolvimento estratégico de uma nova geração de ligas de titânio composta por elementos não tóxicos e não alérgicos, como nióbio, tântalo e zircônio vêm sendo continuamente estudado e aperfeiçoado na forma dos sistemas Ti-Nb, Ti-Zr, Ti-Ta, Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Ta e Ti-Nb-Ta-Zr ^{10, 4, 73, 75, 76}.

Para esses sistemas, o nióbio e o tântalo estabilizam a fase β e promovem a redução do módulo de elasticidade em ligas de titânio ^{77, 78, 79}. Ligas contendo nióbio em faixas bem definidas, como 10 a 20 e 35 a 50 % em peso pode apresentar valor de módulo relativamente baixo, cerca de 60 GPa. Porém, para valores fora desses intervalos, o módulo de elasticidade tende a aumentar ^{80, 81}. Em ligas de titânio, o aumento da quantidade de tântalo proporciona um aumento o valor do módulo. Por exemplo, a liga de titânio com 6 % em peso de tântalo apresenta 43 GPa no módulo de elasticidade, a medida que aumentando o percentual de tântalo para 13 %, o módulo assume valor de 60 GPa ²⁶. Quanto ao zircônio é considerado isomorfo em ambas fases do titânio, porém, como mencionado anteriormente, esse pode ter diferentes atuações para quando utilizado como elemento de liga no titânio. Outra característica importante é que esses elementos melhoram significativamente a resistência à corrosão, pois seus óxidos Nb₂O₅, ZrO₂ e Ta₂O₅ fortalecem o filme passivo de TiO₂ formado na superfície das ligas ^{12, 32}.

A liga Ti-13Nb-13Zr foi desenvolvida por James A. Davidson e Paul Kovacs, com registro inicial de patente sob o nº 5.169.597/USA em 1992 ⁸². Porém, em 1996 os cessionários Smith & Nephew Richards Inc. ⁸³ concluíram processo da patente (US5545227 A) ⁸⁴ obtendo os direitos legais de seu registro e normatizada pelo padrão ASTM F 1713 ³.

Sendo considerada a mais bem sucedida no sistema Ti-Nb-Zr, a liga Ti-13Nb-13Zr vêm sendo amplamente estudada ao longo dos anos, em termos: de avaliação *in vivo* e *in vitro*, módulo de elasticidade, resistência à corrosão, tratamento térmico e termomecânico, processamento por fusão e metalurgia do pó ^{9, 7, 19, 20, 22, 35, 85, 86, 87, 88, 89}. A literatura classifica a liga Ti-13Nb-13Zr como “*near*” β ^{82, 83}, onde a estabilização da fase α torna-se suficiente para proporcionar resistência mecânica à liga. A estabilização da fase β é dada por 13 % Nb e 13 % de zircônio atuam como elemento isomorfo em ambas as fases do titânio ²⁰.

A literatura apresenta estudo para os sistemas de ligas Ti-Nb-Ta-Zr (comumente chamada de TNTZ): Ti-20Nb-5Ta-10Zr, Ti-20Nb-10Ta-5Zr, Ti-25Nb-5Ta-10Zr, Ti-29Nb-6Ta-5Zr, Ti-29Nb-11Ta-5Zr, Ti-29Nb-13Ta-5Zr, Ti-34Nb-7Ta-7Zr, Ti-35Nb-5Ta-7Zr, Ti-35Nb-10Ta-5Zr, Ti-15Zr-4Nb-4Ta, entre outras. Estas são caracterizadas por maiores biocompatibilidades, resistência à corrosão do que a

liga Ti-6Al-4V e possuem módulo de elasticidade inferior a 100 GPa ^{5, 10, 25, 26, 76, 88, 90, 91, 92, 93}.

3.3. Obtenção de ligas de titânio por meio da metalurgia do pó

A metalurgia do pó (MP) é uma técnica de transformação de pós metálicos por meio de compactação e consolidação da peça por aquecimento controlado. Possui etapas bem definidas como: produção dos pós, mistura / homogeneização, compactação e sinterização.

A MP oferece uma ferramenta viável para a produção de componentes complexos, podendo produzir peças geometria complexa e tolerâncias dimensionais próximas do esboço final. Essa tecnologia utiliza aproximadamente 90 % da matéria-prima, com a possibilidade de evitar ou limitar o processo de usinagem produzindo componentes com bom acabamento superficial ⁹⁴. Outra característica importante é a capacidade de ajustar precisamente a composição química, densificação e homogeneidade microestrutural ²⁵. Estes fatores contribuem para redução nos custos de produção quando comparado com o processamento convencional. Particularmente, isto se aplica a materiais relativamente caros, como ligas de titânio ⁴⁰.

O alto custo da extração e fabricação do titânio dificulta uma utilização mais ampla para aplicações de engenharia convencionais, aeroespaciais e implantes médicos. Isso gerou a necessidade de alternativas viáveis para produção de titânio a baixo custo sendo a MP apresentada como mais a econômica ⁹⁵. Duas técnicas bastante utilizadas para obtenção de ligas de titânio são *Pre-alloyed* (PA) e *Blended elemental* (BE).

PA utiliza pós pré-ligados que pode ser obtido, por exemplo, pela atomização, com posterior compactação utilizando prensagem isostática à quente. Porém, apesar de produzir componentes com excelentes propriedades mecânicas é um método de elevado custo ⁹⁴.

A técnica BE consiste na mistura de pós elementares, sem os altos custos referidos no primeiro processo. As etapas posteriores são prensagem isostática a frio, seguida de sinterização ou prensagem uniaxial à quente. A mistura elementar é caracterizada por baixa densidade dos produtos, cerca de 95 % da densidade teórica, enquanto PA produz componentes completamente densos.

Porém, com os progressos na técnica BE já é possível produzir produtos com 99 % da densidade teórica por meio da utilização de pós hidrogenados ⁹⁵.

A hidrogenação consiste em etapa de saturação de átomos de hidrogênio na rede cristalina do material por meio de aquecimento controlado. Os particulados de hidretos são obtidos por cominuição (gerando uma larga distribuição dos particulados) ou processo de moagem (obtem um controle maior da distribuição do particulado). A retirada de hidrogênio do material consiste na etapa de dehidrogenação que ocorre durante aquecimento sob vácuo ^{37, 34}.

A reação química deste processo pode ser escrita $M + H_2 \rightleftharpoons MH_2$, onde (M = metal), as duas setas simbolizam que a reação é reversível. A direção da reação é determinada pela pressão do gás hidrogênio, se a pressão está acima da pressão de equilíbrio, a reação se processa para a direita formando o hidreto metálico, se a pressão for abaixo da pressão de equilíbrio, o hidreto metálico se dissocia-se em metal e hidrogênio gasoso ⁹⁶.

As etapas posteriores ao processo de obtenção de pós são compactação e sinterização. A primeira consiste na conformação dos pós e a segunda é a consolidação final da peça.

A sinterização é o transporte de matéria que ocorre em uma massa de pós ou um compactado poroso, ativado termicamente. Resulta na diminuição da superfície específica livre, pelo crescimento dos contatos entre as partículas, na redução de volume e na alteração geométrica dos poros. Existem duas linhas de produtos sinterizados de interesse para a indústria. Uma tem como foco a densificação e o aumento da resistência sem necessariamente introduzir mudanças dimensionais. Outra linha é produção de elementos que apresentam uma densificação minimizada, ou seja, apresentem uma porosidade controlada. Alguns parâmetros são necessários para satisfazer a qualidade do processo de sinterização como: as condições controladas de velocidade de aquecimento e resfriamento, atmosfera do ambiente, temperatura e o tempo ⁹⁴.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção tem por objetivo descrever os procedimentos experimentais e metodologia de ensaio utilizados no trabalho de pesquisa, ilustrada no fluxograma da FIG. 6 e detalhados a seguir.

Figura 6 - Fluxograma esquemático do procedimento experimental neste trabalho.

Fonte: autor da tese.

4.1 Materiais de partida

Neste trabalho foram utilizados os seguintes materiais de partida:

- Placas de titânio comercialmente puro (Ti-cp), com 99,6 % de pureza – NAS Titânio.
- Tarugos de nióbio comercialmente puro (Nb-cp), com 99,9 % de pureza – CBMM.
- Esponjas de zircônio, com 97 % de pureza – produzidas no IPEN. O IPEN-CNEN/SP desenvolve o Projeto Zircônio, que tem por finalidade o processamento do zircônio e suas ligas, e conta com a parceria das Indústrias Nucleares do Brasil. Projeto este iniciado em 1986 que perdurou por 15 anos, tendo sido ativado no final de 2010, com objetivo de otimizar a produção de esponja de zircônio – grau nuclear ^{97, 98}.
- Pó de tântalo comercialmente puro (Ta-cp), com 99,9 % de pureza – *Sigma-Aldrich*.

4.2 Preparação do material de partida para hidrogenação

As placas de titânio e os tarugos de nióbio foram seccionadas para aumentar a área superficial e melhorar o processo de hidrogenação para dimensões aproximadas de (20 x 5 x 2) mm e (10 x 5 x 3) mm, respectivamente. O corte foi realizado com disco de corte diamantado, em cortadora de precisão *Isomet* 1000, fabricado pela *Buehler*.

Após o corte, as amostras foram submetidas à limpeza superficial, para remoção de óxidos e impurezas resultantes de operações anteriores. As placas de titânio e os tarugos de nióbio passaram por etapas de lixamento. Todos os materiais foram submetidos a banho ultrassônico com detergente neutro, solvente orgânico (acetona) e secos em estufa. Ao término da limpeza, as amostras de titânio, nióbio e zircônio foram individualmente pesadas em balança analítica, o correspondente a 5 g e, posteriormente submetidas a hidrogenação.

4.3 Sistema e etapa de hidrogenação

O sistema de hidrogenação utilizado encontra-se disponível no Laboratório de Processamento de Materiais Magnéticos e Elétricos, no Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

A amostra foi colocada em recipiente cilíndrico ($\varnothing = 15$ mm) de aço inoxidável 316, acondicionada em um vaso de pressão de aço. O conjunto foi inserido dentro do forno tubular para hidrogenação. Esse, está conectado a sistema de vácuo com bomba mecânica e conexão de gás hidrogênio. Foi feito vácuo do conjunto até atingir a pressão de 0,8 MPa, ao alcançá-la o sistema de vácuo foi isolado, e em temperatura ambiente, o gás hidrogênio injetado até a pressão de 1×10^{-6} MPa, em seguida o vácuo foi restabelecido. Para finalizar etapa de limpeza e descontaminação, ocorreu o aquecimento do sistema até temperatura de 300 °C durante 5 minutos e logo após o resfriamento até temperatura ambiente.

Para hidrogenação, o forno foi aquecido com taxa de aquecimento de 30 °C / min até temperaturas de 700 °C, para as placas de titânio e os tarugos de nióbio, e a 550 °C para as esponjas de zircônio. Atingida a temperatura do patamar, houve novamente injeção de gás hidrogênio em quantidades controladas. Quando há a redução da pressão do gás significa que ocorreu absorção desse, pelo material contido no recipiente dentro do vaso de pressão. As condições do ensaio foram mantidas por 1,5 h para hidrogenação do titânio e do nióbio, e 0,5 h para zircônio. Ao término desses patamares, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente sob atmosfera de gás hidrogênio.

Os materiais hidrogenados foram cominuídos manualmente em pilão de aço inox, para transformá-los em particulados de hidretos metálicos e separados por peneira de malha 35 *mesh* ($< 500 \mu\text{m}$). O material retido na peneira foi separado para mais uma etapa de hidrogenação.

A literatura apresenta temperaturas de hidrogenação que variavam entre 500 a 800 °C para o titânio, nióbio e zircônio ^{18, 19, 20, 22, 87, 99}. Com base nessas referências e considerando a geometria inicial dos materiais foram realizados testes experimentais. Para ajustes dos parâmetros foram realizadas análises por difração de raios X dos materiais hidrogenados para determinação das fases formadas. Os

materiais que apresentaram as fases de hidretos e a correspondente fase metálica foram submetidos ao novo processo de hidrogenação.

4.4 Obtenção dos sistemas ternário e quaternários por moagem de alta energia

Para formações dos sistemas ternário e quaternários, os materiais de partida foram pesados (balança analítica) e submetidos à moagem e homogeneização, em moinho planetário de alta energia, modelo *Pulverisette 7 Premium Line* fabricado pela FRITSCH. Foi utilizado jarro de moagem de zircônia e esferas de zircônia-ítria ($\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$).

Na Tabela 5 são apresentados parâmetros de moagem.

Tabela 5 - Parâmetros do processo de moagem de alta energia.

	Dados deste trabalho
Relação $M_{\text{esferas}} / M_{\text{particulados}}$	10 : 1
Velocidade de rotação	200 rpm
Tempo de moagem	4 h
Moagem a úmido	Ciclohexano (C_6H_{12})

Fonte: autor da tese

A remoção do ciclohexano foi realizada com auxílio de uma bomba de vácuo mecânica por meio de redução da pressão no jarro de moagem.

A Tabela 6 apresenta o resumo das composições das amostras produzidas neste trabalho.

Tabela 6 - Sistemas com composições (% em massa) e nomenclaturas das amostras.

Composições	Nomenclatura				
	Sistema NT	TiH ₂	NbH	Ta	ZrH ₂
TiH ₂ – (11,5NbH - 1,5Ta) – 13ZrH ₂	N1,5T	Bal.	11,5	1,5	13
TiH ₂ – (10NbH - 3Ta) – 13ZrH ₂	N3T	Bal.	10	3	13
TiH ₂ – (8,5NbH - 4,5Ta) – 13ZrH ₂	N4,5T	Bal.	8,5	4,5	13
TiH ₂ – (7NbH - 6Ta) – 13ZrH ₂	N6T	Bal.	7	6	13
Sistema TNZ					
TiH ₂ – 13NbH – 13ZrH ₂	13N13Z	Bal.	13	-	13
Sistema TZ					
TiH ₂ – 13NbH – (1,5Ta - 11,5ZrH ₂)	1,5TZ	Bal.	13	1,5	11,5
TiH ₂ – 13NbH – (3Ta - 10 ZrH ₂)	3TZ	Bal.	13	3	10
TiH ₂ – 13NbH – (4,5Ta - 8,5 ZrH ₂)	4,5TZ	Bal.	13	4,5	8,5
TiH ₂ – 13NbH – (6Ta - 7ZrH ₂)	6TZ	Bal.	13	6	7

Fonte: autor da tese.

4.5 Compactação e sinterização

Amostras com composição definida (0,5 g) foram compactadas na seguinte sequência: uniaxial utilizando matriz cilíndrica, Ø = 6 mm e P = 65 MPa por um minuto e compactação isostática a frio, P = 200 MPa por um minuto, aplicada para proporcionar maior resistência ao manuseio.

Em navícula de alumina, os compactados à verde foram colocados dentro de tubo de quartzo para dehidrogenação seguidos de sinterização em forno com aquecimento resistivo. A dehidrogenação foi realizada em dois estágios, para garantir toda liberação do hidrogênio das amostras: 530 °C, 1 h e 730 °C, 0,5 h. A consolidação final das amostras foi obtida no processo de sinterização, taxa de aquecimento de 10 °C / min, patamar em 1150 °C, por 10 h, sob alto vácuo (10⁻⁴ Pa). A forma de resfriamento das amostras foram: lento (dentro do forno), moderado (ao ar – tubo fora do forno) e rápido (em água), codificadas como R. forno, R. ar e R. água, respectivamente.

Imagens de amostras cilíndricas obtidas neste trabalho após compactação e sinterização são apresentadas na FIG. 7 e FIG. 8, respectivamente.

Figura 7 - Amostras cilíndricas obtidas por compactação isostática a frio.

Fonte: autor da tese.

Figura 8 – Imagem de amostras sinterizadas por 1150 °C / 10 h com resfriamento dentro do forno.

Fonte: autor da tese.

4.6 Preparação metalográfica

As amostras sinterizadas passaram por preparação metalográfica com etapas de embutimento em baquelite, sequência de lixamento (220 a 4000 *mesh*), polimento em máquina automática *Minimet* com solução de sílica coloidal (13 nm)

e ataque com solução Kroll (65:5:30 de água destilada, ácido fluorídrico e ácido nítrico).

4.7 Caracterização das amostras

As técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho foram:

- **Microscopia eletrônica de varredura** (microscópios: *tabletop*, TM3000 – *Hitachi* e *Philips*, XL 30) e análise química semiquantitativa por sistema de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), acoplados aos microscópios, para análise da morfologia e tamanho dos materiais de partida e particulados obtidos após moagem, com porção representativa do material depositado em fita de carbono, fixa no porta-amostra metálico. Os aspectos microestruturais das ligas sinterizadas também foram analisados por MEV. Por EDS foi determinada a composição semiquantitativa das amostras.

- **Difração de raios X** (*Rigaku* – multiflex) para análise das fases cristalinas formadas. Foi utilizada a configuração *Bragg-Bretano*, potência de 40 kV, corrente de 2 mA, radiação Cu-K α , faixa de varredura angular 2θ de 20 a 80°, passo de varredura de 0,02° e tempo de contagem de 6 segundos por passo. A identificação foi realizada por comparação de padrão de difração do banco de dados PDF2-2003, do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) utilizando o programa *X'Pert HighScore Plus*. A quantificação das fases obtidas por DRX foi realizada pelo método de *Rietveld* com auxílio do programa MAUD - versão 2.55. Os parâmetros refinados foram: *background*, parâmetros de escala, parâmetros microestruturais, de fase e textura. No programa foi marcada a opção quantificação de fases na janela - análise completa. Foi observado o ajuste do gráfico calculado ao experimental a cada interação, e, ao final quando necessário foi realizado novo ciclo de refino. No apêndice A constam os gráficos resultantes das quantificações das fases.

- **Medida de distribuição granulométrica pela técnica de espalhamento a Laser** (*Cilas* 1064) para análise da distribuição do tamanho de partículas dos particulados após processo de moagem de alta energia. Os materiais foram dispersos em solução aquosa com dispersante de pirofosfato de sódio por 1 minuto em ultrassom.

- **Medida de densidade hidrostática pelo princípio de Arquimedes** seguindo a Equação (3), para cinco amostras por condição de resfriamento para cada composição em estudo.

$$\rho_H = \frac{m_{seca}}{m_{úmida} - m_{imersa}} \times \rho_{H_2O}, \quad (\text{Eq. 3})$$

As densidades teóricas das ligas foram calculadas conforme literatura, Equação (4) Erro! Indicador não definido.

$$\rho_T = \frac{100}{\sum_i \left(\frac{m_i}{\rho_i} \right)}, \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde m_i é o percentual de massa do elemento “i” e ρ_i sua densidade. Foram utilizados os valores de $\rho_{Ti} = 4,507 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{Nb} = 8,570 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{Ta} = 16,650 \text{ g/cm}^3$ e $\rho_{Zr} = 6,511 \text{ g/cm}^3$. As densidades relativas das ligas foram calculadas por meio da Equação (5).

$$\rho_R = \frac{\rho_H}{\rho_T} \times 100, \quad (\text{Eq. 5})$$

- **Ensaio de microdureza Vickers** (Macroickers 5112 – *Buehler*), para análise da microdureza (HV) na seção transversal das amostras sinterizadas, para estudo de influência da composição e modo de resfriamento das ligas. O ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM E384-11¹⁰⁰. Nas amostras foram realizadas 26 impressões com carga de 300 g e 15 segundos de aplicação. Foram excluídos dos resultados, o maior e o menor valores das medições.

- **Ensaio de corrosão** (Potentiostat / Galvanostat model 273A – Princeton Applied Research) para análise de susceptibilidade à corrosão das amostras sinterizadas e resfriadas em diferentes condições. Os ensaios eletroquímicos de corrosão consistem na medida de potencial a circuito aberto

(OCP) e no levantamento de curvas potenciodinâmicas. Os ensaios foram realizados com a imersão das amostras em solução de Hanks simples a 37 °C, com arranjo experimental de três eletrodos (eletrodo de referência de Calomelano Saturado – ECS, contra-eletrodo de platina e eletrodo de trabalho). A solução de Hanks foi adquirida do Instituto Adolfo Lutz. Na Tabela 7 apresenta a composição química da solução.

Para os ensaios foram preparadas as superfícies das amostras (eletrodos de trabalho) por lixamento metalográfico. Os eletrodos de trabalho permaneceram imersos na solução de Hanks durante 30 h, esse tempo foi definido com base no trabalho de Assis *et al*/ (2006) ¹⁰¹. Conforme resultados de medida de potencial a circuito aberto, as ligas de titânio incluindo a Ti-13Nb-13Zr estabilizaram completamente com o tempo de 30 h. Medidas de potencial a circuito aberto e curvas de polarização potenciodinâmicas potencial de corrosão (E_{CORR}) e a corrente de corrosão (I_{CORR}) das ligas sinterizadas foram determinadas curvas de varreduras na faixa - 800 a 3000 mV (vs ECS) e velocidade de varredura de 1 mV / s.

Tabela 7 - Composição química da solução de Hanks simples.

Componente	Mol / L
NaCl	0,1369
KCl	0,0054
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,0008
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,0013
Na ₂ HPO ₄ .2H ₂ O	0,0003
KH ₂ PO ₄	0,0004
C ₆ H ₁₂ O ₆ .2H ₂ O	0,0050
Vermelho de fenol 1%	0,0071
pH	6,8

Fonte: Fornecido pelo Instituto Adolfo Lutz.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados resultados experimentais deste estudo e sua respectiva discussão. A apresentação tem como sequência: caracterização dos particulados (na forma de materiais de partida e aqueles obtidos após processo de moagem de alta energia, relativos aos sistemas ternário e quaternários); caracterização das amostras sinterizadas das ligas de titânio quanto aos aspectos microestruturais, identificação e quantificação das fases, densidade e propriedade mecânica de dureza. Os resultados do ensaio eletroquímico de corrosão são apresentados para a liga ternária Ti-13Nb-13Zr, as quaternárias Ti-7Nb-6Ta-13Zr e Ti-13Nb-6Ta-7Zr.

5.1 Caracterização dos particulados

5.1.1 Materiais de partida: formas primárias

As formas primárias dos materiais de partida constituíram os particulados individuais de TiH_2 , NbH, ZrH_2 e tântalo metálico. Foram denominadas de “primárias” apenas por nomenclatura e para diferenciar dos particulados após processo de moagem, estes chamados de “formas secundárias” conforme mencionados no subitem 5.1.2.

A caracterização do aspecto morfológico foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e identificação de fase por meio de difração de raios X (DRX). As análises foram realizadas nos particulados dos hidretos metálicos após separação por peneira de malha 35 *mesh* ($< 500 \mu\text{m}$) e o tântalo metálico como fornecido pelo fabricante, 325 *mesh* ($< 50 \mu\text{m}$).

Os tamanhos de todas as partículas, nas micrografias representativas apresentaram valores abaixo de $50 \mu\text{m}$.

As partículas de TiH_2 (FIG. 9) e de NbH (FIG. 10) possuem morfologias irregulares com formações de ângulos vivos, característica da cominuição para

obtenção dos particulados. Para essas partículas não foram observadas as formações de aglomerados.

Figura 9 - Particulados de TiH_2 . Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura mostrando a morfologia irregular de partículas com formações de ângulos vivos.

Figura 10 - Particulados de NbH . Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura mostrando a morfologia irregular das partículas com formações de ângulos vivos.

Os pós de ZrH_2 (FIG. 11) apesar de também terem sido cominuídos apresentaram aspecto morfológico similar à inicial, esponjoso com certo grau de rugosidade e ocorrência de partículas agregadas.

Figura 11 - Particulados de ZrH. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura mostrando a morfologia esponjosa das partículas com certo grau de porosidade.

Os pós de tântalo metálico (FIG. 12) apresentaram partículas em formas alongadas, interconectadas e mais uniformes, nessas foram observadas ocorrência de aglomerados ou agregados.

Figura 12 - Particulados de tântalo. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura apresentando a morfologia das partículas alongadas, interconectadas e mais uniformes, com extremidades arredondadas.

O resultado de difração de raios X apresentou picos de alta cristalinidade para todos materiais de partida. Esse constitui as fases de TiH_2 (ICDD n° 65-0934) FIG. 13, $\text{NbH}_{0,89}$ (ICDD n° 07-0263) FIG. 14, ZrH_2 (ICDD n° 65-0745) FIG. 15, e tântalo metálico (ICDD n° 89-4901) FIG. 16.

Figura 13 - Padrão de difração de raios X apresentando apenas a fase TiH_2 .

Figura 14 - Padrão de difração de raios X apresentando apenas a fase $\text{NbH}_{0,89}$.

Figura 15 - Padrão de difração de raios X apresentando apenas a fase ZrH_2 .

Figura 16 - Padrão de difração de raios X apresentando apenas a fase do tântalo.

5.1.2 Particulados obtidos por moagem de alta energia: formas secundárias

As formas secundárias dos materiais de partida foram obtidas pelo processamento por moagem de alta energia, com a finalidade de reduzir tamanho inicial das partículas, misturar e homogeneizar os particulados, para posterior formação da liga por sinterização.

Amostras representativas dos sistemas ternário (TNZ) e quaternários (NT e TZ), FIG. 17 e 18, respectivamente, após serem obtidas por processo de

moagem foram submetidas a análise de distribuição de tamanho de partícula. As composições dos sistemas apresentados seguem a nomenclatura escolhida e descrita na Tabela 6.

Figura 17 - Distribuição do tamanho de partícula dos particulados, após processo de moagem de alta energia. Sistema quaternário variando nióbio e tântalo (NT): N1,5T / N3T / N4,5T e N6T.

Figura 18 - Distribuição do tamanho de partícula dos particulados após processo de moagem de alta energia. Sistema quaternário variando tântalo e zircônio (TZ): 1,5TZ / 3TZ / 4,5TZ e 6TZ, ambos comparados com o sistema ternário (TNZ): 13N13Z.

A curva granulométrica apresentada acima são representação de apenas uma fração de amostra utilizada na análise, ou seja, esses resultados serão adotados como dados representantes para cada sistema ¹⁰².

A variabilidade pode estar relacionada com a morfologia dos particulados na forma primária, que compuseram os sistemas. Quando analisadas partículas não esféricas, pela técnica de espalhamento de Laser, pela teoria de difração de *Fraunhofer*, são realizadas medições em todas as direções dos particulados ¹⁰³.

Para partículas não esféricas, como as utilizadas neste trabalho, os resultados podem apresentar alargamento na curva de distribuição de tamanho de partícula ¹⁰³. Objetivando um melhor entendimento desta variação faz-se necessário analisar para fins comparativos os valores de distribuições apresentados na Tabela 8 com as curvas da FIG. 11.

Tabela 8 - Valores das distribuições de tamanhos de partículas dos sistemas quaternários variando nióbio e tântalo (NT), variando tântalo e zircônio (TZ) e ternário (13N13Z).

Composições	Código	D10%	D50%	D90%	D _{médio} %
	Sistema NT	(μm)	(μm)	(μm)	(μm)
$\text{TiH}_2 - (11,5\text{NbH} - 1,5\text{Ta}) - 13\text{ZrH}_2$	N1,5T	0,71	2,24	5,56	2,74
$\text{TiH}_2 - (10\text{NbH} - 3\text{Ta}) - 13\text{ZrH}_2$	N3T	0,10	3,10	8,13	3,96
$\text{TiH}_2 - (8,5\text{NbH} - 4,5\text{Ta}) - 13\text{ZrH}_2$	N4,5T	0,93	3,38	8,78	4,16
$\text{TiH}_2 - (7\text{NbH} - 6\text{Ta}) - 13\text{ZrH}_2$	N6T	0,89	3,29	8,53	4,07
Sistema TNZ					
$\text{TiH}_2 - 13\text{NbH} - 13\text{ZrH}_2$	13N13Z	1,07	4,66	14,24	6,30
Sistema TZ					
$\text{TiH}_2 - 13\text{NbH} - (1,5\text{Ta} - 11,5\text{ZrH}_2)$	1,5TZ	0,92	3,45	9,41	4,42
$\text{TiH}_2 - 13\text{NbH} - (3\text{Ta} - 10\text{ZrH}_2)$	3TZ	1,04	4,68	13,54	6,10
$\text{TiH}_2 - 13\text{NbH} - (4,5\text{Ta} - 8,5\text{ZrH}_2)$	4,5TZ	0,61	2,13	4,85	2,47
$\text{TiH}_2 - 13\text{NbH} - (6\text{Ta} - 7\text{ZrH}_2)$	6TZ	1,82	8,52	26,03	12,01

Fonte: autor da tese

A distribuição de tamanho de partícula de todos sistemas em estudo, conforme listados na Tabela 8, apresentaram variações nos D_{médio}%, nos valores de 2,47 a 12,01 μm .

Os valores $D_{\text{médio}}\%$ para todas composições do sistema NT apresentaram acréscimos, à medida que, a quantidade de hidreto de nióbio diminuiu, e tântalo aumentou. Já para o sistema TZ, os valores $D_{\text{médio}}\%$ aumentaram para as composições com 3TZ e 6TZ, porém 4,5TZ apresentou menor valor.

Comparando o sistema TNZ com os NT e TZ, valores dos $D_{\text{médio}}\%$ foram crescentes dados pela seguinte ordem: $D_{\text{médio}}\% (6TZ) > D_{\text{médio}}\% (13N13Z) > D_{\text{médio}}\% (NT - \text{para todo esse sistema})$. Esses resultados demonstraram que as variações das quantidades do NbH, Ta e ZrH₂ influenciaram nas mudanças dos $D_{\text{médio}}\%$ dos sistemas, sob os seguintes aspectos:

- Para os sistemas TNZ e TZ, com valores fixos de 13 % NbH: $D_{\text{médio}}$ para 6TZ foram maiores que o 13N13Z, devido à influência do elemento Ta no sistema quaternário.
- Para os sistemas TNZ e NT, com valor fixo de 13 % ZrH₂: $D_{\text{médio}}$ para 13N13Z foi maior que todo NT, em virtude da maior quantidade de NbH no sistema ternário.
- Para os sistemas NT (de valor fixo de 13 % ZrH₂) e TZ (de valor fixo de 13 % NbH): $D_{\text{médio}}$ para todo NT foram menores que os de 6TZ, visto que o NbH apresentou maior influência que o ZrH₂.

O fenômeno que envolve a redução do tamanho de partícula no processo de moagem de alta energia está relacionado com mecanismo da fratura. Esse mecanismo surge a partir de nucleação, propagação de trincas e fratura na partícula formando novas superfícies¹⁰². Para materiais frágeis, como NbH e ZrH₂, o mecanismo de fratura ocorre mais facilmente quando comparado ao material dúctil, como o tântalo.

A redução no tamanho dos particulados de ZrH₂ é mais efetiva do que as de NbH. Duvaizem (2013)²² relaciona dois aspectos sobre a fragilização do ZrH₂ e NbH, como: “*variação de entalpia de cada material na reação com o hidrogênio*” e o “*limite de solubilidade do hidrogênio com cada material*”. Sendo, a variação de entalpia mais negativa para o ZrH₂ (-12,2 kJ /mol) indica que a energia liberada e absorvida foi maior do que o NbH (-8,6 kJ / mol), de modo que quanto “*mais exotérmica for $\Delta \bar{H}_u^\infty$ (mais negativo), maior a solubilidade de hidrogênio para uma dada pressão de H₂*”.

As amostras representativas (FIG. 19 a FIG. 21) dos sistemas TNZ (13N13Z), NT (N1,5T) e TZ (6TZ) respectivamente, após moagem de alta energia foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. Os aspectos gerais dessas amostras mostram particulados nas formas fragmentadas e aglomeradas. Todavia, o objetivo dessa análise foi estudar apenas o aspecto da morfologia dos particulados após moagem, e não tamanho de partículas, visto que não foi realizada a preparação adequada das amostras para tal finalidade. Assim, neste trabalho a técnica de caracterização que representou o tamanho de partículas foi apresentada resumidamente pela Tabela 8.

Figura 19 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura do particulado após moagem de alta energia referente ao sistema ternário (TNZ): 13N13Z. (A) Aspecto geral da distribuição de partículas e aglomerados de partículas. (B) Superfície de aglomerado de partículas. (C) Mapa composicional da região em estudo obtida por microanálise por energia dispersiva (EDS).

A literatura relata que durante a moagem do sistema frágil-frágil, o componente “mais” frágil fica fragmentado e contido no “menos” friável ¹⁰⁴. Para o sistema TNZ pode-se atribuir que o ZrH_2 (“mais” friável) fica contido no NbH e TiH_2 (ambos, “menos” friáveis). A micrografia da FIG. 19C apresenta o mapa de cor para distinguir os elementos químicos na superfície de um aglomerado, predominantemente, formado por NbH com a presença de ZrH_2 aderido à NbH e TiH_2 .

Figura 20 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura do particulado após moagem de alta energia referente ao sistema quaternário (NT): N1,5T. (A) Aspecto geral da distribuição de partículas e aglomerados de partículas. (B) Superfície de aglomerado de partículas. (C) Mapa composicional da região em estudo obtida por microanálise por energia dispersiva (EDS)

Figura 21 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura do particulado após moagem de alta energia referente ao sistema quaternário (TZ): 6TZ. (A) Aspecto geral dos particulados e aglomerados de partículas. (B) Superfície de aglomerado de partículas. (C) Mapa composicional da região em estudo obtida por microanálise por energia dispersiva (EDS)

Os sistemas de ligas NT e TZ são formados por particulados de hidretos (referente à parte frágil) e tântalo metálico (dúctil), portanto, são classificados como sistemas de partículas dúctil-frágil. Nesse processo de moagem, as partículas frágeis ficam quebradiças e tendem a unir-se as partículas dúcteis, devido a deformação plástica durante os ciclos de cargas compressivas das esferas nos particulados ¹⁰⁵. O processo de moagem de materiais metálicos dúcteis torna-se difícil por estes não serem facilmente fragilizados, e podem frequentemente sofrer soldagem a frio de suas partículas, diminuindo a eficiência da moagem na faixa de 1,0 a 3,0 % ¹⁰⁴.

5.2 Caracterização das ligas de titânio sinterizadas com diferentes condições de resfriamentos

5.2.1 Aspectos microestruturais das ligas sinterizadas

5.2.1.1 Liga ternária 13N13Z

Micrografias representativas da liga ternária (TNZ): 13N13Z, sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento no forno (lento), ao ar (moderado) e em água (rápido) são apresentadas nas FIG. 22, 23 e 24, respectivamente.

Figura 22 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga ternária (TNZ): 13Nb13Zr, sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento no forno. Ataque superficial: solução Kroll.

Nota. Indicação (1): titânio, (2): nióbio e (3): elevadas concentrações de titânio e nióbio, respectivamente.

Figura 23 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga ternária (TNZ): 13Nb13Zr sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento ao ar. Ataque superficial: solução Kroll.

Figura 24 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga ternária (TNZ): 13Nb13Zr sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento em água. Ataque superficial: solução Kroll.

Nota. Indicação (1): titânio, (2): nióbio e (3): elevadas concentrações de titânio e nióbio, respectivamente.

Os aspectos gerais das amostras da liga 13N13Z (FIG. 22A, 23A e 24A) são formadas por porções escuras e claras, além de trincas que se propagam nos contornos dessas porções. Essas porções consistem em materiais que não formaram solução sólida completa na liga. As regiões sinalizadas pelos números

(1), (2) e (3) nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura foram caracterizadas por análise semi-quantitativa por EDS:

- Região (1): porções de materiais escuros, predominantemente formado por titânio.
- Região (2): porções claras, basicamente compostas por nióbio.
- Região (3): porções indicadas com circunferências de linhas pontilhadas, no qual apresentaram elevadas concentrações de nióbio e titânio. A formação da região (3) é dada em função da dissolução das porções de nióbio no titânio.

Trabalhos na literatura com a liga Ti-13Nb-13Zr ^{20, 21} obtidas por metalurgia do pó relataram a presença de porções de titânio e nióbio não dissolvidas completamente por solução sólida. Henriques *et al.* ²⁰ apresentaram uma evolução microestrutural em função do aumento da temperatura de sinterização de, 700 - 1500 °C / 1 h, variando a cada 100 °C nesse intervalo. Nas temperaturas de 1100, 1300 e 1400 °C ainda há presença de nióbio, sendo completamente homogeneizado na liga a 1500 °C. Petroni *et al.* ^{Erro! Indicador não d efinido.} também realizaram estudos com variações de temperaturas de sinterização com 1000, 1200 e 1400 °C / 1h, em que apenas na última conseguiram alcançar homogeneização completa da liga.

Outro aspecto observado são trincas localizadas nos contornos das porções de titânio e nióbio apresentadas nas FIG. 22A, 23A e 24A. O surgimento de trinca tem sido atribuído à presença de aglomerado, que permaneceu desde a compactação, e por conseguinte no processo de sinterização. De acordo com a literatura ¹⁰², áreas que concentram aglomerados formam regiões de alta “densidade” e as regiões vizinhas de baixa “densidade”. Essas diferenças de “densidades” entre regiões provocam o surgimento de tensões no processo de sinterização, que desencadeiam a propagação de trincas.

As micrografias das FIG. 22B, 23B e 24B apresentam os aspectos microestruturais característicos das regiões homogêneas da liga para cada condição de resfriamento. Nessas, poros pequenos de formas arredondadas e irregulares são observadas nos grãos e nos seus contornos.

A alteração microestrutural é observada com a mudança na forma do resfriamento. Para condição de resfriamento no forno e ao ar, foram verificadas

microestruturas (FIG. 22B, 22C, 23B e 23C) compostas de fase β (cinza claro) que corresponde a matriz da liga e fase α (cinza escuro). A fase α aparece disposta em duas estruturas diferentes: grãos equiaxiais (α), e estrutura *Widmanstätten* ($\alpha + \beta$), essa última caracterizada pela forma de “agulhas ou bastões” contidas na matriz β . Para o resfriamento ao ar, a estrutura *Widmanstätten* ($\alpha + \beta$) foi observada apenas com o aumento de 4000x, como evidenciado na FIG. 25.

Figura 25 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da liga ternária (TNT): 13N13Z, sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento ao ar, com ênfase na fase α disposta em grãos equiaxiais e da estrutura *Widmanstätten* ($\alpha + \beta$) para aumento de 4000x. Ataque superficial: solução Kroll.

As mudanças microestruturais partindo da fase β para resfriamentos suficientemente lento e moderado ocorrem na temperatura β -*transus* com a transformação de $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ ².

Esse processo inicia com a nucleação e o crescimento da fase α intra/intergranular na matriz β . A fase α intragranular em β é apresentada na forma lamelar. O conjunto de lamelas crescem preferencialmente com mesma orientação cristalográfica até o encontro de outras lamelas, configurando a estrutura *Widmanstätten*. No decorrer do resfriamento, a fase α lamelar cresce nos contornos de grãos da matriz β desenvolvendo núcleos de grãos α , também conhecidos como “colônias” de alfa ².

No resfriamento em água durante a transformação de $\beta \rightarrow \alpha$ não foram visualizados nas micrografias representativas a retenção ou precipitação da fase α , apenas o estágio parcial de dissolução do titânio, FIG. 26.

Figura 26 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da liga ternária (TNT): 13N13.Z, sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento em água apresentando o estágio parcial de dissolução de porções de titânio. Ataque superficial: solução Kroll.

5.2.1.2. Ligas quaternárias variando nióbio e tântalo (NT)

Micrografias representativas das ligas quaternárias (NT) variando nióbio e tântalo: N1,5T / N3T / N4,5T e N6T sinterizadas a 1150 °C / 10 h com resfriamento no forno (lento), ao ar (moderado) e na água (rápido) foram apresentadas nas FIG. 27 a FIG. 38.

Figura 27 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (NT): N1,5T sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento no forno.
Ataque superficial: solução Kroll.

Nota. Indicação (1): titânio, (2): nióbio e (3): elevadas concentrações de titânio e nióbio, respectivamente.

Figura 28 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (NT): N1,5T sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento ao ar. Ataque superficial: solução Kroll.

Nota. Indicação (1): titânio e (3): elevadas concentrações de titânio e nióbio, respectivamente.

Figura 29 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (NT): N1,5T sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento em água.
Ataque superficial: solução Kroll.

Nota. Indicação (1): titânio, (2): nióbio e (3): elevadas concentrações de titânio e nióbio, respectivamente.

Figura 30 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (NT): N3T sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento no forno. Ataque superficial: solução Kroll.

Nota. Indicação (1): titânio.

Figura 31 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (NT): N3T sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento ao ar. Ataque superficial: solução Kroll.

Nota. Indicação (2): nióbio e (3): elevadas concentrações de titânio e nióbio, respectivamente.

Figura 32 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (NT): N3T sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento em água. Ataque superficial: solução Kroll.

Nota. Indicação (1): titânio e (3): elevadas concentrações de titânio e nióbio, respectivamente.

Figura 33 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (NT): N4,5T sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento no forno.
Ataque superficial: solução Kroll.

Nota. Indicação (1): titânio e (3): elevadas concentrações de titânio e nióbio, respectivamente.

Figura 34 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (NT): N4,5T sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento ao ar. Ataque superficial: solução Kroll.

Nota. Indicação (1): titânio, (2): nióbio e (3): elevadas concentrações de titânio e nióbio, respectivamente.

Figura 35 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (NT): N4,5T sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento em água. Ataque superficial: solução Kroll.

Nota. Indicação (1): titânio, (2): nióbio e (3): elevadas concentrações de titânio e nióbio, respectivamente.

Figura 36 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (NT): N6T sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento no forno. Ataque superficial: solução Kroll.

Nota. Indicação (1): titânio.

Figura 37 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (NT): N6T sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento ao ar. Ataque superficial: solução Kroll.

Figura 38 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (NT): N6T sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento em água. Ataque superficial: solução Kroll.

Nota. Indicação (1): titânio e (3): elevadas concentrações de titânio e nióbio, respectivamente.

As ligas apresentam regiões de titânio (1) e nióbio (2) que não formaram solução sólida, e regiões com alta concentração dos dois elementos (3). Apenas a liga N6T não apresentou nióbio, por ter a menor quantidade desse elemento, quando comparada as outras composições do sistema NT.

Trabalhos na literatura com as ligas Ti-29Nb-13Ta-4,5Zr⁹³ e Ti-35Nb-7Zr-5Ta¹⁰⁶ produzidas por metalurgia do pó mostraram a presença de regiões de titânio, nióbio e tântalo não dissolvidas completamente durante o processo de sinterização. Apesar das ligas quaternárias NT não terem sido completamente homogeneizada quanto ao titânio e o nióbio, nessas não foram encontradas porções de tântalo. As trincas também foram recorrentes em todas condições de resfriamentos apresentando mesmo aspecto citado para a liga 13N13Z.

As microestruturas das ligas quaternárias NT estão sumarizadas na Tabela 9:

Tabela 9 - Resumo das formas microestruturais das ligas quaternárias variando nióbio e tântalo.

	R. Forno	R. Ar	R. Água
N1,5T	α e $\alpha + \beta$	α e $\alpha + \beta$	α e β
N3T	α e $\alpha + \beta$	α e $\alpha + \beta$	α e β
N4,5T	α e $\alpha + \beta$	α e $\alpha + \beta$	α e β
N6T	α e $\alpha + \beta$	α e $\alpha + \beta$	α e β

Nota. α : na forma de grãos equiaxiais e $\alpha + \beta$: como estrutura *Widmanstätten*.

Fonte: autor da tese.

A presença da estrutura *Widmanstätten* nas ligas N1,5T e N6T com resfriamentos ao ar foram observadas para aumentos a partir de 4000x, além da fase α no contorno de grão β para N1,5T, como apresentadas nas FIG. 39 e 40. Todavia, essa estrutura não foi formada para o resfriamento em água durante a transformação de $\beta \rightarrow \alpha$. A fase α apresenta-se na forma de “colônias” retida na fase β .

Figura 39 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (NT): N1,5T sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento ao ar. (A) Visão geral da área escolhida para estudo. (B) Ênfase da fase α dispostas em grãos equiaxiais e estrutura *Widmanstätten*. Ataque superficial: solução Kroll.

Figura 40 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (NT): N6T sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento ao ar. (A) Visão geral da área escolhida para estudo. (B) Ênfase da fase α dispostas em grãos equiaxiais e estrutura *Widmanstätten*. Ataque superficial: solução Kroll.

5.2.1.3 Ligas quaternárias variando tântalo e zircônio (TZ)

Micrografias representativas das ligas quaternárias (TZ) variando tântalo e zircônio: 1,5TZ / 3TZ / 4,5TZ e 6TZ sinterizadas a 1150 °C / 10 h com resfriamento no forno (lento), ao ar (moderado) e na água (rápido) foram apresentadas nas FIG. 41 a FIG. 52.

Figura 41 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (TZ): 1,5TZ sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento no forno.
Ataque superficial: solução Kroll.

Nota. Indicação (1): titânio, (2): nióbio e (3): elevadas concentrações de titânio e nióbio, respectivamente.

Figura 42 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (TZ): 1,5TZ sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento ao ar. Ataque superficial: solução Kroll.

Nota. Indicações: (1) titânio, (2) nióbio e (3) elevadas concentrações de titânio e nióbio, respectivamente.

Figura 43 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (TZ): 1,5TZ sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento em água. Ataque superficial: solução Kroll.

Nota. Indicações: (1) titânio, (2) nióbio e (3) elevadas concentrações de titânio e nióbio, respectivamente.

Figura 44 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (TZ): 3TZ sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento no forno. Ataque superficial: solução Kroll.

Figura 45 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (TZ): 3TZ sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento ao ar. Ataque superficial: solução Kroll.

Nota. Indicações: (1) titânio, (2) nióbio e (3) elevadas concentrações de titânio e nióbio, respectivamente.

Figura 46 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (TZ): 3TZ sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento em água. Ataque superficial: solução Kroll.

Nota. Indicações: (1) titânio, (2) nióbio e (3) elevadas concentrações de titânio e nióbio, respectivamente.

Figura 47 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (TZ): 4,5TZ sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento no forno.
Ataque superficial: solução Kroll.

Nota. Indicações: (1) titânio, (2) nióbio e (3) elevadas concentrações de titânio e nióbio, respectivamente.

Figura 48 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (TZ): 4,5TZ sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento ao ar. Ataque superficial: solução Kroll.

Nota. Indicações: (1) titânio, (2) nióbio e (3) elevadas concentrações de titânio e nióbio, respectivamente.

Figura 49 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (TZ): 4,5TZ sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento em água. Ataque superficial: solução Kroll.

Nota. Indicações: (1) titânio, (2) nióbio e (3) elevadas concentrações de titânio e nióbio, respectivamente.

Figura 50 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (TZ): 6TZ sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento no forno. Ataque superficial: solução Kroll.

Nota. Indicações: (1) titânio, (2) nióbio e (3) elevadas concentrações de titânio e nióbio, respectivamente.

Figura 51 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (TZ): 6TZ sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento ao ar. Ataque superficial: solução Kroll.

Figura 52 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (TZ): 6TZ sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento em água. Ataque superficial: solução Kroll.

Nota. Indicações: (1) titânio, (2) nióbio e (3) elevadas concentrações de titânio e nióbio, respectivamente.

As micrografias (FIG. 41 a FIG. 52) das ligas quaternárias de titânio variando tântalo e zircônio apresentaram regiões de titânio (1), nióbio (2), áreas de alta concentração dos dois elementos (3) e trincas aparentes semelhantes ao mostrado para a liga 13N13Z. Assim como para as ligas quaternárias NT, nas TZ

não foram localizadas porções de tântalo, de modo que todo elemento foi homogeneizado nas amostras. A Tabela 10 apresenta um resumo das microestruturas das ligas quaternárias TZ:

Tabela 10 - Resumo das formas microestruturais das ligas quaternárias variando tântalo e zircônio.

	R. Forno	R. Ar	R. Água
1,5TZ	α e $\alpha + \beta$	α e $\alpha + \beta$	α e β
3TZ	α e $\alpha + \beta$	α^* e $\alpha + \beta$	β
4,5TZ	α , β e $\alpha + \beta$	α e $\alpha + \beta$	α e β
6TZ	α e $\alpha + \beta$	α e $\alpha + \beta$	α e β

Nota. α : na forma de grãos equiaxiais, $\alpha + \beta$: como estrutura *Widmanstätten*, β : na forma de grãos e α^* : na forma de precipitados nos contornos de grãos de β .

Fonte: autor da tese.

A liga 3TZ com resfriamento ao ar apresentou a fase $\alpha + \beta$ disposta na forma da estrutura *Widmanstätten* e fase α nos contornos de grãos de β . Essas estruturas ficam evidenciadas nas micrografias com aumentos a partir de 4000x, como apresentadas na FIG. 53. Dentre todas as composições TZ, apenas a liga 3TZ com resfriamento em água é constituída de grãos da fase β , para essa condição de resfriamento não foi observada na microestrutura a fase α .

Figura 53 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (TZ): 3TZ sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento ao ar. (A) Visão geral da área escolhida para estudo. (B) Ênfase da fase α nos contornos de grãos β e aparente na forma da estrutura *Widmanstätten*. Ataque superficial: solução Kroll.

Lütjering e Williams (2007) ¹ relatam que a transformação de fase $\beta \rightarrow \alpha$ em ligas de titânio pode ocorrer com a formação de estrutura martensítica ou pela difusão controlada durante processo de nucleação e crescimento da fase, no qual dependem da taxa de resfriamento e composição da liga. A taxa de difusão de elementos de ligas do titânio, assim como o de autodifusão devem ser considerados. O coeficiente de autodifusão do titânio nas fases α e β com alguns elementos de ligas estabilizadores dessas fases são apresentadas no diagrama de *Arrhenius*, FIG. 54.

Figura 54 - Diagrama de *Arrhenius* com a autodifusão do titânio e vários elementos de ligas nas fases α e β do titânio. (Linha pontilhada: temperatura de transformação de $\beta \rightarrow \alpha$).

FONTE: Adaptado de Lütjering e Williams ¹ (2007).

Os valores dos coeficientes de autodifusão do titânio na temperatura de sinterização utilizada neste trabalho (1150°C) foram determinadas pelo diagrama

esquematizado na FIG. 54, onde foi localizado aproximadamente a temperatura em graus Celcius (eixo superior da abcissa) cruzando com D (m^2 / sec) no (eixo da ordenada) para as fases do Ti- α e Ti- β . O coeficiente de autodifusão do Ti- β é cerca de quatro ordens de grandeza maior que o Ti- α , $D_{\text{Ti-}\beta} \approx 8 \times 10^{-13} \text{ m}^2 / \text{s}$ e $D_{\text{Ti-}\alpha} \approx 5 \times 10^{-17} \text{ m}^2 / \text{s}$, conforme mencionados¹.

Analisando as micrografias com resfriamento ao ar e na água foi observado a presença de fase α contidas na matriz β , ainda que a sinterização tenha sido realizada no campo de fase β e da presença de elementos β -estabilizadores nas ligas. A fase α possivelmente pode estar relacionada com a presença de regiões de titânio que não formaram solução sólida. Durante o processo de transformação de $\beta \rightarrow \alpha$ (na água) e $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ (ao ar) ocorreu retenção da fase α devido ao baixo coeficiente de difusão do Ti- α no estágio da sinterização. Apenas as ligas 13N13Z e 3TZ com resfriamento em água apresentaram grãos da fase β , FIG 24C e 46C, respectivamente.

De acordo com a literatura na temperatura de 1100 °C, os coeficientes de difusão do nióbio no Ti- β e tântalo no Ti- β são $D_{\text{Nb} \rightarrow \text{Ti-}\beta} \approx 5 \times 10^{-13} \text{ m}^2 / \text{s}$ ^{78,107} e $D_{\text{Ta} \rightarrow \text{Ti-}\beta} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}^2 / \text{s}$ ¹⁰⁸, respectivamente. As ligas N6T e 6TZ, com maior percentual em massa de tântalo, homogeneizaram completamente esse elemento. A liga com 6% em massa de nióbio (N6T) não apresentou região desse material, no aspecto geral das amostras, demonstrando que o coeficiente de difusão em função da temperatura e tempo de sinterização foram suficientes para homogeneizar a liga para aquela composição.

Poros foram observados no interior dos grãos equiaxiais de Ti- α , nos grãos de β , assim como dentro das regiões de nióbio e na regiões de interdifusão, FIG. 55.

Figura 55 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da liga quaternária (TZ): 1,5TZ sinterizada a 1150 °C / 10 h com resfriamento no forno, evidenciando o nióbio não homogeneizado, a zona de interdifusão e a formação de poros pelo efeito *Kirkendall*. Ataque superficial: solução Kroll.

A micrografia evidência a interação a partir do nióbio para o titânio, configurando que a difusão é unidirecional do Nb → Ti. A área de interdifusão é delimitada pelo contorno da porção de nióbio e caracterizada pela dissolução do nióbio na matriz de titânio. Poros são observados dentro da porção de nióbio como na área de interdifusão. Esse comportamento pode ser explicado provavelmente pela diferença na taxa de difusão causando a formação de poros pelo efeito *Kirkendall*. O gradiente de concentração de uma região específica (porção de nióbio) para outra (área de interdifusão) conduz a uma difusão parcial com a formação de vacância e porosidade na área de mobilidade dos átomos ^{78, 109}.

5.2.2. Densidade das ligas sinterizadas

Os valores das densidades relativas (%) das amostras sinterizadas das ligas ternária e quaternárias de titânio com diferentes formas de resfriamentos são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 - Densidades teóricas e relativas das ligas ternária e quaternárias NT e TZ de titânio.

Código	Massa específica (g cm⁻³)	R. Forno (%)	R. Ar (%)	R. Água (%)
Ligas NT				
N1,5T	5,04	96 ± 0,3	91 ± 1,8	92 ± 0,3
N3T	5,06	96 ± 2,3	96 ± 0,6	95 ± 0,6
N4,5T	5,08	95 ± 0,3	96 ± 0,2	94 ± 2,6
N6T	5,10	93 ± 2,7	96 ± 0,5	93 ± 1,9
Ligas TNZ				
13N13Z	5,01	91 ± 2,3	94 ± 0,2	94 ± 5,4
Ligas TZ				
1,5TZ	5,05	94 ± 0,8	94 ± 1,5	95 ± 0,9
3TZ	5,09	91 ± 3,8	92 ± 1,6	94 ± 0,3
4,5TZ	5,13	93 ± 3,1	95 ± 1,1	94 ± 2,3
6TZ	5,16	95 ± 0,6	94 ± 1,2	96 ± 1,7

Fonte: autor da tese.

A liga ternária e as quaternárias apresentaram valores que variam de 91-96 % da densidade teórica, conforme mudança no modo do resfriamento da amostra sinterizada. A densidade relativa da liga 13N13Z teve um aumento, na proporção que a taxa de resfriamento aumenta: R. forno < R. ar e R. água.

Relacionando o valor de densidade da 13N13Z com as ligas quaternárias (TZ) os resultados demonstram que a densidade relativa tem acréscimos, pouco significativo, com a mudança no resfriamento e à medida que tântalo aumenta nas ligas. Todavia, esse comportamento não foi observado para as ligas quaternárias NT, de modo que nada pode ser concluído quanto a variação do tântalo e os valores de densidade.

As variações nos valores de densidade relativa das ligas podem ser decorrentes da presença de aglomerados que funcionam como barreiras difusionais, consequentemente, dificultando a densificação final ⁷⁸.

5.2.3 Análise das fases por difração de raios X

Todos os difratogramas das amostras sinterizadas, independente da condição de resfriamento, apresentaram picos cristalinos e bem definidos relativos

as fases Ti- α e Ti- β . Os fatores estatísticos obtidos para quantificação das fases pelo método de *Rietveld* estão de acordo com a literatura, conforme apresentados no Apêndice A.

5.2.3.1 Difração de raios X da liga ternária 13N13Z

As FIG.56 e 57 apresentam os resultados de difração de raios X da liga ternária 13N13Z sinterizada à 1150 °C / 10 h com diferentes formas de resfriamentos.

Figura 56 - Difratoformas de raios X da liga ternária (TNZ): 13N13Z sinterizadas a 1150 °C / 10 h com resfriamentos no forno, ao ar e em água.

O difratograma apresenta fase de Ti- α de estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) e fase Ti- β de estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) sem presença de óxido do titânio.

Figura 57 - Gráfico comparativo do refinamento pelo método de *Rietveld* para quantificação das fases (% em massa) da liga ternária (TNZ): 13N13Z sinterizadas a 1150 °C / 10 h com resfriamentos no forno, ao ar e na água.

A quantificação pelo método de *Rietveld* indicou um leve aumento de Tiβ para a condição de resfriamento em água quando comparado com o resfriamento ao ar. Ambas condições apresentaram maior quantidade de Ti-β que a condição com resfriamento ao forno conforme FIG. 57.

5.2.3.2 Difração de raios X das ligas quaternárias variando nióbio e tântalo (NT)

As FIG. 58 e 59 apresentam os resultados de difração de raios X das ligas quaternárias (NT) sinterizada à 1150 °C / 10 h com diferentes formas de resfriamentos.

Figura 58 - Difratomogramas de raios X das ligas quaternárias (NT) sinterizadas a 1150 °C / 10 h com resfriamentos no forno, ao ar e na água.

(A) Liga Ti-11,5Nb-1,5Ta-13Zr (N1,5T). (B) Liga Ti-10Nb-3Ta-13Zr (N3T).
(C) Liga Ti-8,5Nb-4,5Ta-13Zr (N4,5T). (D) Liga Ti-7Nb-6Ta-13Zr (N6T).

Com o acréscimo de tântalo e consequente redução de nióbio, verifica-se aumento nas intensidades (FIG. 58) e concentrações de Ti- β ($\sim 38^\circ$ - pico mais intenso) (FIG. 59) com a variação da condição de resfriamento, para as ligas N1,5T, N3T E N4,5T. Contudo, esse comportamento não foi observado para a liga N6T.

O máximo valor para a fase Ti- β foi atingido para a liga N3T, $\approx 70\%$, enquanto que o mínimo foi de $\approx 11\%$ para N6T. Portanto, nesse sistema, o elemento nióbio possuiu maior influência na estabilização da fase β que o tântalo. Dessa forma, o menor valor de nióbio utilizado na liga N6T teve influência na menor

quantidade de formação da fase Ti- β em todas condições de resfriamento – ao forno, ao ar e em água.

Figura 59 - Gráfico comparativo do refinamento pelo método de *Rietveld* para quantificação das fases (% em massa) das ligas quaternárias (NT) sinterizadas a 1150 °C / 10 h com resfriamentos no forno, ao ar e na água.

(A) Liga Ti-11,5Nb-1,5Ta-13Zr (N1,5T). (B) Liga Ti-10Nb-3Ta-13Zr (N3T).

(C) Liga Ti-8,5Nb-4,5Ta-13Zr (N4,5T). (D) Liga Ti-7Nb-6Ta-13Zr (N6T).

5.2.3.3 Difração de raios X das ligas quaternárias variando tântalo e zircônio (TZ)

As FIG.60 e 61 apresentam os resultados de difração de raios X das ligas quaternárias (TZ) sinterizada à 1150 °C / 10 h com diferentes formas de resfriamentos.

Figura 60 - Difratomogramas de raios X das ligas quaternárias (TZ) sinterizadas a 1150 °C / 10 h com resfriamentos no forno, ao ar e na água.

(A) Liga Ti-13Nb-1,5Ta-11,5Zr (1,5TZ). (B) Liga Ti-13Nb-3Ta-10Zr (3TZ).
(C) Liga Ti-13Nb-4,5Ta-8,5Zr (4,5TZ). (D) Liga Ti-13Nb-6Ta-7Zr (6TZ).

As ligas quaternárias (TZ) apresentam em suas composições maiores quantidades de elementos estabilizadores da fase β quando comparado com as ligas (NT). Em TZ, o valor mínimo da soma de tântalo e nióbio foi de 14,5 e o máximo de 19 % em peso, enquanto em NT o somatório de β -estabilizador foi sempre 13 % em peso.

A fase Ti- β , pico principal em torno de 38°, apresentou comportamento crescente em todas as ligas desse sistema. Pela quantificação de fases foi constatado que o valor máximo para essa fase foi de $\approx 80\%$ para as ligas 1,5TZ e

6TZ. Nesse sistema, o tântalo possui papel preponderante na estabilização da fase β uma vez que o valor de Nb foi mantido fixo.

Figura 61 - Gráfico comparativo do refinamento pelo método de *Rietveld* para quantificação das fases (% em massa) das ligas quaternárias (TZ) sinterizadas a 1150 °C / 10 h com resfriamentos no forno, ao ar e na água.

(A) Liga Ti-13Nb-1,5Ta-11,5Zr (1,5TZ). (B) Liga Ti-13Nb-3Ta-10Zr (3TZ).

(C) Liga Ti-13Nb-4,5Ta-8,5Zr (4,5TZ). (D) Liga Ti-13Nb-6Ta-7Zr (6TZ).

O comportamento das mudanças de fases apresentadas nos difratogramas da liga ternária 13N13Z e das quaternárias NT e TZ estão em concordância com as microestruturas apresentadas para cada liga.

Pela relação de molibdênio equivalente [Mo]eq., são necessários 10 % em peso de elemento β -estabilizador para estabilizar a fase β à temperatura ambiente⁴⁰. Estão apresentados na FIG. 62 os valores de [Mo]eq. calculados para as ligas citadas.

Figura 62 - Gráfico comparativo da quantidade de elemento β -estabilizador calculados em termos de molibdênio equivalente das ligas ternária (TNZ) e as quaternárias (NT e TZ).

Fonte: autor da tese.

Vila (2015)⁴¹ relata as quantidades necessárias para ser obtidas ligas α + β , β metaestável e β estável como sendo 4 – 6, 10 – 15 e ~ 30 % em peso de elementos β -estabilizadores, respectivamente. Com base em Attallah, *et al.* (2009)⁴⁵ em termos de [Mo]eq. as ligas que são partes dessa pesquisa podem ser classificadas, qualitativamente como α + β .

5.2.4 Propriedade mecânica de dureza

Na Tabela 12 são apresentados os resultados de valores médios e desvio padrão obtidos na análise de microdureza Vickers das amostras sinterizadas à 1150 °C por 10 horas, com diferentes formas de resfriamentos. De forma geral, a grande variação do desvio padrão é decorrente a heterogeneidade no grupo de amostra. A presença de regiões de titânio, nióbio (ambas não homogêneas), fase α na forma de duas estruturas e fase β contribuem para essa variação.

Os valores de microdurezas para a liga ternária 13N13Z são 366 ± 12 HV para resfriamento no forno, 363 ± 11 HV ao ar e 360 ± 51 HV na água. Os resultados não possuem diferenças com a variação de taxa de resfriamento. Embora a liga não tenha atingido homogeneidade microestrutural, os resultados de microdureza possuem valores similares aos da literatura, sendo 302,3 HV obtido por fusão⁸⁵ e 300, 420 HV por metalurgia do pó^{22, 20}.

Tabela 12 - Comparação dos valores médios de microdureza Vickers da liga ternária (TNZ) e as quaternárias (NT e TZ) sinterizadas a 1150 °C / 10 h com resfriamentos no forno, ao ar e na água.

Código	R. Forno (HV)	R. Ar (HV)	R. Água (HV)
Ligas NT			
N1,5T	507 ± 31	501 ± 31	436 ± 21
N3T	473 ± 25	492 ± 21	446 ± 7
N4,5T	554 ± 16	478 ± 10	471 ± 18
N6T	422 ± 20	427 ± 7	485 ± 20
Ligas TNZ			
13N13Z	366 ± 12	363 ± 11	360 ± 51
Ligas TZ			
1,5TZ	513 ± 10	510 ± 14	446 ± 32
3TZ	335 ± 15	355 ± 7	413 ± 63
4,5TZ	488 ± 17	494 ± 11	495 ± 12
6TZ	347 ± 9	334 ± 13	371 ± 37

Fonte: autor da tese.

Amostras sinterizadas das ligas quaternárias NT e TZ demonstraram variações quanto a quantidade de tântalo para cada condição de resfriamento. Esses resultados demonstraram que os valores de microdureza tendem a diminuir quando tântalo aumenta. As ligas NT com resfriamento em água não seguem essa perspectiva. Analisando cada liga individualmente, os valores de microdureza diminuíram com a mudança na condição de resfriamento para N1,5T / N3T / N4,5T e 1,5TZ, enquanto N6T / 3TZ / 4,5TZ e 6TZ esses valores aumentaram.

Relacionando esses resultados com a quantificação de fase foi possível perceber que a fase α e β apresentaram certo grau de influência nos valores da microdureza. Quando a fase α diminui com consequente aumento da fase β , os resultados de microdureza tendem a diminuir nas ligas N1,5T / N3T / N4,5T / 13N13Z e 1,5TZ. Contudo, as ligas N6T / 3TZ / 4,5TZ e 6TZ não seguiram esse comportamento, visto que possuem maior quantidade de fase β e nessas a microdureza aumentou.

Os tamanhos de grãos, estruturas e fases presentes podem influenciar na dureza das ligas sinterizadas¹⁰². A fase α possui estrutura hexagonal compacta (HC) apresentando maior dureza em relação à fase β de estrutura cúbica de corpo

centrado (CCC). O aumento da dureza é decorrente do maior fator de empacotamento da HC em relação ao CCC, sendo 0,74 e 0,68, respectivamente.

Diferentes comportamentos das fases presentes em valores de microdureza ou dureza tem sido relatado na literatura. Lee *et al.* (2002)¹¹⁰ relataram para o Ti-cp, a relação microdureza e fases sendo classificada como $\omega > \alpha' > \alpha'' > \beta > \alpha$. E, a precipitação de fase α ou grãos grosseiros de fase β tendem aumentar a dureza^{11, 4}.

5.2.5 Ensaio eletroquímico de corrosão

As FIG. 63 e 64 ilustram as curvas de polarização potenciodinâmicas da liga ternária TNZ (13N13Z – resfriamento no forno, ao ar e na água) e as quaternárias (N6T e 6TZ) obtidas após 30 h de imersão em solução de Hanks com temperatura controlada de 37 °C. As análises de ensaio eletroquímico de corrosão foram realizadas nas ligas quaternárias com valor máximo de tântalo (6 % em massa). Nessas, a N6T e a 6TZ possuem 13 e 19 % de elementos β -estabilizadores, respectivamente. Essas ligas foram escolhidas para determinar a influência da quantidade de elemento β -estabilizador quanto ao comportamento no ensaio de corrosão. Os valores do potencial de corrosão (E_{corr}) e a densidade de corrente (I_{corr}) para as ligas 13N13Z, N6T e 6TZ são apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 - Potencial e corrente de corrosão para as ligas com diferentes condições de resfriamento.

Liga N6T	E_{corr} mV (vs ECS)	I_{corr} (A.cm⁻²)
R. Forno	-218,9	$3,3 \times 10^{-8}$
R. Ar	-295,1	$5,2 \times 10^{-10}$
R. Água	-254,8	$1,22 \times 10^{-7}$
Liga 13N13Z		
R. Forno	-142,4	$1,5 \times 10^{-10}$
R. Ar	-218,8	$3,7 \times 10^{-10}$
R. Água	-394,3	$9,8 \times 10^{-10}$
Liga 6TZ		
R. Forno	-249,4	2×10^{-11}
R. Ar	-522,2	2×10^{-9}
R. Água	-460,5	7×10^{-9}

Fonte: autor da tese.

Figura 63 - Curvas de polarização potenciodinâmicas da liga ternária (TNZ: 13N13Z – resfriamento no forno, ao ar e na água) obtidas após imersão por 30 h em solução de Hanks a 37 °C.

O comportamento de estabilização do potencial de corrosão (E_{corr}) para as ligas TNZ foi similar independente da condição de resfriamento. A região catódica, nas três condições, exibe uma diminuição na densidade de corrente à medida que o potencial é aplicado. Na amostra resfriada ao forno, em torno de $\approx 0,25$ até 2 V, região de passividade, ocorre uma pequena diminuição na densidade de corrente voltando a subir na região transpassiva.

Nas amostras resfriadas ao ar e em água isso não acontece. Após o potencial de corrosão, tanto na zona passiva quanto na transpassiva há aumento na densidade de corrente até o valor final de análise do experimento.

Valores obtidos pelo uso da extrapolação das retas de Tafel indicam que para as ligas TNZ, a que sofreu resfriamento lento (dentro do forno) é mais resistente à corrosão, I_{corr} (13N13Z R. forno) < I_{corr} (13N13Z R. ar) < I_{corr} (13N13Z R. água). Vale ressaltar que apesar disso todas estão em concordância com valores de I_{corr} da literatura^{101, 111}.

Figura 64 - Curvas de polarização potenciodinâmicas das ligas quaternárias (N6T e 6TZ resfriamento no forno, ao ar e na água) obtidas após imersão por 30 h em solução de Hanks a 37 °C.

O potencial de corrosão (E_{corr}) para as ligas 6TZ E N6T variam de -522 a -220 mV. Todas apresentam regiões passivas e transpassivas, porém, essas são mais suaves na liga N6T resfriada em água. Na composição N6T houve quebra do filme passivo (*breakdown*), seguida de repassivação, nos potenciais de 1600, 1680 e 1700 mV para as condições de resfriamento ao forno, ao ar e na água,

respectivamente. Nesses pontos a elevada densidade de corrente indica que o filme óxido pode ter defeito como uma camada de óxido irregular ¹¹². A literatura indica que ligas de titânio apresentam dupla camada óxida protetora, uma interna e densa que é responsável pela proteção corrosiva e outra externa e porosa que facilita o processo de osseointegração em biomateriais ^{112, 113}.

O sistema 6TZ também possui zonas de *breakdown* seguida de repassivação. Na amostra resfriada no forno há duas zonas de quebra do filme passivo, a primeira em torno de 1600 e a segunda em torno de 2000 mV. O mesmo acontece para a amostra resfriada em água. Na liga resfriada ao ar há apenas uma zona de quebra de filme passivo em 1000 mV.

Valores de I_{corr} para esse conjunto de ligas indicam que as mais resistentes à corrosão são as N6T resfriada ao ar e 6TZ resfriada no forno.

6 CONCLUSÕES

Com base no processamento de materiais por metalurgia do pó foi possível obter ligas de titânio ternária e quaternárias utilizando hidretos metálicos (TiH_2 , NbH e ZrH_2) e tântalo comercialmente puro, nas quais ligas sinterizadas apresentaram variação microestrutural utilizando diferentes condições de resfriamentos, a partir da temperatura de sinterização.

As principais conclusões dessa pesquisa foram:

- Nos processos desenvolvidos por moagem de alta energia, o NbH , Ta e ZrH_2 apresentaram influência nos diâmetros médios de partículas na ordem crescente $\text{TZ} > \text{TNZ} > \text{NT}$.
- As ligas apresentaram heterogeneidade microestrutural, presença de poros proveniente da diferença de difusão dos elementos e variação da fase α intra/intergranular na matriz β com mudança na forma do resfriamento.
- A densidade relativa das ligas sinterizadas apresenta valores que variam de 91-96 % da densidade teórica, conforme mudança no modo do resfriamento da amostra sinterizada.
- Por difração de raios X, as ligas foram classificadas como $\alpha + \beta$ e a quantificação das fases indicou maior concentração de β para o resfriamento em água, com exceção para amostra N6T.
- A variação na microdureza resultou da distribuição de fases presentes nas ligas e da possível precipitação de fase α .
- As ligas que apresentaram maior resistência à corrosão foram 13N13Z e 6TZ ambas, com resfriamento no forno e N6T ao ar. Essa maior resistência foi relacionada com as microestruturas das ligas com estruturas α e $\alpha + \beta$ (*Widmanstätten*).

As ligas quaternárias N6T e 6TZ obtiveram as melhores combinações de resultados considerando o efeito de cada elemento de liga. A influência de 19 %

em massa de elementos β -estabilizadores, equilíbrio na quantificação de fases com 45 % de α e 55 % em massa de β , valor médio de microdureza em concordância com a liga padrão 13N13Z, boa resistência à corrosão inferiu a 6TZ como a mais adequada para aplicação de implantes ortopédicos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹ LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. **Titanium**, Berlim: Springer, 2 ed, 2007.

² CHUNXIANG, C.; BAOMIN, H.; LICHEN, Z.; SHUANGJIN, L. Titanium alloy production technology, market prospects and industry development. **Materials and Design**, v. 32, p. 1684-1691, 2011.

³ SHARMA, B.; VAJPAI, S. K.; AMEYAMA, K., Microstructure and properties of beta Ti-Nb alloy prepared by powder metallurgy route using titanium hydride powder. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 656, p. 978-986, 2016.

⁴ CONGQIN, N.; DONGYAN, D.; KERONG, D.; WANYIN, Z.; LEI, C., The effect of Zr content on the microstructure, mechanical properties and cell attachment of Ti-35Nb-xZr alloys. **Biomedical Materials**, v. 5, p. 1-8, 2010.

⁵ CHEN, Q.; THOUAS, G. A. Metallic implant biomaterials. **Materials Science and Engineering R**, v. 87, p. 1-57, 2015.

⁶ NIEMEYER, T. C.; GRANDINI, C. R.; PINTO, L. M. C.; ANGELO, A. C. D.; SCHNEIDER, S. G. Corrosion behavior of Ti-13Nb-13Zr alloy used as a biomaterial. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 476, p. 172-175, 2009.

⁷ NOURI, A.; HODGSON, P. D.; WEN, C. E. Effect of process control agent on the porous structure and mechanical properties of a biomedical Ti-Sn-Nb alloy produced by powder metallurgy. **Acta Biomaterialia**, v. 6, p. 1630-1639, 2010.

⁸ MAJUMDAR, P.; SINGH, S. B.; CHAKRABORTY, M. The role of heat treatment on microstructure and mechanical properties of Ti-13Zr-13Nb alloy for biomedical load bearing applications. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 4, p. 1132-1144, 2011.

- ⁹ JOVANOVIĆ, M. T.; TADIĆ, S.; ZEC, S.; MIŠKOVIĆ, Z.; BOBIĆ, I. The effect of annealing temperatures and cooling rates on microstructure and mechanical properties of investment cast Ti-6Al-4V alloy. **Materials and Design**, v. 27, p. 192-199, 2006.
- ¹⁰ NIINOMI, M.; NAKAI, M. Biomedical implants devices fabricated from low young's modulus titanium alloys demonstrating high mechanical biocompatibility. **Material Matters**, v. 9, n. 2, p. 39-46, 2014.
- ¹¹ POONDLA, N.; SRIVATSAN, T. S.; 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, p.162-167, 2009.
- ¹² CVIJOVIĆ-ALAGIĆ, I.; CVIJOVIĆ, Z.; MITROVIĆ, S.; PANIĆ, V.; RAKIN, M. Wear and corrosion behaviour of Ti-13Nb-13Zr and Ti-6Al-4V alloys in simulated physiological solution. **Corrosion Science**, v. 53, p. 796-808, 2011.
- ¹³ BOLZONI, L.; ESTEBAN, P. G.; RUIZ-NAVAS, E. M.; GORDO, E. Mechanical behavior of pressed and sintered titanium alloys obtained from prealloyed and blended elemental powder. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v 14, p. 29-38, 2012.
- ¹⁴ GEETHA, M.; SINGH, A. K.; MURALEEDHARAN, K.; GOGIA, A. K.; ASOKAMANI, R. Effect of thermomechanical processing on microstructure of a Ti-13Nb-13Zr alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 329, p. 264-271, 2001.
- ¹⁵ JUN, L.; LIAN, Z.; ZUO-CHEN, L. Microstructures and mechanical properties of a new titanium alloy for surgical implant application. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 17, n. 2, p. 185-191, 2010.
- ¹⁶ NIINOMI, M.; NAKAI, M.; HIEDA, J. Development of new metallic alloys for biomedical applications. **Acta Biomaterialia**, v. 8, p. 3888-3903, 2012.
- ¹⁷ BRAILOVSKI, V.; PROKOSHKIN, S.; GAUTHIER, M.; INAEKYAN, K.; DUBINSKIY, S. Mechanical properties of porous metastable beta Ti-Nb-Zr alloys for biomedical applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 577s, p. s413-s417, 2013.
- ¹⁸ WANG, K. The use of titanium for medical applications in the USA. **Materials Science and Engineering A**, v. 213, p.134-137, 1996.

- ¹⁹ BOTTINO, M. C.; COELHO, P. G.; HENRIQUES, V. A. R.; HIGA, O. Z.; BRESSIANI, A. H. A.; BRESSIANI, J. C. Processing, characterization, and in vitro / in vivo evaluations of powder metallurgy processed Ti-13Nb-13Zr alloys. **Journal of Biomedical Materials Research A**, v. 88, p. 689-696, 2008.
- ²⁰ HENRIQUES, V. A. R.; GALVANI, E. T.; PETRONI, S. L. G.; PAULA, M. S. M.; LEMOS, T. G. Production of Ti-13Nb-13Zr alloy for surgical implants by powder metallurgy. **Journal of Materials Science**, v. 45, p. 5844-5850, 2010.
- ²¹ PETRONI, S. L. G.; PAULA, M. S. M.; HENRIQUES, V. A. R. Interstitial elements in Ti-13Nb-13Zr alloy produced by powder metallurgy using hydride powders. **Powder Metallurgy**, v. 56, n. 3, p. 202-207, 2013.
- ²² DUVAIZEM, J. H. **Obtenção de ligas à base de titânio-nióbio-zircônio processados com hidrogênio e metalurgia do pó para utilização como biomateriais**. 2013. 153 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- ²³ NARITA, K.; NIINOMI, M.; NAKAI, M.; HIEDA, J.; ORIBE, K. Development of thermo-mechanical processing for fabricating highly durable β -type Ti-Nb-Ta-Zr rod for use in spinal fixation devices. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 9, p. 207-216, 2012.
- ²⁴ MILOŠEV, I.; ŽERJAV, G.; MORENO, J. M. C.; POPA, M. Electrochemical properties, chemical composition and thickness of passive film formed on novel Ti-20Nb-10Zr-5Ta alloy. **Electrochimica Acta**, v. 99, p. 176-189, 2013.
- ²⁵ NAKAI, M.; NIINOMI, M.; ONEDA, T., Improvement in fatigue strength of biomedical β -type Ti-Nb-Ta-Zr alloy while maintaining low young's modulus through optimizing ω -phase precipitation. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 43A, p. 294-302, 2011.
- ²⁶ RADUCANU, D.; VASILESCU, E.; COJOCARU, V. D.; CINCA, I.; DROB, P.; VASILESCU, C.; DROB, S. I. Mechanical and corrosion resistance of a new nanostructured Ti-Zr-Ta-Nb alloy. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 4, p. 1421-1430, 2011.
- ²⁷ ZHAO, D.; CHANG, K.; EBEL, T.; QIAN, M.; WILLUMEIT, R.; YAN, M.; PYCZAK, F. Microstructure and mechanical behavior of metal injection molded Ti-Nb binary alloys as biomedical material. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 28, p. 171-182, 2013.

- ²⁸ AFONSO, C. R. M.; ALEIXO, G. T.; RAMIREZ, A. J.; CARAM, R. Influence of cooling rate on microstructure of Ti–Nb alloy for orthopedic implants. ***Materials Science and Engineering C***, v. 27, p. 908-913, 2007.
- ²⁹ YAN, C.; YAN, L.; KUN, L.; HUIBIN, X. Microstructure and shape memory effect of Ti–20Zr–10Nb alloy. ***Materials Science and Engineering A***, v. 527, p. 652-656, 2010.
- ³⁰ TANG, X.; AHMED, T.; RACK, H. J., Phase transformation in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys. ***Journal of Materials Science***, v. 35, p. 1805-1811, 2000.
- ³¹ DALMAU, A; GUIÑÓN PINA, V.; DEVESA, F.; AMIGÓ, V.; IGUAL MUÑOZ, A. Influence of fabrication process on electrochemical and surface properties of Ti–6Al–4V alloy for medical applications. ***Electrochimica Acta***, v. 95, p. 102-111, 2013.
- ³² VASILESCU, C.; DROB, S. I; NEACSU, E. I.; ROSCA, J. C. M. Surface analysis and corrosion resistance of a new titanium base alloy in simulated body fluids. ***Corrosion Science***, v. 65, p. 431–440, 2012.
- ³³ KAFKAS, F.; EBEL, T., Metallurgical and mechanical properties of Ti–24Nb–4Zr–8Sn alloy fabricated by metal injection molding. ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 617, p. 359–366, 2014.
- ³⁴ MCCracken, G. C.; MOTCHENBACHER, C.; BARBIS, D. P., Review of titanium-powder-production methods. ***International Journal of Powder Metallurgy***, v. 46, p. 19-26, 2010.
- ³⁵ RAO, X.; CHU, C. L.; ZHENG, Y. Y., Phase composition, microstructure, and mechanical properties of porous Ti-Nb-Zr alloys prepared by two-step foaming powder metallurgy method. ***Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials***, v 34, p. 27-36, 2014.
- ³⁶ MENDES, M. W. D.; ÁGREDA, C. G.; BRESSIANI, A. H. A.; BRESSIANI, J. C., A new titanium based alloy Ti-27Nb-13Zr produced by powder metallurgy with biomimetic coating for use as a biomaterial. ***Materials Science and Engineering C***, v. 63, p. 671-677, 2016.
- ³⁷ CANDIOTO, K. C. G. and NUNES, C. A. Nb-20%Ta alloy powder by hydriding-dehydriding technique. ***International Journal of Refractory Metals & Hard Materials***, v. 24, p. 413-417, 2006.

- ³⁸ BALAZIC, M.; KOPAC, J.; JACKSON, M. J.; AHMED, W. Review: titanium and titanium alloy applications in medicine. ***International Journal of Nano and Biomaterials***, v. 1, n. 1, p. 3 – 34, 2007.
- ³⁹ BANERJEE, S.; MUKHOPADHYAY, P., ***Phase Transformations: Examples from Titanium and Zirconium Alloys***, Great Britain: Elsevier Ltd, 2007.
- ⁴⁰ PETERS, M.; HEMPTENMACHER, J.; KUMPFERT, J.; LEYENS, C. Structure and properties of titanium and titanium alloys. In: Leyens, C. and Peters, M. ***Titanium and Titanium alloys: Fundaments and applications***, v. 1, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.
- ⁴¹ VILA, P. B. **Phase transformation kinetics during continuous heating of α + β and metastable β titanium alloys**. 2015. 88 p. Tese (Doutorado) – Technischen Universität Wien, Wien.
- ⁴² POLMEAR, I. J., ***Light alloys: from traditional alloys to nanocrystals***, Australia: Elsevier, 4 ed, 2006. cap. 6, Titanium alloys. p. 299-365.
- ⁴³ NAG, S., Influence of beta instabilities on the early stages of nucleation and growth of alpha in beta titanium alloys. 2008. 315 p. Tese (Doutorado) - The Ohio State University, Ohio.
- ⁴⁴ AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications (UNS R50250, UNS R50400, UNS R50550, UNS R50700). ASTM, 2006. (F67-06)
- ⁴⁵ ATTALLAH, M. M.; ZABEEN, S.; CRENIK, R. J.; PREUSS, M., Comparative determination of the α/β phase fraction in $\alpha+\beta$ -titanium alloys using X-ray diffraction and electron microscopy. ***Materials Characterization***, v. 60, p. 1248-1256, 2009.
- ⁴⁶ ZHOU, Y.; LI, Y.; YANG, X.; CUI, Z.; ZHU, S., Influence of Zr content on phase transformation, microstructure and mechanical properties of $\text{Ti}_{75-x}\text{Nb}_{25}\text{Zr}_x$ ($x = 0 - 6$) alloys. ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 486, p. 628-632, 2009.
- ⁴⁷ JINYONG, Z.; FAN, S.; YULIN, H.; GOZDECKI, N.; LEBRUN, E.; VERMAUT, P.; PORTIER, R.; GLORANT, T.; LAHEURTE, P.; PRIMA, F., Influence of equiatomic Zr / Nb substitution on superelastic behavior of Ti–Nb–Zr alloy. ***Materials Science and Engineering A***, v. 563, p. 78-85, 2013.

- ⁴⁸ GEETHA, M.; SINGH, A. K.; ASOKAMANI, R.; GOGIA, A. K., Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. ***Progress in Materials Science***, v. 54, p. 397-425, 2009.
- ⁴⁹ BROOKS, C. R., *Heat treatment, structure and properties of nonferrous alloys*, **ASM**, 1982.
- ⁵⁰ BOYER, R.; WELSH, G.; COLLINGS, E. W., Materials properties handbook: titanium alloys, **ASM International**, 1994.
- ⁵¹ NEELAKANTAN, S.; RIVERA-DÍAZ-DEL-CASTILLO, P. E. J.; ZWAAG, S. V. D., Prediction of the martensite start temperature for β titanium alloys as a function of composition. ***Scripta Materialia***, v. 60, p. 611-614, 2009.
- ⁵² WEISS, I.; SEMIATIN, S. L., Thermomechanical processing of alpha titanium alloys—an overview. ***Materials Science and Engineering A***, v. 263, p. 243-256, 1999.
- ⁵³ ZONG, Z.; HUANG, S.; FENG, Y.; SHAN, D., Hydrogen induced softening mechanism in near alpha titanium alloy. ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 541, p. 60-64, 2012.
- ⁵⁴ LÜTJERING, G., Property optimization through microstructural control in titanium and aluminum alloys. ***Materials Science and Engineering A***, v. 263, p. 117-126, 1999.
- ⁵⁵ WEISS, I.; SEMIATIN, S. L., Thermomechanical processing of beta titanium alloys—an overview. ***Materials Science and Engineering A***, v. 243, p. 46-65, 1998.
- ⁵⁶ LÜTJERING, G., Influence of processing on microstructure and mechanical properties of ($\alpha + \beta$) titanium alloys. ***Materials Science and Engineering A***, v. 243, p. 32-45, 1998.
- ⁵⁷ DESTEFANI, J. D.; COMPANY, B. C., ***Introduction to Titanium and Titanium Alloys***. In: ASM Handbook, Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials, ASM International, 1990.

- ⁵⁸ FILIP, R.; KUBIAK, K.; ZIAJA, W.; SIENIAWSKI, J., The effect of microstructure on the mechanical properties of two-phase titanium alloys. ***Journal of Materials Processing Technology***, v. 133, p. 84-89, 2003.
- ⁵⁹ BRUN, M.; ANOSHKIN, N.; SHAKHANOVA, G., Physical processes and regimes of thermomechanical processing controlling development of regulated structure in the $\alpha+\beta$ titanium alloys. ***Materials Science and Engineering A***, v. 243, p. 77-81, 1998.
- ⁶⁰ LIU, C. M.; TIAN, X. J.; WANG, H. M.; LIU, D., Obtaining bimodal microstructure in laser melting deposited Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe near β titanium alloy. ***Materials Science and Engineering A***, v. 609, p. 177-184, 2014.
- ⁶¹ BLACK, J. ***Biological Performance of Materials***, 2nd ed. New York, N.Y: Marcel Dekker, 1992.
- ⁶² NAG, S and BANERJEE, R. Fundamentals of Medical Implant Materials. ***Materials for Medical Devices***, ASM Handbook, v. 23, p. 6-17, 2012.
- ⁶³ ARIFIN, A.; SULONG, A. B.; MUHAMAD, N.; SYARIF, J. and RAMLI, M. I. Material processing of hydroxyapatite and titanium alloy (HA/Ti) composite as implant materials using powder metallurgy: A review. ***Materials and Design***, v. 55, p. 165-175, 2014.
- ⁶⁴ MALEKANI, J.; SCHMUTZ, B.; GU, Y.; SCHUETZ, M.; YARLAGADDA, P., ***Biomaterials in orthopedic bone plates: a review***. Proceedings of the 2nd Annual International Conference on Materials Science, Metal & Manufacturing (M3 2011), Global Science and Technology Forum, Bali, Indonesia, p. 71-77.
- ⁶⁵ NASAB, M. B.; HASSAN, M. R.; SAHARI, B.B. Metallic biomaterials of knee and hip – A review. ***Trends Biomaterials Artificial Organs***, v. 24, n. 2, p. 69-82, 2010.
- ⁶⁶ LONG, M.; RACK, H. J. Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective, ***Biomaterials***, v. 19, p. 1621-1639, 1998.
- ⁶⁷ NAVARRETE, R. O.; OLAYA, J. J.; RAMÍREZ, C; RODIL, S. E., Biocompatibility of niobium coatings. ***Coatings***, v. 1, p. 72-87, 2011.

- ⁶⁸ CARLSSON, L. V.; MACDONALD, W.; JACOBSSON, C. M.; ALBREKTSSON, T., Osseointegration Principles in Orthopedics: Basic Research and Clinical Applications. In: Yaszemski, M.J.; Trantolo, D.J.; Lewandrowski, K.; Hasirci, D.E.; Wise, D.L. **Biomaterials in Orthopedics**, v. 1, United State of America: Marcel Dekker, INC, 2004, Cap. 11.
- ⁶⁹ NIINOMI, M., Recent metallic materials for biomedical applications. **Metallurgical and Marterials Transactions A**, v. 33A, p. 447-486, 2002.
- ⁷⁰ NIINOMI, M.; NAKAI, M.; HIEDA, J., Development of new metallic alloys for biomedical applications. **Acta Biomaterialia**, v. 8, p. 3888-3903, 2012.
- ⁷¹ OMRAN, A. M.; WOO, K. D.; KIM, D. K.; KIM, S. W.; MOON, M. S.; BARAKAT, N. A. and ZHANG, D. L. Effect of Nb and Sn on the transformation of α -Ti to β -Ti in Ti-35Nb-2,5Sn nanostructure alloys using mechanical alloying. **Metals and Materials International**, v. 14, n. 3, p. 321-325, 2008.
- ⁷² EISENBARTH, E.; VELTEN, D.; MULLER, M.; THULL, R.; BREME, J. Biocompatibility of stabilizing elements of titanium alloys. **Biomaterials**, v. 25, p. 5705-5713, 2004.
- ⁷³ NIINOMI, M.; NAKAI, M., Titanium-based biomaterials for preventing stress shielding between implant devices and bone. **International Journal of Biomaterials**, v. 2011, p. 1-10, 2011.
- ⁷⁴ STENLUND, P; OMAR, O.; BROHEDE, U; NORGREN, S.; NORLINDH, B.; JOHANSSON, A.; LAUSMAA, J.; THOMSEN, P.; PALMQUIST, A., Bone response to a novel Ti-Ta-Nb-Zr alloy. **Acta Biomaterialia**, v. 20, p. 165-175, 2015.
- ⁷⁵ SAKAGUCH, N.; NIINOMI, M; AKAHORI, T., Tensile Deformation Behavior of Ti-Nb-Ta-Zr Biomedical Alloys. **Materials Transactions**, v. 45, n. 4, p. 1113-1119, 2004.
- ⁷⁶ NARITA, K.; NIINOMI, M.; NAKAI, M.; HIEDA, J.; ORIBE, K., Development of thermo-mechanical processing for fabricating highly durable β -type Ti-Nb-Ta-Zr rod for use in spinal fixation devices. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 9, p. 207-216, 2012.
- ⁷⁷ BRAILOVSKI, V.; PROKOSHKIN, S.; GAUTHIER, M.; INAEKYAN, K.; DUBINSKIY, S., Mechanical properties of porous metastable beta Ti-Nb-Zr alloys

for biomedical applications. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 577S, p. 413–417, 2013.

⁷⁸ DAPENG, Z.; KEKE, C.; EBEL, T.; QIAN, M.; WILLUMEIT, R.; YAN, M.; PYCZAK, F., Microstructure and mechanical behavior of metal injection molded Ti–Nb binary alloys as biomedical material. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 28, p. 171-182, 2013.

⁷⁹ RIVARD, J.; BRAILOVSKI, V.; DUBINSKIY, S.; PROKOSHIN, S., Fabrication, morphology and mechanical properties of Ti and metastable Ti-based alloy foams for biomedical applications. *Materials Science and Engineering C*, v. 45, p. 421-433, 2014.

⁸⁰ AFONSO, C. R. M.; ALEIXO, G. T.; RAMIREZ, A. J.; CARAM, R., Influence of cooling rate on microstructure of Ti–Nb alloy for orthopedic implants. *Materials Science and Engineering C*, v. 27, p. 908-913, 2007.

⁸¹ YEN-HUEI, H.; JIAN-YIH, W.; YUNG-NING, P. Composition/Phase Structure and Properties of Titanium-Niobium Alloys. *Materials Transactions*, v. 44, n. 11, p. 2384-2390, 2003.

⁸² DAVIDSON, J. A.; KOVACS, P., **Biocompatible low modulus titanium alloy for medical implants**. US Pat. 005169597A. 8 dez. 1992.

⁸³ WANG, K., The use of titanium for medical applications in the USA. *Materials Science and Engineering A*, v. 213, p. 134-137, 1996.

⁸⁴ SMITH & NEPHEW RICHARDS. **Biocompatible low modulus titanium alloy for medical implants**. US Pat. US5545227 A. 13 ago. 1996.

⁸⁵ SCHNEIDER, S. G. **Obtenção e caracterização da liga Ti-13Nb-13Zr para aplicação como biomaterial**. 2001. 157 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

⁸⁶ MÜLLER, F. A.; BOTTINO, M. C.; MÜLLER, L.; HENRIQUES, V. A. R.; LOHBAUER, U.; BRESSIANI, A. H. A.; BRESSIANI, J.C. In vitro apatite formation on chemically treated (P/M) Ti–13Nb–13Zr. *Dental Materials*, v. 24, p. 50-56, 2008.

- ⁸⁷ GOIA, T. S. **Implantes porosos à base de titânio, avaliação *in vitro* e *in vivo***. 2013. 115 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- ⁸⁸ SIMKA, W.; SOCHA, R. P.; DERCZ, G.; MICHALSKA, J.; MACIEJ, A.; KRZAKŁA, A. Anodic oxidation of Ti-13Nb-13Zr alloy in silicate solutions. ***Applied Surface Science***, v. 279, p. 317-323, 2013.
- ⁸⁹ ÁGREDA, C. G. **Ticp e liga Ti-13Nb-13Zr com diferentes tratamentos de superfície, testes *in vitro* e *in vivo***. 2013. 133 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- ⁹⁰ MILOŠEV, I.; ŽERJAV, G.; MORENO, J. M. C.; POPA, M. Electrochemical properties, chemical composition and thickness of passive film formed on novel Ti-20Nb-10Zr-5Ta alloy. ***Electrochimica Acta***, v. 99, p. 176-189, 2013.
- ⁹¹ NAG, S.; BANERJEE, R., Laser deposition and deformation behavior of Ti-Nb-Zr-Ta alloys for orthopedic implants. ***Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials***, v. 16, p. 21-28, 2012.
- ⁹² ZOU, L. M.; YANG, C.; LONG, Y.; XIAO, Z. Y.; LI, Y., Fabrication of biomedical Ti-35Nb-7Zr-5Ta alloys by mechanical alloying and spark plasma sintering. ***Powder Metallurgy***, v. 55, n. 1, p. 65-70, 2012.
- ⁹³ NUGROHO, A. W.; LEADBEATER, G.; DAVIES, I. J. Processing and properties of porous Ti-Nb-Ta-Zr alloy for biomedical applications using the powder metallurgy route. ***Australian Journal of Mechanical Engineering***, v. 8, p. 169-176.
- ⁹⁴ GERMAN, R. M. ***Powder Metallurgy Science***. 2. ed, Princeton, New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1994.
- ⁹⁵ HOI, P. N.; HAASE, C.; LAPOVOK, R.; ESTRIN, Y. Improving sinterability of Ti-6Al-4V from blended elemental powders through equal channel angular pressing. ***Materials Science & Engineering A***, v. 565, p. 396-404, 2013.
- ⁹⁶ MITKOV, M.; BOŽIĆ, D. Hydride-dehydride conversion of solid Ti6Al4V to powder form. ***Materials Characterization***, v. 35, p. 53-60, 1996.

- ⁹⁷ PEREIRA, L. A. T. **Desenvolvimento de processos de reciclagem de cavacos de zircaloy via refusão em forno elétrico a arco e metalurgia do pó.** 2014. 136 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- ⁹⁸ LIMA, S. C. N.; SOARES, E. P.; ANDREOLI, M.; CHIBA, R.; SEO, E. S. M., Caracterização da esponja de zircônio metálico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 20, CBECiMat, 2012, Joinville. **Anais...** Joinville: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, p. 6864-6872, 2012.
- ⁹⁹ SHAN, D. B.; ZONG, Y. Y.; LU, T. F.; LV, Y. Microstructural evolution and formation mechanism of FCC titanium hydride in Ti-6Al-4V-xH alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 427, p. 229-234, 2007.
- ¹⁰⁰ AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials. ASTM, 2011. (E384-11).
- ¹⁰¹ ASSIS, S. L.; WOLYNEC, S.; COSTA, I. Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 1815-1819, 2006.
- ¹⁰² THÜMMLER, F.; OBERACKER, R., **An Introduction to Powder Metallurgy.** The Institute of Materials. London, 1993.
- ¹⁰³ PAPINI, C. J. **Estudo comparativo de métodos de determinação do tamanho de partículas.** 2003. 130 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- ¹⁰⁴ SURYANARAYANA, C., Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, p. 1-184, 2001.
- ¹⁰⁵ LÜ, L.; LAI, M. O., **Mechanical Alloying**, 1.ed., Norwell, Massachusetts: Kluwer Academic Publishers, 1998.
- ¹⁰⁶ TADDEI, E. B.; HENRIQUES, V. A. R.; SILVA, C. R. M.; CAIRO, C. A. A., Production of new titanium alloy for orthopedic implants. **Materials Science and Engineering C**, v. 24, p. 683- 687, 2004.

¹⁰⁷ PONTAU, A. E.; LAZARUS, D., Diffusion of titanium and niobium in bcc Ti-Nb alloys. **Physical Review B**, v. 10, n. 8, p. 4027-4037, 1979.

¹⁰⁸ ANSEL, D.; THIBON, I.; BOLIVEAU, M.; DEBUIGNE, J., Interdiffusion in the body cubic centered β -phase of Ta-Ti alloys. **Acta Materialia**, v. 46, n. 2, p. 423-430, 1998.

¹⁰⁹ YONG, L.; KAIYANG, L.; HONG, W.; MIN, S.; WEN, W.; NIANFENG, L.; HUIPING, T., Synthesis of Ti-Ta alloys with dual structure by incomplete diffusion between elemental powders. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 51, p. 302-312, 2015.

¹¹⁰ LEE, C. M.; JU, C. P.; CHERN LIN, J. H., Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys. **Jornal of Oral Rehabilitation**, v. 29, p. 314-322, 2002.

¹¹¹ CAI, Z; SHAFER, T; WATANABE, I; NUMM, N. E.; OKABE T. Electrochemical characterization of cast titanium alloys. **Biomaterials**, v. 24, p. 213-218, 2003.

¹¹² MARTINS, D. Q.; OSÓRIO, W. R.; SOUZA, M. E. P.; CARAM, R.; GARCIA, A. Effects of Zr content on microstructure and corrosion resistance of Ti-30Nb-Zr casting alloys for biomedical applications. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 2809-2817, 2008.

¹¹³ PAN, J.; THIERRY, T.; LEYGRAF, C. Electrochemical impedance spectroscopy study of passive oxide film on titanium for implant application. **Electrochimica Acta**. V. 41, p. 1141-1153, 1996.

¹¹⁴ PAIVA-SANTOS, C. O. Aplicações do método de Rietveld e potencialidades do método de Scarlett-Madsen. 2016. Disponível em:

<http://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/1643715/PEM5113/Aplicacoes_do_Metodo_de_Rietveld.pdf>. Acesso em: 10 maio. 2016.

¹¹⁵ KNISS, C. T.; LIMA, J. C.; PRATES, P. B. The Quantification of Crystalline Phases in Materials: Applications of Rietveld Method, Sintering - Methods and Products, Dr. Volodymyr Shatokha (Ed.), 2012, ISBN: 978-953-51-0371-4. InTech, disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/sintering-methods-and-products/the-quantification-of-crystalline-phases-inmaterials-applications-of-rietveld-method>>.

¹¹⁶ LUTTEROTTI, L. Introduction to Rietveld refinements. 2016. Disponível em: <<http://www.ccp14.ac.uk/ccp/webmirrors/lutterotti/~luttero/laboratoriomateriali/Rietveld.pdf>>. Acesso em: 11 maio. 2016.

¹¹⁷ TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? ***Powder Diffraction***, v. 21, p. 67-70, 2006.

8 APÊNDICE

8.1 Apêndice A – Resultados de parâmetros e gráficos do refinamento pelo Método de Rietveld da quantificação de fase

O método de Rietveld é uma técnica de refinamento de estruturas cristalinas por meio de uso da difração de raios X, onde o padrão calculado deve se aproximar o máximo possível do difratograma observado. Ao se refinar amostras por esse método são fornecidos fatores estatísticos numéricos de qualidade do refinamento. Dentre eles estão: R_{wp} , R ponderado, R_{exp} , R esperado e σ (também pode ser representado por S ou χ^2) que é a qualidade ou precisão de ajuste do refino ^{114, 115}.

Um refinamento de boa qualidade deve apresentar R_{wp} entre 2 e 10 %, entretanto, valores típicos e obtidos usualmente estão entre 10 e 20 %. Vale ressaltar que R_{wp} deve se aproximar o máximo possível do valor de R_{exp} . Bons refinamentos apresentam valores para σ abaixo de 2 ^{116, 117}. Segundo Toby (2006) ¹¹⁷, uma boa maneira de avaliar a qualidade de um refinamento é observar o comportamento dos padrões calculados e experimentais, e verificar como eles se ajustam graficamente. Dessa maneira, pode-se determinar o ponto de melhor qualidade entre a análise visual e os valores estatísticos

Nota sobre os gráficos: linha preta (difratograma observado), linha vermelha (padrão calculado) e perfil da diferença entre o padrão observado e o calculado.

Liga Ti-13Nb-13Zr

Figura 65 - Gráfico do refinamento para liga 13N13Z resfriamento no forno.

Figura 66 - Gráfico do refinamento para liga 13N13Z resfriamento ao ar.

Figura 67 - Gráfico do refinamento para liga 13N13Z resfriamento em água.

Liga Ti-11,5Nb-1,5Ta-13Zr

Figura 68 - Gráfico do refinamento para liga N1,5T resfriamento no forno.

Figura 69 - Gráfico do refinamento para liga N1,5T resfriamento ao ar.

Figura 70 - Gráfico do refinamento para liga N1,5T resfriamento em água.

Liga Ti-10Nb-3Ta-13Zr

Figura 71 - Gráfico do refinamento para liga N3T resfriamento no forno.

Figura 72 - Gráfico do refinamento para liga N3T resfriamento ao ar.

Figura 73 - Gráfico do refinamento para liga N3T resfriamento em água.

Liga Ti-8,5Nb-4,5Ta-13Zr

Figura 74 - Gráfico do refinamento para liga N4,5T resfriamento no forno.

Figura 75 - Gráfico do refinamento para liga N4,5T resfriamento ao ar.

Figura 76 - Gráfico do refinamento para liga N4,5T resfriamento em água.

Liga Ti-7Nb-6Ta-13Zr

Figura 77 - Gráfico do refinamento para liga N6T resfriamento no forno.

Figura 78 - Gráfico do refinamento para liga N6T resfriamento ao ar.

Figura 79 - Gráfico do refinamento para liga N6T resfriamento em água.

Liga Ti-13Nb-1,5Ta-11,5Zr

Figura 80 - Gráfico do refinamento para liga 1,5TZ resfriamento no forno.

Figura 81 - Gráfico do refinamento para liga 1,5TZ resfriamento ao ar.

Figura 82 - Gráfico do refinamento para liga 1,5TZ resfriamento em água.

Liga Ti-13Nb-3Ta-10Zr

Figura 83 - Gráfico do refinamento para liga 3TZ resfriamento no forno.

Figura 84 - Gráfico do refinamento para liga 3TZ resfriamento ao ar.

Figura 85 - Gráfico do refinamento para liga 3TZ resfriamento em água.

Liga Ti-13Nb-4,5Ta-8,5Zr

Figura 86 - Gráfico do refinamento para liga 4,5TZ resfriamento no forno.

Figura 87 - Gráfico do refinamento para liga 4,5TZ resfriamento ao ar.

Figura 88 - Gráfico do refinamento para liga 4,5TZ resfriamento em água.

Liga Ti-13Nb-6Ta-7Zr

Figura 89 - Gráfico do refinamento para liga 6TZ resfriamento no forno.

Figura 90 - Gráfico do refinamento para liga 6TZ resfriamento ao ar.

Figura 91 - Gráfico do refinamento para liga 6TZ resfriamento em água.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação.**