



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**OBTENÇÃO DE LIGAS À BASE DE TITÂNIO-NIÓBIO-ZIRCÔNIO PROCESSADOS COM
HIDROGÊNIO E METALURGIA DO PÓ PARA UTILIZAÇÃO COMO BIOMATERIAIS**

JOSE HELIO DUVAIZEM

**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**

**São Paulo
2013**



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

**OBTENÇÃO DE LIGAS À BASE DE TITÂNIO-NIÓBIO-ZIRCÔNIO PROCESSADOS COM
HIDROGÊNIO E METALURGIA DO PÓ PARA UTILIZAÇÃO COMO BIOMATERIAIS**

JOSE HELIO DUVAIZEM

**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**

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2013

Aos meus pais, Maria José Lopes Duvaizem e José Duvaizem, e à minha irmã Giulliane Aparecida Duvaizem, pelo carinho, presença e auxílio nos momentos mais necessitados.

Ao meu orientador Dr. Hidetoshi Takiishi e aos amigos do IPEN pelo companheirismo e valiosa ajuda nessa árdua caminhada.

Agradecimentos

Ao Dr. Hidetoshi Takiishi, pela orientação, amizade e confiança depositada.

Aos amigos do laboratório de Materiais Magnéticos do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais do IPEN pelo apoio técnico, moral e incentivo na realização deste trabalho.

À Dra. Ana Helena Bressiani responsável pelo laboratório de Microscopia & Microanálise pelas análises de metalografia.

Aos Dr. Luís Gallego e Dr. Nelson Batista de Lima pelas análises de raios X.

Ao Dr. José Roberto Martinelli responsável pelo laboratório de Vidros e Compósitos Cerâmicos, pelas análises de composição por fluorescência de raios X e tamanho de partículas.

À Dra. Margarida Juri Saeki da Universidade Estadual Paulista – UNESP/Botucatu pelos ensaios eletroquímicos.

Aos Técnicos de laboratório do CCTM pela dedicação nas análises solicitadas e pelo suporte.

À CNPQ e a FAPESP pelo apoio financeiro.

Ao instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/ CNEN – SP, pela oportunidade de realização deste trabalho.

A todos os colegas dos demais Centros do IPEN e da Universidade de São Paulo (USP) que direta ou indiretamente ajudaram na realização deste trabalho.

**OBTENÇÃO DE LIGAS À BASE DE TITÂNIO-NIÓBIO-ZIRCÔNIO
PROCESSADOS COM HIDROGÊNIO E METALURGIA DO PÓ PARA
UTILIZAÇÃO COMO BIOMATERIAIS
JOSE HELIO DUVAIZEM
RESUMO**

Biomateriais para uso em implantes devem exibir propriedades como biocompatibilidade, biofuncionalidade e resistência à corrosão. O uso do titânio e suas ligas em aplicações biomédicas vem continuamente aumentando devido à sua maior taxa resistência-peso, superior biocompatibilidade e resistência à corrosão, boas propriedades mecânicas e baixo módulo de elasticidade quando comparado a outros materiais biomateriais metálicos como aço inox e ligas Co-Cr. Um importante aspecto para o sucesso de um implante é a utilização de materiais com módulo de elasticidade baixo, próximo ao do osso, pois estudos indicam que a transferência insuficiente de carga entre implante e osso pode resultar em reabsorção óssea e afrouxamento do implante, que é chamado efeito de blindagem de tensão (“stress shielding effect”). A liga ternária Ti₁₃Nb₁₃Zr apresenta em sua composição somente elementos considerados biocompatíveis, possui menor módulo de elasticidade que ligas Co-Cr, aço inox e Ti6Al4V, e superior resistência à corrosão. Neste trabalho foi estudado o efeito do teor de nióbio e zircônio nas propriedades mecânicas da liga ternária TiNbZr numa faixa de composições com quantidade de titânio constante em 74 %peso e teor de Nb e Zr variando entre 6 e 20 %peso, produzida por metalurgia do pó a partir de pós hidrogenados e método de mistura elementar, após diferentes condições de processamento e tratamentos térmicos. Os resultados de caracterização microestrutural obtidos por MEV e difração de raios X mostraram que o aumento do teor de Nb não produziu alterações significativas na fração volumétrica das fases α e β e, o aumento do teor de Zr proporcionou o aumento da fração de fase α , favorecendo a formação da estrutura de Widmanstätten. O aumento dos teores de Nb e Zr produziram alterações nas microestruturas dos materiais que levaram ao aumento dos valores de módulo de elasticidade e dureza, e com aumento do teor de Zr houve aumento da susceptibilidade à corrosão. Nas condições de processamento utilizadas, a liga Ti₁₃Nb₁₃Zr apresentou as propriedades mecânicas e microestruturais mais indicadas para utilização como biomateriais.

OBTENTION OF TITANIUM-NIOBIUM-ZIRCONIUM ALLOYS PROCESSED WITH HYDROGEN AND POWDER METALLURGY FOR USE AS BIOMATERIALS

JOSE HELIO DUVAIZEM

ABSTRACT

Biomaterials for use in implants must be biocompatible, biofunctional and resistant to corrosion. Utilization of titanium and its alloys is continuously increasing due to their larger strength-weight ratio, superior biocompatibility e corrosion resistance, good mechanical properties and low elastic modulus when compared to other metallic biomaterials such as stainless steel and Co-Cr alloys. Using materials with low elastic modulus, close to bone values, is important to reduce stress shielding effect, which can cause implant loosening. Ti13Nb13Zr ternary alloy shows only elements considered biocompatible and has a lower elastic modulus than Co-Cr alloy, stainless steel and Ti6Al4V, and superior corrosion resistance. In this work TiNbZr alloy was prepared in different compositions, maintaining Ti content at 74%wt with Nb and Zr contents ranging amongst 6 and 20%wt, produced by powder metallurgy using different processing conditions and heat treatments. Characterization via SEM and X-Ray diffraction showed that the Nb increase didn't produce significant alterations on volume fraction of α and β phases in the material, and the increase in Zr content led to an increase in α phase amounts and formation of Widmanstätten patterns. Nb and Zr content increasing produced microstructural modifications, leading to an increase in elastic modulus and hardness values, as well as corrosion susceptibility variations, where higher Zr contents led to a surface with less corrosion resistance. Amongst compositions and for the designed processing method, Ti13Nb13Zr presented the most indicated mechanical and microstructural properties for utilization as biomaterials.

Sumário

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	ii
Abstract.....	iii
Lista de Figuras.....	iv
Lista de Tabelas.....	xii
1. Introdução	1
2. Objetivo.....	4
3. Revisão da Literatura.....	6
3.1. Biomateriais	6
3.2. Metais como Biomateriais	8
3.3. Titânio e suas ligas	12
3.4. Nióbio e seu Papel Estratégico	19
3.5. Metalurgia do Pó em Ligas de Titânio.....	22
3.6. Fragilização por Hidrogênio	27
3.7. Comportamento Eletroquímico do Titânio e suas Ligas.....	32
3.8. Liga TiNbZr – Estudos anteriores	34
4. Procedimento Experimental	39
4.1. Hidrogenação dos Materiais	39
4.2. Moagem dos materiais hidrogenados para obtenção dos pós.....	40
4.3. Prensagem dos pós hidrogenados	42
4.4. Sinterização para formação da liga Ti ₁₃ Nb ₁₃ Zr.....	42
4.4.1. Tratamento Térmico da liga Ti ₁₃ Nb ₁₃ Zr.....	44
4.5. Caracterização dos Materiais.....	44
4.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	44
4.5.2. Difração de Raios X.....	45
4.5.3. Determinação de Densidade	45
4.5.4. Determinação de Microdureza (Vickers)	46
4.5.5. Determinação de Módulo de Elasticidade	46

4.5.6.Distribuição de Tamanho de Partículas – CILAS.....	47
4.5.7.Análise de Composição por Fluorescência de Raios X.....	47
4.5.8.Ensaio Eletroquímico	48
4.5.9.Avaliação de Citotoxicidade	49
5. Resultados e Discussões.....	51
5.1.Composição Química obtida por Fluorescência de Raios X	51
5.1.1.Materiais de Partida.....	51
5.1.2.Materiais de Partida.....	51
5.1.3.Particulados após Moagem	52
5.1.4.Particulados após Moagem	53
5.2.Distribuição de Tamanho de Partículas – CILAS	55
5.2.1.Particulados Hidrogenados	55
5.2.2.Liga Ti ₁₃ Nb ₁₃ Zr Obtida com Variação de Velocidade e Tempo de Moagem	57
5.2.3.Liga TiNbZr com Diferentes Teores de Nb e Zr.....	61
5.3.Densidade.....	63
5.3.1.Liga Ti ₁₃ Nb ₁₃ Zr Obtida com Variação de Velocidade e Tempo de Moagem	63
5.3.2.Liga TiNbZr com Diferentes Teores de Nb e Zr	64
5.4.Microscopia Eletrônica de Varredura	66
5.4.1.Materiais Particulados	66
5.4.2.Liga TiNbZr após Sinterização	72
5.4.3.Liga TiNbZr após Tratamento Térmico.....	103
5.5.Difração de Raios X	107
5.5.1.Materiais após Hidrogenação.....	107
5.5.2.Liga Ti ₁₃ Nb ₁₃ Zr obtida com Variação de Velocidade e Tempo de Moagem Após Sinterização a 1150 °C durante 10h	110
5.5.3.Particulados com Diferentes Teores de Nb e Zr após Moagem	113
5.5.4.Liga TiNbZr com Diferentes Teores de Nb e Zr.....	114

5.5.5.Liga Ti13Nb13Zr após TT.....	124
5.6. Propriedades Mecânicas – Dureza e Módulo de Elasticidade	130
5.6.1.Liga Ti13Nb13Zr obtida com Variação de Velocidade e Tempo de Moagem	130
5.6.2.Liga TiNbZr com Diferentes Teores de Nb e Zr.....	131
5.6.3.Liga Ti13Nb13Zr após TT.....	134
5.7. Ensaio Eletroquímicos na Liga TiNbZr com Diferentes Teores de Nb e Zr .	135
5.7.1.Potencial de Circuito Aberto	135
5.7.2.Polarização.....	137
5.8. Ensaio de Citotoxicidade.....	141
6. Conclusões	143
7. Referências Bibliográficas.....	145

Lista de Figuras

Figura 1 – Regiões de interesse de estudo em que o Nb e Zr atuam reduzindo o módulo de elasticidade e composições a serem estudadas (%peso).	3
Figura 2 – Avaliação Biológica de Metais (a): Citotoxicidade de metais puros e (b): Relação entre resistência de polarização e biocompatibilidade de metais puros, ligas Co-Cr e aço inoxidável (Kuroda, et al., 1998).	9
Figura 3 – Módulo de Elasticidade de diversas ligas com aplicações biomédicas (Geetha, et al., 2009).....	11
Figura 4 – Diagramas de fases esquemáticos para as duas classes de estabilizadores da fase β : (a) β -isomorfo e (b) β -eutetóide (Mello, 2004).	13
Figura 5 – Diagrama de fases esquemático para ligas de titânio (Mello, 2004). ...	14
Figura 6 – Diagramas de Fases Binários (a) Ti-Nb, (b) Ti-Zr (Mello, 2004).....	18
Figura 7 – Relação entre módulo de elasticidade e teor de Nb na liga binária Ti-Nb após resfriamento brusco a partir da temperatura de 900 °C (Fedotov, 1966).....	21
Figura 8 – Variação da entalpia parcial de solução relativa para diluição infinita de soluto, $\Delta H_{u\infty}$ com o número do grupo do metal solvente (McLellan, et al., 1975).30	
Figura 9 – Curva de aquecimento e resfriamento do forno para sinterização de 10h.	43
Figura 10 – DMA Flexão em 3 pontos.	47
Figura 11 – Configuração experimental de 3 eletrodos utilizado para realização dos ensaios eletroquímicos, sendo (a) Eletrodo de Referência de Calomelano, (b) Contra-Eletrodo de Platina, (c) Eletrodo de Trabalho.....	48
Figura 12 – Distribuição de tamanho de partículas obtida por CILAS dos materiais Ti, Nb e Zr após hidrogenação e cominuição manual.	55
Figura 13 – Distribuição de tamanho de partículas obtida por CILAS para o pó da mistura Ti ₁₃ Nb ₁₃ Zr após moagem com variação de tempo entre 90 e 360 Min e velocidade de 200 rpm.	57

Figura 14 – Curva de ajuste exponencial dos valores de diâmetro médio obtidos com variação de tempo de moagem e velocidade de 200 rpm.	58
Figura 15 – Distribuição de tamanho de partículas obtida por CILAS para o pó da mistura Ti ₁₃ Nb ₁₃ Zr após moagem com variação de velocidade entre 200 e 600 RPM e tempo de 90 min.	59
Figura 16 – Curva de ajuste exponencial dos valores de diâmetro médio obtidos com variação de velocidade de moagem e tempo de 90 min.	60
Figura 17 – Distribuição de tamanho de partículas obtida por CILAS para o pó da mistura TiNbZr com aumento do teor de Nióbio.	61
Figura 18 – Distribuição de tamanho de partículas obtida por CILAS para o pó da mistura TiNbZr com aumento do teor de Zircônio.	62
Figura 19 – Densidade obtida para a Liga Ti ₁₃ Nb ₁₃ Zr após sinterização durante 5, 7 e 10h a partir de particulados produzidos por moagem em moinho planetário com velocidade de 200 rpm e tempo de 180 min.	63
Figura 20 – Densidade obtida para a Liga TiNbZr com diferentes teores de Nb e Zr.	64
Figura 21 – Particulado de Ti após etapa de hidrogenação e cominuição manual seguido de seleção com peneira 40 mesh.	66
Figura 22 – Particulado de Nb após etapa de hidrogenação e cominuição manual seguido de seleção com peneira 40 mesh.	67
Figura 23 – Particulado de Zr após etapa de hidrogenação e cominuição manual seguido de seleção com peneira 40 mesh.	67
Figura 24 – Particulado com Composição Ti ₁₃ Nb ₁₃ Zr após moagem de 200 rpm durante 180 Min.	68
Figura 25 – Particulado após moagem de 200 rpm durante 180 min com composição: (a) Ti ₁₆ Nb ₁₀ Zr, (b) Ti ₁₈ Nb ₈ Zr, (c) Ti ₂₀ Nb ₆ Zr, (d) Ti ₁₀ Nb ₁₆ Zr, (e) Ti ₈ Nb ₁₈ Zr, (f) Ti ₆ Nb ₂₀ Zr.	69

Figura 26 – Particulado após moagem de 200 rpm durante 180 min com composição: (a) Ti ₁₆ Nb ₁₀ Zr, (b) Ti ₁₈ Nb ₈ Zr, (c) Ti ₂₀ Nb ₆ Zr, (d) Ti ₁₀ Nb ₁₆ Zr, (e) Ti ₈ Nb ₁₈ Zr, (f) Ti ₆ Nb ₂₀ Zr.....	70
Figura 27 – Micrografias da liga Ti ₁₃ Nb ₁₃ Zr sinterizada a 1150°C por 5h produzida por moagem de alta energia utilizando pote de zircônia e bolas de ZrO-Y com velocidade de 200 rpm e tempo de moagem de: (a) 90 min, (b) 180 min, (c) 270 min, (d) 360 min.....	72
Figura 28 – Micrografias da liga Ti ₁₃ Nb ₁₃ Zr sinterizada a 1150°C por 5h produzida por moagem de alta energia utilizando pote de zircônia e bolas de ZrO-Y com tempo de 90 min e velocidade de moagem de: (a) 200 rpm, (b) 400 rpm, (c) 600 rpm.	73
Figura 29 – Micrografias da liga Ti ₁₃ Nb ₁₃ Zr sinterizada a 1150°C por 7h produzida por moagem de alta energia utilizando pote de zircônia e bolas de ZrO-Y com velocidade de 200 rpm e tempo de moagem de: (a) 90 min, (b) 180 min, (c) 270 min, (d) 360 min.....	75
Figura 30 – Micrografias da liga Ti ₁₃ Nb ₁₃ Zr sinterizada a 1150°C por 7h produzida por moagem de alta energia utilizando pote de zircônia e bolas de ZrO-Y com tempo de 90 min e velocidade de moagem de: (a) 200 rpm, (b) 400 rpm, (c) 600 rpm.	76
Figura 31 – Micrografias da liga Ti ₁₃ Nb ₁₃ Zr sinterizada a 1150°C por 10h produzida por moagem de alta energia utilizando pote de zircônia e bolas de ZrO-Y com velocidade de 200 rpm e tempo de moagem de: (a) 90 min, (b) 180 min, (c) 270 min, (d) 360 min.....	77
Figura 32 – Micrografias da liga Ti ₁₃ Nb ₁₃ Zr sinterizada a 1150°C por 10h produzida por moagem de alta energia utilizando pote de zircônia e bolas de ZrO-Y com tempo de 90 min e velocidade de moagem de: (a) 200 rpm, (b) 400 rpm, (c) 600 rpm.	78

Figura 33 – Micrografias da liga Ti13Nb13Zr sinterizada a 1150°C por 10h produzida por moagem de alta energia utilizando pote de zircônia e bolas de ZrO-Y com velocidade de 200 rpm e tempo de moagem de: (a) 90 min, (b) 180 min, (c) 270 min, (d) 360 min.....	79
Figura 34 – Micrografias da liga Ti13Nb13Zr sinterizada a 1150°C por 10h produzida por moagem de alta energia utilizando pote de zircônia e bolas de ZrO-Y com velocidade e tempo de moagem de: (a) 200 rpm por 90 min, (b) 400 rpm por 90 min, (c) 600 rpm por 90 min.	80
Figura 35 – Micrografia obtida por MEV para a liga Ti13Nb13Zr fabricada a partir do pó produzido por moagem em moinho planetário com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150°C por 10h.	82
Figura 36 – Composição química obtida por EDS para a liga Ti13Nb13Zr.	83
Figura 37 – Distribuição de elementos para liga Ti13Nb13Zr obtida por EDS.	84
Figura 38 – Micrografia obtida por MEV para a liga Ti16Nb10Zr fabricada a partir do pó produzido por moagem em moinho planetário com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150°C por 10h.	85
Figura 39 – Composição química obtida por EDS para a liga Ti16Nb10Zr.	86
Figura 40 – Distribuição de elementos para liga Ti16Nb10Zr obtida por EDS.	87
Figura 41 – Micrografia obtida por MEV para a liga Ti18Nb8Zr fabricada a partir do pó produzido por moagem em moinho planetário com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150°C por 10h.	88
Figura 42 – Composição química obtida por EDS para a liga Ti18Nb8Zr.	89
Figura 43 – Distribuição de elementos para liga Ti18Nb8Zr obtida por EDS.	90
Figura 44 – Micrografia obtida por MEV para a liga Ti20Nb6Zr fabricada a partir do pó produzido por moagem em moinho planetário com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150°C por 10h.	91

Figura 45 – Composição química obtida por EDS para a liga Ti ₂₀ Nb ₆ Zr.	92
Figura 46 – Distribuição de elementos para liga Ti ₂₀ Nb ₆ Zr obtida por EDS.	93
Figura 47 – Micrografia obtida por MEV para a liga Ti ₁₀ Nb ₁₆ Zr fabricada a partir do pó produzido por moagem em moinho planetário com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150 °C por 10h.	94
Figura 48 – Composição química obtida por EDS para a liga Ti ₁₀ Nb ₁₆ Zr.	95
Figura 49 – Distribuição de elementos para liga Ti ₁₀ Nb ₁₆ Zr obtida por EDS.	96
Figura 50 – Micrografia obtida por MEV para a liga Ti ₈ Nb ₁₈ Zr fabricada a partir do pó produzido por moagem em moinho planetário com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150 °C por 10h.	97
Figura 51 – Composição química obtida por EDS para a liga Ti ₈ Nb ₁₈ Zr.	98
Figura 52 – Distribuição de elementos para liga Ti ₈ Nb ₁₈ Zr obtida por EDS.	99
Figura 53 – Micrografia obtida por MEV para a liga Ti ₆ Nb ₂₀ Zr fabricada a partir do pó produzido por moagem em moinho planetário com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150 °C por 10h.	100
Figura 54 – Composição química obtida por EDS para a liga Ti ₆ Nb ₂₀ Zr.	101
Figura 55 – Distribuição de elementos para liga Ti ₆ Nb ₂₀ Zr obtida por EDS.	102
Figura 56 – Micrografias da liga Ti ₁₃ Nb ₁₃ Zr sinterizada a 1150 °C por 10h e submetida a tratamento térmico utilizando temperatura de 650 °C durante 1 hora, seguido de resfriamento (a) no forno, (b) em água.	103
Figura 57 – Micrografias da liga Ti ₁₃ Nb ₁₃ Zr sinterizada a 1150 °C por 10h e submetida a tratamento térmico utilizando temperatura de 900 °C durante 1 hora, seguido de resfriamento (a) no forno, (b) em água.	105
Figura 58 – Difractogramas de Raios X (a) do titânio, (b) titânio após hidrogenação.	107
Figura 59 – Difractogramas de Raios X (a) do nióbio, (b) nióbio após hidrogenação.	108

Figura 60 – Difractogramas de Raios X (a) do zircônio, (b) zircônio após hidrogenação.....	109
Figura 61 – Difractogramas de raios X liga Ti13Nb13Zr obtida com variação de velocidade e tempo de moagem após sinterização a 1150°C durante 10h.....	110
Figura 62 – Difractogramas de raios X dos pós da mistura TiNbZr com diferentes teores de Nb e Zr após moagem em moinho planetário com velocidade de 200 RPM durante 180 Min.....	113
Figura 63 – Difractogramas de raios X para liga TiNbZr com diferentes teores de Nb e Zr após sinterização a 1150°C por 10h.....	114
Figura 64 – Simulação realizada utilizando método de Rietveld para a liga Ti13Nb13Zr.....	115
Figura 65 – Simulação realizada utilizando método de Rietveld para a liga Ti16Nb10Zr.....	117
Figura 66 – Simulação realizada utilizando método de Rietveld para a liga Ti18Nb8Zr.....	118
Figura 67 – Simulação realizada utilizando método de Rietveld para a liga Ti20Nb6Zr.....	119
Figura 68 – Simulação realizada utilizando método de Rietveld para a liga Ti10Nb16Zr.....	120
Figura 69 – Simulação realizada utilizando método de Rietveld para a liga Ti8Nb18Zr.....	121
Figura 70 – Simulação realizada utilizando método de Rietveld para a liga Ti6Nb20Zr.....	122
Figura 71 – Difractogramas de raios X da liga Ti13Nb13Zr sinterizada a 1150°C durante 10h após tratamento térmico em diferentes condições.....	124
Figura 72 – Simulação realizada utilizando método de Rietveld para a liga Ti13Nb13Zr após tratamento térmico em temperatura de 650°C durante 1h seguido de resfriamento ao forno.....	125

Figura 73 – Simulação realizada utilizando método de Rietveld para a liga Ti13Nb13Zr após tratamento térmico em temperatura de 650°C durante 1h seguido de resfriamento em água.	126
Figura 74 – Simulação realizada utilizando método de Rietveld para a liga Ti13Nb13Zr após tratamento térmico em temperatura de 900°C durante 1h seguido de resfriamento ao forno.....	127
Figura 75 – Simulação realizada utilizando método de Rietveld para a liga Ti13Nb13Zr após tratamento térmico em temperatura de 900°C durante 1h seguido de resfriamento em água.	128
Figura 76 – Dureza Vickers obtida para a Liga Ti13Nb13Zr produzida por moagem em moinho planetário com diferentes tempos e velocidades, utilizando temperatura de sinterização de 1150°C durante 10 horas.	130
Figura 77 – Dureza Vickers e Módulo de Elasticidade obtidos para a Liga TiNbZr produzida por moagem em moinho planetário com diferentes teores de Nb e Zr, utilizando temperatura de sinterização de 1150°C durante 10 horas.	131
Figura 78 – Fração volumétrica das fases α e β presentes na liga TiNbZr com diferentes teores de Nb e Zr produzida por moagem com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizadas a 1150°C por 10h.	133
Figura 79 – Parâmetros de rede das fases α e β presentes na liga TiNbZr com diferentes teores de Nb e Zr produzida por moagem com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizadas a 1150°C por 10h.	133
Figura 80 – Potencial a Circuito Aberto nas 5h iniciais e após imersão durante 72h em solução de Hanks a 25°C para a liga TiNbZr com aumento de Nb.	135
Figura 81 – Potencial a Circuito Aberto nas 5h iniciais e após imersão durante 72h em solução de Hanks a 25°C para a liga TiNbZr com aumento de Zr.	136
Figura 82 – Curvas potenciodinâmicas da Liga TiNbZr com aumento de Nb obtidas após imersão por 72h em solução de Hanks a 25°C.	137

Figura 83 – Curvas potenciodinâmicas da Liga TiNbZr com aumento de Zr obtidas após imersão por 72h em solução de Hanks a 25 °C.	139
Figura 84 – Teste de viabilidade celular.	142

Lista de Tabelas

Tabela I – Ligas desenvolvidas e/ou utilizadas como biomateriais para implantes e suas propriedades mecânicas (Long, et al., 1998) (Niinomi, 1998).....	10
Tabela II – Dados termodinâmicos da reação de metais de transição com hidrogênio de diversos metais (Ebisuzaki, et al., 1967).	30
Tabela III – Valores de Módulo de Elasticidade, Microdureza, Densidade e Teor de Porosidade aberta obtidos por Duvaizem para a Liga Ti-13Nb-13Zr produzida por hidrogenação e Metalurgia do Pó (Duvaizem, 2009).	36
Tabela IV – Elementos presentes no particulado após moagem em moinho planetário de alta energia com velocidade de 200rpm por 90min (Duvaizem, 2009).	37
Tabela V – Temperatura de hidrogenação de cada material (Ti, Nb, Zr).	39
Tabela VI – Composição das ligas estudadas (em %peso).	41
Tabela VII – Tempo e velocidade de moagem utilizados para diferentes composições das Ligas estudadas.....	42
Tabela VIII – Composição da solução de Hanks (Martim, 2013).....	49
Tabela IX – Elementos presentes nos materiais utilizados como matéria-prima... 51	
Tabela X – Elementos presentes nos materiais após hidrogenação.....	52
Tabela XI – Elementos presentes no particulado após moagem em alta velocidade utilizando pote de zircônia + bolas de ZrO-Y com diferentes velocidades e tempos.	52
Tabela XII – Elementos presentes no particulado com diferentes teores de Nb e Zr após a etapa de moagem com velocidade de 200 rpm durante 180 min utilizando pote de zircônia + bolas de ZrO-Y.....	53
Tabela XIII – Composição química obtida por EDS para a liga Ti13Nb13Zr produzida com variação de tempo e velocidade de moagem e sinterizada a 1150°C por 10h.	81

Tabela XIV – Composição química obtida por EDS para a liga Ti ₁₃ Nb ₁₃ Zr produzida por moagem com velocidade 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150°C após tratamento térmico em temperatura de 650°C.....	104
Tabela XV – Composição química obtida por EDS para a liga Ti ₁₃ Nb ₁₃ Zr produzida por moagem com velocidade 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150°C após tratamento térmico em temperatura de 900°C.....	106
Tabela XVI – Teor de fases presentes e parâmetros de rede obtidos por método de Rietveld para Liga Ti ₁₃ Nb ₁₃ Zr com variação de tempo de moagem.....	112
Tabela XVII – Teor de fases presentes e parâmetros de rede obtidos por método de Rietveld para Liga Ti ₁₃ Nb ₁₃ Zr com variação de velocidade de moagem.....	112
Tabela XVIII – Teor de fases presentes e parâmetros de rede obtidos por método de Rietveld para Liga Ti ₁₃ Nb ₁₃ Zr.....	115
Tabela XIX – Teor de fases presentes e parâmetros de rede obtidos por método de Rietveld para Liga Ti ₁₆ Nb ₁₀ Zr.....	117
Tabela XX – Teor de fases presentes e parâmetros de rede obtidos por método de Rietveld para Liga Ti ₁₈ Nb ₈ Zr.....	118
Tabela XXI – Teor de fases presentes e parâmetros de rede obtidos por método de Rietveld para Liga Ti ₂₀ Nb ₆ Zr.....	119
Tabela XXII – Teor de fases presentes e parâmetros de rede obtidos por método de Rietveld para Liga Ti ₁₀ Nb ₁₆ Zr.....	120
Tabela XXIII – Teor de fases presentes e parâmetros de rede obtidos por método de Rietveld para Liga Ti ₈ Nb ₁₈ Zr.....	121
Tabela XXIV – Teor de fases presentes e parâmetros de rede obtidos por método de Rietveld para Liga Ti ₆ Nb ₂₀ Zr.....	122
Tabela XXV – Teor de fases presentes e parâmetros de rede obtidos por método de Rietveld para Liga Ti ₁₃ Nb ₁₃ Zr após tratamento térmico em temperatura de 650°C durante 1h seguido de resfriamento ao forno.....	125

1. Introdução

A constante busca por materiais para aplicação no corpo humano resultou no crescimento da pesquisa no campo dos biomateriais. Biomateriais para uso em implantes devem exibir propriedades como biocompatibilidade, biofuncionalidade e resistência à corrosão (Silva, et al., 2012).

Entre 70 a 80% dos implantes são feitos de biomateriais metálicos. Biomateriais metálicos são notavelmente importantes na reconstrução de tecidos duros danificados, melhorando a qualidade de vida do paciente (Niinomi, et al., 2012).

Implantes metálicos são atualmente fabricados com ligas de cobalto-cromo (Co-Cr), aço inox e ligas de titânio convencionais ($\alpha+\beta$) como Ti-6Al-4V ELI (Extra Low Intersticial) (Laheurte, et al., 2010).

O uso do titânio e suas ligas em aplicações biomédicas vem aumentando devido à sua maior taxa resistência-peso, superior biocompatibilidade e resistência à corrosão, boas propriedades mecânicas e baixo módulo de elasticidade quando comparado a outros biomateriais metálicos como aço inox e ligas Co-Cr (Majumdar, 2012).

Embora a liga Ti6Al4V seja há muito tempo utilizada como uma das principais ligas de Ti para aplicações biomédicas, a citotoxicidade do elemento vanádio foi reportada, e o alumínio pode influenciar no desenvolvimento de certas doenças como o mal de Alzheimer. Assim, o desenvolvimento de ligas que não contenham tais elementos foi necessário com a intenção da melhoria quanto à biocompatibilidade dos implantes (Ho, et al., 2012).

Um importante aspecto para o sucesso de um implante é a utilização de materiais com módulo de elasticidade baixo, próximo ao do osso, pois estudos

indicam que a transferência insuficiente de carga entre implante e osso pode resultar em reabsorção óssea e afrouxamento do implante, que é chamado efeito de blindagem de tensão (“stress shielding effect”) (Braga, et al., 2007) (Geetha, et al., 2009).

O aumento da dureza da superfície do material é um efetivo modo de melhorar a resistência ao desgaste de um biomaterial, reduzindo a liberação de íons metálicos, que podem apresentar citotoxicidade (Niinomi, 2008).

A liga ternária Ti₁₃Nb₁₃Zr apresenta em sua composição somente elementos considerados biocompatíveis, possui menor módulo de elasticidade (~80 GPa) que ligas Co-Cr (~200 GPa), aço inox (200 GPa), Ti6Al4V (~100 GPa) e Ti_{cp} (~105 GPa), e superior resistência à corrosão (Henriques, et al., 2010).

Neste trabalho foi estudado o efeito do teor de nióbio e zircônio nas propriedades mecânicas da liga ternária TiNbZr numa faixa de composições com quantidade de titânio constante em 74 %peso e teor de Nb e Zr variando entre 6 e 20 %peso, produzida por metalurgia do pó a partir de pós hidrogenados e método de mistura elementar, após diferentes condições de processamento e tratamentos térmicos.

Quando presente numa faixa entre 10 e 20% (em peso), ou entre 35 e 50%, o nióbio atua de modo a reduzir o módulo de elasticidade da liga ternária Ti-Nb-Zr. O zircônio contribui na redução do módulo quando adicionado em até 20% em peso (Davidson, et al., 1992).

A Figura 1 apresenta as regiões de interesse onde a adição dos elementos nióbio e zircônio atuam diminuindo o módulo de elasticidade (Davidson, et al., 1992) da liga ternária TiNbZr, e as composições que serão estudadas neste trabalho são representadas pelos pontos em vermelho que formam uma linha de composições com quantidade de titânio constante e teores de nióbio e zircônio variando entre 6 e 20 %peso.

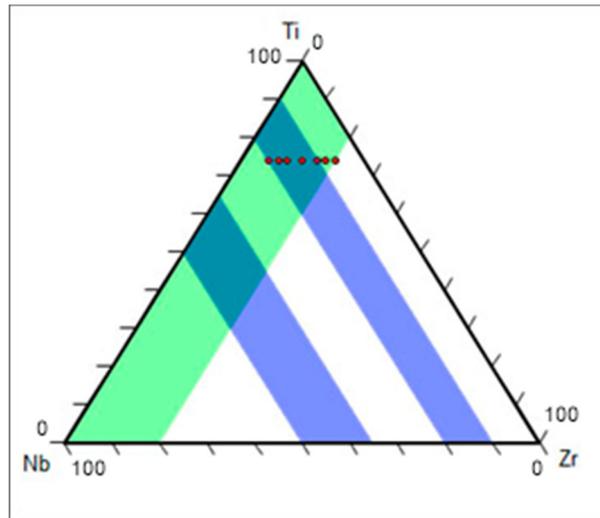


Figura 1 – Regiões de interesse de estudo em que o Nb e Zr atuam reduzindo o módulo de elasticidade e composições a serem estudadas (%peso).

2. Objetivo

Diversos estudos foram realizados utilizando diferentes composições e métodos de processamento da liga ternária TiNbZr, porém a variação do teor de titânio e a ausência muitas vezes da investigação de parâmetros com grande influência nas propriedades mecânicas torna interessante um estudo aprofundado inquirindo processamento, propriedades microestruturais e propriedades mecânicas, com quantidade de titânio constante e diferentes composições.

O objetivo principal deste trabalho é estudar o efeito do teor de nióbio e zircônio nas propriedades mecânicas da liga ternária TiNbZr com quantidade de titânio constante de 74% em peso e variação dos teores de Nb e Zr entre 6 e 20%. As ligas são produzidas por metalurgia do pó a partir de pós hidrogenados e método de mistura elementar, após diferentes condições de processamento e tratamentos térmicos. A liga Ti13Nb13Zr foi utilizada para comparação.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- i. Estudar os efeitos da variação de parâmetros de processo, como velocidade e tempo de moagem e sinterização, e realização de tratamentos térmicos de solubilidade.
- ii. Explorar uma região do diagrama de fases ternário TiNbZr, mantendo o titânio constante (74% em peso), investigando os efeitos do aumento e redução dos teores de nióbio e zircônio na microestrutura e propriedades mecânicas módulo de elasticidade e dureza.
- iii. Caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X, para identificação de fases e

quantificação de frações volumétricas de fases presentes através de refinamento pelo método de Rietveld.

- iv. Avaliação do comportamento eletroquímico da liga TiNbZr com diferentes composições e comparação com a liga padrão Ti13Nb13Zr.
- v. Avaliação da citotoxicidade dos materiais produzidos por meio de ensaio *in vitro*.

3. Revisão da Literatura

3.1. Biomateriais

Biomateriais são materiais naturais ou artificiais usados na fabricação de estruturas ou implantes que substituem partes biológicas perdidas ou danificadas de modo a restaurar forma e função. Assim, os biomateriais ajudam a melhorar a qualidade de vida e a longevidade dos seres humanos (Park, et al., 2003).

O design e seleção de biomateriais dependem da aplicação médica pretendida. O desenvolvimento de novos biomateriais é um esforço interdisciplinar e requer a participação de engenheiros de materiais, engenheiros biomédicos, patologistas e médicos (Geetha, et al., 2009).

De modo a durar por um período maior, sem rejeição e mantendo suas funcionalidades, um biomaterial deve possuir os seguintes atributos:

- Biocompatibilidade

Biocompatibilidade envolve a aceitação de um implante pelos tecidos vizinhos e pelo organismo vivo como um todo. Materiais biocompatíveis devem não causar irritação às estruturas biológicas próximas, não provocar resposta inflamatória anormal e não incitar reações alérgicas ou imunológicas. Outras características de compatibilidade que podem ser importantes na função de um implante incluem: propriedades mecânicas adequadas, propriedades óticas apropriadas e densidade adequada. O sucesso de um biomaterial é dependente principalmente do tipo de reação do corpo humano ao implante (Park, et al., 2003) (Williams, 2008).

- Propriedades Mecânicas

Propriedades Mecânicas de grande importância são: dureza, resistência à tração, módulo de elasticidade e alongamento. A resposta do material a repetidos ciclos de carga ou tensão determina o sucesso em longo prazo de um implante sujeito a cargas cíclicas. Se um implante sofre fratura devido a diferenças entre propriedades mecânicas existentes entre osso e implante, isso é chamado de incompatibilidade biomecânica (Black, et al., 1998) (Geetha, et al., 2009).

O módulo de elasticidade do osso varia de 4 a 30 GPa, dependendo do tipo de osso e direção em que é realizada a medida. Os materiais de implante utilizados atualmente possuem rigidez maior que a do osso, prejudicando a transferência de cargas entre osso e implante, o que pode resultar em reabsorção óssea e consequente afrouxamento do implante. Essa incompatibilidade mecânica que leva à morte de células ósseas é chamada de efeito de blindagem de tensão ("stress shielding effect"). Portanto, de modo a propiciar o funcionamento do implante por um período maior e evitar cirurgias de revisão, deve-se usar materiais que combinem alta resistência e módulo de elasticidade de valor mais próximo ao do osso (Black, et al., 1998) (Geetha, et al., 2009).

- Resistência à Corrosão e ao Desgaste

A baixa resistência à corrosão e ao desgaste de implantes em ambiente corpóreo resulta na liberação de componentes que podem causar reações adversas no organismo, como alergia e reações tóxicas. A baixa resistência ao desgaste também pode resultar em afrouxamento do implante, e os detritos do desgaste podem se depositar em tecidos, causando diversas reações (Hallab, et al., 2005) (Geetha, et al., 2009).

3.2. Metais como Biomateriais

Metais são usados como biomateriais devido às suas excelentes propriedades mecânicas, resistência à corrosão e condutividade térmica e elétrica, além de apresentar facilidade de fabricação aliado a um baixo custo. Alguns metais são usados na substituição de tecidos duros, como prótese total de quadril e articulação do joelho, no auxílio à recuperação em casos de fraturas, como placas ósseas e parafusos, dispositivos de fixação de coluna, e em implantes dentários (Park, et al., 2003) (Oréfice, et al., 2006).

A maioria dos elementos metálicos como Fe, Cr, Co, Ni, Ti, Ta, Mo, usados na confecção de implantes pode ser tolerada pelo corpo em quantidades limitadas. Entretanto, elementos metálicos não são aceitos pelo corpo em quantidades elevadas o que gera certa preocupação quanto à biocompatibilidade de implantes metálicos, visto que estão sujeitos à corrosão em ambiente in vivo, assim como desgaste, que resulta na liberação de íons metálicos (Park, et al., 2003) (Hallab, et al., 2005) (Oréfice, et al., 2006).

Materiais metálicos usados atualmente como implantes cirúrgicos incluem aço inox 316L, ligas cobalto-cromo (Co-Cr) e o titânio e suas ligas. Porém, os elementos cobalto, cromo e níquel são liberados do aço inox e ligas Co-Cr, devido à ação corrosiva a que estão submetidos no ambiente corpóreo (Okazaki, et al., 2005).

Devido à toxicidade do níquel, considerado elemento tóxico e até carcinogênico, doenças de pele como dermatite foram reportadas e estudos em animais demonstraram carcinogenicidade devido à presença de cobalto (McGregor, et al., 2000) (Brailovsk, et al., 2011).

A Figura 1 apresenta estudos realizados por Kawahara (1963) e Steineman (1980) sobre a avaliação da citotoxicidade e a relação entre biocompatibilidade e resistência de polarização de metais puros e materiais de implante cirúrgico.

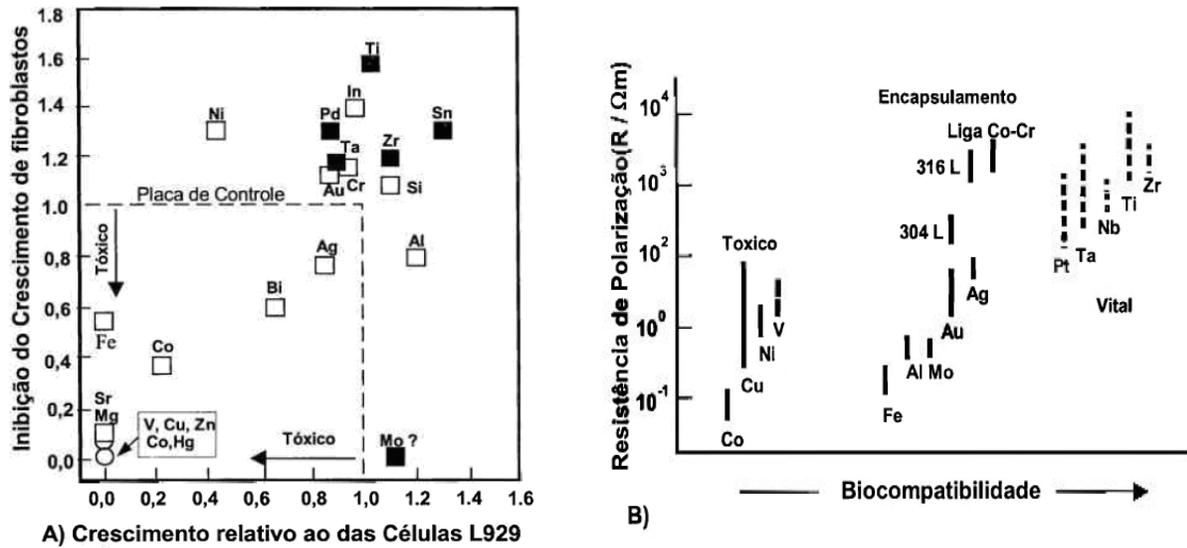


Figura 2 – Avaliação Biológica de Metais (a): Citotoxicidade de metais puros e (b): Relação entre resistência de polarização e biocompatibilidade de metais puros, ligas Co-Cr e aço inoxidável (Kuroda, et al., 1998).

Enquanto uma das maiores aplicações de materiais metálicos em implantes é a substituição de ossos que tenham sofrido desgaste ou foram danificados, uma grande desvantagem é a diferença existente entre comportamento mecânico de implantes feitos de materiais convencionais e do osso (Brailovsk, et al., 2011).

Assim, entre a gama de materiais disponíveis para aplicação como implantes, a seleção de materiais baseados em titânio e suas ligas ocorre devido ao fato de apresentar melhores características como alta resistência, elevada resistência à corrosão, baixa densidade, menor módulo de elasticidade, além de não apresentar citotoxicidade (Geetha, et al., 2009).

Tabela I – Ligas desenvolvidas e/ou utilizadas como biomateriais para implantes e suas propriedades mecânicas (Long, et al., 1998) (Niinomi, 1998).

Liga	Microestrutura	Módulo de Elasticidade (GPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Resistência à Tração (MPa)
Osso	Compósito Viscoelástico	10-40	-	90-140
CoCrMo	Austenita (CFC) + HC	200-230	275-1585	600-1795
Aço Inox 316 L	Austenita	200	170-750	465-950
Ti puro grau 1	α	102,7	170	240
Ti puro grau 2	α	102,7	275	345
Ti puro grau 3	α	103,4	380	450
Ti puro grau 4	α	104,1	485	550
Ti Cp	α	105	692	785
Ti-6Al-4V ELI	$\alpha+\beta$	101-110	795-875	860-965
Ti-6Al-4V	$\alpha+\beta$	110-114	825-869	895-930
Ti-6Al-7Nb	$\alpha+\beta$	114	880-950	900-1050
Ti-5Al-2.5Fe	$\alpha+\beta$	110	895	1020
Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF)	β	74-85	1000-1060	1060-1100
Ti-15Mo	β	78	544	874
Ti-15Mo-5Zr-3Al	β	75	870-968	882-975
	$\alpha+\beta$ envelhecida	88-113	1087-1284	1099-1312
Ti-15Mo-2.8Nb-3Al	β	82	771	812
	$\alpha+\beta$ envelhecida	100	1215	1310
Ti-15Mo-2,8Nb-0,2Si	B	83	945-987	979-999
Ti-15Mo-3Nb-0.3O (21SRx)	β + silicetos	82	1020	1020
Ti-0/20Zr-0/20Sn-4/8Nb-2/4Ta+(Pd, N, O)	α/β	N/A	726-990	750-1200
Ti-Zr	$\alpha+\beta$	N/A	N/A	900
Ti-13Nb-13Zr	Near- β	79-84	693-806	973-1037
Ti-35Nb-5Ta-7Zr (TNZT)	β	55	530	590
Ti-35Nb-5Ta-7Zr-0.4O (TNZTO)	β	66	976	1010
Ti-5Al-3Mo-4Zr	$\alpha+\beta$	110	820-930	925-1080
Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0,2Pd	$\alpha+\beta$	89	790	860

	$\alpha+\beta$ envelhecida	103	1020	1109
Ti-15Zr-4Nb-4Ta-0,2Pd	$\alpha+\beta$	94	693	715
	$\alpha+\beta$ envelhecida	99	806	919
Ti-16Nb-10Hf	β	81	736	851
Ti-35,3Nb-5,1Ta-7,1Zr	β	55,0	547,1	596,5
Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr	β	80	864	911

A Figura 3 apresenta o módulo de elasticidade de diferentes ligas utilizadas como implantes.

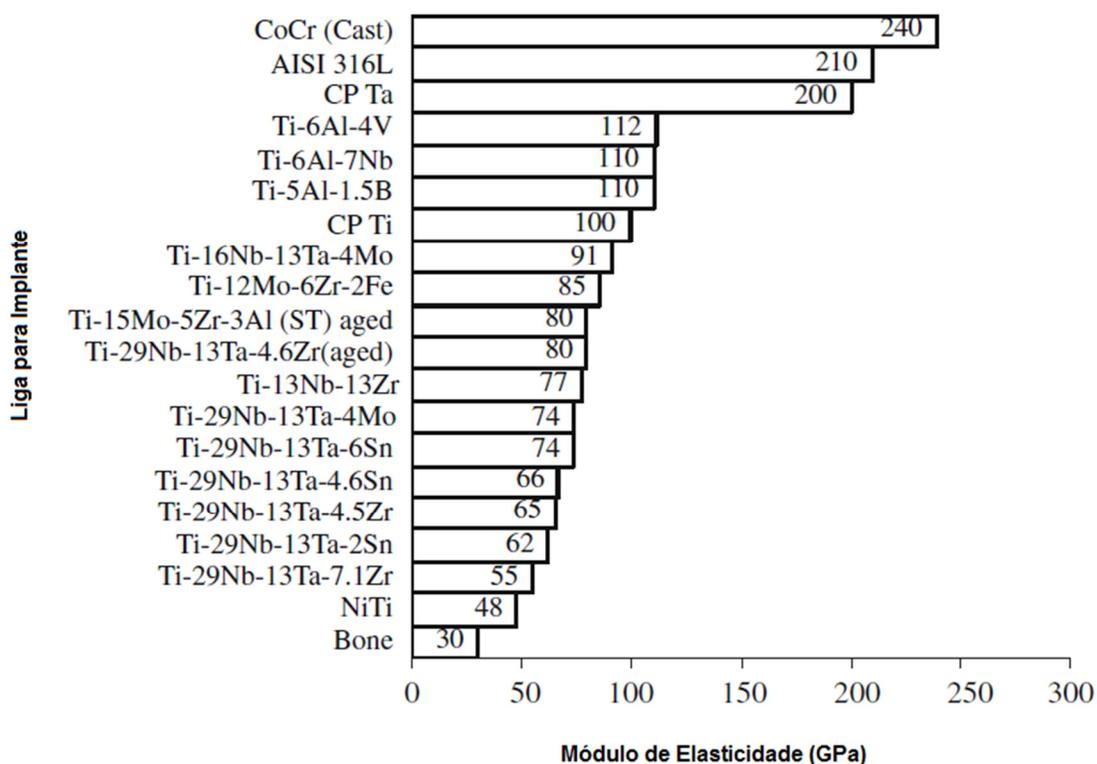


Figura 3 – Módulo de Elasticidade de diversas ligas com aplicações biomédicas (Geetha, et al., 2009).

3.3. Titânio e suas ligas

O titânio é o nono elemento mais abundante na crosta terrestre. Sua abundância é aproximadamente cinco vezes menor que a do ferro e cem vezes maior que a do cobre, no entanto, o uso anual do titânio em aplicações estruturais é 200 vezes menor que a do cobre e 2000 vezes menor que a do ferro (Zhang, et al., 2011).

Entre os materiais metálicos utilizados como biomateriais, como aço inox e ligas Co-Cr, o titânio e suas ligas reúnem a melhor combinação de características necessárias para aplicações biomédicas devido a sua alta biocompatibilidade, resistência-específica (resistência mecânica-peso) e resistência à corrosão. Biomateriais à base de titânio e suas ligas são usados principalmente na reposição de tecidos duros, como implantes de próteses de quadril e pinos dentários (Niinomi, 2008).

Para prolongar o tempo de vida do implante, prevenindo a reabsorção óssea, é necessário que o módulo de elasticidade do implante seja próximo ao do osso. Existem basicamente 2 modos de reduzir o módulo de elasticidade em ligas de titânio, que são: introdução de poros e controle da microestrutura.

Embora o módulo de elasticidade possa ser facilmente controlado variando-se o teor de porosidade, tendo seu valor reduzido conforme o aumento do teor de poros, e um tamanho apropriado de poros propicie uma melhor indução de crescimento ósseo, a resistência mecânica tem seu valor reduzido drasticamente (Oh, et al., 2003) (Niinomi, 2008). Adicionalmente, sabe-se que os poros são importantes pontos de nucleação de trincas de fadiga que podem levar à falha, diminuindo a vida útil do biomaterial (Bridier, et al., 2008) (Liu, et al., 2008) (Ribeiro, et al., 2009).

À temperatura ambiente, o Ti puro apresenta-se na fase α com estrutura cristalina hexagonal compacta (HCP), a qual se transforma alotrópicamente a 882°C na fase β , cúbica de corpo centrado (CCC) (Seagle, 1996) (Park, et al., 2003) (Geetha, et al., 2009).

A adição de elementos de liga visa basicamente a manutenção da fase α ou β . A manipulação microestrutural das ligas de titânio por meio de tratamentos térmicos baseia-se na nucleação e crescimento da fase α a partir de β ao se resfriar o material. A transformação martensítica é possível quando a fase β é resfriada rapidamente. Dois tipos de martensita podem ser formadas: α' (hexagonal compacta) e α'' (ortorrômbica) (Murakami, 1980) (Donachie Jr., 1988) (Schneider, 2001).

Elementos estabilizadores da fase α são: alumínio, oxigênio, nitrogênio e carbono, que agem aumentando a temperatura de transição β . Elementos estabilizadores da fase β diminuem a temperatura de transição β e são classificados como isomorfos ou eutetóides. Os isomorfos são: molibdênio, vanádio, nióbio, tântalo e tungstênio, e os eutetóides são: ferro, cromo, silício, níquel, cobalto, cobre e manganês. Existem ainda os neutros, tais como o zircônio e estanho (Bania, 1994) (Schneider, 2001) (Geetha, et al., 2009). A Figura 4 apresenta diagramas de fases esquemáticos para as classes isomorfo e eutetóide.

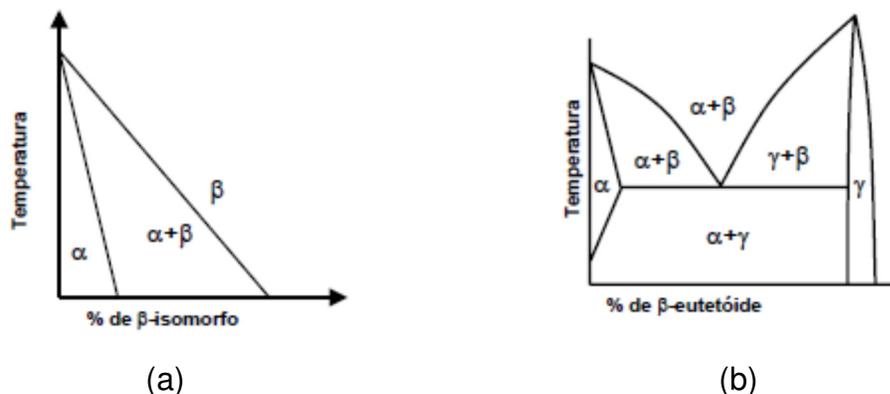


Figura 4 – Diagramas de fases esquemáticos para as duas classes de estabilizadores da fase β : (a) β -isomorfo e (b) β -eutetóide (Mello, 2004).

Conforme a quantidade de fase α e β presente, as ligas podem ser classificadas como ligas α , ligas próximo de α (near- α), ligas $\alpha+\beta$, ligas próximo de β (near- β) e ligas β (Mello, 2004).

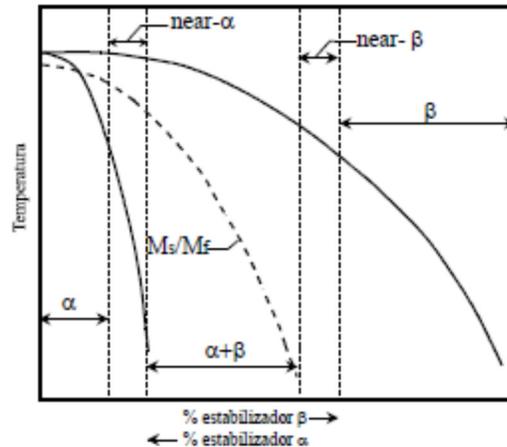


Figura 5 – Diagrama de fases esquemático para ligas de titânio (Mello, 2004).

- As ligas α são aquelas em que qualquer retenção da fase β à temperatura ambiente não é possível, mesmo na forma metaestável. A presença de elementos estabilizadores da fase α , como soluto na matriz de titânio elevam as linhas de transformação $\alpha/\alpha+\beta$ e $\alpha+\beta/\beta$, fazendo com que, mesmo que a liga seja resfriada no campo $\alpha+\beta$, a porção de fase verificada esteja sempre à esquerda da linha M_s/M_f à temperatura ambiente, sendo termodinamicamente instável, transformando-se em α .
- As ligas near- α contêm elementos estabilizadores da fase α , mas apresentam elementos estabilizadores da fase β em pequenas quantidades. A presença de elementos estabilizadores da fase β na liga α , mesmo em pequenas quantidades, faz com que a expansão do campo $\alpha+\beta$ seja o suficiente para permitir que uma pequena quantidade de fase β possa ser retida em temperatura ambiente, em equilíbrio metaestável, permitindo a transformação martensítica da fase β em α' (martensita de estrutura HC) dentro de uma faixa muito limitada, obtida através de taxas de resfriamento altas, a partir do campo $\alpha+\beta$. Tais

ligas contêm de 1 a 2% de estabilizadores β e de 5 a 10% de fase β (Mello, 2004) (Geetha, et al., 2009).

- As ligas $\alpha+\beta$ contêm um ou mais elementos α -estabilizadores adicionados a um ou mais elementos β -estabilizadores. Estas ligas são formuladas para que a fase α (HC) e a fase β (CCC) coexistam à temperatura ambiente com quantidade de fase β entre 10 e 50%.
- As ligas near- β são ligas com elementos estabilizadores da fase β em quantidade suficiente para que as linhas de transformação martensítica passem abaixo da temperatura ambiente e para que a linha $\alpha+\beta/\beta$ -transus fique bem abaixo da temperatura de transformação alotrópica do titânio puro. Estas ligas podem apresentar baixos teores de solutos estabilizadores da fase α , podendo assim serem trabalhadas dentro do campo β à 800 °C. A cinética da nucleação e crescimento da fase estável α é bastante lenta, permitindo a manutenção da fase β metaestável à temperatura ambiente sem necessidade de resfriamento rápido.
- As ligas β são ligas com concentrações de estabilizadores da fase β suficientes de modo que somente esta fase esteja em equilíbrio termodinâmico à temperatura ambiente, ou ainda, com cinética de nucleação e crescimento de α tão baixa que não há a ocorrência de α ou $\alpha+\beta$, predominando a fase β após os tratamentos térmicos convencionais. No entanto, nas ligas β comerciais há sempre algum grau de precipitação de α durante o envelhecimento (Mello, 2004).

As ligas α , e *near- α* exibem superior resistência à corrosão, porém a aplicação como dispositivo de implante é limitada pela sua baixa resistência mecânica. As ligas com microestrutura $\alpha+\beta$ exibem alta resistência mecânica em virtude da presença das duas fases. (Long, et al., 1998) (Assis, 2006).

Ligas de titânio tipo β e *near- β* possuem alta resistência mecânica, boa conformabilidade e alta temperabilidade. Essas ligas oferecem uma combinação de baixo módulo de elasticidade com superior resistência à corrosão. Projeto de ligas associado a controle de processamento termomecânico têm permitido a produção de ligas destinadas a implantes com propriedades otimizadas (Long, et al., 1998) (Assis, 2006).

Embora as fases α e β , isoladamente, apresentem baixa resistência mecânica, as interfaces α/β constituem uma barreira eficiente ao movimento das discordâncias e à propagação de trincas no interior dos grãos de α ou de β . É a distribuição da fase α primária que exerce as maiores influências sobre as propriedades mecânicas. Quando esta se encontra na forma de plaquetas (ou de Widmanstätten), ela é particularmente favorável à resistência mecânica, mas prejudicial à ductilidade da liga. Quando sua morfologia é equiaxial ou globular, ela geralmente é benéfica à ductilidade em tração, reduzindo porém a resistência mecânica (Mello, 2004).

A fase α secundária, obtida por envelhecimento, influencia diretamente o nível de resistência mecânica. A precipitação fina desta fase no interior dos grãos β aumenta significativamente seu valor, sendo que uma fina dispersão destas fases no interior dos grãos β afeta diretamente a tenacidade à fratura e a ductilidade da liga (Mello, 2004).

A liga Ti-6Al-4V (Ti64), que ao final dos anos 70 era o material mais utilizado nos EUA para a fabricação de dispositivos de implantes continua sendo ainda a liga de titânio $\alpha+\beta$ mais comumente usada. A liga Ti64 foi a primeira liga

de titânio padronizada como material de implante pela ASTM (F-136-84). A sua grande utilização foi em razão da larga disponibilidade e em virtude das propriedades apropriadas como: alta resistência mecânica, menor módulo de elasticidade quando comparado com aço inox e ligas Co-Cr, boa biocompatibilidade e excelente resistência à corrosão. (Assis, 2006) (Geetha, et al., 2009)

Entretanto, devido ao desgaste e ação corrosiva a que está sujeita no ambiente corpóreo, íons de vanádio e alumínio podem ser liberados da liga Ti64 no organismo. Em razão da citotoxicidade do vanádio e estudos que associam distúrbios neurológicos ao alumínio, novas ligas de titânio tipo β compostas por elementos não-tóxicos e não alérgicos foram desenvolvidas (Song, et al., 1999) (Assis, 2006) (Niinomi, 2008) (Geetha, et al., 2009).

Como ligas $\alpha+\beta$ apresentam valores altos de módulo de elasticidade, que podem resultar em reabsorção óssea e afrouxamento do implante, ligas que retenham grandes quantidades de fase β durante o resfriamento são de grande interesse (Geetha, et al., 2009).

Estudos teóricos realizados por Song e colaboradores demonstraram que Nb, Zr, Mo e Ta são os elementos de liga que mais se adequam à função de reduzir o módulo de elasticidade da fase β do Ti sem comprometer a resistência (Song, et al., 1999) (Geetha, et al., 2009).

A liga Ti-13Nb-13Zr é uma liga near- β desenvolvida no início da década de 1990 com o objetivo de aplicações ortopédicas devido ao seu baixo módulo de elasticidade e composição apresentando somente elementos considerados não-tóxicos. (Müller, et al., 2008) (Henriques, et al., 2010).

O nióbio atua como estabilizador da fase β e o zircônio, apesar de apresentar comportamento neutro, estudos realizados por Geetha et al. e Tangel et al. mostraram que a adição de zircônio contribui na estabilização da fase β no sistema ternário Ti-Nb-Zr (Tang, et al., 2000) (Geetha, et al., 2001) (Geetha, et al., 2009).

A Figura 6 apresenta os diagramas de fases binários Ti-Nb e Ti-Zr.

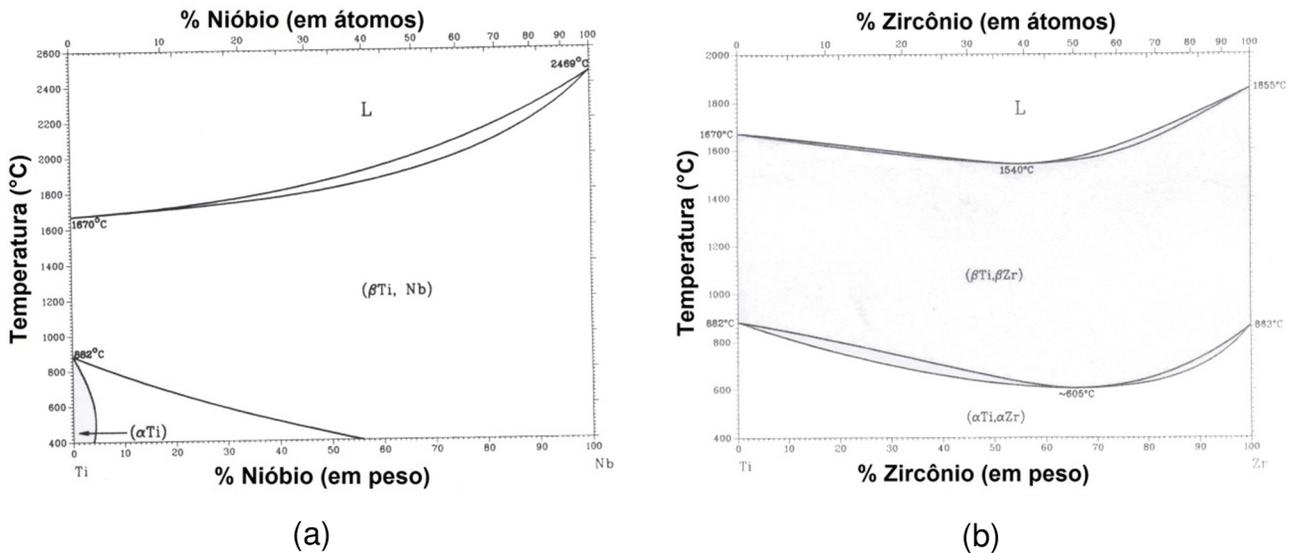


Figura 6 – Diagramas de Fases Binários (a) Ti-Nb, (b) Ti-Zr (Mello, 2004).

O módulo de elasticidade depende da quantidade de fase β presente na liga, e o tratamento de envelhecimento da liga leva a um aumento na microdureza devido à precipitação de grãos finos de fase α . Entretanto, nem sempre a presença de grãos finos de α é associada a um aumento na resistência e no módulo de elasticidade (Geetha, et al., 2009).

3.4. Nióbio e seu Papel Estratégico

O nióbio foi descoberto em 1801 por Charles Hatchett, que na época o denominou colúmbio, quando o isolou a partir de um mineral chamado columbita. Anos mais tarde o químico alemão Heinrich Rose, desconhecendo o trabalho de Hatchett e pensando haver encontrado um novo elemento ao separá-lo do tântalo, deu-lhe o nome de nióbio em homenagem a Níobe, filha do mitológico rei Tântalo, que foi adotado oficialmente pela União Internacional de Química Pura e Aplicada apenas em 1950 (Silva, 1994) (De Matos, 2007).

Até o final da década de 50, o nióbio era obtido como um subproduto do tratamento das columbitas e tantalitas, minerais pouco abundantes, o que implicava em elevado preço e uso restrito na produção de um tipo especial de aço inoxidável e de algumas superligas. Com as descobertas de significativas reservas de pirocloro, com destaque para aquelas de Araxá-MG, e diante da viabilidade técnica de seu aproveitamento no início da década de 60, ocorreu uma transformação radical no cenário de oferta, preços e da disponibilidade nos mercados (DNPM, 2001).

O Brasil concentra as maiores reservas mundiais de nióbio e segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM, também é líder na produção mundial, sendo a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração – CBMM, responsável por 78,3% da produção nacional de concentrado de nióbio e a Mineração Catalão, pelos 21,7% restantes. As reservas brasileiras de pirocloro (Nb_2O_5) estão concentradas nos estados de Minas Gerais, Amazonas e Goiás.

Em conferência pronunciada em julho de 1973 na Escola Superior de Guerra, intitulada “Minerais Críticos e Estratégicos” o Dr. Ronaldo Rocha Moreira pontuou o seguinte sobre classificação de materiais (De Matos, 2007):

- Material Comum: Aquele de produção fácil e abundante, cuja obtenção não apresenta dificuldade dentro do território nacional, nem problema especial por ocasião da Mobilização Nacional.
- Material Essencial: Aquele que, do ponto de vista de sua utilização, é indispensável ao processo evolutivo do País, ao bem-estar das populações e aos imperativos da segurança nacional, em virtude tanto de fatores econômicos como psicossociais.
- Material Crítico: Aquele para o qual ocorre dificuldade de obtenção, na qualidade desejada, em épocas e prazos determinados, em virtude de desfavorável acessibilidade, carência de mercados ou dificuldade de acesso às fontes de suprimento.
- Material Estratégico: Aquele que, dada a necessidade de sua utilização para empreender uma ação estratégica, e em face das condições de acessibilidade e das conjunturas geopolíticas e geoeconômicas, exige medidas especiais para sua obtenção, produção, industrialização e comércio.

Entre os considerados Minerais Críticos e Estratégicos, o nióbio assume grande importância no cenário brasileiro devido principalmente às suas propriedades e aplicações na indústria de alta tecnologia e material de defesa, aliado ao fato de o Brasil ser o detentor das maiores reservas mundiais (De Matos, 2007).

Em ligas de titânio, o nióbio é um elemento de liga do tipo β -estabilizador muito eficiente. Ligas de Ti contendo até 15% em peso de Nb e submetidas a resfriamento brusco permite a obtenção de estrutura essencialmente martensítica do tipo α' (hexagonal) acicular. Ao se elevar o teor para valores entre 17,5 a 25% peso de Nb, o resfriamento rápido conduz à formação de martensita do tipo α''

(ortorrômbica). Utilizando valores próximos a 27,5% e resfriando rapidamente a microestrutura desse material é constituída de fase β metaestável, sendo possível obter uma estrutura constituída de fase β estável utilizando teores acima de 30% (Aleixo, 2009).

A Figura 7 apresenta o comportamento de uma liga binária Ti-Nb quanto ao seu módulo de elasticidade após resfriamento brusco a partir da temperatura de 900°C. As composições com teor de Nb de 15 e 43 %peso são as composições que apresentam menor módulo de elasticidade (Fedotov, 1966).

Analisando o diagrama de fases Ti-Nb (Figura 6 - a) e os valores de módulo de elasticidade, observa-se que se a liga contém solução sólida β suas constantes elásticas diminuem, e esse decréscimo é proporcional à relação numérica entre as fases α e β . Isso também indica que a solução sólida β , que possui estrutura cúbica de corpo centrado, apresenta menor módulo de elasticidade que a solução sólida α , que tem estrutura hexagonal compacta (Fedotov, 1966).

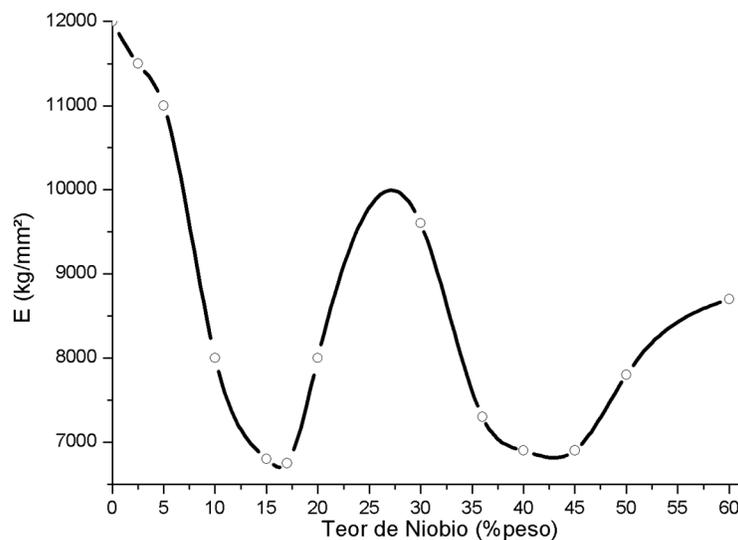


Figura 7 – Relação entre módulo de elasticidade e teor de Nb na liga binária Ti-Nb após resfriamento brusco a partir da temperatura de 900°C (Fedotov, 1966).

3.5. Metalurgia do Pó em Ligas de Titânio

O custo de usinagem de ligas de titânio é muito alto. A metalurgia do pó (M/P) é um processo efetivo na redução do custo devido à capacidade de produção de peças com formato final muito próximo ao desejado (“near-net-shape”) (Henriques, et al., 2010).

A metalurgia do pó é a técnica utilizada para produzir compostos metálicos ou cerâmicos através da produção do pó e de sua consolidação pela aplicação de pressão e calor sob temperaturas abaixo do ponto de fusão do constituinte majoritário (Bocanegra-Bernal, 2004) (Braga, et al., 2007).

O pó pode ser obtido por métodos físicos e/ou químicos. Dentre os métodos existentes podem ser citados: (Bocanegra-Bernal, 2004) (Braga, et al., 2007)

- Redução de óxidos – processo químico baseado no equilíbrio de reações de redução que utilizam como agente redutor hidrogênio, monóxido de carbono e carbono.
- Processo hidrometalúrgico – processo químico que consiste na lixiviação do minério, seguido da precipitação do metal na solução. A precipitação pode ocorrer de forma direta por eletrólise, cementação, redução química ou indireta por precipitação de hidróxidos, carbonatos e oxalatos, entre outros.
- Decomposição térmica de carbonilas – processo químico no qual as carbonilas são obtidas pela reação do metal com monóxido de carbono sob pressões e temperaturas específicas e, logo após, aquecidas para originarem o metal, através de decomposição.

- Hidretação metálica – processo em que o metal é hidrogenado, havendo a formação de hidretos frágeis, moído e desidretado sob vácuo e altas temperaturas.
- Atomização – processo físico que consiste na interrupção de um líquido em pequenas gotas com diâmetros menores que 150 μm . Para isso é necessário que um fluxo perturbador entre em processo de colisão com o metal fundido. Da colisão formam-se gotículas que através de resfriamento rápido se transformam em pó. Dependendo de que meio ou processo é utilizado para a produção das gotículas, a atomização pode ser classificada em: atomização gasosa, atomização em água, por centrifugação e a vácuo.

Os aspectos relevantes à obtenção do pó são: tamanho médio de partículas, morfologia e composição química. Em sequência à obtenção do pó, ocorre o processo de moagem, no qual forças de impacto, atrito, cisalhamento e compressão atuam sobre as partículas metálicas maiores, promovendo a quebra destas, por processos como microforjamento, fratura, aglomeração e desaglomeração, diminuindo o tamanho médio de partículas. Após a moagem, segue-se a etapa de conformação, baseada na compactação do pó contido no interior de uma matriz rígida ou de um molde flexível através da aplicação de pressão (Braga, et al., 2007).

Os dois tipos básicos de prensagem são a uniaxial, em que há a aplicação da pressão em uma única direção, e a isostática, em que há aplicação uniforme de pressão em toda a superfície do molde que contém o material particulado através da aplicação de um fluido pressurizado (Braga, et al., 2007).

Dentre os fatores que afetam o empacotamento de partículas, pode-se destacar (Braga, et al., 2007):

- Distribuição granulométrica do particulado – empacotamentos com menor teor de porosidade podem ser obtidos se os vazios existentes entre as partículas forem preenchidos por partículas menores.
- Morfologia das partículas – quanto mais afastada do formato esférico for a partícula, menor é a densidade de empacotamento de uma distribuição que a contenha. Isso ocorre devido ao atrito interparticular, que surge pelo contato entre as superfícies irregulares. Quanto menor for o tamanho das partículas irregulares, maior será este efeito devido à maior área de superfície específica. Com o controle da distribuição granulométrica, é possível otimizar o empacotamento em sistemas compostos por partículas não-esféricas.
- Porosidade das partículas – para se obter um empacotamento de máxima densidade para uma dada distribuição granulométrica, é preciso que se utilizem partículas densas e com a menor porosidade possível.
- Técnicas de compactação – através da prensagem isostática é possível se obter compactos muito mais densos em comparação com a técnica de compactação uniaxial.

Ligas de titânio produzidas por M/P podem ser classificadas em três categorias de acordo com o pó utilizado como material de partida: ligas de Ti pré-ligadas, solidificação rápida e mistura elementar (Liu, et al., 2006).

O uso de ligas produzidas por mistura elementar de pós é muito efetivo na redução do custo do material final, devido aos baixos preços dos pós elementares

do titânio e outros elementos. Pós de titânio comumente usados incluem finos de esponja de titânio e pós de titânio produzidos pelo processo de hidrogenação-dehidrogenação (Liu, et al., 2006).

O processamento de ligas de titânio via metalurgia do pó envolve duas etapas básicas: produção do pó e compactação/sinterização para formação da peça final (Henriques, et al., 2001).

A sinterização é um processo de consolidação por aquecimento, com presença ou não de oxigênio, no qual as partículas são unidas formando agregados de alta resistência mecânica. Como consequência tem-se o aumento da densificação e diminuição de porosidade. A sinterização ocorre a partir de $1/2$ a $2/3$ da temperatura de fusão do material constituinte majoritário, suficiente para causar difusão atômica ou fluxo viscoso (Braga, et al., 2007).

A força motriz para a sinterização é a redução da energia de superfície através da redução da área de superfície específica do material, que se dá pela transformação de um pó solto cujas superfícies têm alta energia, em um sólido ligado que possui contornos de grão com energia mais baixa (Braga, et al., 2007).

Um típico processo de sinterização de pós compreende 3 estágios: (Wang, et al., 2009)

- 1° estágio – é formado o pescoço de sinterização entre grãos e ocorre o crescimento do elo de sinterização a partir do pó solto inicial.
- 2° estágio – arredondamento dos poros, densificação e crescimento de grãos ocorrem simultaneamente (a densificação nesse estágio é realizado pela difusão dos elementos de liga, difusão por contorno de grão e crescimento).

- 3° estágio – densificação é mais lenta que nos estágios 1 e 2. Existem diferentes mecanismos de aumento de tamanho de grão que impedem a densificação.

Em geral, a taxa de densificação aumenta com a diminuição do tamanho de partículas e aumento da temperatura e tempo de sinterização, onde o tamanho de partículas e a temperatura de sinterização têm uma influência maior que o tempo na taxa de sinterização (Wang, et al., 2009).

A transformação de fase α para fase β leva à formação de discordâncias, que podem desempenhar um papel durante a sinterização. Devido à sua natureza alotrópica, o titânio exibe diferentes difusividades nas fases Ti- α (HC) e Ti- β (CCC), pelo fato de os metais CCC apresentarem uma estrutura menos compacta, o coeficiente de difusão é maior em comparação àqueles com estrutura HC (Dabhade, et al., 2008).

3.6. Fragilização por Hidrogênio

O titânio e suas ligas são materiais muito atrativos para aplicações estruturais em diversos campos industriais devido à sua alta taxa resistência-peso, alta resistência ao calor, resistência à corrosão e resistência mecânica em diversos ambientes. Sua aplicação, entretanto, é dificultada devido à sua baixa usinabilidade e baixa capacidade de deformação (Gao, et al., 2011).

As propriedades mecânicas dos materiais podem ser aprimoradas por meio de dopagem ou mudança de elementos de liga, que resultam em transformações de fases e mudanças na microestrutura. O titânio e suas ligas têm alta afinidade por hidrogênio, sendo capazes de absorver até 60% (%at). O hidrogênio é um dos elementos que pode alterar as propriedades mecânicas do titânio e suas ligas de maneira mais significativa, aperfeiçoando a usinabilidade através da adição até certo limite, acima do qual pode deteriorar as propriedades mecânicas devido à fragilização por hidrogênio (Li, et al., 2010) (Gao, et al., 2011).

Hidrogênio em solução sólida ou na forma de hidreto metálico causa fragilização de metais e ligas metálicas. Para o titânio e suas ligas a presença de hidrogênio (em solução sólida) e hidreto de titânio aumenta a fratura por deformação plástica localizada e fratura frágil, respectivamente (Xu, et al., 2007).

O hidrogênio é um estabilizador do tipo eutetóide da fase β do titânio, possui maior solubilidade na fase β em comparação à fase α e diminui a temperatura de transição β (Azevedo, et al., 2003).

Após processo de hidrogenação e dehidrogenação a microestrutura de ligas de titânio α e β são refinadas consideravelmente, sendo observado para as ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb uma redução do diâmetro da fase α e aumento nas resistências à fadiga e à tração, porém acompanhado de decréscimo na ductilidade e na tenacidade à fratura. (Niinomi, 2008).

Medidas de atrito interno e módulo de elasticidade mostraram que o hidrogênio exerce influência significativa nas características elásticas de ligas de titânio (Arabajian, et al., 2009).

Quando a sinterização é realizada utilizando material hidrogenado, o processo se dá de maneira mais eficiente, devido à aceleração dos mecanismos de sinterização (Henriques, et al., 2010).

Utilizando atmosfera contendo mistura de gases hidrogênio e argônio Su et al. conseguiram reduzir o teor de oxigênio introduzido durante a preparação da liga Ti-6Al-4V por fusão a arco. A desoxidação gerou uma redução na dureza do material (Su, et al., 2009).

Tal-Gutelmacher et al. (2005) estudou os mecanismos de formação de trincas em ligas à base de titânio causadas pela inserção de hidrogênio. Na liga Ti-6Al-4V foi observado a presença de hidrogênio em solução sólida nas fases α e β , resultando em expansão dos parâmetros de rede. Na liga Ti-20Nb (%peso) a exposição ao hidrogênio levou à transformação das fases $\alpha+\beta$ em $\alpha+\beta+(Ti,Nb)H_x$ e à diminuição significativa da microdureza do material (Tal-Gutelmacher, et al., 2005).

Em ligas de titânio $\alpha + \beta$ o principal mecanismo de fragilização por hidrogênio é a precipitação e decomposição de fases de hidretos frágeis. Em temperaturas mais baixas, o hidreto de titânio se torna frágil e degradação severa do comportamento mecânico e de fratura pode ocorrer (Tal-Gutelmacher, et al., 2005).

Quando uma quantidade significativa de fase β está presente, o hidrogênio pode ser transportado preferencialmente pela rede cristalina desta fase e reage com a fase α ao longo das regiões de interface α/β . Sob estas condições a degradação geralmente será mais severa, com a gravidade da degradação

refletindo a dependência que a pressão de hidrogênio possui pelo transporte de hidrogênio na fase β (Tal-Gutelmacher, et al., 2005).

Uma maneira conveniente de discutir a variação na solubilidade de hidrogênio de solvente para solvente é considerar a solubilidade para diluição infinita. Neste caso para soluções regulares pode-se escrever: (McLellan, et al., 1975)

$$\ln \theta = -\frac{\Delta \bar{H}_u^\infty}{kT} + \frac{\Delta \bar{S}_u^{xs}}{k}$$

Onde:

$$\theta = \frac{N_u}{N_v}$$

N_u – Número de átomos do soluto

N_v – Número de átomos do solvente

$$\Delta \bar{H}_u = \bar{H}_u^\infty - 1/2 H_{u2}^0$$

É a entalpia molar parcial relativa com respeito às moléculas de H_2

$$\Delta \bar{S}_u^{xs}$$

É a entropia molar parcial relativa em excesso

Como $\Delta \bar{S}_u^{xs}$ não varia muito de metal para metal, $\Delta \bar{H}_u^\infty$ é um índice da capacidade de absorção de hidrogênio dos metais (McLellan, et al., 1975).

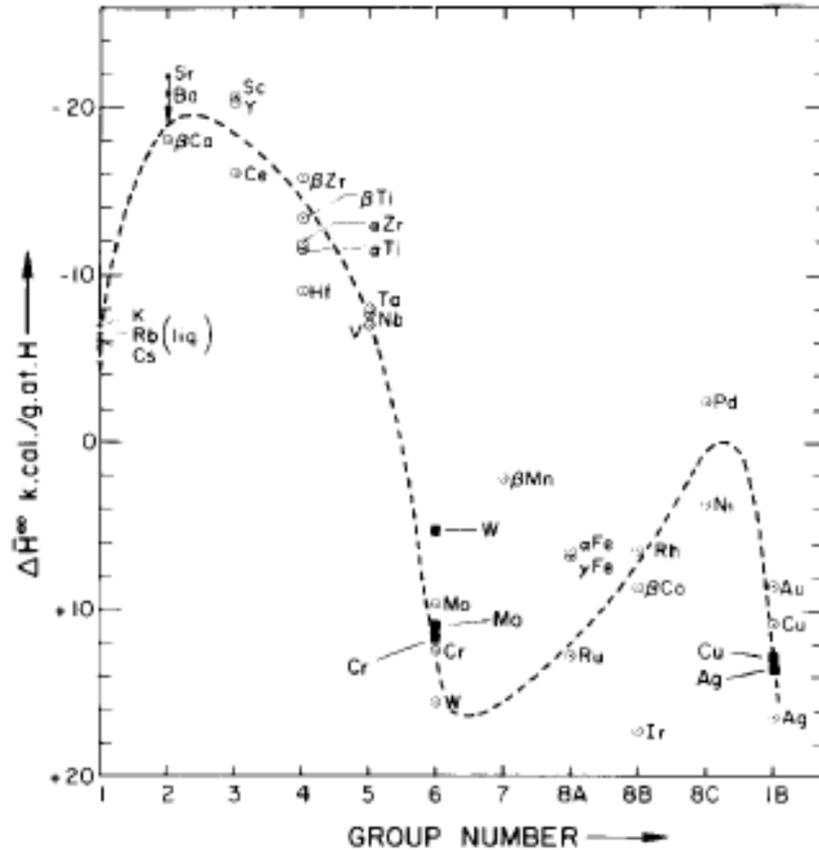


Figura 8 – Variação da entalpia parcial de solução relativa para diluição infinita de soluto, $\Delta \bar{H}_u^\infty$ com o número do grupo do metal solvente (McLellan, et al., 1975).

Tabela II – Dados termodinâmicos da reação de metais de transição com hidrogênio de diversos metais (Ebisuzaki, et al., 1967).

Elemento	Estrutura	Δs^0	ΔH^0 (kcal g.atom ⁻¹)	r (Å)	λ_0 (Å ⁻¹)
		(cal.grau ⁻¹ g.atom ⁻¹) (cal deg ⁻¹ g.atom ⁻¹)			
Sc	HC			2,32	5,76
Y	HC			2,52	4,84
La	HC			2,64	4,56

Ti α	HC		-10,8	2,04	3,63
Ti β	CCC		-13,9	1,85	
Zr α	HC		-12,2	2,24	3,09
Zr β	CCC		-15,4	2,02	
Hf α	HC	-10,8	-9,0	2,15	2,88
Hf β	CCC			1,96	
V	CCC	-14,2	-7,4	1,70	7,07
Nb	CCC	-14,1	-8,6	1,84	5,72
Ta	CCC	-14,2	-8,1	1,84	5,00
Cr	CCC		+10	1,61	3,06
Mo	CCC	-12,1	+9,7	1,76	3,22
W	CCC			1,76	2,62
Mn α	CCC		-1,9		7,22
Tc	HC			1,91	4,67
Re	HC			1,94	3,54
Fe α	CCC	-12,3	+6,3	1,60	5,70
Fe γ	CFC		+5,4	1,83	
Ru	HC			1,87	4,32
Os	HC			1,90	3,59
Co	HC	-14,2	+4,9	1,77	5,72
Rh	CFC			1,90	5,06
Ir	CFC			1,92	4,13
Ni	CFC	-11,6	+3,5	1,76	7,17
Pd	CFC	-12,7	-2,3	1,945	7,20
Pt	CFC			1,95	5,80
Cu	CFC	-11,0	+9,0	1,81	2,13
Ag	CFC	-14,5	+6,3	2,04	1,73
Au	CFC			2,04	1,83

3.7. Comportamento Eletroquímico do Titânio e suas Ligas

Todos os metais e ligas estão sujeitos à corrosão quando em contato com fluídos corpóreos, pois o ambiente corpóreo é muito agressivo devido à presença de íons cloreto e proteínas. Uma grande variedade de reações químicas ocorre na superfície de um material implantado. Apesar de existirem muitas formas de danos ocasionados pela corrosão, a taxa de corrosão é geralmente muito baixa devido à presença de filmes passivos na superfície da maioria dos materiais metálicos utilizados como implantes (Geetha, et al., 2009).

Embora os metais usados em implantes apresentem boa resistência à corrosão, ocorre migração de íons metálicos para os tecidos, ou fluídos corpóreos. A quantidade de íons liberados está relacionada com a resistência à corrosão do metal, condições de ambiente (por exemplo, pH, concentração de íons cloretos, etc.), fatores mecânicos (trincas pré-existentes, abrasão de superfície, adesão do filme), efeitos eletroquímicos (potencial, efeitos galvânicos, corrosão), e concentração de células próximas ao implante (Gepreel, et al., 2013).

Fluídos corpóreos apresentam uma composição bastante complexa, sendo constituídos por íons cloreto, fosfato, sulfato, aminoácidos e proteínas, e esta complexidade associada à presença de gases dissolvidos como nitrogênio, dióxido de carbono e oxigênio faz com que os fluídos corpóreos sejam propícios ao desenvolvimento de processos eletroquímicos (Assis, 2006).

O uso de técnicas eletroquímicas em meios que simulam os fluídos fisiológicos é uma prática bastante utilizada para a avaliação do comportamento de corrosão de materiais metálicos destinados a aplicações biomédicas (Assis, 2006).

Entre as técnicas eletroquímicas existentes pode-se citar (Koike, et al., 2003):

- Medidas de potencial a circuito aberto – determinam o potencial de corrosão em um eletrólito e seu valor pode ser utilizado para prever o tempo de funcionalidade em longo prazo de uma estrutura metálica.
- Polarização linear é um teste não destrutivo utilizado para determinar quando um eletrodo-teste está em seu estado estável. A resistência de polarização é utilizada para estimar a taxa de corrosão do metal.
- Polarização anódica é um teste para caracterizar o comportamento em corrosão de um metal e avaliar o quão efetivamente um filme passivo protege o metal da corrosão. Polarização catódica é utilizada em combinação com a polarização anódica para determinação das constantes de Tafel, seguida da corrente de corrosão I_{corr} .

Produtos de corrosão são amplamente responsáveis por limitações na biocompatibilidade de materiais e podem produzir reações indesejáveis nos tecidos adjacentes ao implante (Assis, et al., 2006).

O titânio é resistente à corrosão em todos os ambientes naturais, como ar (poluído ou com umidade oceânica), solo (ambiente do tipo sal mineral) e a maior parte das águas contaminadas industrialmente. Por estas razões entre 20 e 30% do consumo de titânio está concentrado em aplicações em que é necessária resistência à corrosão (Schwanke, 2000).

Ligas de titânio são resistentes à corrosão devido à presença de um filme composto principalmente de TiO_2 que cobre o substrato metálico. Este filme é espontaneamente formado na superfície de ligas de Ti quando exposta à atmosfera (Assis, 2006).

3.8. Liga TiNbZr – Estudos anteriores

Schneider et al. estudaram a liga ternária TiNbZr obtida por fusão a arco utilizando diferentes composições, Ti-XNb-13Zr (X= 5, 10, 15, 20) e tratamentos térmicos com taxas de resfriamento diferentes - ao ar (AC) e rápido em água (WQ), obtendo menores valores de módulo de elasticidade na condição resfriado rápido em água, sendo a composição Ti-15Nb-13Zr a que apresentou menor valor, 64GPa. Os valores de dureza Vickers variaram entre 240 e 340 HV, sendo observado na condição AC aumento na dureza conforme o aumento do teor de Nb até a composição contendo 15%, e para a condição WQ valores próximos, exceto para composição contendo 20% de Nb. As ligas na condição WQ apresentavam microestrutura martensítica α' (HC) e, na condição AC apresentavam microestrutura Widmanstätten $\alpha+\beta$, exceto para composição com 20% de Nb, que apresentou as fases ω e β (Schneider, et al., 2006).

Florêncio et al. estudaram o comportamento elástico da liga Ti-13Nb-13Zr obtida por fusão a arco por meio de relaxações anelásticas em função da temperatura em amostra tratada em temperatura de tratamento de solução β e resfriada rapidamente em água (WQ) e também na condição após envelhecimento. Foram obtidos valores de módulo de elasticidade de 64 e 87 GPa na condição após WQ e WQ seguido de envelhecimento, respectivamente. Após novo tratamento térmico para alívio de tensões, os valores de módulo de elasticidade foram elevados para 87 e 110 GPa, atribuindo-se à variação entre as proporções das fases presentes (Florêncio, et al., 2010).

Ribeiro et al. estudaram propriedades mecânicas da liga ternária TiNbZr nas composições Ti-35Nb-5Zr e Ti-35Nb-10Zr, obtidas por fusão a arco, situadas no campo $\alpha+\beta$ e β , respectivamente. Os valores de microdureza obtidos foram de 240 e 185 HV, e relacionou-se a maior dureza apresentada pela liga Ti-35Nb-5Zr à presença de precipitados de fase α na microestrutura, enquanto a liga Ti-35Nb-10Zr apresentou apenas fase β . O aumento do teor de zircônio contribuiu na

estabilização de maior quantidade da fase β , e é relatado que o zircônio age como inibidor de aumento de dureza em ligas de titânio quando estas são tratadas termicamente (Ribeiro, et al., 2009).

Majumdar et al estudaram a influência de tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas da liga Ti-13Nb-13Zr, realizando tratamentos em temperaturas acima e abaixo da temperatura de transição β . Foram utilizados diferentes taxas de resfriamento, como resfriamento no forno (FC), ao ar (AC) e resfriamento rápido em água (WQ) e, os valores obtidos de dureza variaram entre 250 e 350 HV. Foi observado que as amostras resfriadas por AC obtiveram maiores valores de dureza quando comparadas às resfriadas por FC e WQ, e o tratamento de envelhecimento aumentou a dureza expressivamente. O autor cita que de acordo com estudos reportados anteriormente, a precipitação da fase α na matriz aumenta a dureza de ligas Ti- β (Majumdar, et al., 2008).

Henriques et al. estudaram propriedades mecânicas da liga Ti-13Nb-13Zr produzida por metalurgia do pó por método de mistura elementar de pós obtidos por hidrogenação, utilizando tempo de sinterização de 2h e variando temperatura entre 900-1400°C. Foram obtidas densidades variando entre 4,2 e 4,8 g/cm³ (entre 93 e 97% da densidade teórica). O módulo de elasticidade variou entre 69 e 72 GPa, aumentando de valor conforme o aumento da temperatura utilizada e eventual aumento de densidade (Henriques, et al., 2010).

Duvaizem estudou a influência do tipo de moagem, pressão de hidrogenação e tempo de sinterização nas propriedades mecânicas da liga Ti-13Nb-13Zr produzida por metalurgia do pó (M/P). A utilização do moinho planetário de alta energia (com pote de aço inox e bolas de aço duro) proporcionou a obtenção de um particulado com distribuição de tamanhos mais uniforme em comparação ao moinho de bolas convencional, que resultou em uma microestrutura mais homogênea após a sinterização e maior nível de densificação. Com o aumento do tempo de sinterização houve a precipitação da fase α , seguido

de aumento na microdureza e módulo de elasticidade, sendo observado também crescimento de grão. Com o aumento da pressão de hidrogenação houve um refinamento na microestrutura do material, produzindo grãos menores e proporcionando uma redução significativa no módulo de elasticidade do material sem grandes alterações à microdureza (Duvaizem, 2009).

Tabela III – Valores de Módulo de Elasticidade, Microdureza, Densidade e Teor de Porosidade aberta obtidos por Duvaizem para a Liga Ti-13Nb-13Zr produzida por hidrogenação e Metalurgia do Pó (Duvaizem, 2009).

Identificação da Amostra	Densidade (g/cm ³) (±0,02)	Porosidade (%) (±0,2)	Microdureza (HV)	Módulo de Elasticidade (GPa) (± 1%)
Ti CP	4,39	2,1	---	91,4
CBM - 7h	4,64	4,9	---	76,4
CBM - 10h	4,70	2,0	320 ± 40	76,3
CBM - 13h	4,71	1,9	346 ± 40	78,0
HEPBM - 7h	4,94	1,3	437 ± 25	81,3
HEPBM -10h	4,98	1,0	459 ± 25	88,2
HEPBM - 13h	5,00	0,5	465 ± 25	89,5
10-HEPBM - 7h	4,77	3,1	415 ± 20	62,6
10-HEPBM -10h	4,78	2,4	421 ± 20	67,8
10-HEPBM - 13h	4,95	1,8	494 ± 20	66,2

Onde:

CBM – particulado hidrogenado a 250 KPa seguido de moagem em moinho de bolas convencional durante 30h.

HEPBM – particulado hidrogenado a 250 KPa seguido de moagem em moinho planetário de alta energia com velocidade de 200rpm por 90min.

10-HEPBM – particulado hidrogenado a 1 MPa seguido de moagem em moinho planetário de alta energia com velocidade de 200rpm por 90min.

Os resultados de composição química obtidos por Fluorescência de Raios X por Duvaizem nos particulados após moagem em moinho planetário de alta energia com velocidade de 200rpm por 90min são apresentados na Tabela IV.

Tabela IV – Elementos presentes no particulado após moagem em moinho planetário de alta energia com velocidade de 200rpm por 90min (Duvaizem, 2009).

Elemento	Porcentagem
Ti	71,24
Nb	13,56
Zr	13,10
Fe	< 2,2

Assis et. al estudaram o comportamento eletroquímico das ligas Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb e Ti-13Nb-13Zr em solução de Hank para avaliação da resistência à corrosão em solução fisiológica artificial. Foram analisados a variação do potencial de corrosão com o tempo, curvas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Baixas densidades de corrente foram obtidas para todas as ligas, indicando comportamento típico de material passivo. Os resultados de espectroscopia de impedância exibiram comportamento capacitivo com ângulos de fase próximos a -90° e altos valores de impedância em baixas e médias frequências, indicativos da formação de um filme altamente estável nestas ligas para esta solução teste (Assis, et al., 2006).

Oliveira et. al analisaram o comportamento eletroquímico das ligas Ti-50Zr (% at) e Ti-13Nb-13Zr nas condições forjada e após tratamento térmico em diferentes eletrólitos que simulavam ou não o meio fisiológico. Análises do potencial a circuito aberto das ligas indicaram que os materiais apresentaram tendência de formação espontânea de um filme de óxido protetor em suas superfícies nas condições forjada e após tratamento, sendo mostrado que o tratamento térmico não modificou as características protetoras destes filmes. Os voltamogramas cíclicos mostraram que a liga Ti-13Nb-13Zr, tanto na condição forjada, quanto após tratamento, não apresentou transpassivação até o potencial de 8V (versus Eletrodo de Calomelano Saturado - ECS) em soluções contendo cloreto, enquanto a liga Ti-50Zr sofre corrosão localizada em potenciais abaixo de 2V (versus ECS). Apesar de o tratamento térmico modificar a estrutura das ligas, não influenciou no comportamento de corrosão dos materiais (Oliveira, et al., 2006).

4. Procedimento Experimental

De modo a cumprir os objetivos deste trabalho, as seguintes etapas foram necessárias:

- Hidrogenação dos Materiais, Ti, Nb, Zr;
- Moagem dos materiais hidrogenados para obtenção dos particulados;
- Prensagem dos particulados hidrogenados;
- Sinterização para formação da liga TiNbZr e tratamento térmico de solubilidade;
- Caracterização dos materiais.

4.1. Hidrogenação dos Materiais

Como material de partida para a produção dos particulados por metalurgia do pó por mistura elementar e método de hidrogenação e dehidrogenação foram utilizadas barras de titânio comercialmente puro, cavaco de nióbio comercialmente puro e esponja de zircônio de alta pureza, produzida no IPEN.

A hidrogenação dos materiais foi realizada inicialmente pesando-se cerca de 5g de cada um dos materiais, titânio, nióbio e zircônio, individualmente. Em seguida, o material a ser hidrogenado é colocado em um cadinho de aço inox e então em um vaso de pressão e a temperatura do sistema é elevada para os valores descritos na Tabela V, quando há injeção de hidrogênio até a pressão de 1 MPa.

Tabela V – Temperatura de hidrogenação de cada material (Ti, Nb, Zr).

Material	Temperatura (°C)
Ti	700
Nb	600
Zr	500

A literatura apresenta valores de 500 °C para o titânio e 800 °C para o nióbio e zircônio (Henriques, et al., 2003), porém análises anteriores (Duvaizem, 2009) constataram as temperaturas apresentadas na Tabela V como melhores condições de processo para os materiais disponíveis.

Atingido o patamar de temperatura, as condições de processo são mantidas enquanto é observada a redução na pressão do sistema, havendo nova injeção de gás hidrogênio quando necessário e, ao se estabilizar a pressão, o sistema é resfriado até a temperatura ambiente, encerrando o processo de hidrogenação dos materiais.

4.2. Moagem dos materiais hidrogenados para obtenção dos pós

Primeiramente é feita a cominuição dos pedaços maiores do material recém hidrogenado e utiliza-se uma peneira de 40 mesh (<425µm), para classificar particulados com tamanho ideal para a moagem.

É realizado um processo de decapagem nos particulados para remover contaminantes como cloro e magnésio presentes no zircônio, e contaminação superficial no titânio e nióbio provenientes de seu método de obtenção e de estocagem.

Este processo consiste em mergulhar os particulados em uma solução de 100ml de água destilada e 10ml de ácido nítrico, fazendo lavagem com água destilada em seguida, até que todo o ácido seja removido. Para remover a água é feita lavagem dos particulados com álcool e, em seguida, os particulados são lavados com acetona.

Após decapagem, são pesados 10g do material particulado nas composições nominais da liga ternária TiNbZr (%peso), e é realizada a moagem dos materiais em meio líquido (ciclohexano – C₆H₁₂) utilizando-se pote de

moagem de zircônia e bolas de zircônia-ítria (ZrO-Y), mantendo a proporção de 10:1 em massa entre bolas e material.

A opção pelo pote de moagem e bolas foi realizada visando diminuir a contaminação provocada pelo desgaste das bolas e paredes do pote durante a etapa de moagem.

A Tabela VI apresenta a composição das ligas estudadas, onde há a variação do teor de nióbio e de zircônio entre 6 e 20%, mantendo-se o teor de titânio constante em 74% (%peso).

Tabela VI – Composição das ligas estudadas (em %peso).

Composição (%peso)	Ti (g)	Nb (g)	Zr (g)
Ti-20Nb-6Zr	7,4	2,0	0,6
Ti-18Nb-8Zr	7,4	1,8	0,8
Ti-16Nb-10Zr	7,4	1,6	1,0
Ti-13Nb-13Zr	7,4	1,3	1,3
Ti-10Nb-16Zr	7,4	1,0	1,6
Ti-8Nb-18Zr	7,4	0,8	1,8
Ti-6Nb-20Zr	7,4	0,6	2,0

A moagem foi realizada em um moinho planetário de alta velocidade fabricado pela FRITSCH, modelo Pulverisette 7, variando tempo e velocidade conforme descrito na Tabela VII para as diferentes composições utilizadas.

Tabela VII – Tempo e velocidade de moagem utilizados para diferentes composições das Ligas estudadas.

Composição	Velocidade (RPM)	Tempo (Min)	Composição	Velocidade (RPM)	Tempo (Min)
Ti-13Nb-13Zr	200	90	Ti-20Nb-6Zr	200	180
Ti-13Nb-13Zr	200	180	Ti-18Nb-8Zr	200	180
Ti-13Nb-13Zr	200	270	Ti-16Nb-10Zr	200	180
Ti-13Nb-13Zr	200	360	Ti-10Nb-16Zr	200	180
Ti-13Nb-13Zr	400	90	Ti-8Nb-18Zr	200	180
Ti-13Nb-13Zr	600	90	Ti-6Nb-20Zr	200	180

Ao término da moagem, faz-se a secagem dos pós reduzindo a pressão no interior do pote de moagem para evaporação do ciclohexano utilizando uma bomba de vácuo mecânica.

4.3. Prensagem dos pós hidrogenados

Para realizar a prensagem dos pós é utilizada uma matriz retangular de dimensões 60X12mm. O pó é colocado na matriz e compactado em prensa uniaxial com pressão de aproximadamente 150 MPa, sendo realizada prensagem isostática a frio com pressão de 200 MPa posteriormente de modo a se obter um compacto a verde com maior densidade.

4.4. Sinterização para formação da liga Ti13Nb13Zr

A amostra prensada é colocada em uma navícula de alumina (Al_2O_3) e então em um tubo de quartzo, usado para resistir às altas temperaturas de processo.

A sinterização é realizada em temperatura de 1150°C com tempo de patamar de 10h, e pressão de processo de 10^{-3} Pa, alto vácuo. A taxa de aquecimento do forno é de 10°C/min. É utilizado um patamar de 1h a 700°C durante o aquecimento para liberação de hidrogênio da liga, visto que a liberação na ausência deste patamar seria abrupta, danificando a amostra. A Figura 9 apresenta a curva de aquecimento e resfriamento do forno para sinterização de 10h.

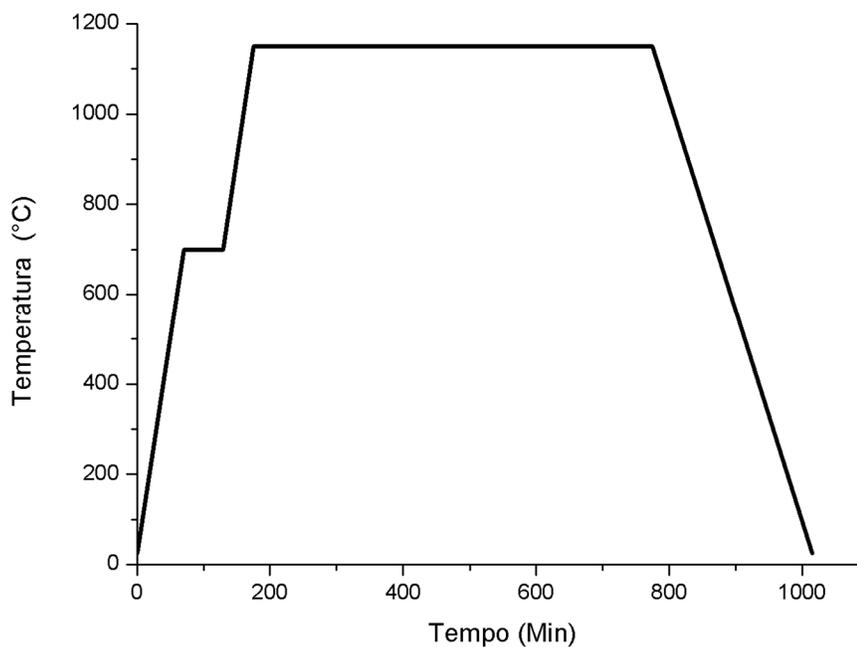


Figura 9 – Curva de aquecimento e resfriamento do forno para sinterização de 10h.

Ao término da etapa de sinterização a amostra é resfriada sob vácuo e utilizando condição de resfriamento ao ar (fora do forno).

4.4.1. Tratamento Térmico da liga Ti13Nb13Zr

A etapa de tratamento térmico foi realizada para amostras com a composição Ti13Nb13Zr, utilizando temperaturas de 650 e 900°C durante 1h e condições de resfriamento ao forno e em água. Os parâmetros de processo foram escolhidos baseando-se na literatura (Majumdar, et al., 2008).

4.5. Caracterização dos Materiais

As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de Raios X, determinação de densidade, dureza, módulo de elasticidade, distribuição de tamanho médio de partículas e ensaios eletroquímicos.

4.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

É realizado o procedimento padrão utilizado na metalografia, que consiste no embutimento, lixamento e polimento da amostra.

As amostras são embutidas com baquelite utilizando o equipamento PRES-30S (Arotec). A sequência de lixas usadas para desbaste é 600, 1200 e 2400 mesh, seguido de polimento final com sílica coloidal contendo volume de sólidos de 40% e granulometria de 14 a 20 nm.

No intervalo entre lixas as amostras são observadas em um microscópio ótico ZEISS e, após o polimento final, deposita-se uma camada de aproximadamente 5µm de carbono sobre a superfície da amostra. As amostras são submetidas então ao MEV, sendo utilizados os equipamentos de modelo TM3000 fabricado pela Hitachi e XL30 fabricado pela Philips.

4.5.2. Difração de Raios X

Este ensaio foi realizado nos materiais após a sinterização utilizando comprimento de onda de 1,54Å, gerado por tubo Cu-K α com intervalo 2 θ variando entre 25 e 90°.

Os difratogramas foram analisados com auxílio do programa Search-Match para o tratamento dos dados e identificação de fases por meio da comparação com os padrões de difração do banco de dados ICDD-PDF2 (Powder Diffraction File, 2003).

4.5.2.1. Quantificação de Fases por Método de Rietveld

A quantificação da fração volumétrica de fases presentes e dimensionamento dos parâmetros de rede foram realizados com auxílio do software Materials Studio versão 4.3.

4.5.3. Determinação de Densidade

Para a determinação da densidade das amostras foi utilizado o método de Arquimedes, onde primeiramente obtém-se o valor da massa seca em uma balança analítica. A seguir, são medidas as massas imersa (ou submersa) e úmida (após imersão em água) das amostras e com a Eq. (4.1) obtém-se os valores de densidade (g/cm³).

$$d = \frac{m_{seca}}{m_{úmida} - m_{imersa}} \cdot d_{H_2O} \quad (4.1)$$

4.5.3.1. Determinação da Densidade Teórica

O cálculo de densidade teórica para a liga TiNbZr foi realizado utilizando-se a equação 1 e utilizando os valores $\rho_{Ti} = 4,506 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{Nb} = 8,57 \text{ g/cm}^3$ e $\rho_{Zr} = 6,52 \text{ g/cm}^3$ (Callister Jr., 2007).

$$\rho_T = \frac{100}{74/\rho_{Ti} + x/\rho_{Nb} + y/\rho_{Zr}} \text{ (Eq. 1) (Robertson, et al., 2009)}$$

onde x = Teor de Nb, y = Teor de Zr

4.5.4. Determinação de Microdureza (Vickers)

Para a determinação da microdureza das amostras foi adotada a norma ASTM, fazendo-se 7 identações e descartando-se a maior e menor medidas são obtidas a média e o desvio padrão. O equipamento utilizado é um identador produzido pela Buehler modelo MacroVickers 5112, com carga de 1kgf e tempo de identação de 15s.

4.5.5. Determinação de Módulo de Elasticidade

Para a determinação do módulo de elasticidade das amostras foi utilizado um Analisador Dinâmico Mecânico (DMA), realizando ensaio de flexão em três pontos. As dimensões aproximadas da amostra em forma de barra eram de 45 X 4 X 1,4 mm. A Figura 10 apresenta o modelo esquemático utilizado para realização das medidas de módulo de elasticidade.

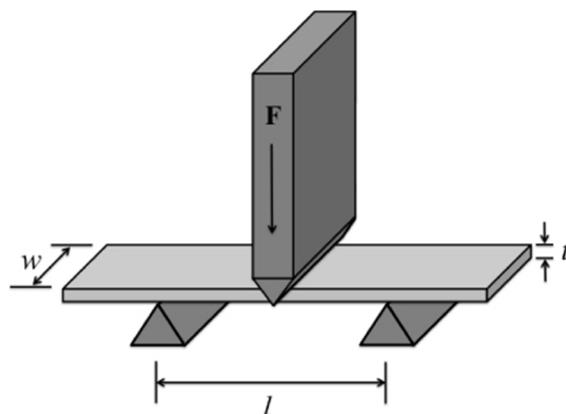


Figura 10 – DMA Flexão em 3 pontos.

4.5.6. Distribuição de Tamanho de Partículas – CILAS

Para a determinação da distribuição do tamanho médio de partículas foi utilizado o equipamento CILAS 1064, com Pirofosfato de Sódio como agente dispersante e ultra-som por 1min anterior à análise, continuando durante a mesma.

4.5.7. Análise de Composição por Fluorescência de Raios X

A análise de composição por fluorescência de raios X foi realizada nos materiais de partida, antes e depois da hidrogenação, e nos particulados após a etapa de moagem utilizando equipamento modelo EDX-720 fabricado pela Shimadzu.

4.5.8. Ensaios Eletroquímicos

Para avaliar a susceptibilidade à corrosão dos materiais foram realizados ensaios eletroquímicos que consistiram na medida de potencial a circuito aberto (OCP) e levantamento de curvas potenciodinâmicas. Os ensaios foram realizados utilizando solução de Hanks a 25°C naturalmente aerada e arranjo experimental de 3 eletrodos (Eletrodo de Referência de Calomelano Saturado - ECS, Contra-eletrodo de Platina e Eletrodo de Trabalho), mostrado na Figura 11.

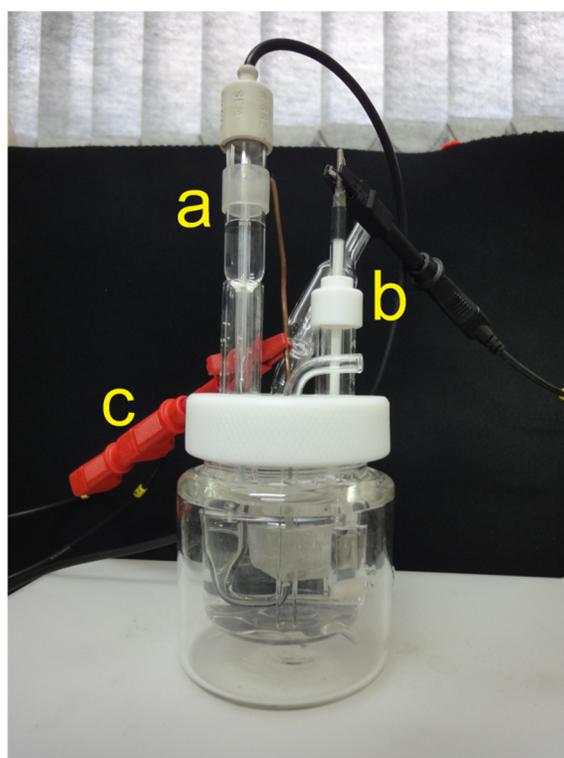


Figura 11 – Configuração experimental de 3 eletrodos utilizado para realização dos ensaios eletroquímicos, sendo (a) Eletrodo de Referência de Calomelano, (b) Contra-Eletrodo de Platina, (c) Eletrodo de Trabalho.

Os materiais foram imersos na solução de Hanks durante 72h, período o qual o potencial a circuito aberto foi medido e após finalização foram realizados os levantamentos das curvas potenciodinâmicas que consistiram na variação do potencial aplicado desde 200 mV abaixo do potencial OCP até 4000 mV (vs ECS).

A Tabela VIII apresenta a composição da solução de Hanks utilizada (Martim, 2013).

Tabela VIII – Composição da solução de Hanks (Martim, 2013).

Ordem Dissolvida dos Compostos	Substância e proveniência	Quantidade (g/L)
1	NaCl (Synt, 99%)	8,0
2	CaCl ₂ (, 99%)	0,14
3	KCl (ECIBRA, 99%)	0,4
4	NaHCO ₃ (Vetec, 99,7%)	0,35
5	Glicose (ECIBRA, 99%)	1
6	Na ₂ HPO ₄ (Synth, 98%)	0,1
7	MgCl ₂ .6H ₂ O (Vetec, 99%)	0,1
8	Na ₂ HPO ₄ (EEL)	0,06
9	MgSO ₄ .7H ₂ O (Vetec, 98%)	0,06

4.5.9. Avaliação de Citotoxicidade

A citotoxicidade foi avaliada por meio de metodologia quantitativa. O ensaio baseia-se na determinação de células viáveis após a exposição da população celular a diversas concentrações do extrato, que foi obtido a partir da incubação das amostras em meio de cultura celular RPMI (Gibco®) com soro fetal bovino, a 37°C por 24 horas sob constante agitação.

A análise da quantidade de células viáveis foi realizada por metodologia colorimétrica, pela incorporação de corante supravital e um agente acoplador de

elétrons (MTS/PMS) e posterior leitura em espectrofotômetro a 490nm. A quantidade de corante incorporada pela população celular é diretamente proporcional ao número de células viáveis em cultura.

A relação entre a concentração do extrato e a quantidade de células viáveis resultou em uma curva dose-resposta e o $CI_{50\%}$ é um parâmetro utilizado para avaliação da citotoxicidade, que é a concentração do extrato que mata 50% das células expostas no teste (CI - Concentração Inibitória).

Como controle positivo foi utilizado Fenol 0,5% e para o controle negativo Titânio comercialmente puro. O sistema teste utilizado foram células da linhagem CHO-K1 derivado de ovário de hamster chinês. A preparação dos extratos foi realizada de acordo com a ISO 10993-12 onde o extrato foi obtido com meio de cultura RPMI (Gibco®) contendo soro fetal bovino. A proporção da área da amostra versus volume de meio de cultura para extração foi de 3 cm²/mL, com condição da extração de 24h a 37°C sob agitação constante e diluição seriada do extrato em cinco concentrações (100%, 50%, 25%, 12,5% e 6,25%).

O teste foi realizado em quintuplicata em placas de cultura de 96 poços e aplicação de 100 µL (10.000 células) nos poços de uma suspensão celular de 100.000 células/mL. Após isso é feita a incubação das placas por 24h em estufa de CO₂ a 37°C.

Na etapa de aplicação do corante vital MTS/PMS é feita a retirada do meio de cultura incubado nas placas, seguido de adição de 20 µL da solução de MTS/PMS (20:1) mais 80 µL de meio de cultura em cada poço da placa. Após isso é feita incubação em estufa de CO₂ a 37°C durante 2 h e ao final deste período é realizada leitura no leitor de microplacas em 490nm.

5. Resultados e Discussões

5.1. Composição Química obtida por Fluorescência de Raios X

5.1.1. Materiais de Partida

A Tabela I apresenta a composição química obtida por Fluorescência de Raios X dos materiais Titânio, Nióbio e Zircônio utilizados como materiais de partida para a produção de particulados hidretados e posteriormente formação da liga TiNbZr.

Tabela IX – Elementos presentes nos materiais utilizados como matéria-prima.

Titânio		Nióbio		Zircônio	
Elemento	Teor (%)	Elemento	Teor (%)	Elemento	Teor (%)
Ti	99,6 ± 0,5	Nb	99,9 ± 0,5	Zr	96,6 ± 0,5
Fe	0,12 ± 0,01	Outros (Ni, Cu, Zn)	0,10 ± 0,01	Mg	0,03 ± 0,01
Outros (Al, Mn)	0,28 ± 0,01			Cl	0,11 ± 0,01
				Hf	3,20 ± 0,01

O Zr apresenta contaminação de Mg e Cl, provenientes do método de obtenção, Processo Kroll, que consiste na redução do tetracloreto de zircônio ($ZrCl_4$) com magnésio fundido, em uma atmosfera de gás inerte (Monzani, et al., 1988), e que após etapa de decaapagem são eliminados.

5.1.2. Materiais de Partida

A Tabela X apresenta a composição química obtida por Fluorescência de Raios X nos materiais após etapa de hidrogenação. Observa-se que os materiais contraem impurezas como Fe e os próprios elementos de liga, devido à utilização do mesmo cadinho durante o processo.

Tabela X – Elementos presentes nos materiais após hidrogenação.

Titânio		Nióbio		Zircônio	
Elemento	Teor (%)	Elemento	Teor (%)	Elemento	Teor (%)
Ti	99,0 ± 0,5	Nb	99,0 ± 0,5	Zr	97,3 ± 0,5
Zr	0,40 ± 0,01	Fe	0,23 ± 0,01	Mg	0,21 ± 0,01
Fe	0,38 ± 0,01			Cl	0,68 ± 0,01
Outros		Outros			
(Hf, Cr, Mn, Cu)	0,22 ± 0,01	(Ti, Cr, W, Ni)	0,77 ± 0,01	Fe	0,12 ± 0,01
				Hf	1,70 ± 0,01

5.1.3. Particulados após Moagem

A Tabela XI apresenta a composição química obtida por fluorescência de raios X para os particulados hidrogenados após a etapa de moagem sob diferentes condições de velocidade e tempo, utilizando pote de zircônia e bolas de zircônia-ítria (ZrO-Y).

Tabela XI – Elementos presentes no particulado após moagem em alta velocidade utilizando pote de zircônia + bolas de ZrO-Y com diferentes velocidades e tempos.

Condições de Processo	Teor (%)				
	Ti	Nb	Zr	Fe	Outros (Hf, Y)
200rpm-180min	75,2 ± 0,4	12,5 ± 0,1	11,9 ± 0,1	0,07 ± 0,01	0,22 ± 0,01
200rpm-360min	73,8 ± 0,4	13,5 ± 0,1	12,3 ± 0,1	0,10 ± 0,01	0,24 ± 0,01
400rpm-90min	75,3 ± 0,4	12,5 ± 0,1	11,7 ± 0,1	0,10 ± 0,01	0,21 ± 0,01
600rpm-90min	68,7 ± 0,4	14,8 ± 0,1	15,9 ± 0,1	0,10 ± 0,01	0,33 ± 0,01

A alteração de pote de moagem e tipo de bolas utilizadas em relação aos utilizados por Duvaizem (Duvaizem, 2009) foi efetiva na redução do nível de contaminantes contraídos durante a etapa de moagem, diminuindo de aproximadamente 2% com pote e bolas de aço inox para valores inferiores a 0,5% com pote de zircônia e bolas de ZrO-Y.

5.1.4. Particulados após Moagem

A Tabela XII apresenta a composição química obtida por fluorescência de raios X para os particulados com diferentes teores de Nb e Zr após a etapa de moagem com velocidade de 200 rpm durante 180 min utilizando pote de zircônia e bolas de zircônia-íttria (ZrO-Y).

Tabela XII – Elementos presentes no particulado com diferentes teores de Nb e Zr após a etapa de moagem com velocidade de 200 rpm durante 180 min utilizando pote de zircônia + bolas de ZrO-Y.

Composição da Mistura (%peso)	Teor (%)				
	Ti	Nb	Zr	Fe	Outros (Hf, Y)
Ti-20Nb-6Zr	74,4 ± 0,4	19,7 ± 0,1	5,6 ± 0,1	0,06 ± 0,01	0,14 ± 0,01
Ti-18Nb-8Zr	74,0 ± 0,4	18,4 ± 0,1	7,4 ± 0,1	0,07 ± 0,01	0,13 ± 0,01
Ti-16Nb-10Zr	74,3 ± 0,4	16,2 ± 0,1	9,3 ± 0,1	0,05 ± 0,01	0,15 ± 0,01
Ti-13Nb-13Zr	73,9 ± 0,4	12,7 ± 0,1	13,2 ± 0,1	0,07 ± 0,01	0,16 ± 0,01
Ti-10Nb-16Zr	73,5 ± 0,4	9,8 ± 0,1	16,4 ± 0,1	0,06 ± 0,01	0,19 ± 0,01
Ti-8Nb-18Zr	73,8 ± 0,4	8,1 ± 0,1	17,8 ± 0,1	0,05 ± 0,01	0,24 ± 0,01
Ti-6Nb-20Zr	74,2 ± 0,4	6,3 ± 0,1	19,1 ± 0,1	0,07 ± 0,01	0,30 ± 0,01

Observa-se que os teores obtidos estão muito próximos às composições nominais, a contaminação por Fe é praticamente constante e a de Hf varia conforme o aumento do teor de Zr introduzido na mistura, havendo uma relação direta entre a quantidade destes elementos devido principalmente ao teor de contaminação presente no material de partida, conforme apresentado anteriormente.

5.2. Distribuição de Tamanho de Partículas – CILAS

5.2.1. Particulados Hidrogenados

A Figura 1 apresenta a distribuição de tamanhos de partículas obtidas por CILAS para os materiais Titânio, Nióbio e Zircônio após etapas de hidrogenação e cominuição manual, seguido de selecionamento com peneira 40 mesh.

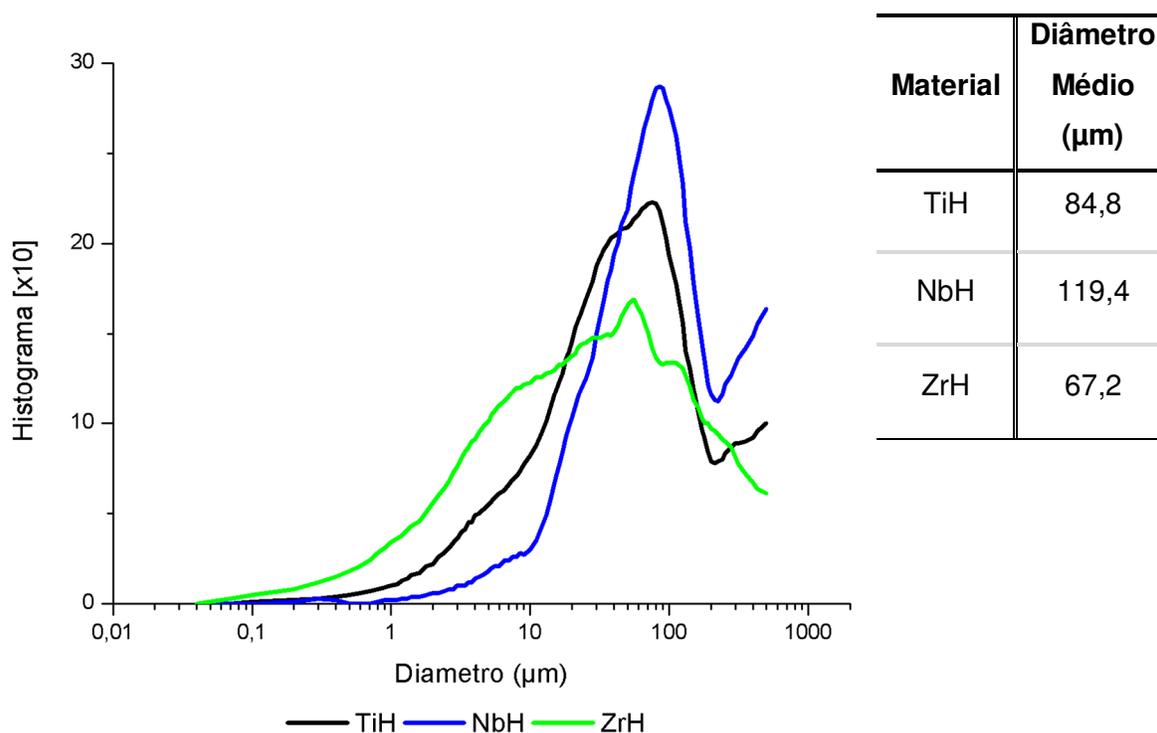


Figura 12 – Distribuição de tamanho de partículas obtida por CILAS dos materiais Ti, Nb e Zr após hidrogenação e cominuição manual.

O menor tamanho médio de partículas obtido pelo hidreto de zircônio, seguido do titânio e nióbio, possivelmente está associado a dois fatores. Primeiramente a variação de entalpia de cada material na reação com hidrogênio, que é mais negativa para o Zr (-12,2), seguido do Ti (-10,8) e Nb (-8,6), respectivamente (Ebisuzaki, et al., 1967). Ou seja, para formação do hidreto de

zircônio a diferença entre a energia liberada e absorvida é maior em comparação com a reação de formação do hidreto de nióbio.

Outro fator importante é o limite de solubilidade do hidrogênio em cada material, que também está associado à variação de entalpia, sendo que quanto mais exotérmica for $\Delta\bar{H}_u^\infty$ (mais negativo), maior a solubilidade de hidrogênio para uma dada pressão de H_2 (McLellan, et al., 1975).

Estes fatores influenciam na quantidade de hidrogênio que é absorvida pelo material, tornando-o mais friável para maiores quantidades de hidrogênio introduzidas na rede cristalina.

5.2.2. Liga Ti13Nb13Zr Obtida com Variação de Velocidade e Tempo de Moagem

5.2.2.1. Variação de Tempo entre 90 e 360 Min

A Figura 13 apresenta a distribuição de tamanho de partículas dos pós produzidos por moagem de alta velocidade em moinho planetário variando-se o tempo de moagem. Foi utilizada velocidade de 200 rpm com tempo entre 90 e 360 min.

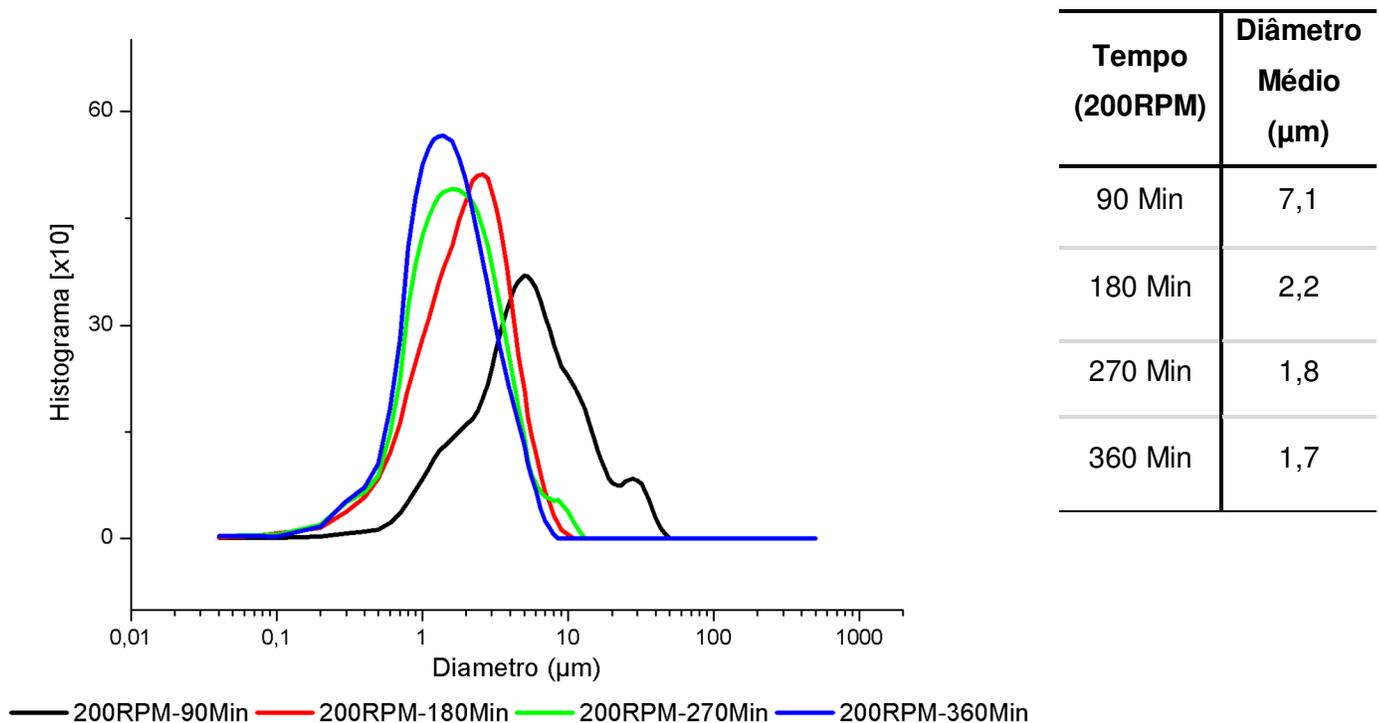


Figura 13 – Distribuição de tamanho de partículas obtida por CILAS para o pó da mistura Ti13Nb13Zr após moagem com variação de tempo entre 90 e 360 Min e velocidade de 200 rpm.

Devido à diferença entre densidade e dureza das bolas de ZrO-Y utilizadas neste trabalho ($5,7 \text{ g/cm}^3$) e as de aço inox ($7,9 \text{ g/cm}^3$) utilizadas por Duvaizem (Duvaizem, 2009), o particulado produzido utilizando bolas de ZrO-Y sob as mesmas condições de velocidade e tempo (200 rpm durante 90 min) apresentou

uma distribuição menos homogênea, sendo mais alargada e com diâmetro médio maior em comparação ao produzido com pote e bolas de aço inox ($\sim 3\mu\text{m}$).

O aumento do tempo de moagem demonstrou ser eficaz na obtenção de um perfil de distribuição de tamanhos de partícula mais homogêneo, com menor alargamento e menor tamanho médio de partícula. É possível observar na Figura 13 que as curvas correspondentes aos tempos de moagem de 270 e 360 min, possuem perfil de distribuição de tamanhos e valor de tamanho médio muito semelhantes, indicando que a alteração das condições utilizadas produzem poucas modificações.

A Figura 14 apresenta uma curva de ajuste para os valores de diâmetro médio obtidos inicialmente com a mistura proporcional de cada material e após moagem com variação de tempo utilizando velocidade de 200 rpm. O melhor ajuste foi obtido utilizando-se o ajuste exponencial e a curva apoia a observação anterior, fazendo com que o aumento do tempo utilizado cause pequenas alterações do diâmetro médio.

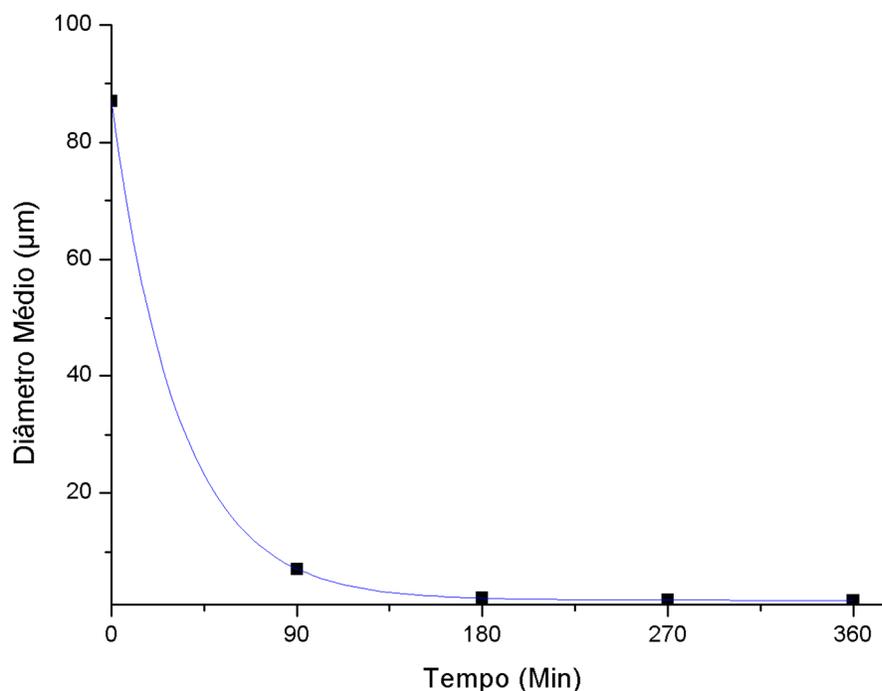


Figura 14 – Curva de ajuste exponencial dos valores de diâmetro médio obtidos com variação de tempo de moagem e velocidade de 200 rpm.

5.2.2.2. Variação de Velocidade entre 200 e 600 RPM

A Figura 15 apresenta a distribuição de tamanho de partículas dos pós produzidos por moagem de alta velocidade em moinho planetário variando-se velocidade de moagem. Foram utilizadas velocidades entre 200 e 600 rpm com tempo de 90 min.

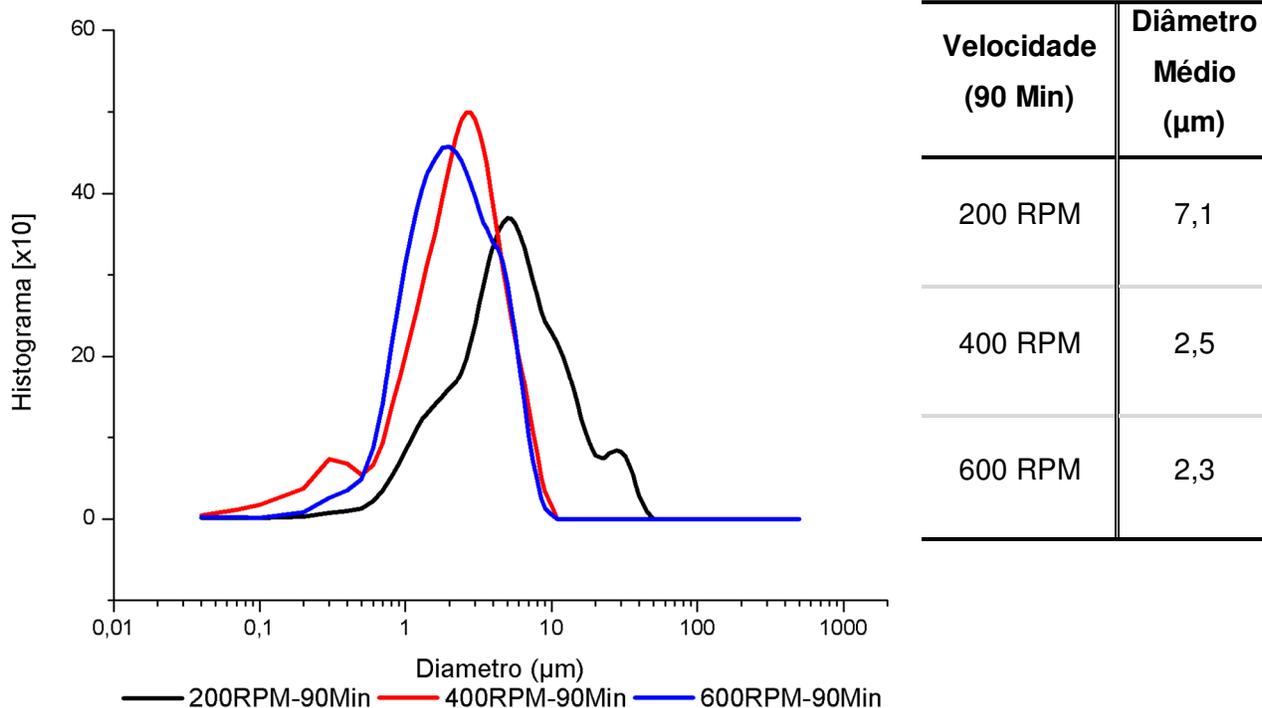


Figura 15 – Distribuição de tamanho de partículas obtida por CILAS para o pó da mistura Ti13Nb13Zr após moagem com variação de velocidade entre 200 e 600 RPM e tempo de 90 min.

O aumento da velocidade de moagem com tempo fixo de 90 min proporcionou a redução do tamanho médio e boas características quanto à homogeneidade, indicando a possibilidade da utilização de menores tempos de processamento sem o comprometimento da eficiência de moagem.

A Figura 16 apresenta a curva de ajuste para os valores de diâmetro médio obtidos inicialmente com a mistura proporcional de cada material e após moagem com variação de velocidade e utilizando tempo de 90 min. O aumento da velocidade proporcionou o mesmo efeito observado com o aumento do tempo, em que a redução do tamanho médio de partículas causada pela utilização de velocidades maiores é minimizada.

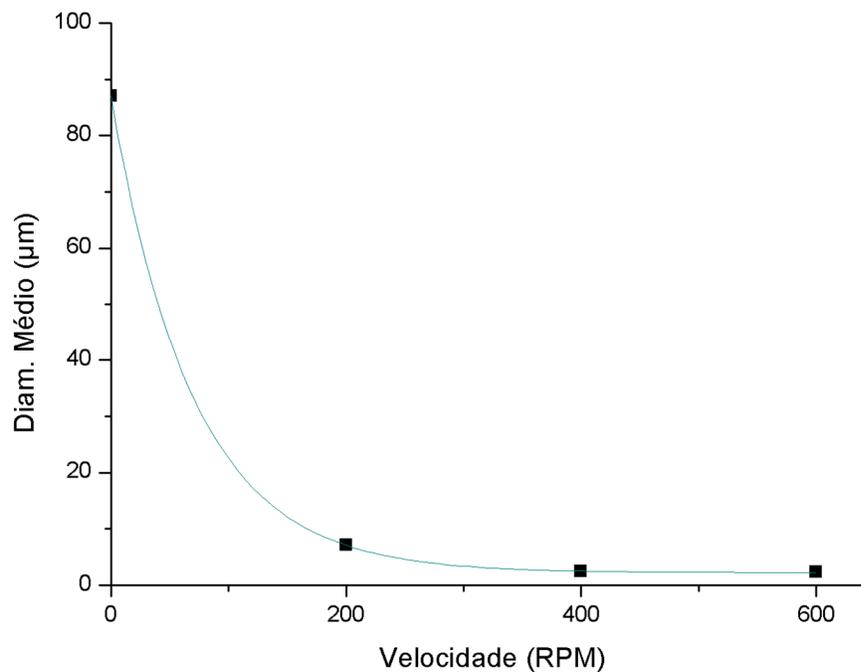


Figura 16 – Curva de ajuste exponencial dos valores de diâmetro médio obtidos com variação de velocidade de moagem e tempo de 90 min.

5.2.3. Liga TiNbZr com Diferentes Teores de Nb e Zr

5.2.3.1. Aumento do Teor de Nióbio

A distribuição de tamanhos de partículas da mistura TiNbZr com aumento do teor de Nb e redução de Zr após moagem com velocidade de 200 rpm durante 180 min obtido por CILAS é apresentada na Figura 17.

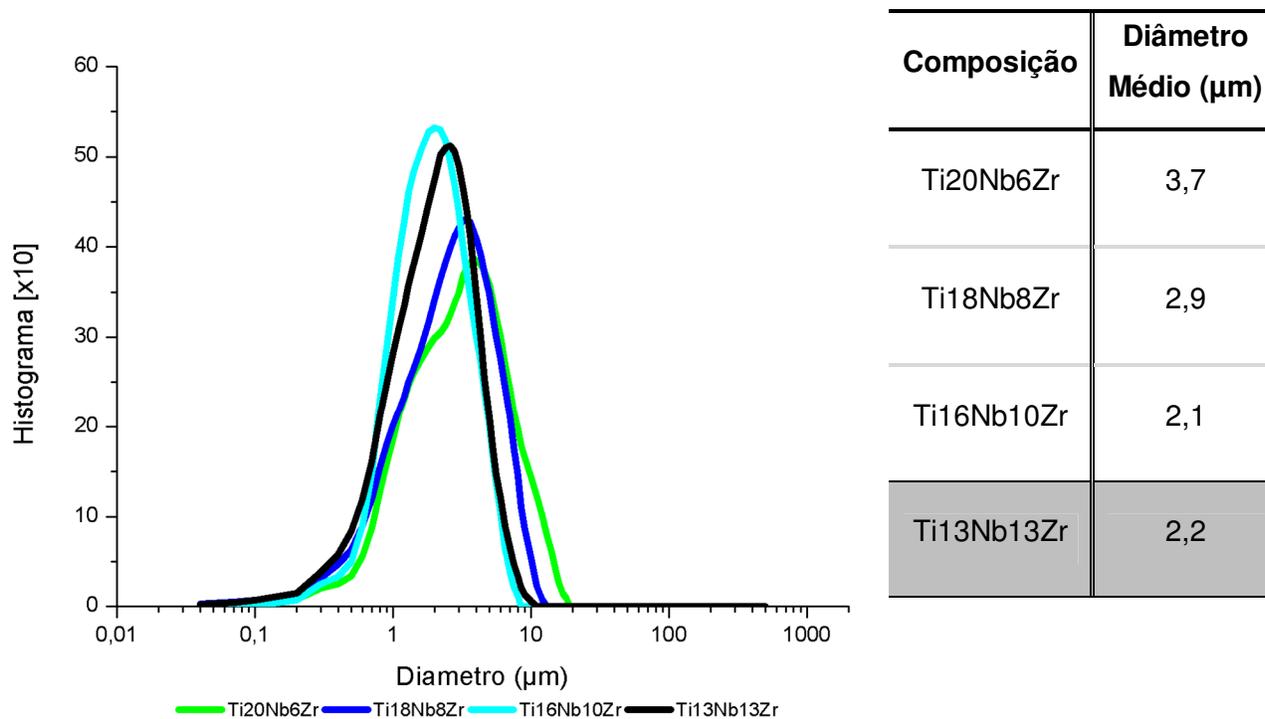
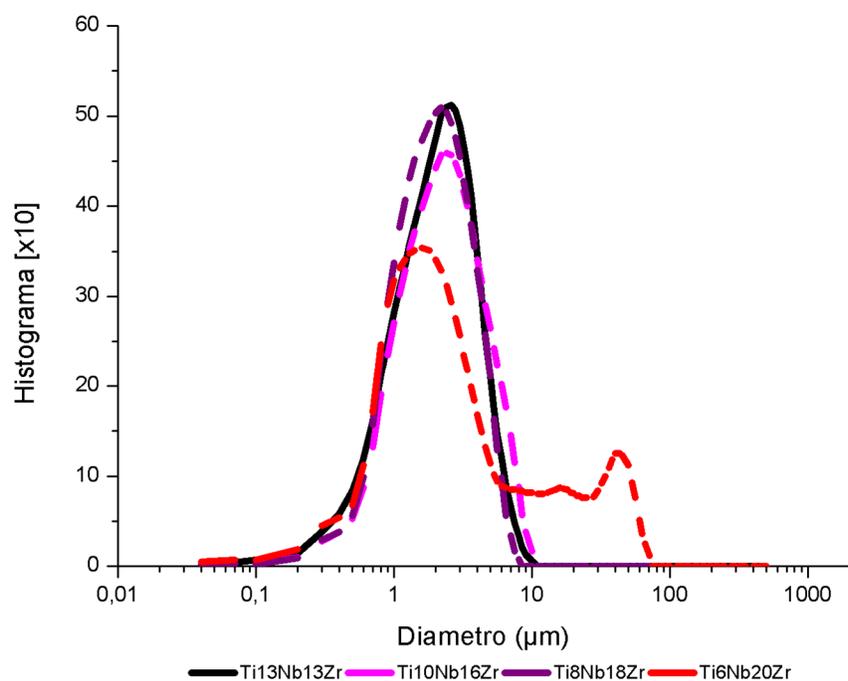


Figura 17 – Distribuição de tamanho de partículas obtida por CILAS para o pó da mistura TiNbZr com aumento do teor de Nióbio.

A moagem em moinho planetário de alta velocidade produziu particulados com pequeno alargamento de distribuição de tamanhos e boa homogeneidade. O aumento do teor de Nb para 16 %peso manteve as características da curva de distribuição e o tamanho médio praticamente inalterados em relação à composição padrão, porém com o aumento do teor para 18 e 20 %peso foi observado um deslocamento das curvas para maiores valores de tamanho médio, que pode ser associado à menor friabilidade do Nb, conforme discutido anteriormente.

5.2.3.2. Aumento Teor de Zircônio

A distribuição de tamanhos de partículas da mistura TiNbZr com aumento do teor de Zr e redução de Nb após moagem com velocidade de 200 rpm durante 180 min obtido via CILAS é apresentada na Figura 18.



Composição	Diâmetro Médio (μm)
Ti13Nb13Zr	2,2
Ti10Nb16Zr	2,5
Ti8Nb18Zr	2,1
Ti6Nb20Zr	3,1

Figura 18 – Distribuição de tamanho de partículas obtida por CILAS para o pó da mistura TiNbZr com aumento do teor de Zircônio.

O aumento do teor de Zr proporcionou o deslocamento das curvas de distribuição de tamanhos para valores médios menores. Embora o deslocamento do perfil de distribuição de tamanho para valores menores seja observado, a tabela apresenta valores maiores para as composições contendo 16 e 20 % peso de Zr, indicando possivelmente a presença de aglomerados que não foram suficientemente dispersados durante a realização das medidas.

5.3. Densidade

5.3.1. Liga Ti13Nb13Zr Obtida com Variação de Velocidade e Tempo de Moagem

A Figura 19 apresenta a evolução da densificação obtida com o aumento do tempo de sinterização para a Liga Ti13Nb13Zr fabricada a partir do pó produzido por moagem em moinho planetário utilizando velocidade de 200 rpm e tempo de 180 min.

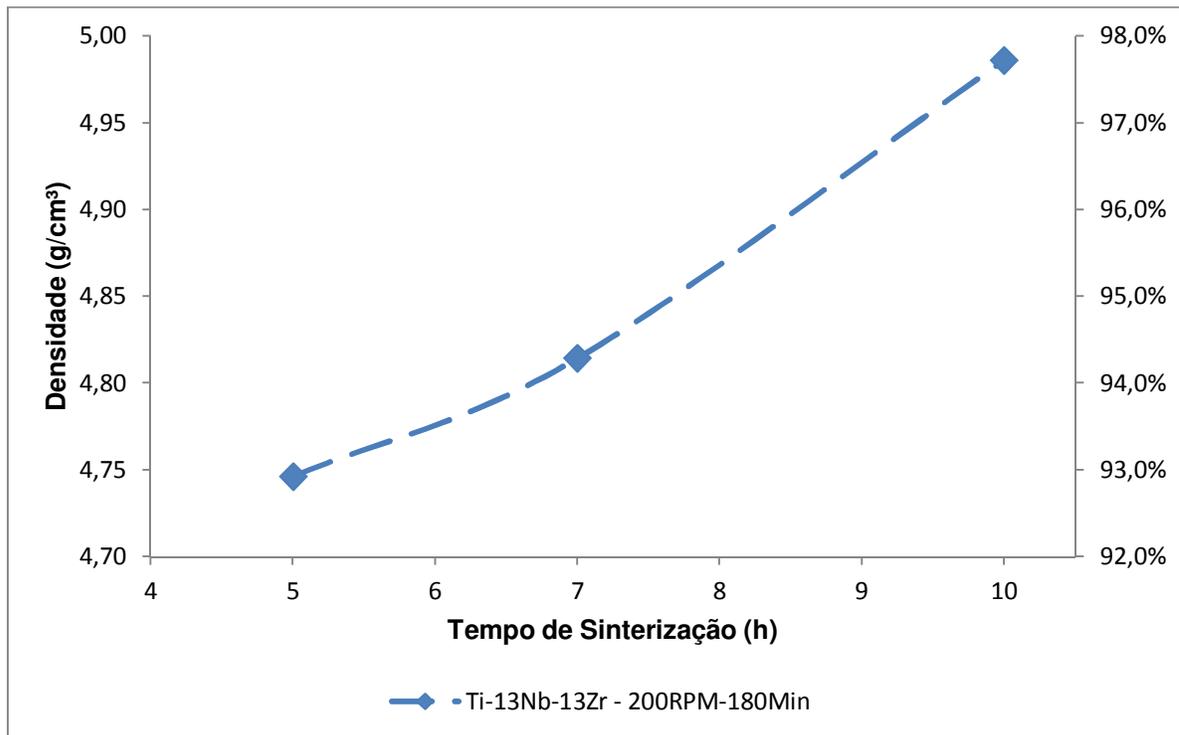


Figura 19 – Densidade obtida para a Liga Ti13Nb13Zr após sinterização durante 5, 7 e 10h a partir de particulados produzidos por moagem em moinho planetário com velocidade de 200 rpm e tempo de 180 min.

O aumento do tempo de sinterização possibilitou que um maior nível de densificação fosse obtido. A distribuição de tamanhos de partículas proporcionou um bom empacotamento na prensagem, e após sinterização durante 10h obteve-se densidade equivalente a aproximadamente 99% da densidade teórica.

5.3.2. Liga TiNbZr com Diferentes Teores de Nb e Zr

A Figura 20 apresenta os valores de densidade obtidos para a liga TiNbZr com diferentes teores de Nb e Zr, produzida por moagem com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterização a 1150 °C por 10h sob alto vácuo.

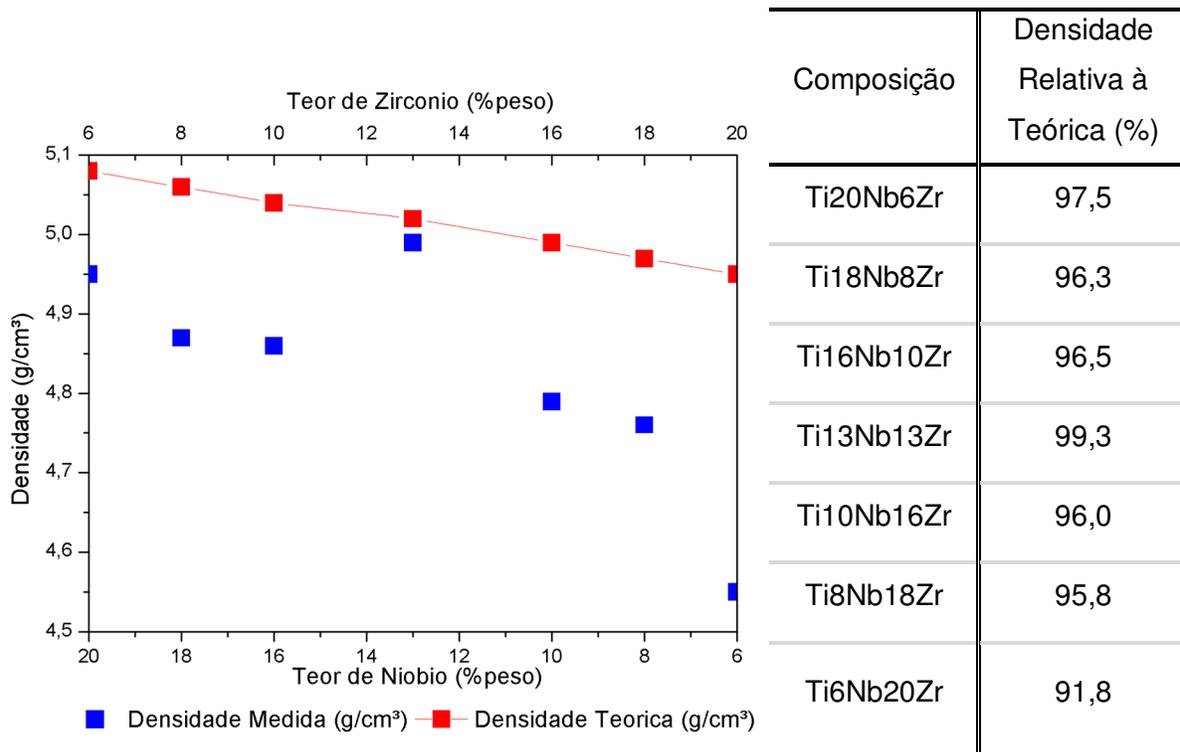


Figura 20 – Densidade obtida para a Liga TiNbZr com diferentes teores de Nb e Zr.

Analisando a Fig. 5 é possível observar que valores de densidade acima de 95% da teórica foram obtidos para a liga com diferentes teores de Nb e Zr, e 99,3% para a liga Ti13Nb13Zr, devido ao processo estar otimizado para esta composição.

Composições com maiores teores de Zr (16 e 18 %peso) produziram um particulado com tamanho médio menor quando comparado às composições com maiores teores de Nb, o que contribuiu na menor densificação e obtenção de valores inferiores de densidade proporcionais à teórica devido ao maior atrito durante a prensagem, que dificulta o processo diminuindo a densidade a verde do material. A composição com teor de 20% em peso de Zr apresentou menor taxa de densidade em relação à teórica possivelmente devido à presença de aglomerados ou oxidação causada pela maior quantidade de Zr, que prejudicaram a densidade da amostra.

5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

5.4.1. Materiais Particulados

5.4.1.1. Particulados após Hidrogenação

A Figura 21 apresenta as micrografias obtidas por MEV do particulado de titânio após etapa de hidrogenação e cominuição manual, seguido de seleção utilizando peneira de 40 mesh.

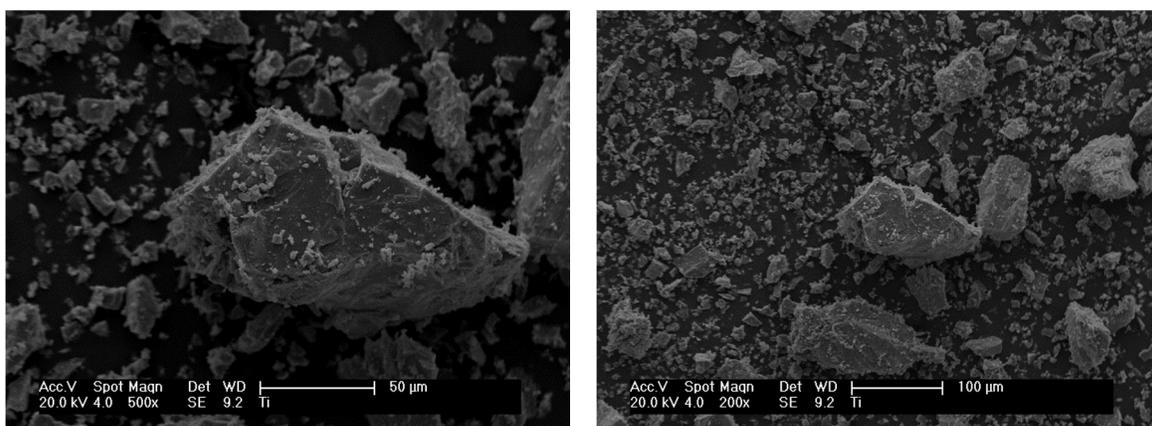


Figura 21 – Particulado de Ti após etapa de hidrogenação e cominuição manual seguido de seleção com peneira 40 mesh.

As partículas de Ti apresentam formato angular e uma grande quantidade de particulados finos, em conjunto com alguns particulados de diâmetro maior, indicando que a fragilização proporcionada pelo processo de hidrogenação foi eficiente.

A Figura 24 apresenta o particulado de Nb que possui formato de placas, com ângulos acentuados e maior concentração de partículas grosseiras se comparado ao particulado de Ti.

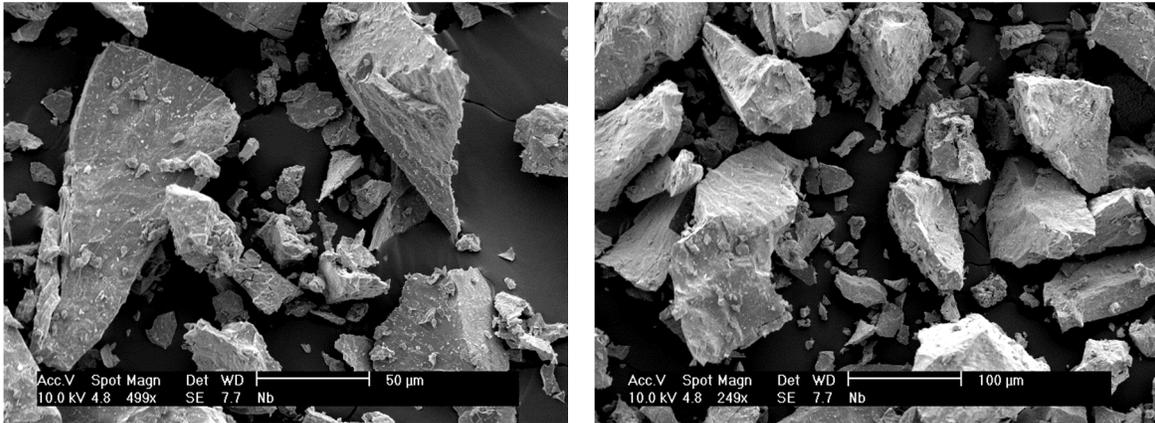


Figura 22 – Particulado de Nb após etapa de hidrogenação e cominuição manual seguido de seleção com peneira 40 mesh.

O particulado de Zr é mostrado na Figura 23 e apresenta grande área superficial assemelhando-se ao formato esponjoso do material de partida, com alta rugosidade e grande concentração de porosidade.

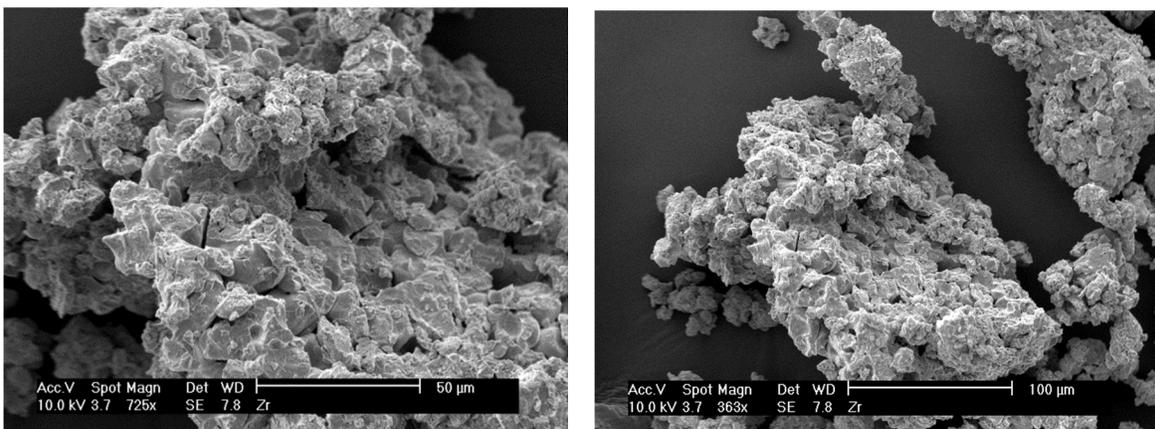


Figura 23 – Particulado de Zr após etapa de hidrogenação e cominuição manual seguido de seleção com peneira 40 mesh.

5.4.1.2. Particulados da Mistura TiNbZr com Diferentes Teores de Nb e Zr Após Moagem

A Figura 24 apresenta o particulado da mistura Ti13Nb13Zr após etapa de moagem utilizando velocidade de 200 rpm durante 180 min. As partículas apresentam formato angular e é possível observar a presença de grande quantidade de particulados finos em conjunto com particulados mais grosseiros, característica interessante para a etapa de compactação do material, pois os particulados mais finos preenchem os interstícios vazios entre os particulados grosseiros durante a prensagem aumentando sua densidade verde e consequentemente sua densidade final.

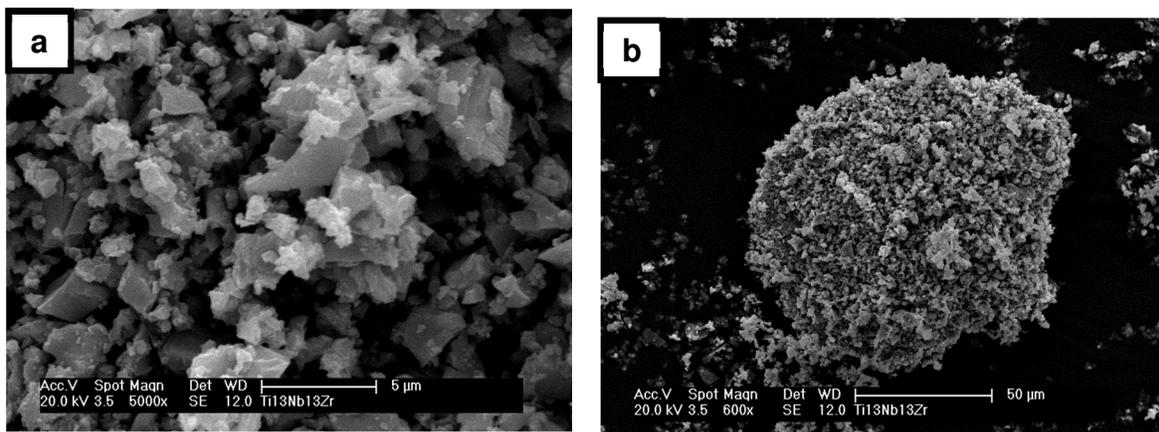


Figura 24 – Particulado com Composição Ti13Nb13Zr após moagem de 200 rpm durante 180 Min.

As Figura 25 e Figura 26 apresentam os particulados obtidos após moagem com velocidade de 200 rpm durante 180 min da mistura TiNbZr com diferentes composições, detalhando forma e tamanho de partículas e a presença de aglomerados.

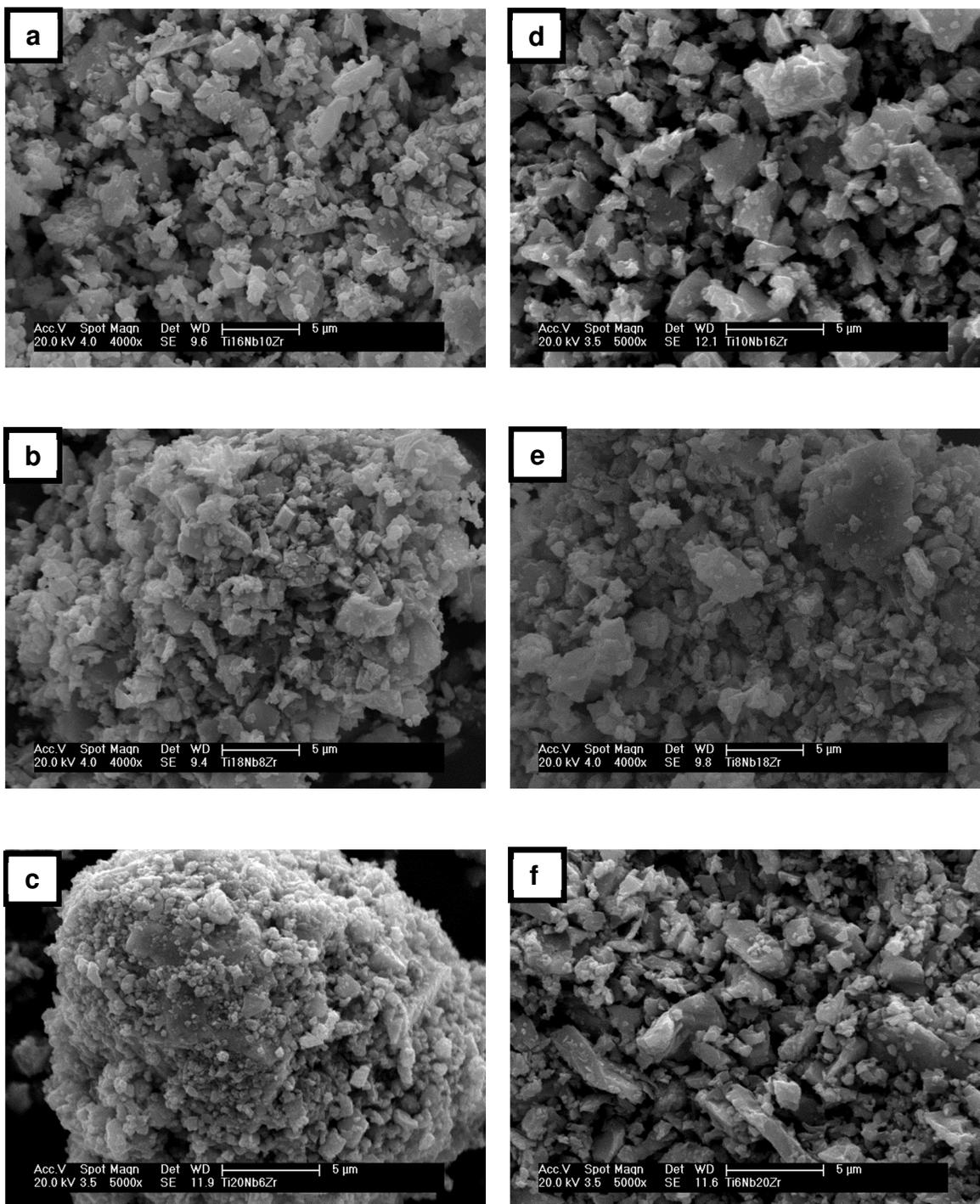


Figura 25 – Particulado após moagem de 200 rpm durante 180 min com composição: (a) Ti₁₆Nb₁₀Zr, (b) Ti₁₈Nb₈Zr, (c) Ti₂₀Nb₆Zr, (d) Ti₁₀Nb₁₆Zr, (e) Ti₈Nb₁₈Zr, (f) Ti₆Nb₂₀Zr.

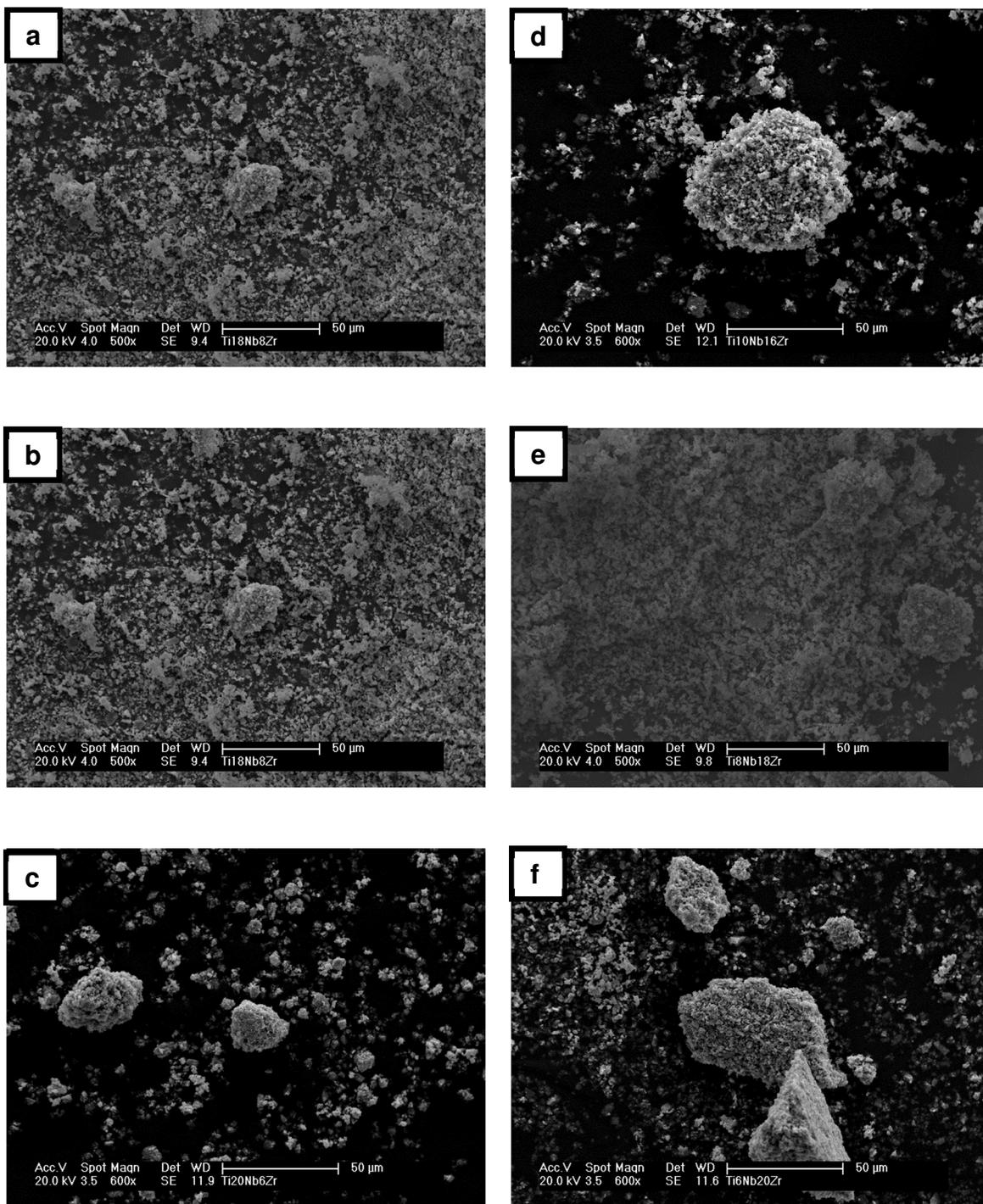


Figura 26 – Particulado após moagem de 200 rpm durante 180 min com composição: (a) Ti16Nb10Zr, (b) Ti18Nb8Zr, (c) Ti20Nb6Zr, (d) Ti10Nb16Zr, (e) Ti8Nb18Zr, (f) Ti6Nb20Zr.

Com a variação dos teores de Nb e Zr para as composições contendo 10 e 16 %peso de cada elemento (Figura 25 e 21 – a e d), não houveram alterações perceptíveis nos particulados após moagem quanto à forma e tamanho em comparação com a mistura de composição Ti₁₃Nb₁₃Zr, observando-se porém que a composição com maior teor de Zr tende a formar mais aglomerados, estando de acordo com os resultados de distribuição de tamanhos de partículas observados na Figura 18 e discutidos anteriormente.

A variação dos teores de Nb e Zr para as composições contendo 8 e 18 %peso de cada elemento (Figura 25 e 21 – b e e), possibilita a observação do aumento da concentração de particulados finos e do tamanho dos aglomerados.

Com a variação dos teores de Nb e Zr para as composições contendo 6 e 20 %peso de cada elemento (Figura 25 e 21 – c e f), é possível observar o aumento da concentração de particulados finos para a composição com maior teor de Nb (Figura 25 – c) e a melhor homogeneidade de distribuição de tamanhos para a composição com mais Zr (Figura 25 – f).

Contudo, a composição com teor de 20% em peso de Zr apresenta aglomerados de tamanho médio muito maior (Figura 26 – f) quando comparados com a composição contendo 20% de Nb (Figura 26 – c).

5.4.2. Liga TiNbZr após Sinterização

5.4.2.1. Liga Ti13Nb13Zr Sinterizada por 5h

As micrografias obtidas a partir da liga Ti13Nb13Zr sinterizada a 1150°C por 5h, fabricada a partir do pó produzido por moagem de alta velocidade com diferentes velocidades e tempos, utilizando pote de zircônia e bolas de ZrO-Y são apresentadas nas Figura 27 e Figura 28.

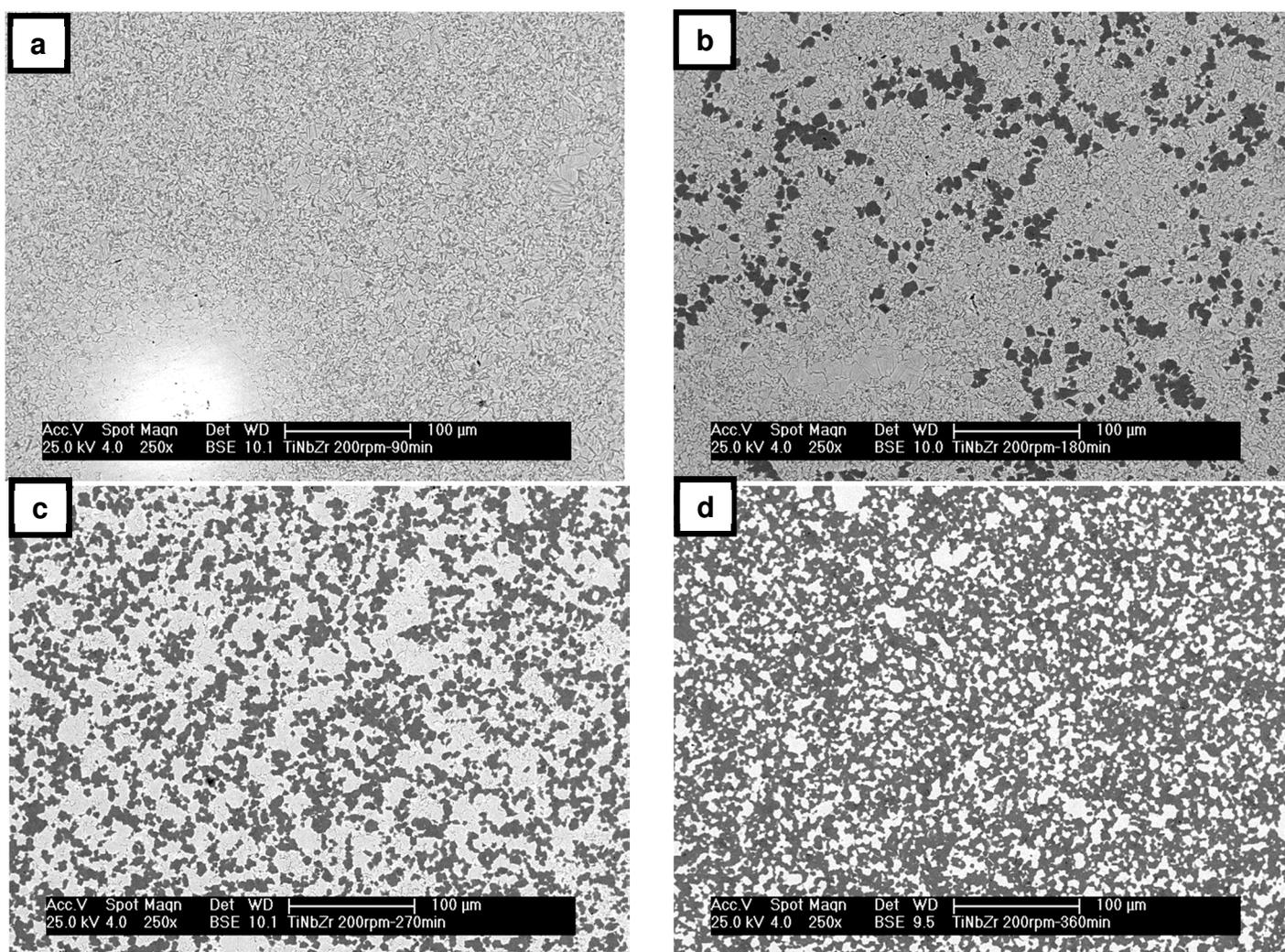


Figura 27 – Micrografias da liga Ti13Nb13Zr sinterizada a 1150°C por 5h produzida por moagem de alta energia utilizando pote de zircônia e bolas de ZrO-Y com velocidade de 200 rpm e tempo de moagem de: (a) 90 min, (b) 180 min, (c) 270 min, (d) 360 min.

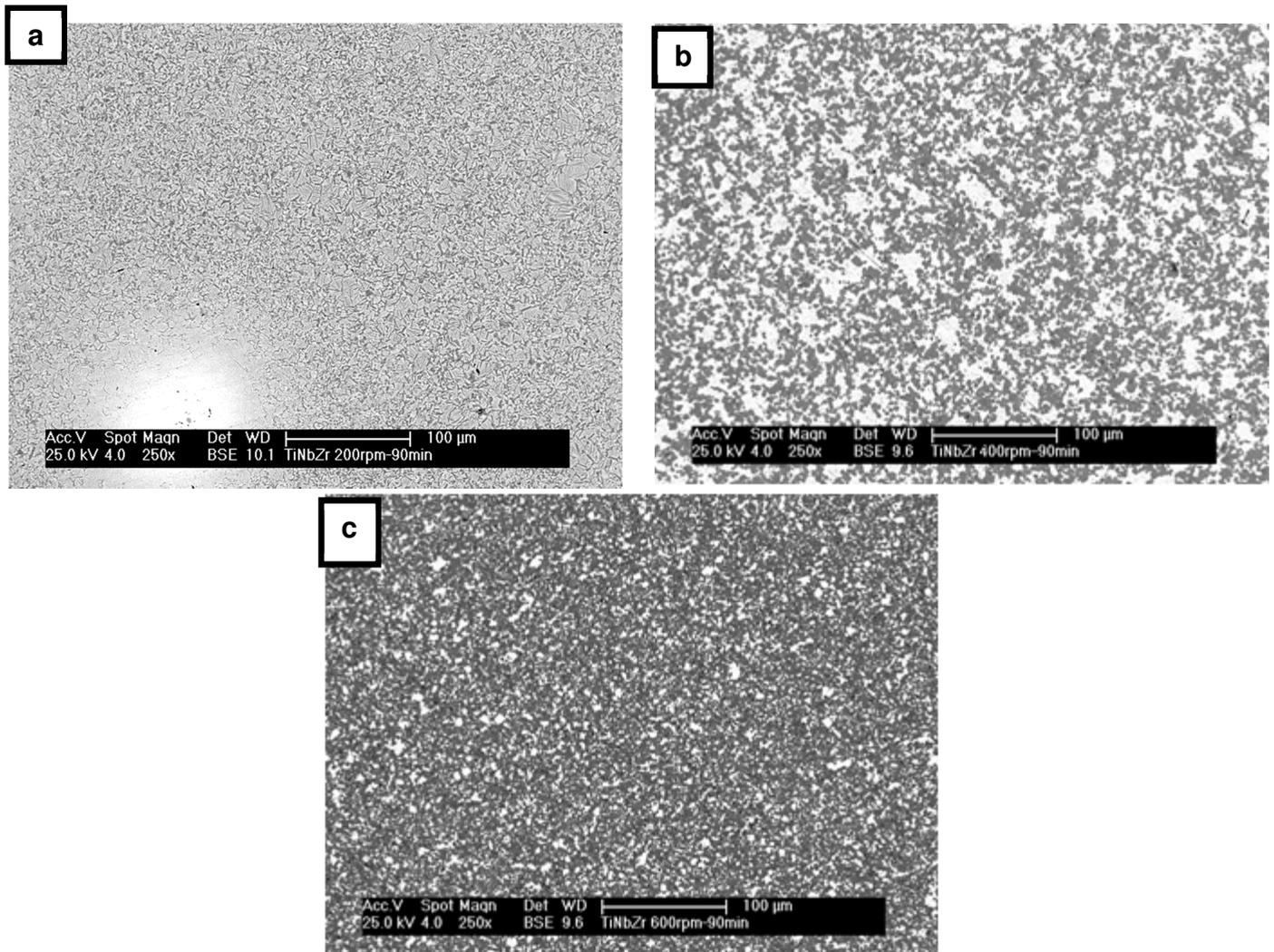


Figura 28 – Micrografias da liga Ti₁₃Nb₁₃Zr sinterizada a 1150°C por 5h produzida por moagem de alta energia utilizando pote de zircônia e bolas de ZrO-Y com tempo de 90 min e velocidade de moagem de: (a) 200 rpm, (b) 400 rpm, (c) 600 rpm.

As amostras da Liga Ti₁₃Nb₁₃Zr processada com velocidade de 200 rpm e tempo de moagem de 90 min apresentou regiões contendo material sem reagir. Devido à menor eficiência de moagem causada por se utilizar tipo de bolas diferentes em relação às utilizadas por Duvaizem, de aço inox (Duvaizem, 2009), uma distribuição menos homogênea de tamanho médio de partículas foi obtida, que influenciam de maneira negativa tanto no empacotamento de partículas durante a prensagem, quanto no processo de difusão no estado sólido que ocorre durante a sinterização. As partículas mais grosseiras obtidas devido à menor

eficiência de moagem necessitam de mais tempo para que haja sua dissolução e possa ocorrer a diminuição da quantidade de regiões contendo alto teor de titânio e nióbio, formando-se uma estrutura com melhor homogeneidade.

Observou-se também que a redução do tamanho médio de partículas teve influência direta na cinética de reação durante a sinterização, onde a precipitação da fase α é maior quanto maior foi o tempo ou velocidade de moagem, sendo a velocidade o parâmetro que demonstrou influência mais significativa.

5.4.2.2. Liga Ti13Nb13Zr Sinterizada por 7h

As micrografias obtidas a partir da liga Ti13Nb13Zr sinterizada a 1150°C por 7h, fabricada a partir do pó produzido por moagem de alta velocidade com diferentes velocidades e tempos, utilizando pote de zircônia e bolas de ZrO-Y são apresentadas nas Figura 29 e Figura 30.

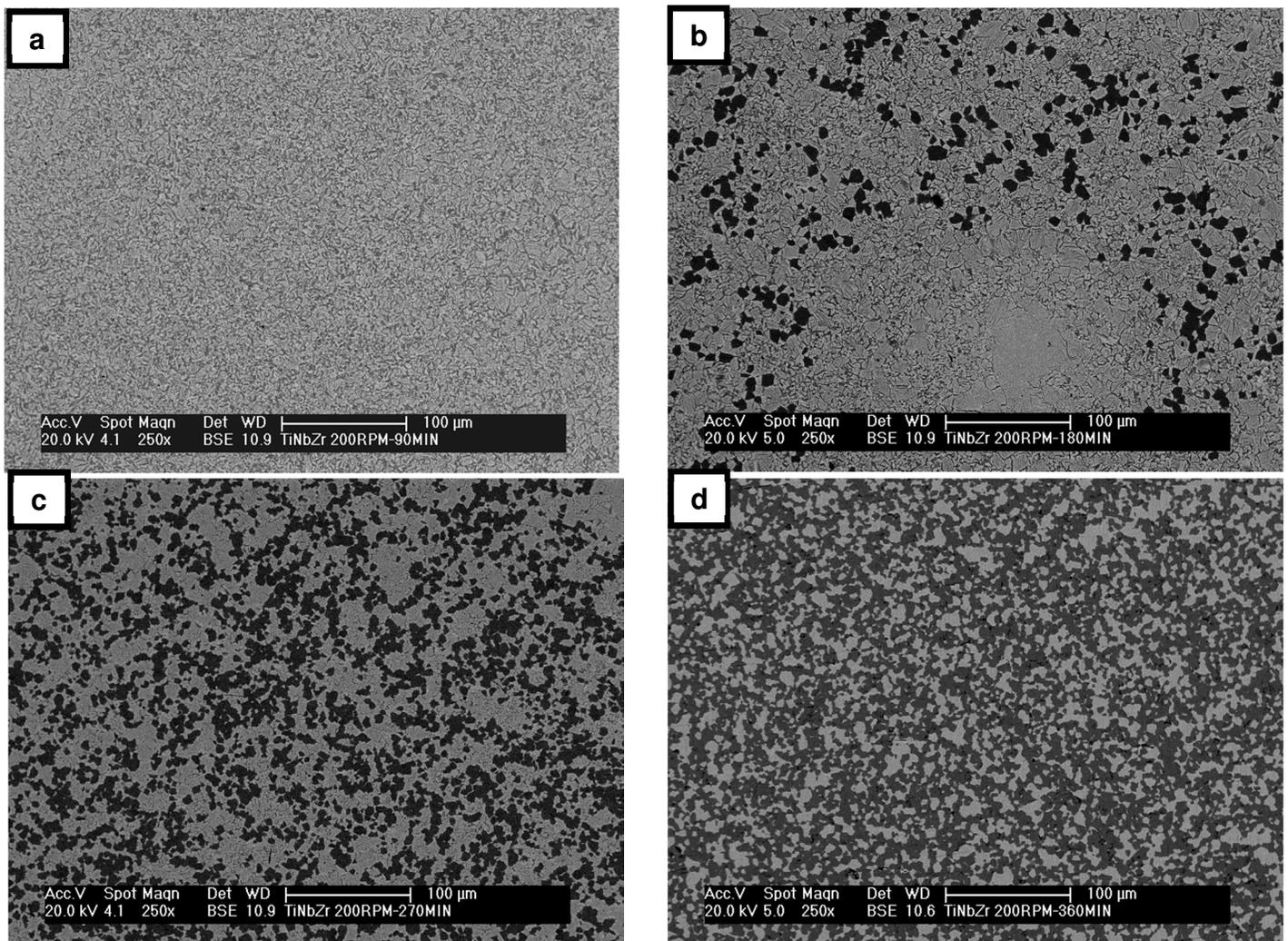


Figura 29 – Micrografias da liga Ti13Nb13Zr sinterizada a 1150°C por 7h produzida por moagem de alta energia utilizando pote de zircônia e bolas de ZrO-Y com velocidade de 200 rpm e tempo de moagem de: (a) 90 min, (b) 180 min, (c) 270 min, (d) 360 min.

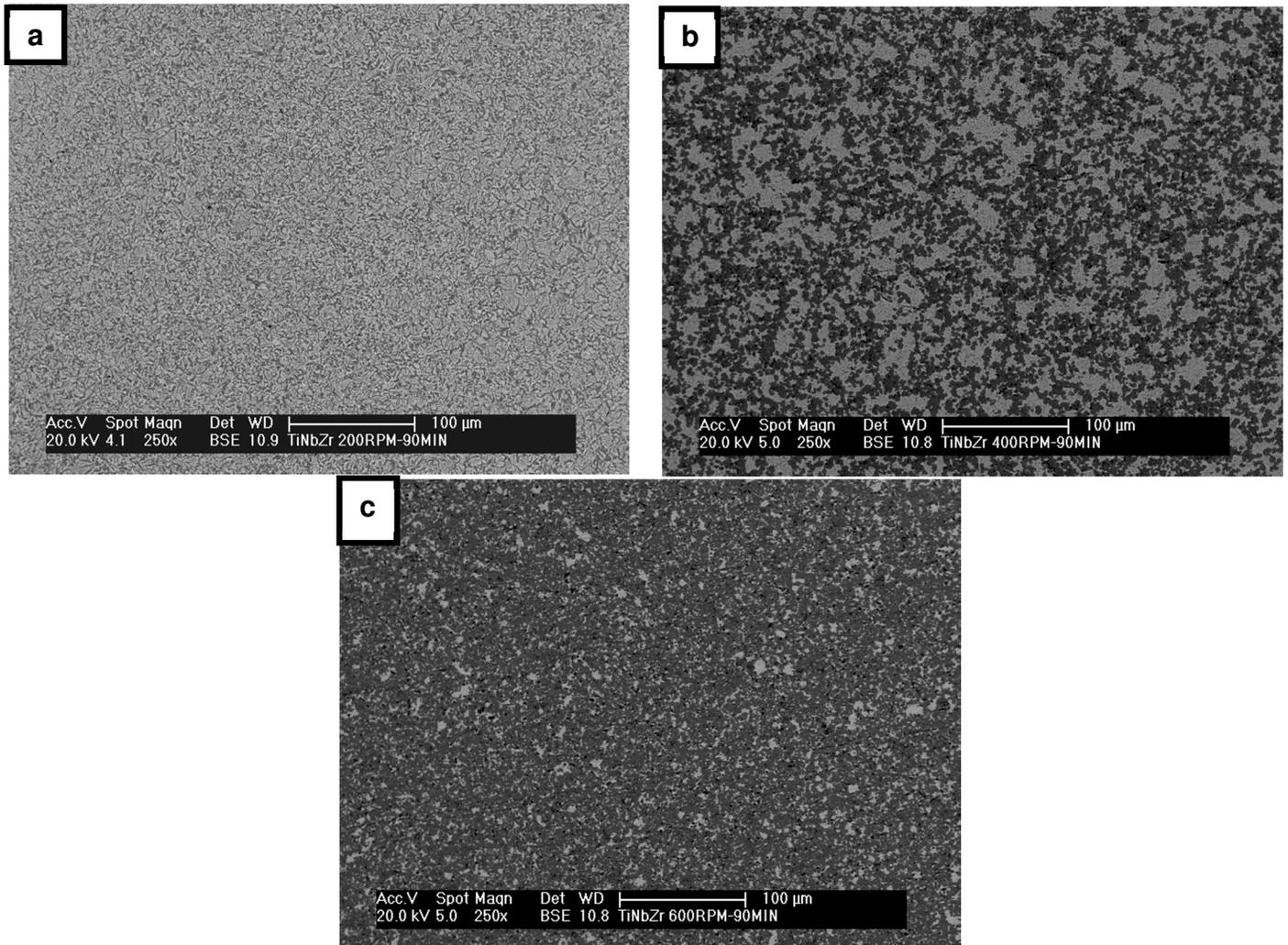


Figura 30 – Micrografias da liga Ti₁₃Nb₁₃Zr sinterizada a 1150°C por 7h produzida por moagem de alta energia utilizando pote de zircônia e bolas de ZrO-Y com tempo de 90 min e velocidade de moagem de: (a) 200 rpm, (b) 400 rpm, (c) 600 rpm.

O aumento do tempo de sinterização para 7h teve pouca influência na microestrutura do material, conforme observado nas micrografias. As regiões contendo material sem reagir continuam presentes na condição 200 rpm durante 90 min e há poucos indícios do aumento da quantidade da fase α devido à sua precipitação.

5.4.2.3. Liga Ti13Nb13Zr Sinterizada por 10h

As micrografias obtidas a partir da liga Ti13Nb13Zr sinterizada a 1150°C por 10h, fabricada a partir do pó produzido por moagem de alta velocidade com diferentes velocidades e tempos, utilizando pote de zircônia e bolas de zircônia-ítria são apresentadas nas Figura 31 e Figura 32.

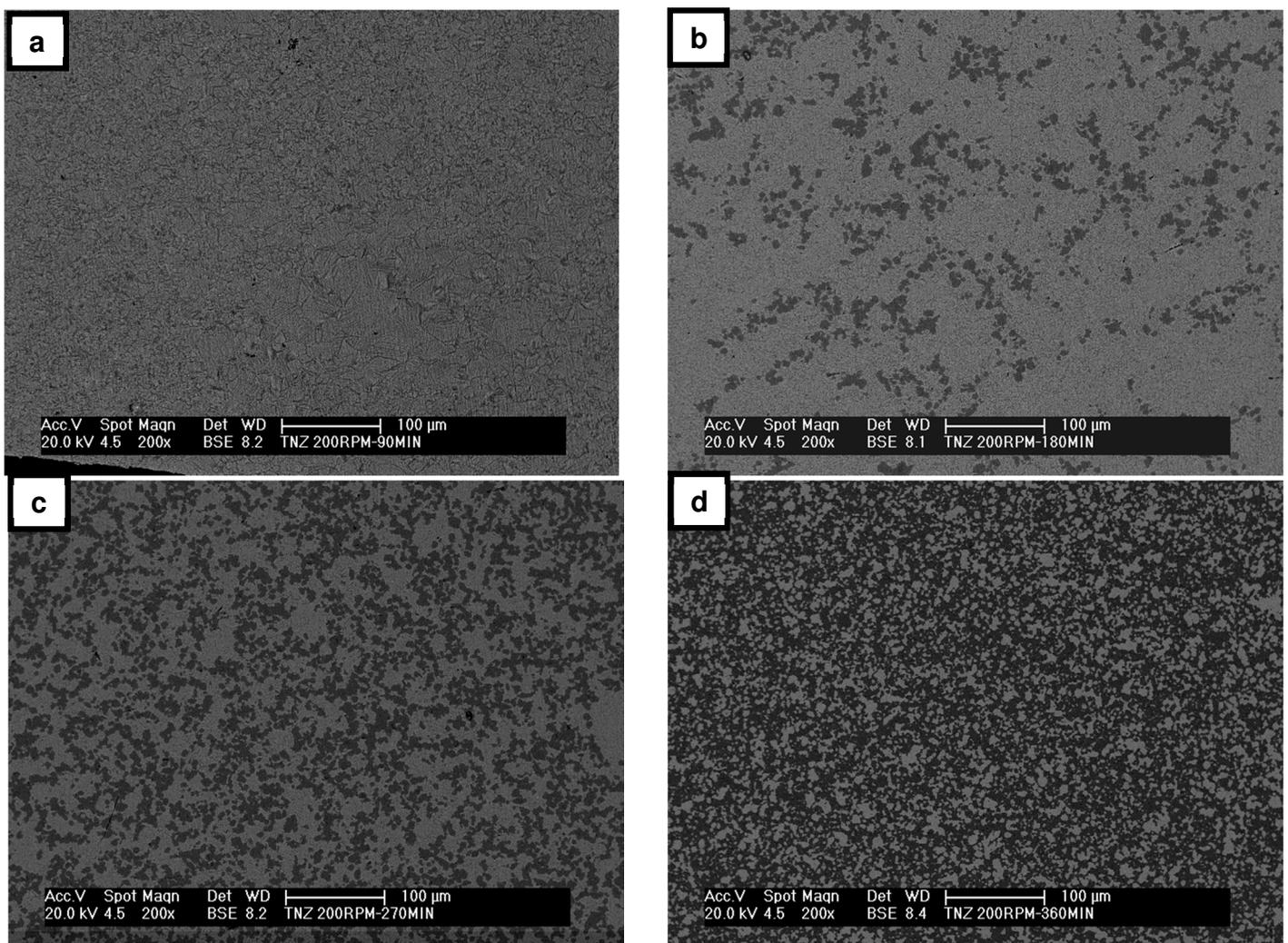


Figura 31 – Micrografias da liga Ti13Nb13Zr sinterizada a 1150°C por 10h produzida por moagem de alta energia utilizando pote de zircônia e bolas de ZrO-Y com velocidade de 200 rpm e tempo de moagem de: (a) 90 min, (b) 180 min, (c) 270 min, (d) 360 min.

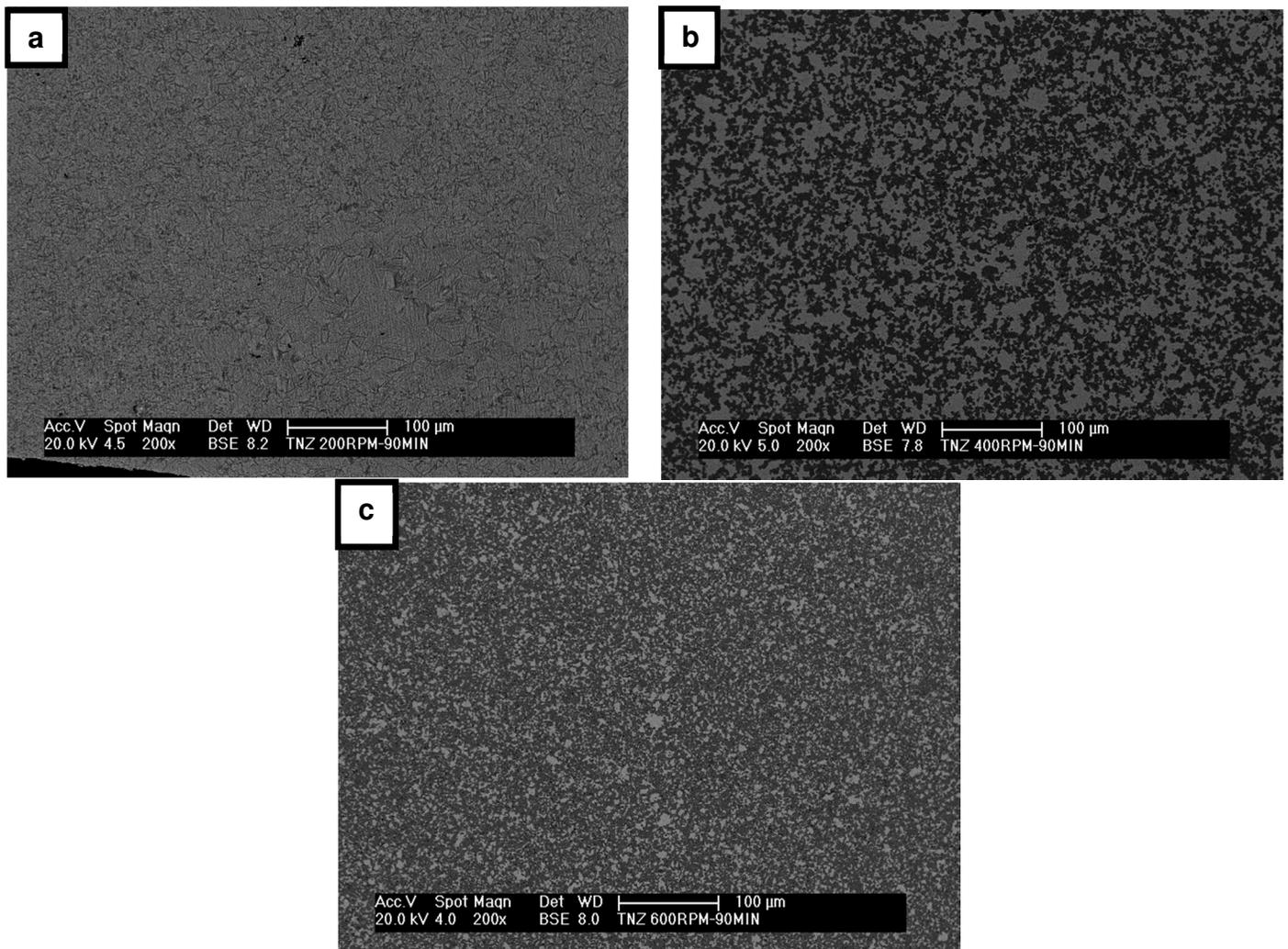


Figura 32 – Micrografias da liga Ti13Nb13Zr sinterizada a 1150°C por 10h produzida por moagem de alta energia utilizando pote de zircônia e bolas de ZrO-Y com tempo de 90 min e velocidade de moagem de: (a) 200 rpm, (b) 400 rpm, (c) 600 rpm.

Comparando-se as micrografias relativas às amostras sinterizadas por 5, 7 e 10h, nota-se pouca influência do aumento do tempo de sinterização na microestrutura do material com relação à precipitação da fase α e crescimento do tamanho de grão, porém é de grande importância no aumento da densificação do material.

A liga produzida com velocidade de 200 rpm e tempo de moagem de 90 min, ainda apresenta regiões contendo material sem reagir, indicando que o aumento do tempo de sinterização é menos eficaz no processo de

homogeneização do material quando comparado à diminuição do tamanho médio de partículas proporcionado pelo aumento do tempo e velocidade de moagem.

O aumento do tempo e velocidade de moagem produziu um efeito na microestrutura dos materiais, que levou ao desaparecimento da estrutura de Widmanstätten, induzindo à formação de uma estrutura composta por grãos de fase α e β individualmente, diferente da estrutura contendo grãos de fase β com precipitados de fase α em suas regiões de contorno e interior. Este efeito foi observado independentemente do tempo de sinterização utilizado e é melhor visualizado nas Figura 33 e Figura 34.

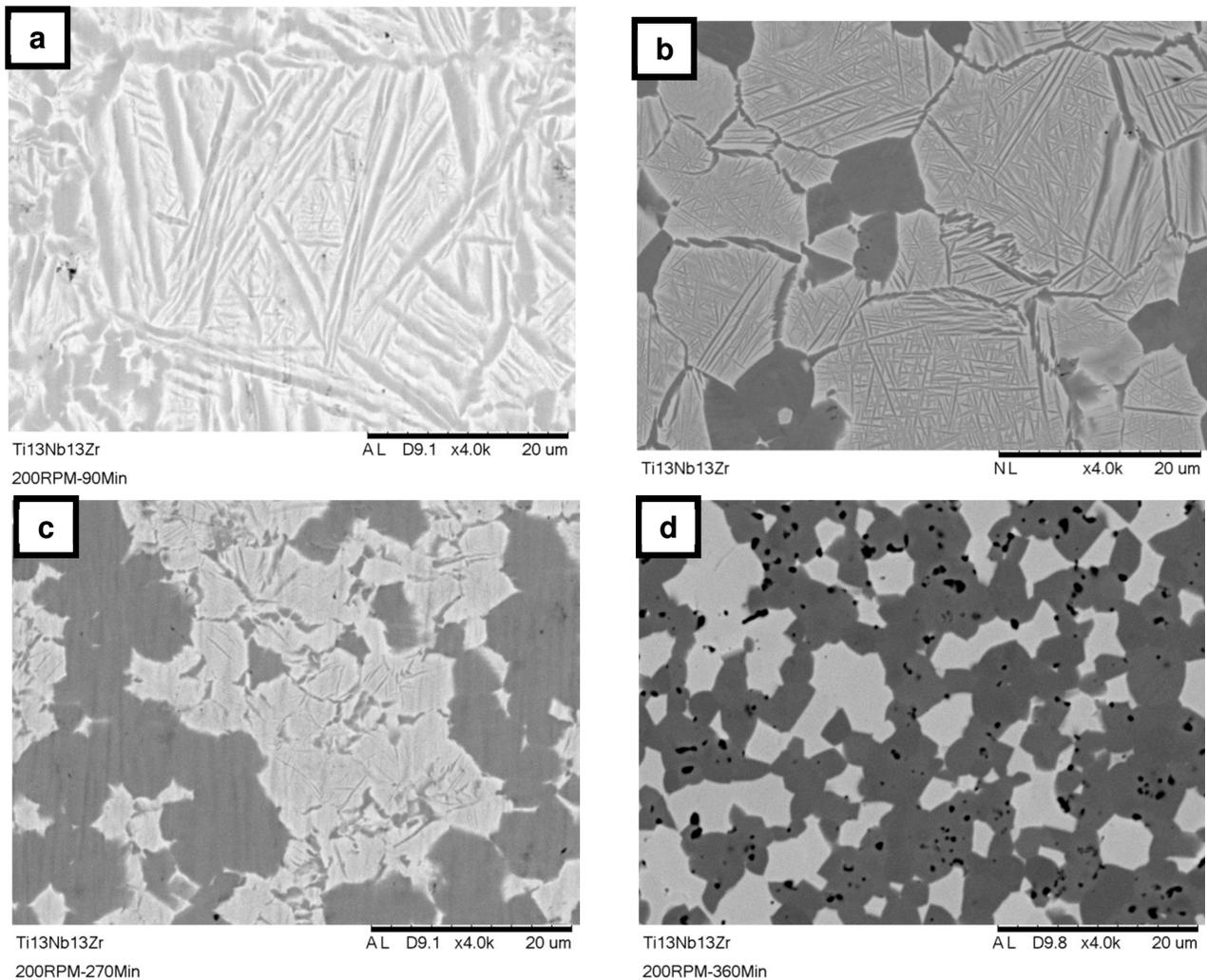


Figura 33 – Micrografias da liga Ti13Nb13Zr sinterizada a 1150 °C por 10h produzida por moagem de alta energia utilizando pote de zircônia e bolas de ZrO-Y com velocidade de 200 rpm e tempo de moagem de: (a) 90 min, (b) 180 min, (c) 270 min, (d) 360 min.

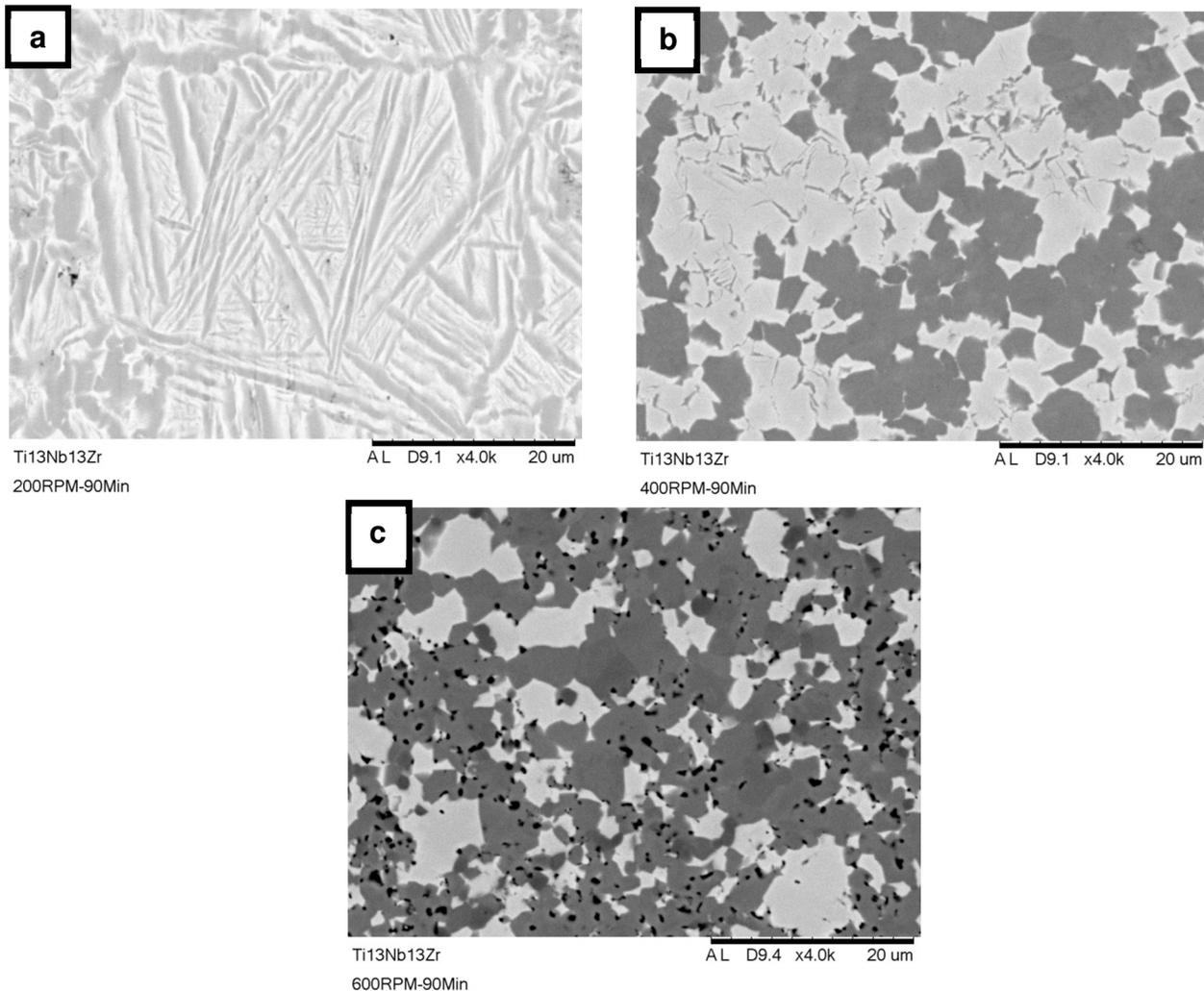


Figura 34 – Micrografias da liga Ti13Nb13Zr sinterizada a 1150 °C por 10h produzida por moagem de alta energia utilizando pote de zircônia e bolas de ZrO-Y com velocidade e tempo de moagem de: (a) 200 rpm por 90 min, (b) 400 rpm por 90 min, (c) 600 rpm por 90 min.

Tal fato também foi observado por Nouri et al. (2008) em seu trabalho com a liga Ti-Sn-Nb, onde citando outros autores justificou que este efeito ocorre devido ao menor tamanho dos grãos de fase β , ocasionado pelo aumento do tempo de moagem, causar um aumento da temperatura de transição α/β , fazendo com que a nucleação encontre uma maior dificuldade para se desenvolver como estrutura de Widmanstätten (Nouri, et al., 2008).

A condição 200 rpm por 180 min e tempo de sinterização de 10 h foi considerada a melhor devido a apresentar boas características de homogeneidade, densidade e menor quantidade de precipitação de fase α . Assim, os experimentos posteriores foram realizados utilizando estas condições. A Tabela XIII apresenta os resultados obtidos por EDS nas fases presentes na microestrutura da liga TiNbZr com diferentes teores de Nb e Zr, onde é possível observar que a condição 200 rpm-180 min é a que mais se aproxima da composição nominal em sua fase β .

Tabela XIII – Composição química obtida por EDS para a liga Ti13Nb13Zr produzida com variação de tempo e velocidade de moagem e sinterizada a 1150 °C por 10h.

Condições de Processo		Teor (%)		
		Ti	Nb	Zr
600rpm-90min	α	79,9 ± 0,4	7,5 ± 1,0	12,6 ± 1,1
	β	64,7 ± 3,9	19,4 ± 1,9	15,9 ± 2,6
400rpm-90min	α	84,0 ± 0,7	6,8 ± 0,2	9,1 ± 0,6
	β	68,8 ± 1,0	18,1 ± 1,1	13,1 ± 0,3
200rpm-90min	α	82,8 ± 0,4	6,6 ± 0,1	10,6 ± 0,4
	β	77,5 ± 0,7	10,7 ± 1,7	11,8 ± 1,3
200rpm-180min	α	82,2 ± 1,0	8,8 ± 0,8	9,0 ± 0,5
	β	74,9 ± 0,6	13,3 ± 0,5	11,7 ± 0,3
200rpm-270min	α	84,3 ± 1,5	6,3 ± 0,7	9,4 ± 1,3
	β	71,3 ± 0,7	15,8 ± 0,6	12,9 ± 0,1
200rpm-360min	α	82,4 ± 0,3	7,8 ± 1,2	9,8 ± 1,1
	β	67,2 ± 1,1	19,4 ± 0,5	13,3 ± 1,5

5.4.2.4. Liga TiNbZr com Diferentes Teores de Nb e Zr

5.4.2.4.1. Liga Ti13Nb13Zr

A Figura 35 apresenta a micrografia obtida por MEV para a liga Ti13Nb13Zr fabricada a partir do pó produzido por moagem em moinho planetário com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150 °C por 10h.

A matriz é composta por fase β apresentando precipitados de fase α na região de contorno de grão e no interior do grão sob forma de agulhas, caracterizada como estrutura de Widmanstätten. Também é possível observar a presença de grãos menores comparativamente aos de fase β compostos exclusivamente de fase α .

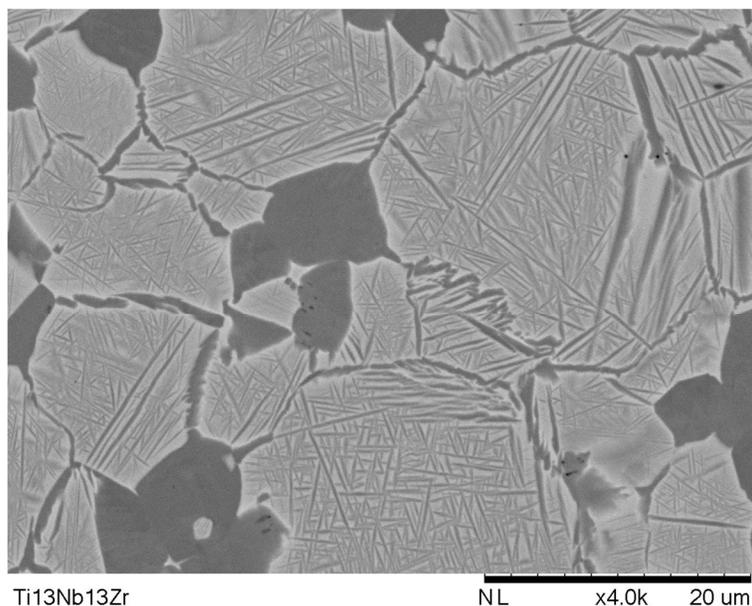
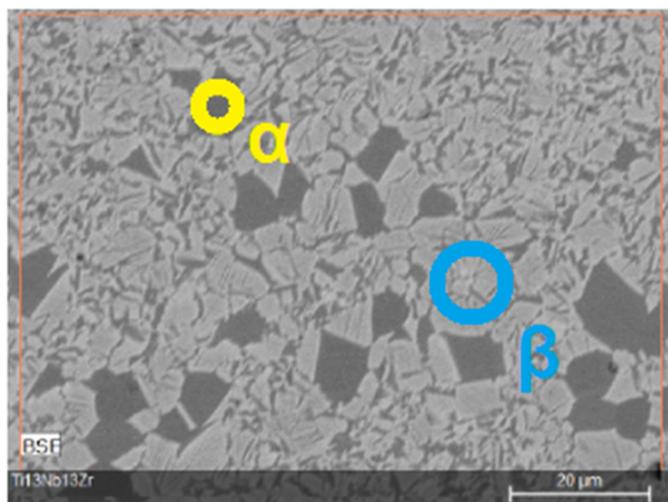


Figura 35 – Micrografia obtida por MEV para a liga Ti13Nb13Zr fabricada a partir do pó produzido por moagem em moinho planetário com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150 °C por 10h.

A Figura 36 apresenta a composição química das fases presentes obtida por EDS para a liga Ti13Nb13Zr produzida por moagem com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150 °C por 10h.



Elemento	Teor (%peso)	
	α	β
Ti	82,2 ± 1,0	74,9 ± 0,6
Nb	8,8 ± 0,8	13,3 ± 0,5
Zr	9,0 ± 0,5	11,7 ± 0,3

Figura 36 – Composição química obtida por EDS para a liga Ti13Nb13Zr.

É possível observar que a fase α constitui uma região rica em Ti, com menores teores de Nb e Zr, enquanto a fase β possui teor de cada elemento muito próximo ao teor nominal da liga. Isso ocorre principalmente devido à difusividade dos elementos Nb e Zr nas redes cristalinas do Ti- α e Ti- β e ao fato do Nb ser um elemento estabilizador da fase β , concentrando-se preferencialmente nesta fase, enquanto o Zr possui um caráter neutro (Schneider, 2001) (Geetha, et al., 2009).

A Figura 37 apresenta o mapeamento de elementos presentes na liga Ti13Nb13Zr obtido por EDS onde é possível observar a menor afinidade da fase α pelos elementos Nb e Zr em comparação com a fase β .

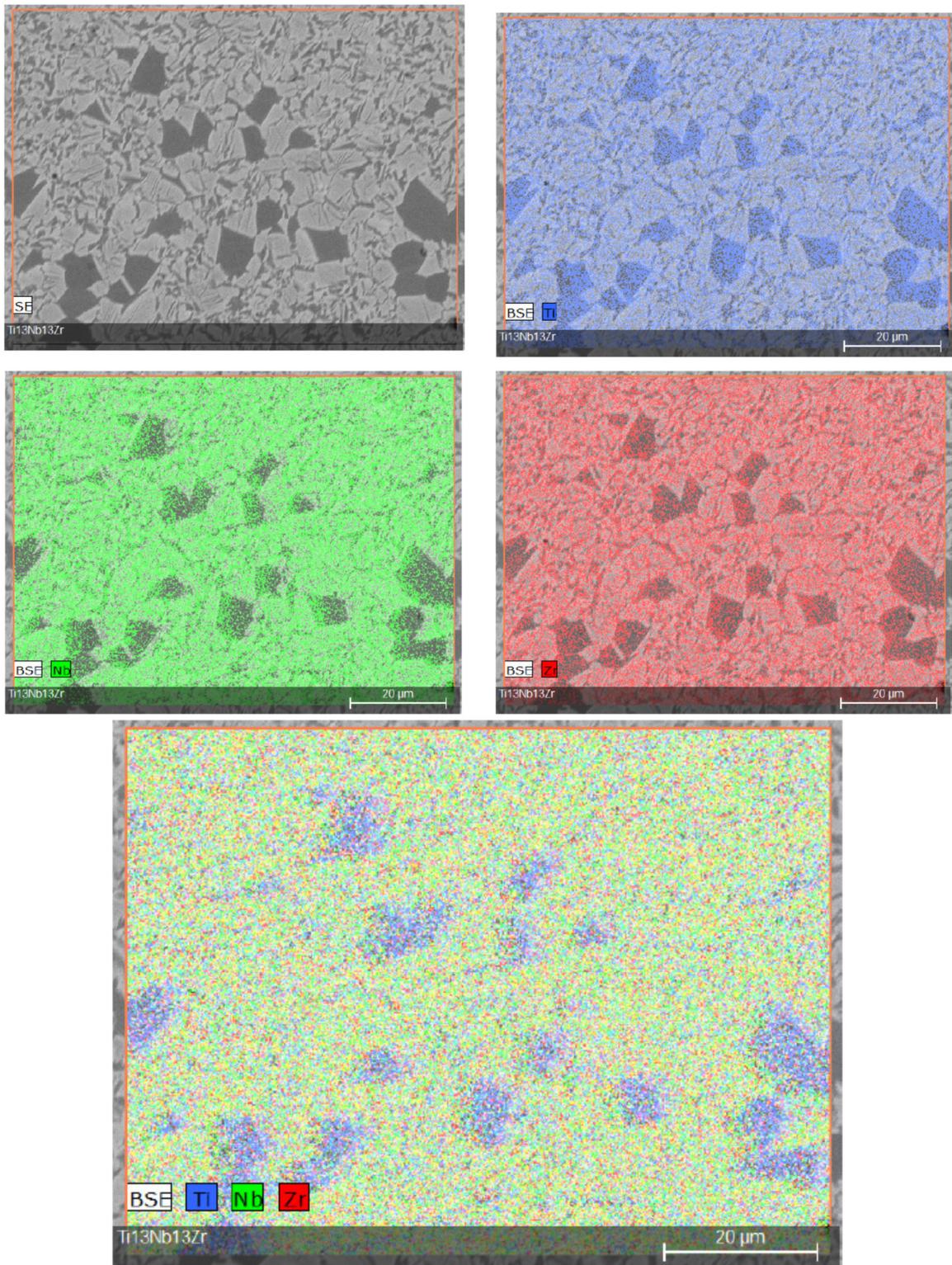


Figura 37 – Distribuição de elementos para liga Ti₁₃Nb₁₃Zr obtida por EDS.

5.4.2.4.2. Liga Ti16Nb10Zr

A Figura 38 apresenta a micrografia obtida por MEV para a liga Ti16Nb10Zr fabricada a partir do pó produzido por moagem em moinho planetário com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150 °C por 10h.

Com o aumento do teor de Nb para 16 %peso e redução do Zr para 10% houve uma pequena redução na formação de precipitados de fase α sob forma de agulhas que formam a estrutura de Widmanstätten, porém houveram alterações perceptíveis quanto à precipitação dos grãos maiores da fase α , que tiveram tamanho e quantidades ligeiramente aumentados.

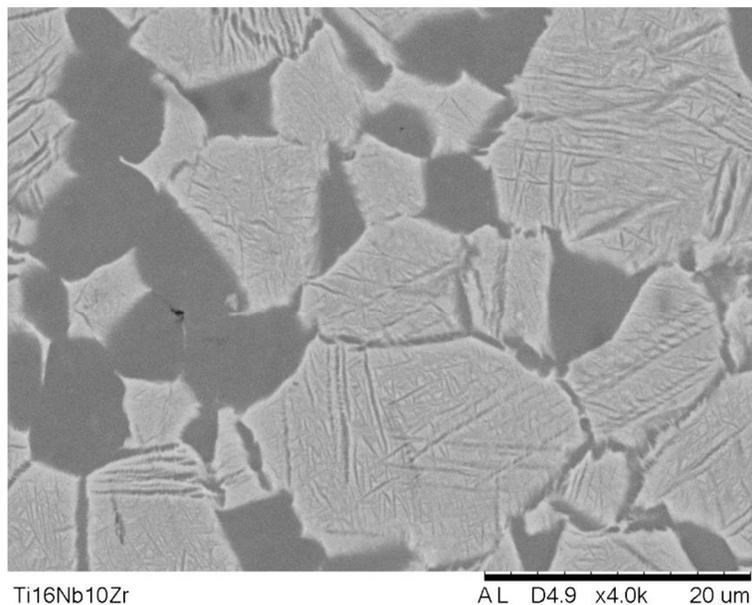
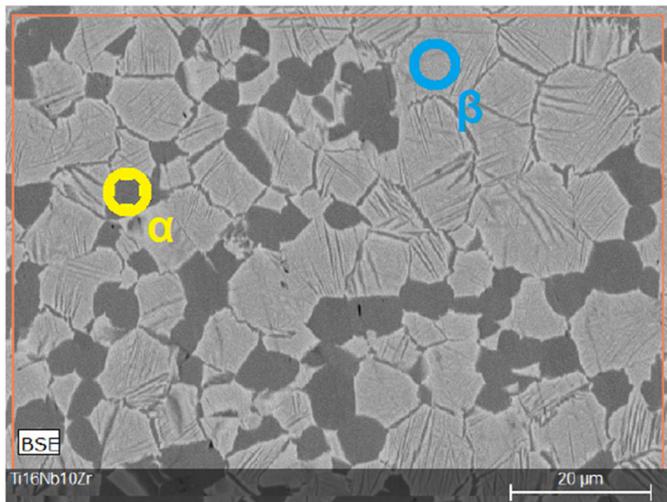


Figura 38 – Micrografia obtida por MEV para a liga Ti16Nb10Zr fabricada a partir do pó produzido por moagem em moinho planetário com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150 °C por 10h.

A Figura 39 apresenta a composição química das fases presentes obtida por EDS para a liga Ti16Nb10Zr produzida por moagem com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150 °C por 10h.



Elemento	Teor (%peso)	
	α	β
Ti	85,5 ± 1,2	75,6 ± 1,6
Nb	7,8 ± 0,7	16,0 ± 1,1
Zr	6,6 ± 0,8	8,4 ± 0,7

Figura 39 – Composição química obtida por EDS para a liga Ti16Nb10Zr.

A análise por EDS mostra que a região de fase β possui maior concentração de Nb, apresentando teor de cada elemento próximo ao nominal da liga, enquanto a região de fase α apresentou uma diminuição nos teores de Nb e Zr comparativamente à liga Ti13Nb13Zr, indicando que a difusão dos elementos Nb e Zr foi menos eficiente na obtenção de uma estrutura com composição química mais homogênea.

A Figura 40 apresenta o mapeamento de elementos presentes na liga Ti16Nb10Zr obtido por EDS, onde é possível observar que há uma redução nos pontos referentes aos elementos Nb e Zr no interior das regiões de fase α quando comparados à liga Ti13Nb13Zr.

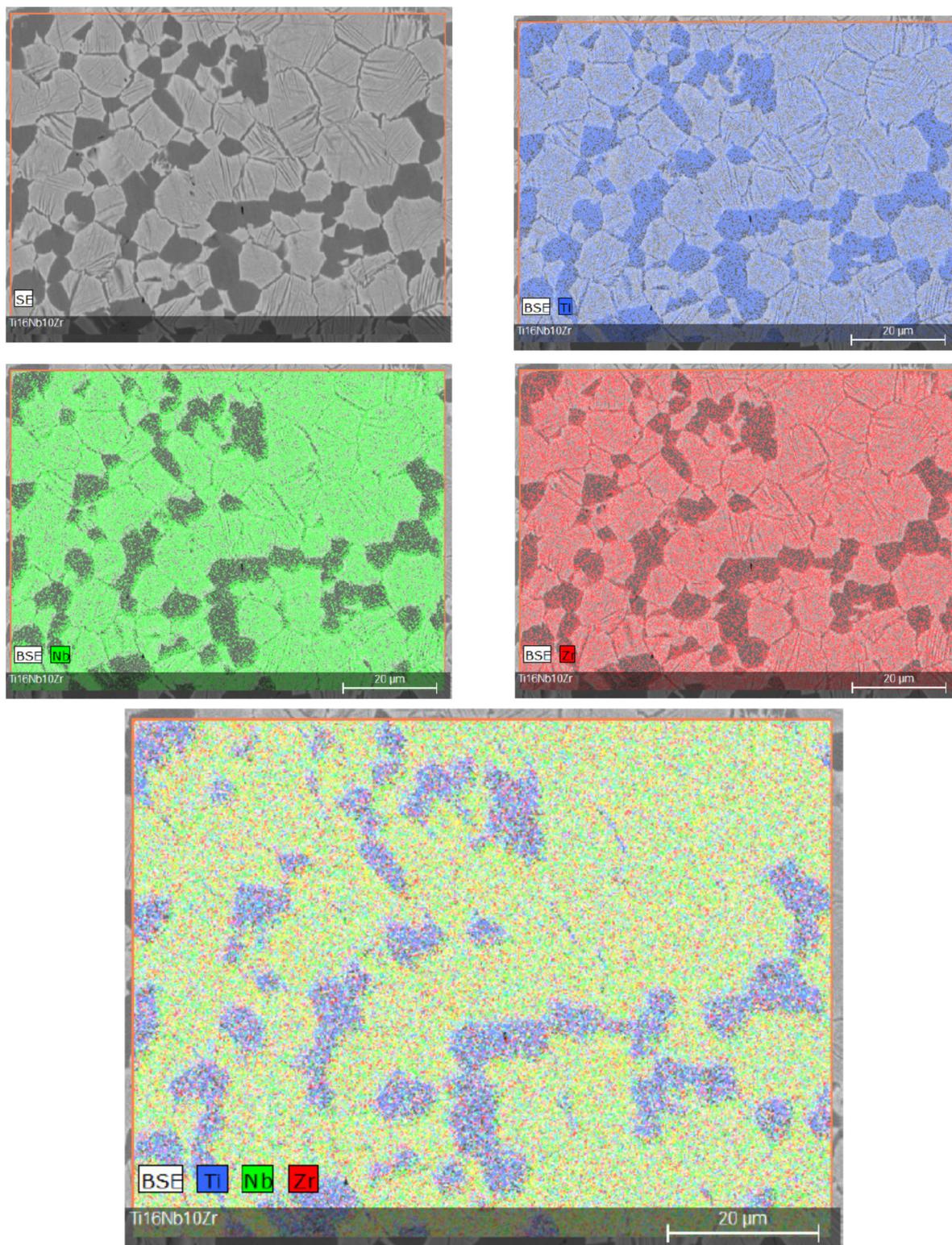


Figura 40 – Distribuição de elementos para liga Ti16Nb10Zr obtida por EDS.

5.4.2.4.3. Liga Ti18Nb8Zr

A Figura 41 apresenta a micrografia obtida por MEV para a liga Ti18Nb8Zr fabricada a partir do pó produzido por moagem em moinho planetário com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150 °C por 10h.

O aumento do teor de Nb para 18 %peso intensifica o efeito de redução da precipitação da fase α martensítica, diminuindo a quantidade de regiões de interface no interior dos grãos.

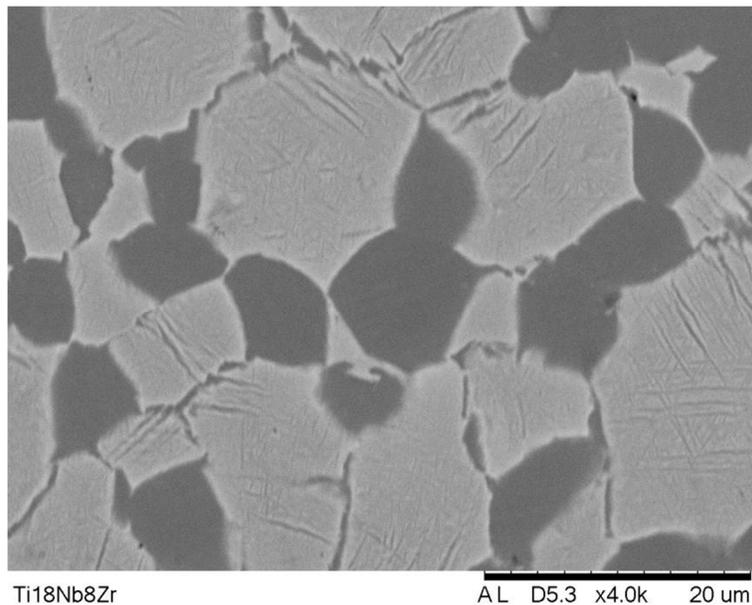


Figura 41 – Micrografia obtida por MEV para a liga Ti18Nb8Zr fabricada a partir do pó produzido por moagem em moinho planetário com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150 °C por 10h.

A Figura 42 apresenta a composição química das fases presentes obtida por EDS para a liga Ti18Nb8Zr produzida por moagem com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150 °C por 10h.

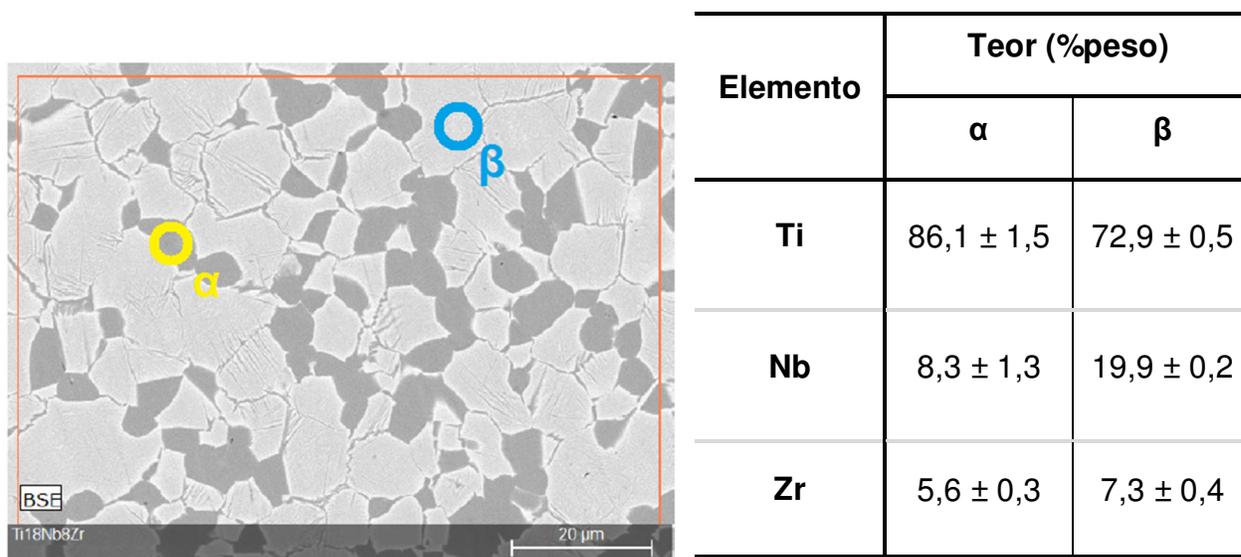


Figura 42 – Composição química obtida por EDS para a liga Ti18Nb8Zr.

Nota-se que o Nb apresenta maior diferença entre teores nas fases α e β em comparação ao Zr, indicando que o Zr possui maior solubilidade na rede cristalina do Ti. Isso ocorre tanto devido à sua maior difusividade no Ti, quanto características de tamanho e forma (área de superfície) do particulado após moagem.

A fase β apresenta teor de Nb acima do nominal da liga, indicando que devido à menor difusão deste elemento para as regiões de fase α, ele tende a se concentrar preferencialmente na fase β.

Isto pode ser melhor observado na Figura 43, onde é possível verificar uma distribuição mais homogênea do Zr ao longo de todo o material, enquanto o Nb tende a se concentrar mais nas regiões da matriz e mostra pequena penetração no interior das regiões de fase α, ricas em Ti.

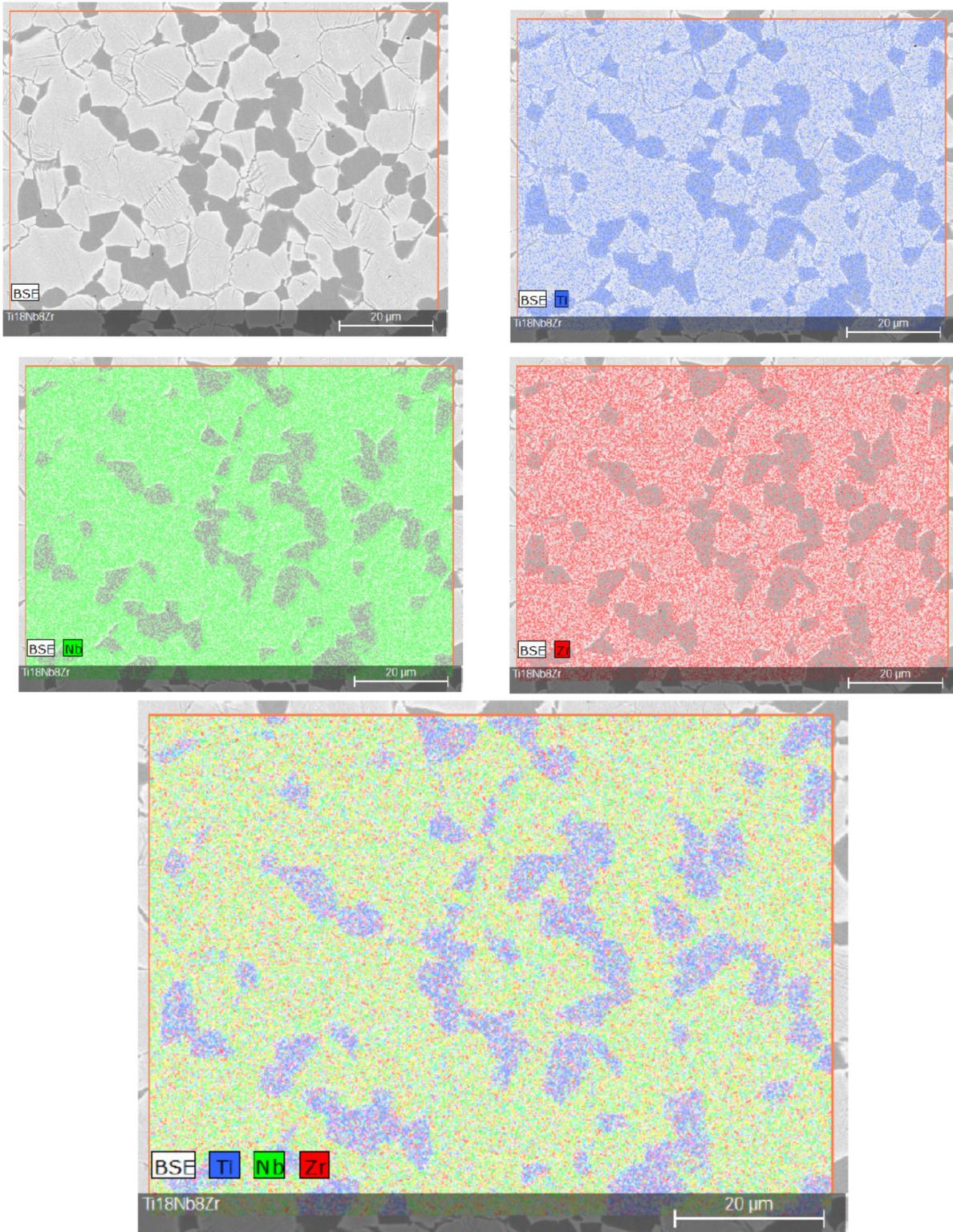


Figura 43 – Distribuição de elementos para liga Ti18Nb8Zr obtida por EDS.

5.4.2.4.4. Liga Ti20Nb6Zr

A Figura 44 apresenta a micrografia obtida por MEV para a liga Ti20Nb6Zr fabricada a partir do pó produzido por moagem em moinho planetário com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150 °C por 10h.

Com o aumento do teor de Nb para 20 %peso, a formação da fase α martensítica nas regiões de interior de grão é suprimida em sua maioria, e é possível observar qualitativamente que há uma redução no tamanho de grão da fase β , que são delimitados pela fase α precipitada em sua região de contorno de grão.

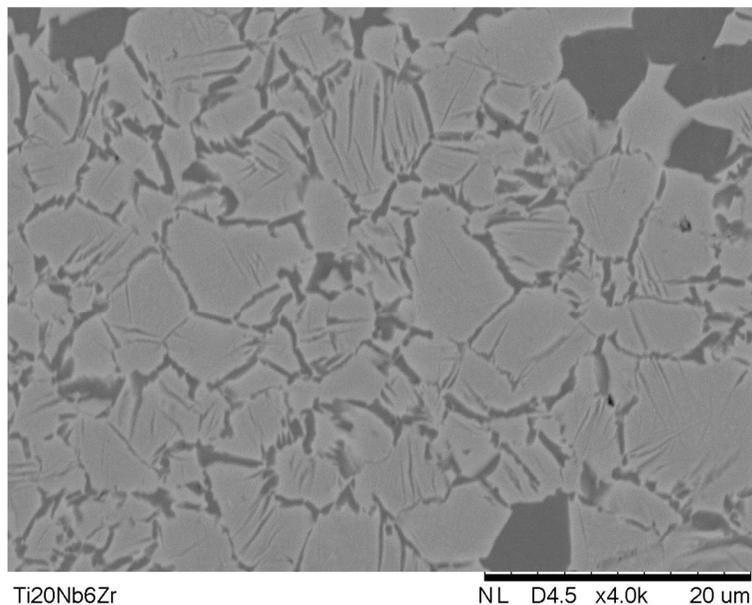
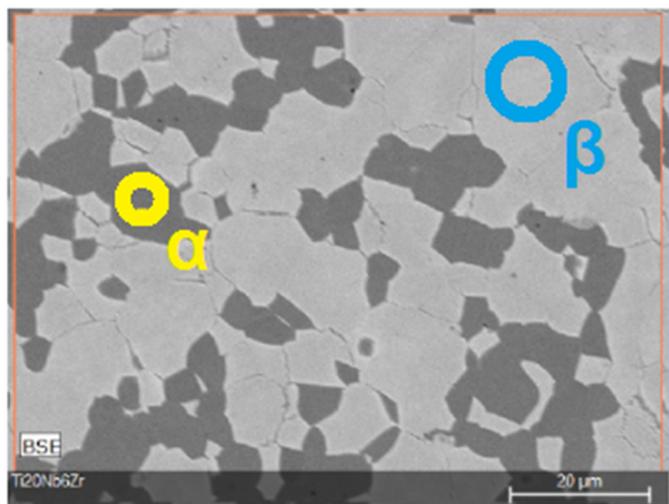


Figura 44 – Micrografia obtida por MEV para a liga Ti20Nb6Zr fabricada a partir do pó produzido por moagem em moinho planetário com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150 °C por 10h.

A Figura 45 apresenta a composição química das fases presentes obtida por EDS para a liga Ti20Nb6Zr produzida por moagem com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150 °C por 10h.



Elemento	Teor (%peso)	
	α	β
Ti	86,1 ± 0,8	73,8 ± 0,8
Nb	9,2 ± 0,6	21,3 ± 0,4
Zr	4,6 ± 0,2	4,9 ± 0,5

Figura 45 – Composição química obtida por EDS para a liga Ti20Nb6Zr.

O mesmo efeito observado para a composição Ti18Nb8Zr é também verificado para a composição Ti20Nb6Zr, onde as regiões de fase β são ricas em Nb e apresentam concentração maior que a nominal.

Os valores próximos de máximo teor de Nb encontrado na fase α ($8,3+1,3=9,6$ para a composição Ti18Nb8Zr e $9,2+0,6=9,8$ para a composição Ti20Nb6Zr) associado à redução do desvio padrão indica que os valores encontrados estão próximos do limite de solubilidade de Nb na rede cristalina da fase α para as condições de processo utilizadas.

A Figura 46 apresenta o mapeamento de elementos presentes na liga Ti20Nb6Zr obtido por EDS, onde de maneira similar à composição Ti18Nb8Zr, o Zr se encontra mais homogêneamente distribuído, enquanto o Nb se concentra mais nas regiões de fase β .

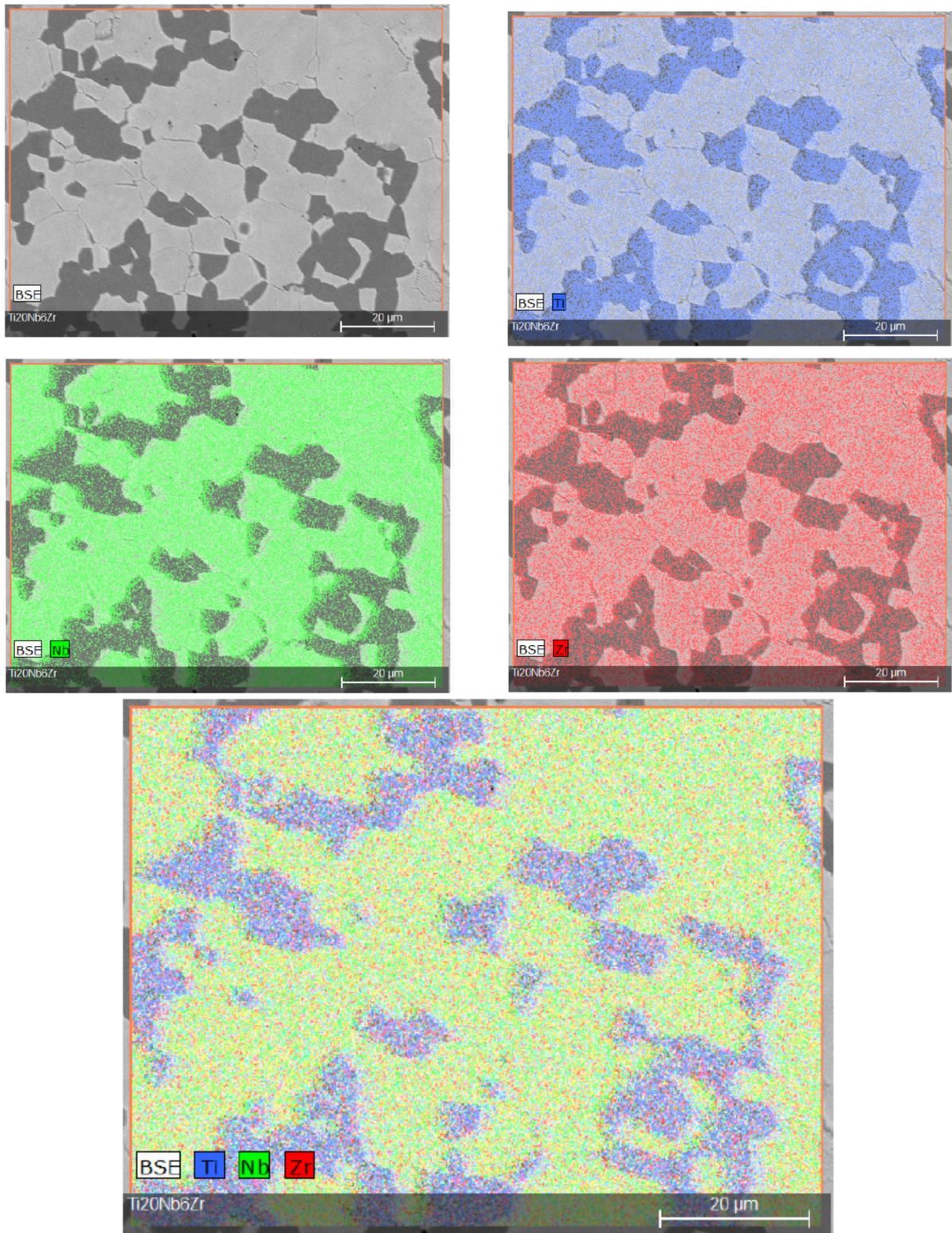


Figura 46 – Distribuição de elementos para liga Ti₂₀Nb₆Zr obtida por EDS.

5.4.2.4.5. Liga Ti10Nb16Zr

A Figura 47 apresenta a micrografia obtida por MEV para a liga Ti10Nb16Zr fabricada a partir do pó produzido por moagem em moinho planetário com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150 °C por 10h.

Com a redução do teor de Nb, elemento estabilizador da fase β e aumento do teor de Zr para 16 %peso foi possível observar um aumento da precipitação da fase α sob forma de agulhas, aumentando também sua espessura média qualitativamente.

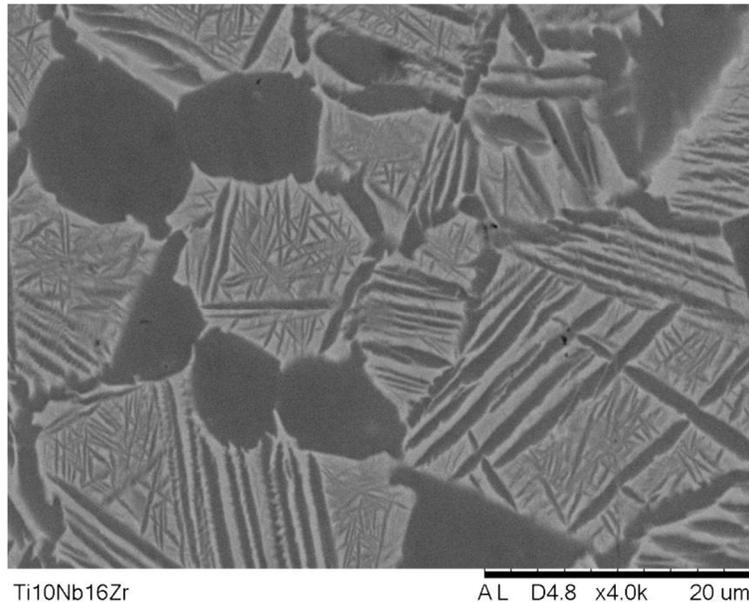


Figura 47 – Micrografia obtida por MEV para a liga Ti10Nb16Zr fabricada a partir do pó produzido por moagem em moinho planetário com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150 °C por 10h.

A Figura 48 apresenta a composição química das fases presentes obtida por EDS para a liga Ti10Nb16Zr produzida por moagem com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150 °C por 10h.

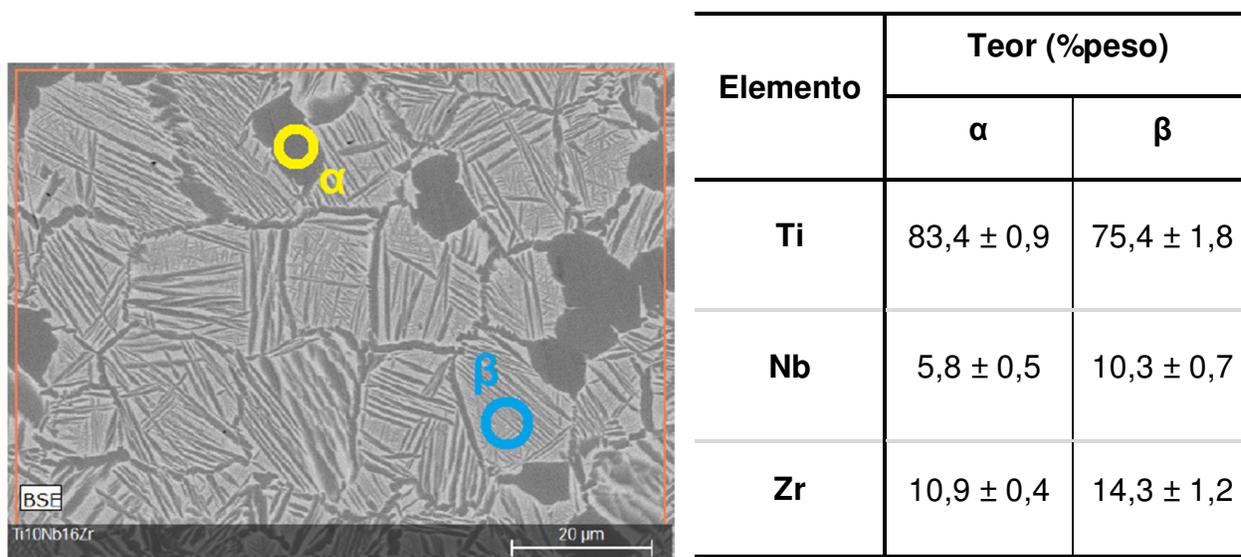


Figura 48 – Composição química obtida por EDS para a liga Ti10Nb16Zr.

Observa-se que devido à maior difusividade do zircônio na rede cristalina do titânio, ele apresenta uma maior capacidade de migração da fase β para a fase α, aumentando o teor encontrado nesta última.

Devido à maior migração do Zr e consequente melhoria da distribuição em todo o material, a composição na fase β apresenta teor de elementos com quantidade de Ti e Zr próximos à composição nominal da liga.

A Figura 49 apresenta o mapeamento de elementos presentes na liga Ti10Nb16Zr obtido por EDS onde é possível visualizar a distribuição mais homogênea do Zr em relação ao Nb ao longo do material.

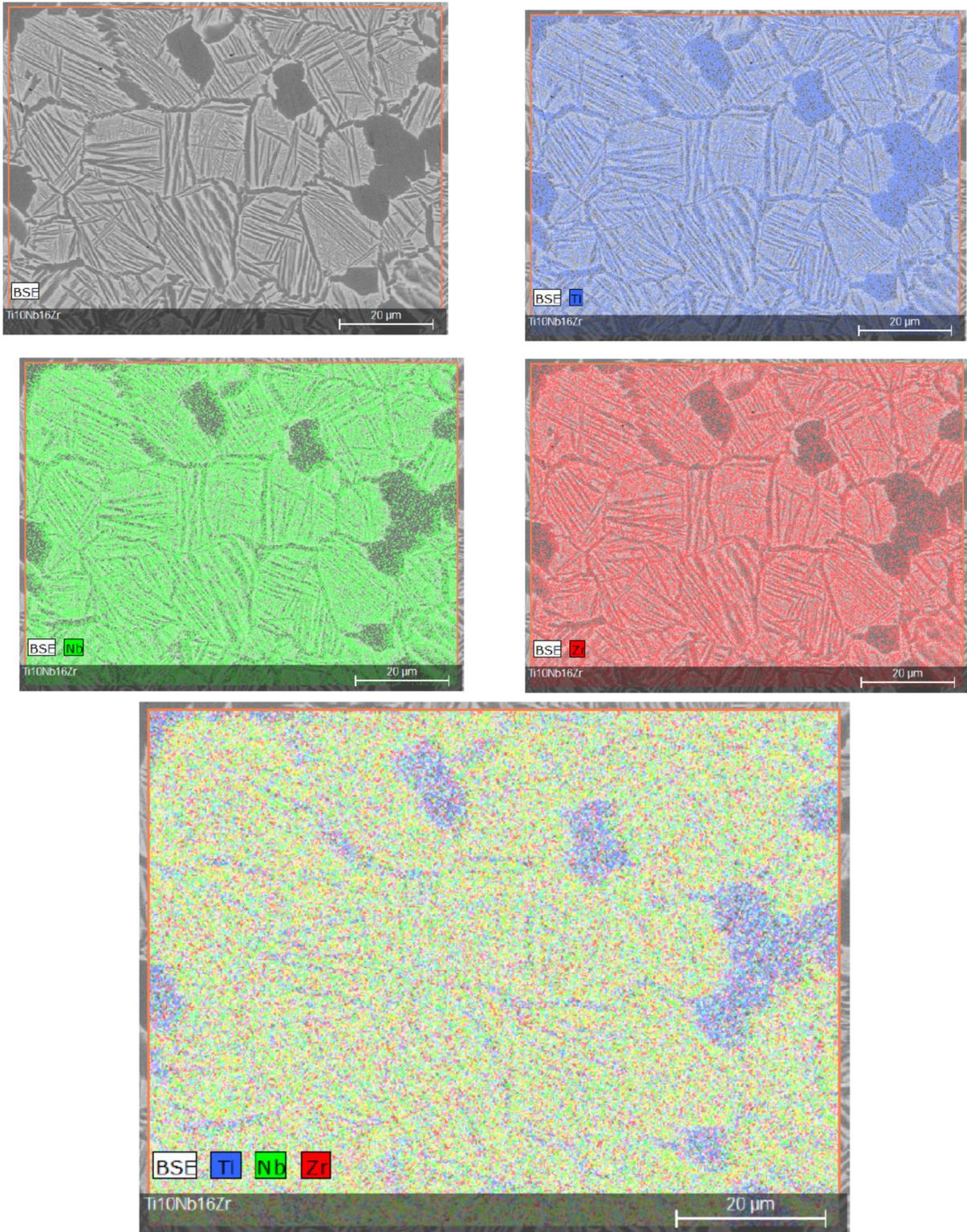


Figura 49 – Distribuição de elementos para liga Ti10Nb16Zr obtida por EDS.

5.4.2.4.6. Liga Ti8Nb18Zr

A Figura 47 apresenta a micrografia obtida por MEV para a liga Ti8Nb18Zr fabricada a partir do pó produzido por moagem em moinho planetário com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150 °C por 10h.

É possível observar que o aumento do teor de Zr para 18 %peso as estruturas martensíticas nas regiões de interior de grão tem sua intensidade aumentada e que qualitativamente possuem uma melhor homogeneidade quanto a largura e comprimento.

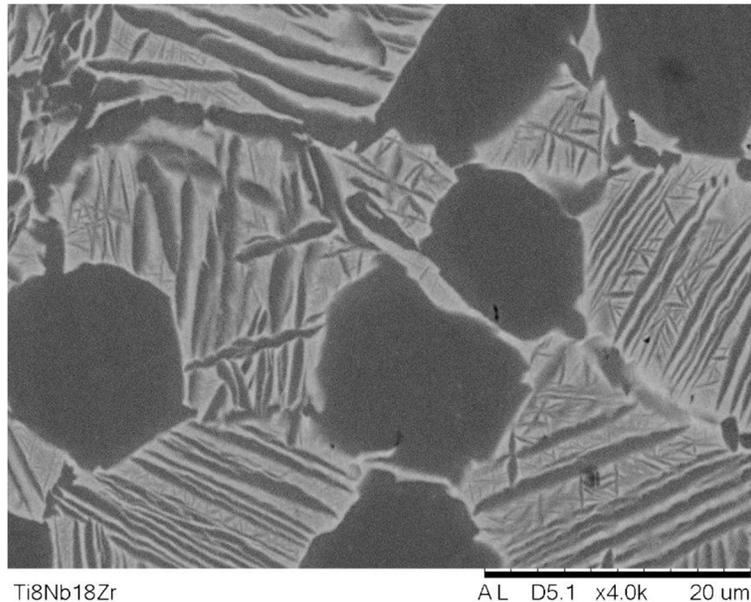
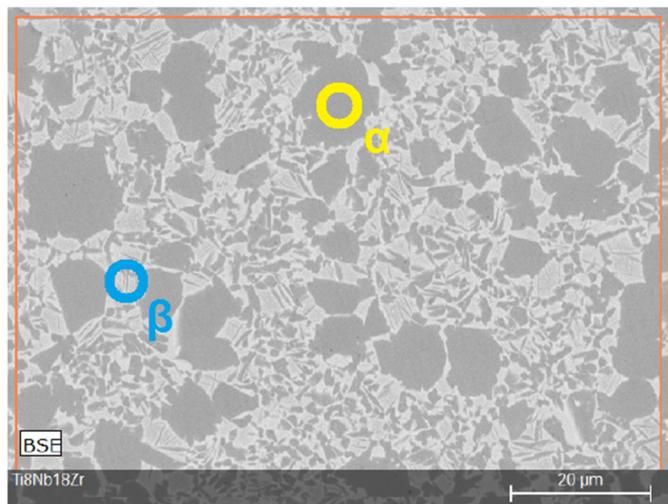


Figura 50 – Micrografia obtida por MEV para a liga Ti8Nb18Zr fabricada a partir do pó produzido por moagem em moinho planetário com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150 °C por 10h.

A Figura 51 apresenta a composição química das fases presentes obtida por EDS para a liga Ti8Nb18Zr produzida por moagem com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150 °C por 10h.



Elemento	Teor (%peso)	
	α	β
Ti	81,4 ± 1,1	73,8 ± 1,3
Nb	5,2 ± 0,5	9,4 ± 0,5
Zr	13,4 ± 1,0	16,9 ± 1,2

Figura 51 – Composição química obtida por EDS para a liga Ti8Nb18Zr.

Observa-se que a migração do Zr pela rede cristalina do Ti se dá de maneira mais homogênea em comparação com o Nb, fazendo com que seu teor nas fases α e β se aproxime mais do valor nominal da liga.

A Figura 52 apresenta o mapeamento de elementos presentes na liga Ti18Nb8Zr obtido por EDS.

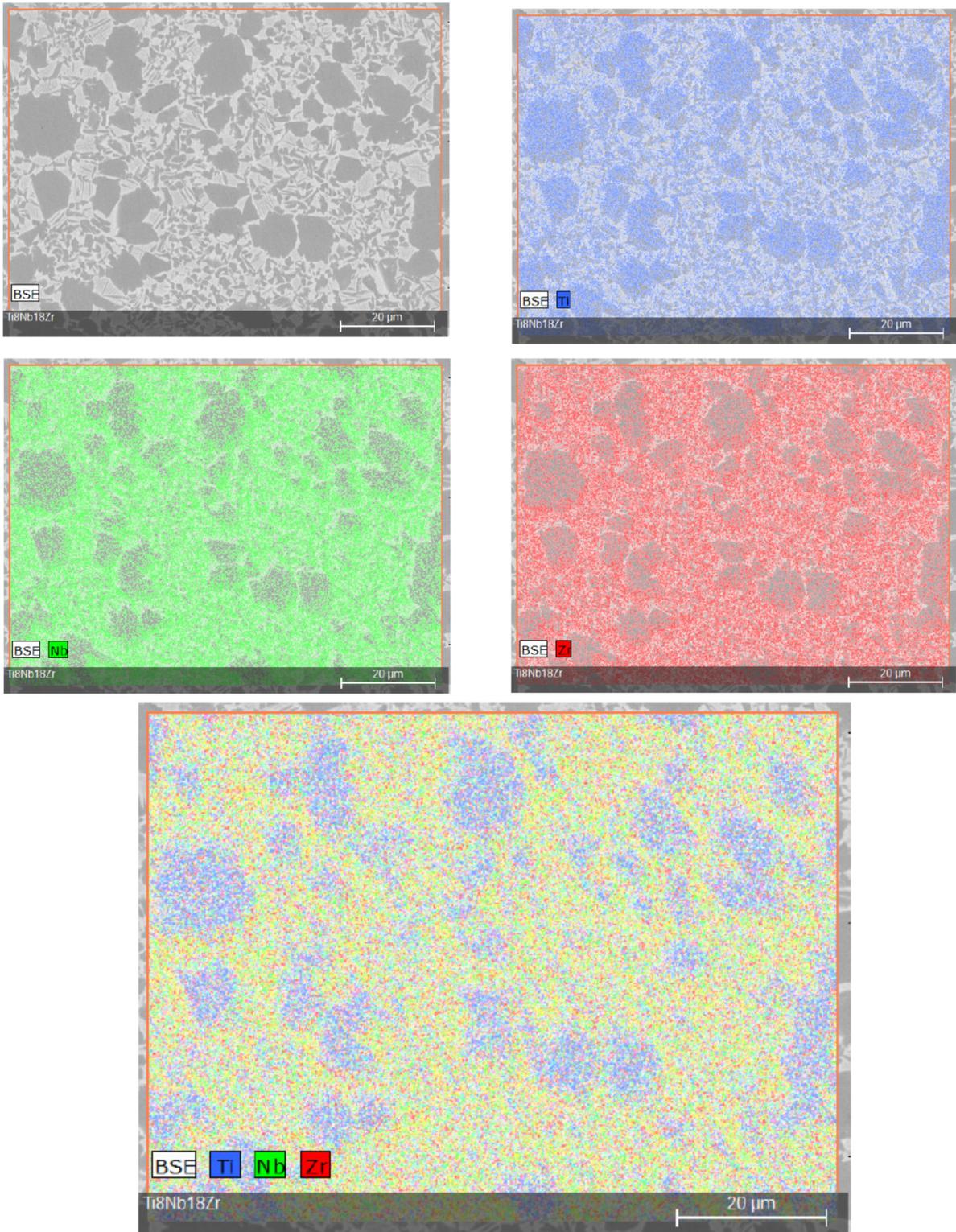


Figura 52 – Distribuição de elementos para liga Ti8Nb18Zr obtida por EDS.

5.4.2.4.7. Liga Ti6Nb20Zr

A Figura 53 apresenta a micrografia obtida por MEV para a liga Ti6Nb20Zr fabricada a partir do pó produzido por moagem em moinho planetário com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150 °C por 10h.

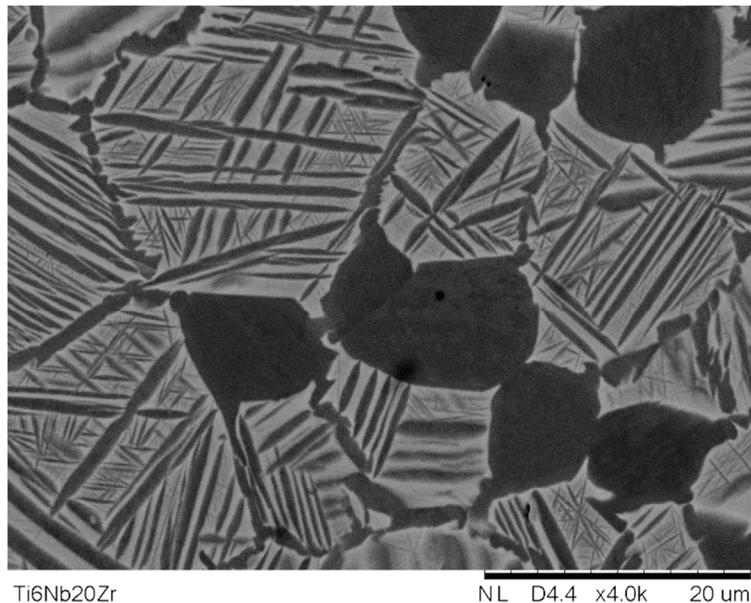
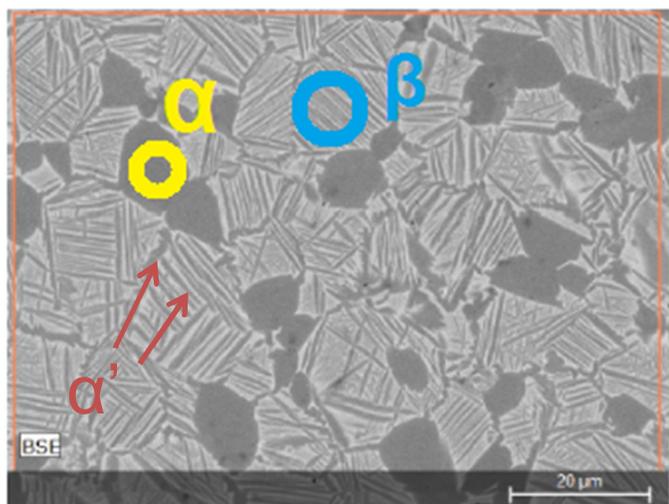


Figura 53 – Micrografia obtida por MEV para a liga Ti6Nb20Zr fabricada a partir do pó produzido por moagem em moinho planetário com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150 °C por 10h.

É possível observar que com o aumento do teor de Zr para 20 %peso a precipitação de fase α intragranular se dá de maneira mais uniforme.

A Figura 54 apresenta a composição química das fases presentes obtida por EDS para a liga Ti6Nb20Zr produzida por moagem com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150°C por 10h. Devido à maior largura da fase α martensítica em forma de agulhas observadas para esta composição, foram realizadas também medidas no interior dessas regiões, chamadas α' .



Elemento	Teor (%peso)		
	α	β	α'
Ti	83,4 \pm 0,7	74,2 \pm 1,0	75,0 \pm 2,6
Nb	3,8 \pm 0,3	7,4 \pm 0,5	6,8 \pm 0,5
Zr	12,8 \pm 0,4	18,4 \pm 0,6	18,2 \pm 2,2

Figura 54 – Composição química obtida por EDS para a liga Ti6Nb20Zr.

A maior difusividade do Zr pode novamente ser observada, onde há um elevado teor deste elemento na fase α , conseqüentemente fazendo com que o teor analisado na fase β seja menor que o teor nominal da composição.

A região α' apresenta composição muito próxima à nominal, exibindo teor de Nb ligeiramente menor comparativamente à fase β . A literatura apresenta as regiões de fase α martensíticas como regiões em que a rede cristalina é distorcida pela presença de elementos em solução sólida com o titânio. Assim, baseando-se nos resultados obtidos por EDS para as composições com aumento do teor de Zr, pode-se dizer que a entrada do Zr na rede cristalina do Ti provoca distorção devido a seu maior raio atômico, favorecendo a formação da estrutura de Widmanstätten (Aleixo, 2009).

A Figura 55 apresenta o mapeamento de elementos presentes na liga Ti6Nb20Zr obtido por EDS, onde a distribuição do Zr é mais homogênea em comparação com o Nb.

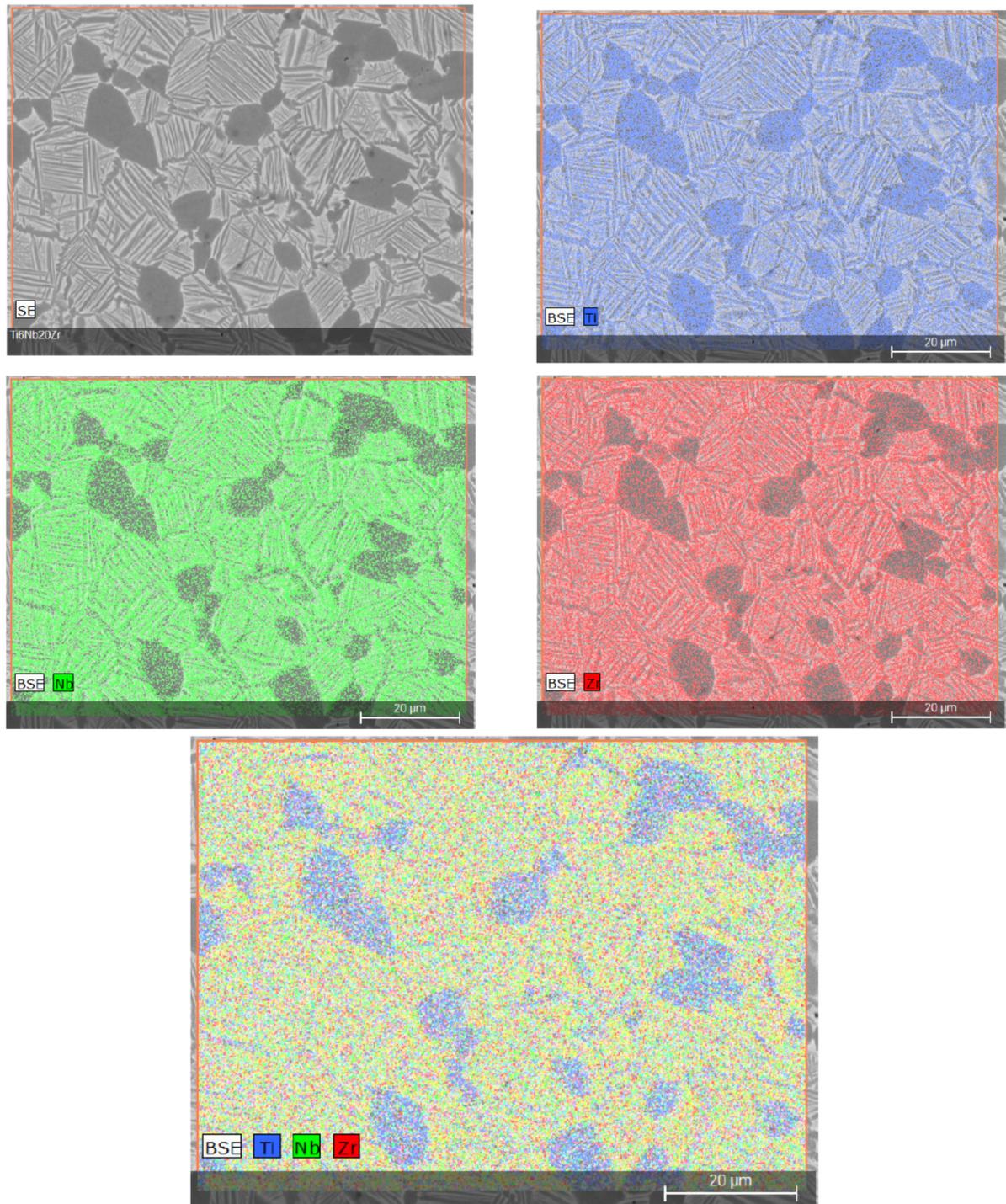


Figura 55 – Distribuição de elementos para liga Ti6Nb20Zr obtida por EDS.

5.4.3. Liga TiNbZr após Tratamento Térmico

5.4.3.1. Liga Ti13Nb13Zr após TT

5.4.3.1.1. Tratamento Térmico em Temperatura Abaixo da α/β transus

A Figura 56 apresenta a micrografia obtida por MEV para a liga Ti13Nb13Zr fabricada a partir do pó produzido por moagem em moinho planetário com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150°C por 10h após tratamento térmico em temperatura de 650°C durante 1h, seguido de resfriamento ao forno e em água.

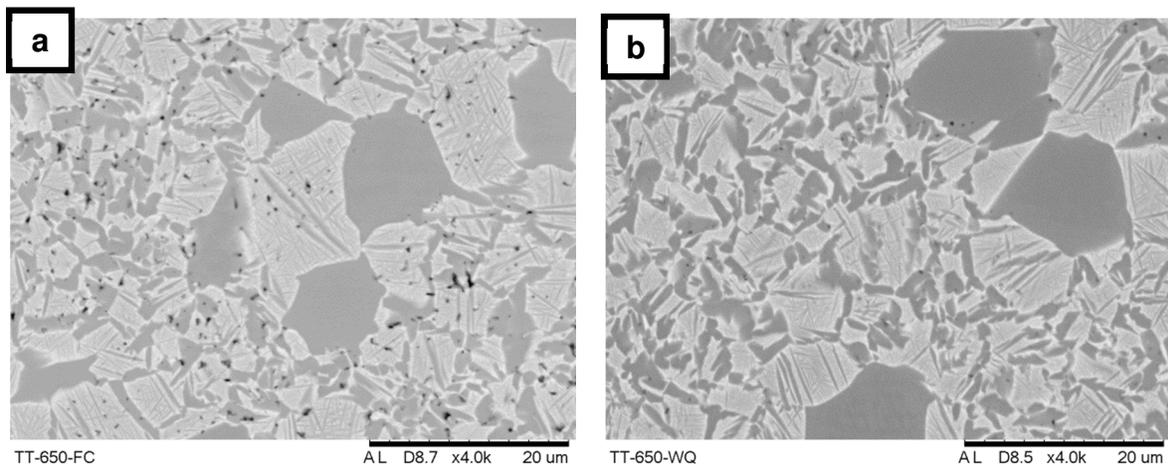


Figura 56 – Micrografias da liga Ti13Nb13Zr sinterizada a 1150°C por 10h e submetida a tratamento térmico utilizando temperatura de 650°C durante 1 hora, seguido de resfriamento (a) no forno, (b) em água.

A temperatura utilizada produziu alterações visíveis à microestrutura em comparação com a microestrutura inicial (Figura 33 - b). Houve uma redução no tamanho de grão, que se torna mais irregular e há um aumento na quantidade de fase α precipitada nas regiões de contorno de grão. Observa-se também que há uma redução nas dimensões das agulhas formadas pela fase α intragranular, possivelmente indicando que ocorre a transformação da fase α intragranular para a fase α presente nas regiões de contorno de grão e nos grãos equiaxiais.

A Tabela XIV apresenta a composição química obtida por EDS para a liga Ti13Nb13Zr produzida por moagem com velocidade 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150 °C após tratamento térmico em temperatura de 650 °C.

Tabela XIV – Composição química obtida por EDS para a liga Ti13Nb13Zr produzida por moagem com velocidade 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150 °C após tratamento térmico em temperatura de 650 °C.

Condições de Processo		Teor (%)		
		Ti	Nb	Zr
650 °C-1h-FC	α	85,1 ± 0,7	8,2 ± 0,6	8,0 ± 1,4
Resfriamento Ao Forno	β	74,8 ± 1,3	13,5 ± 1,0	11,7 ± 0,6
Ti13Nb13Zr	α	82,2 ± 1,0	8,8 ± 0,8	9,0 ± 0,5
Sinterizada a 1150 °C-10h	β	74,9 ± 0,6	13,3 ± 0,5	11,7 ± 0,3
650 °C-1h-WQ	α	84,8 ± 0,4	6,9 ± 1,2	8,3 ± 1,2
Resfriamento Em Água	β	77,1 ± 1,6	12,0 ± 0,9	10,8 ± 0,8

As amostras submetidas ao tratamento térmico utilizando temperatura abaixo da temperatura de transição apresentam maior concentração de Ti em sua fase α em comparação com o estado inicial.

5.4.3.1.2. Tratamento Térmico em Temperatura Acima da α/β transus

A Figura 57 apresenta a micrografia obtida por MEV para a liga Ti13Nb13Zr fabricada a partir do pó produzido por moagem em moinho planetário com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150°C por 10h após tratamento térmico em temperatura de 900°C durante 1h, seguido de resfriamento ao forno e em água.

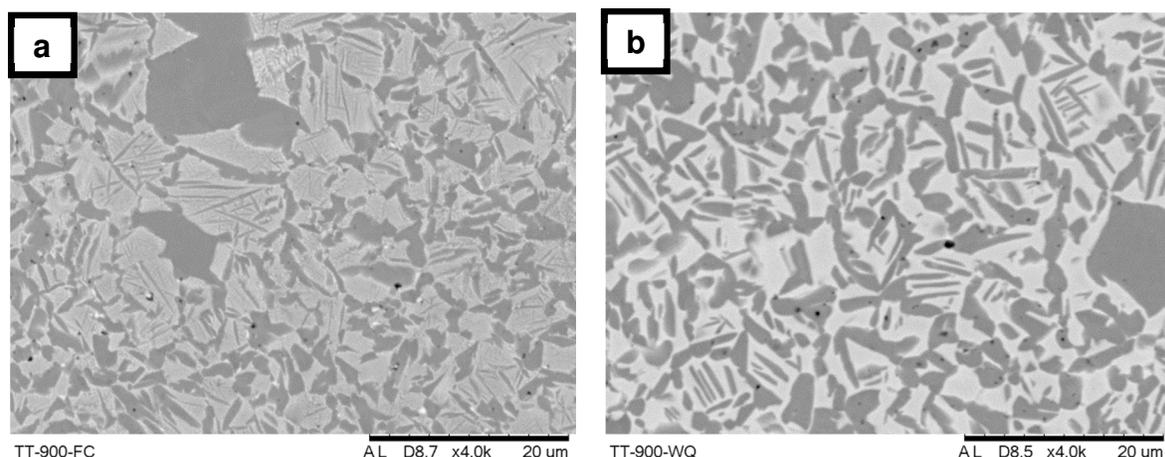


Figura 57 – Micrografias da liga Ti13Nb13Zr sinterizada a 1150°C por 10h e submetida a tratamento térmico utilizando temperatura de 900°C durante 1 hora, seguido de resfriamento (a) no forno, (b) em água.

Utilizando uma temperatura de tratamento térmico acima da de transição α/β e resfriamento suficientemente lento (ao forno – Figura 57 - a), o material apresentou microestrutura semelhante às condições de tratamento abaixo da temperatura de transição α/β (Figura 56).

Na condição de processo com resfriamento mais rápido (em água), houve uma alteração na microestrutura, como observado na Figura 57 - b, que apresentou aumento na quantidade de fase α precipitada nas regiões de contorno de grão. A fase α intragranular também apresentou alteração em sua forma, com maior espessura.

A Tabela XIV apresenta a composição química obtida por EDS para a liga Ti13Nb13Zr produzida por moagem com velocidade 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150 °C após tratamento térmico em temperatura de 900 °C.

Tabela XV – Composição química obtida por EDS para a liga Ti13Nb13Zr produzida por moagem com velocidade 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150 °C após tratamento térmico em temperatura de 900 °C.

Condições de Processo	Teor (%)			
	Ti	Nb	Zr	
900 °C-1h-FC	α	86,6 ± 0,4	5,3 ± 0,9	8,1 ± 0,6
Resfriamento Ao Forno	β	75,2 ± 1,1	13,0 ± 0,7	11,8 ± 0,5
Ti13Nb13Zr	α	82,2 ± 1,0	8,8 ± 0,8	9,0 ± 0,5
Sinterizada a 1150 °C-10h	β	74,9 ± 0,6	13,3 ± 0,5	11,7 ± 0,3
900 °C-1h-WQ Resfriamento Em Água	α	83,8 ± 1,1	7,4 ± 1,1	8,7 ± 0,6
	β	73,2 ± 1,9	14,2 ± 1,0	12,7 ± 1,1
	α'	77,5 ± 1,0	11,9 ± 0,8	10,5 ± 0,2

Utilizando uma taxa de resfriamento mais lenta, houve um aumento do teor de Ti na composição da fase α , como também observado nas condições de processo utilizando temperatura de 650 °C (Tabela XIV).

Com o resfriamento em água houve uma maior retenção de Nb na fase α em comparação com o resfriamento no forno e, devido às maiores dimensões das regiões de contorno de grão e fase α intragranular, foi possível obter o teor nessas regiões que apresentaram composição próxima à nominal, como também observado na fase α' presente nas composições com maior teor de Zr discutidas anteriormente (Figura 54). Isto indica que a utilização de uma taxa de resfriamento suficientemente rápida foi eficaz na manutenção da fase α' em maior quantidade até a temperatura ambiente.

5.5. Difração de Raios X

5.5.1. Materiais após Hidrogenação

5.5.1.1. Titânio

A Figura 58 apresenta os difratogramas de raios X do titânio inicialmente utilizado e de seu particulado após etapa de hidrogenação e cominuição manual, seguido de seleção utilizando peneira de 40 mesh.

Foram identificados apenas picos referentes ao Ti- α na condição inicial e após etapa de hidrogenação foram identificados picos referentes ao TiH₂, indicando que o processo de hidrogenação foi eficaz na produção de hidretos frágeis necessários para utilização em etapas posteriores.

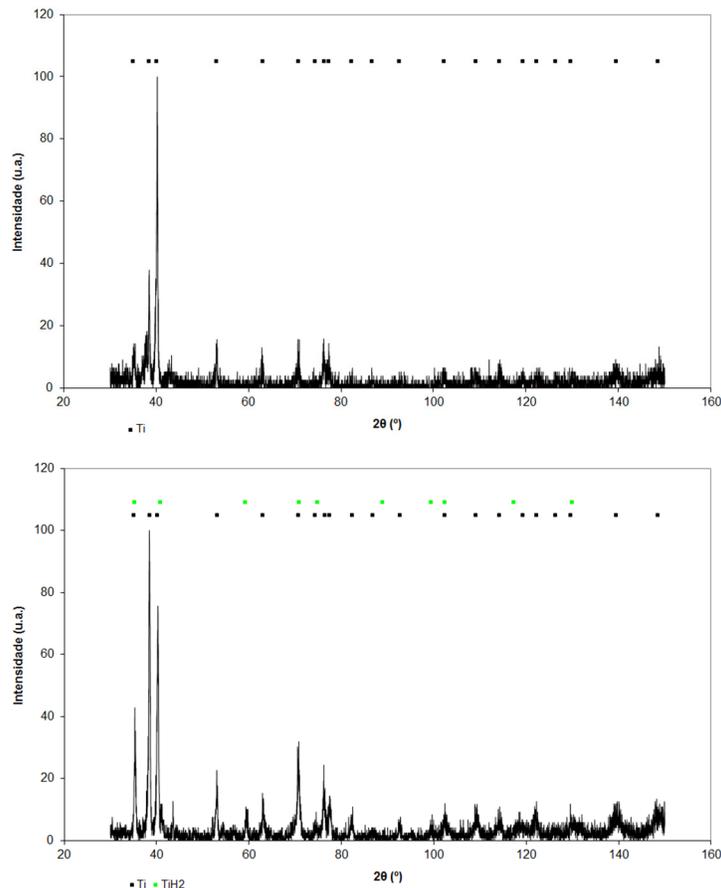


Figura 58 – Difratogramas de Raios X (a) do titânio, (b) titânio após hidrogenação.

5.5.1.2. Nióbio

A Figura 59 apresenta os difratogramas de raios X do nióbio utilizado e de seu particulado após etapa de hidrogenação e cominuição manual, seguido de seleção utilizando peneira de 40 mesh.

O material de partida apresenta apenas picos referentes ao Nb e após etapa de hidrogenação é possível observar a formação de hidretos com forma NbH.

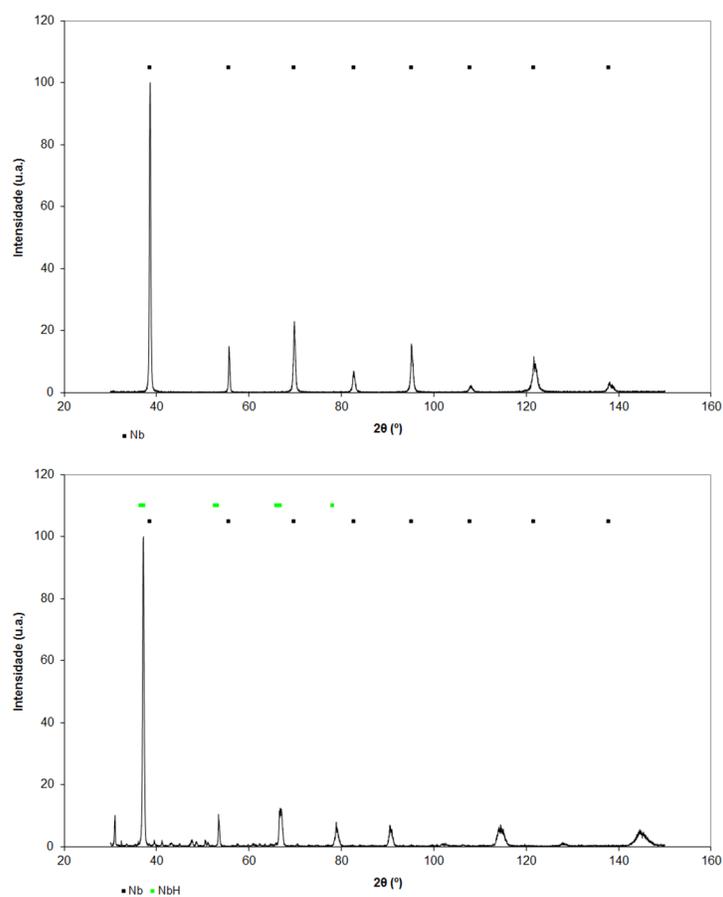


Figura 59 – Difratogramas de Raios X (a) do nióbio, (b) nióbio após hidrogenação.

5.5.1.3. Zircônio

A Figura 60 apresenta os difratogramas de raios X do titânio inicialmente utilizado e de seu particulado após etapa de hidrogenação e cominuição manual, seguido de seleção utilizando peneira de 40 mesh.

O Zr inicialmente utilizado apresentou picos referentes ao Zr puro e também picos referentes ao $MgCl_2$, conforme já discutido anteriormente e, após etapa de hidrogenação, seguido de decapagem, apenas foram observados picos referentes ao ZrH_2 , indicando a eficiência de ambos os processos.

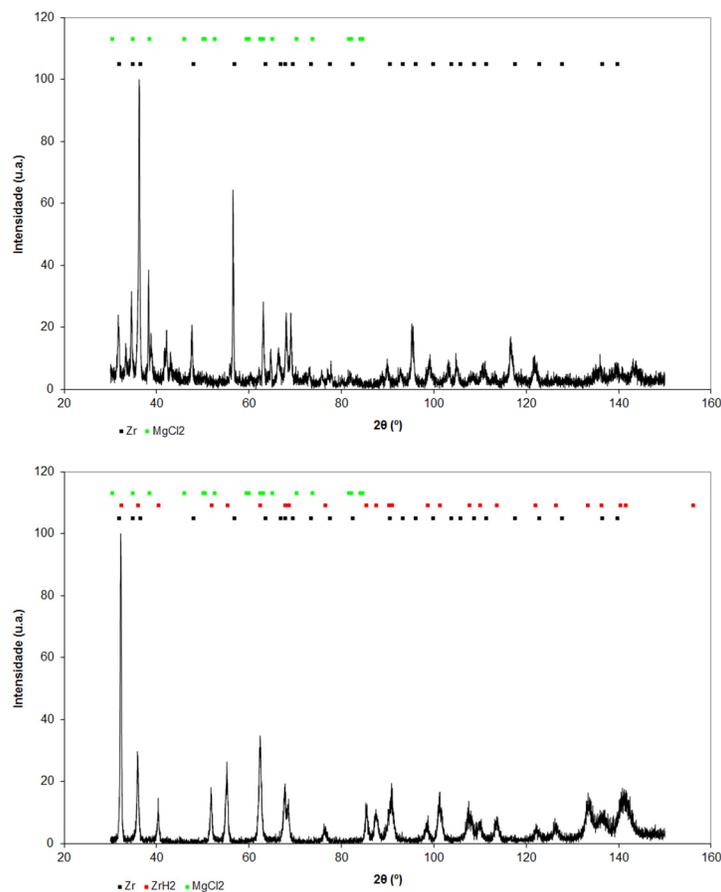


Figura 60 – Difratogramas de Raios X (a) do zircônio, (b) zircônio após hidrogenação.

5.5.2. Liga Ti13Nb13Zr obtida com Variação de Velocidade e Tempo de Moagem Após Sinterização a 1150 °C durante 10h

A Figura 61 apresenta os difratogramas de raios X normalizados a 100% da liga Ti13Nb13Zr produzida utilizando diferentes velocidades e tempos de moagem, sinterizadas a 1150 °C durante 10h.

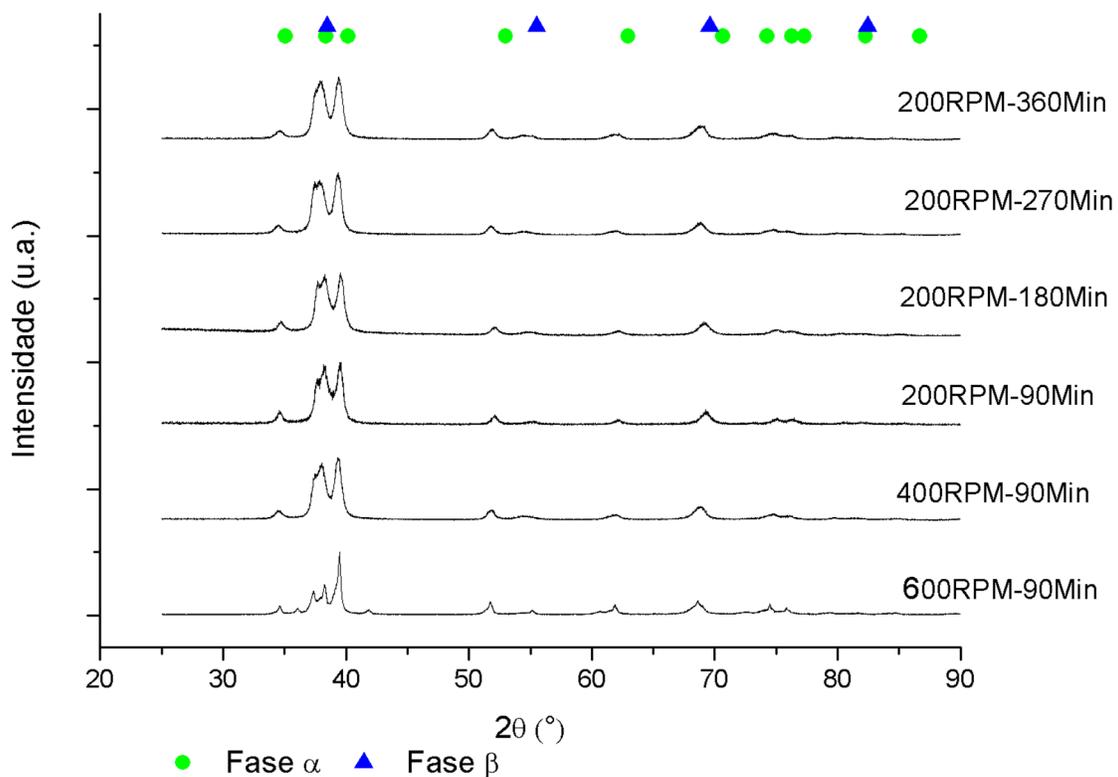


Figura 61 – Difratogramas de raios X liga Ti13Nb13Zr obtida com variação de velocidade e tempo de moagem após sinterização a 1150 °C durante 10h.

Devido ao nióbio e zircônio estarem em solução sólida na rede cristalina do titânio, este tem sua rede expandida, o que resulta no aumento de seus parâmetros de rede e é refletido no deslocamento para a esquerda dos picos relativos às fases α e β do titânio, não sendo observados picos relativos a outras fases.

5.5.2.1. Quantificação

A Tabela XVI e Tabela XVII apresentam os resultados de simulação utilizados para quantificação de fração volumétrica de fases presentes e dimensionamento de parâmetros de rede da liga Ti₁₃Nb₁₃Zr produzida por moagem com diferentes velocidades e tempos sinterizadas a 1150°C por 10h.

Nota-se que apesar de as micrografias obtidas por MEV indicarem um aumento na precipitação volumétrica da fase α , os valores de fração volumétrica calculados para cada fase apresentam valores praticamente constantes para todas as condições, exceto a 600 rpm durante 90 min.

Isso aconteceu possivelmente devido à superposição de picos que ocorre nos difratogramas entre os ângulos 36~39° aproximadamente, que concentram picos de maior intensidade para as fases α e β , possuindo suma importância para a realização dos cálculos por simulação.

Para a condição 600 rpm durante 90 min nota-se o aumento da fração volumétrica da fase α em comparação à condição 200 rpm durante 90 min, o que está mais próximo às observações feitas nas micrografias obtidas por MEV.

Tabela XVI – Teor de fases presentes e parâmetros de rede obtidos por método de Rietveld para Liga Ti13Nb13Zr com variação de tempo de moagem.

Condições	Fase	Teor (%peso)	Parâmetros de Rede (Å)		
			a	b	c
200 Rpm 90 Min	α	24,67	2,984	---	4,757
	β	75,33	3,346	---	---
200 Rpm 180 Min	α	22,73	2,994	---	4,775
	β	77,27	3,348	---	---
200 Rpm 270 Min	α	20,48	3,000	---	4,785
	β	79,52	3,368	---	---
200 Rpm 360 Min	α	21,80	3,005	---	4,795
	β	78,20	3,375	---	---

Tabela XVII – Teor de fases presentes e parâmetros de rede obtidos por método de Rietveld para Liga Ti13Nb13Zr com variação de velocidade de moagem.

Condições	Fase	Teor (%peso)	Parâmetros de Rede (Å)		
			a	b	c
200 Rpm 90 Min	α	24,67	2,984	---	4,757
	β	75,33	3,346	---	---
400 Rpm 90 Min	α	21,10	3,006	---	4,796
	β	78,90	3,371	---	---
600 Rpm 90 Min	α	48,90	3,007	---	4,829
	β	51,10	3,192	---	---

5.5.3. Particulados com Diferentes Teores de Nb e Zr após Moagem

Na Figura 62 são apresentados os difratogramas de raios X dos particulados de TiNbZr com diferentes teores de Nb e Zr após moagem de alta velocidade.

É possível observar a evolução dos picos referentes aos hidretos de Nb e Zr, que tem sua intensidade modificada de acordo com a composição de cada mistura, conforme esperado, sendo mais notável o aumento da intensidade do pico situado a aproximadamente 33° correspondente ao ZrH_2 , que tem sua intensidade aumentada conforme o aumento do teor de Zr na mistura.

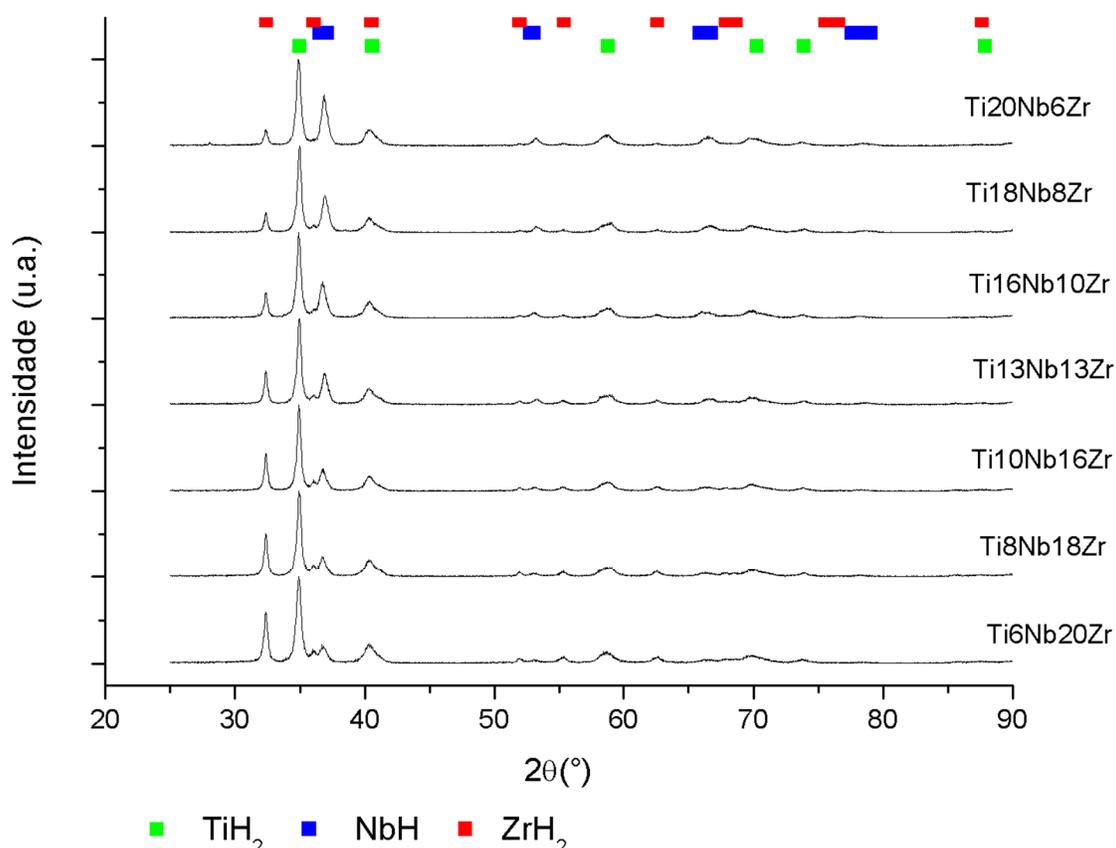


Figura 62 – Difratogramas de raios X dos pós da mistura TiNbZr com diferentes teores de Nb e Zr após moagem em moinho planetário com velocidade de 200 RPM durante 180 Min.

5.5.4. Liga TiNbZr com Diferentes Teores de Nb e Zr

Na Figura 63 são apresentados os difratogramas de raios X da liga TiNbZr produzida a partir do pó obtido por moagem de alta velocidade com diferentes teores de Nb e Zr.

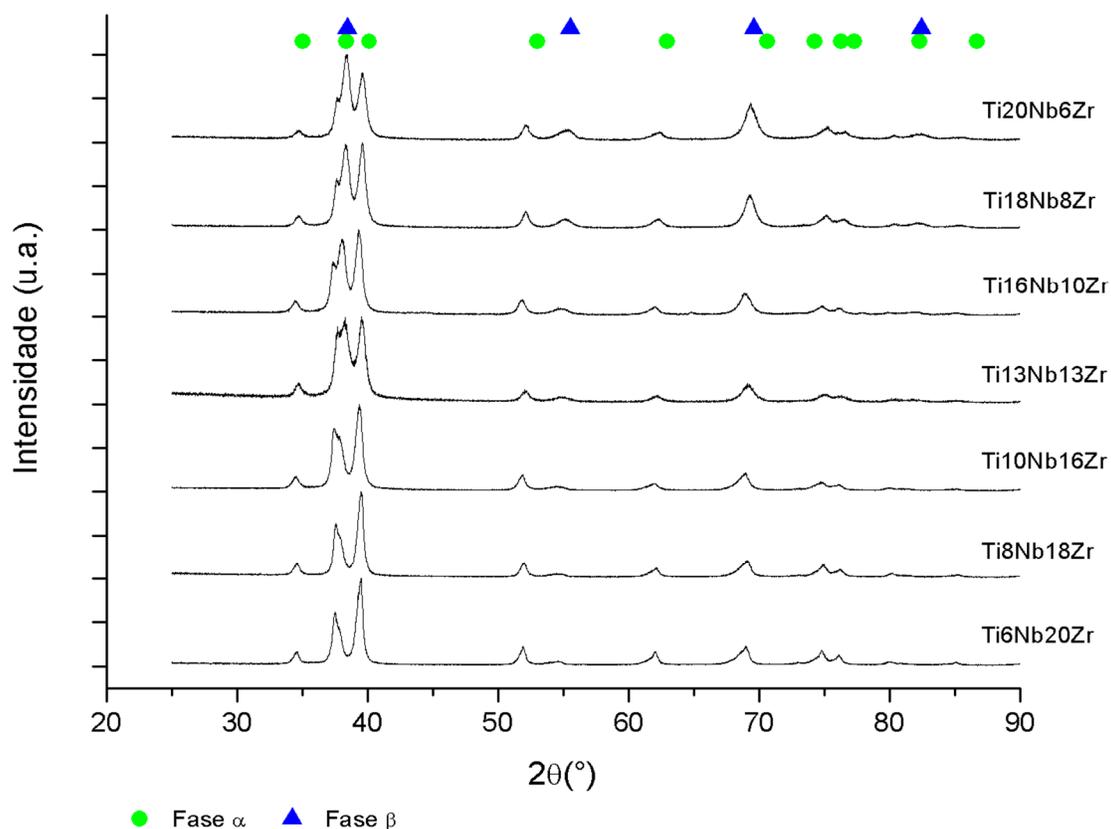


Figura 63 – Difratogramas de raios X para liga TiNbZr com diferentes teores de Nb e Zr após sinterização a 1150°C por 10h.

De forma similar à liga Ti13Nb13Zr, apenas picos correspondentes às fases α e β foram observados, com deslocamento para ângulos menores devido à expansão da rede cristalina.

5.5.4.1. Quantificação

5.5.4.1.1. Liga Ti13Nb13Zr

A Figura 64 e Tabela XVIII apresentam o resultado de simulação utilizado para quantificação de fração volumétrica de fases presentes e dimensionamento de parâmetros de rede da liga Ti13Nb13Zr produzida por moagem com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150 °C por 10h.

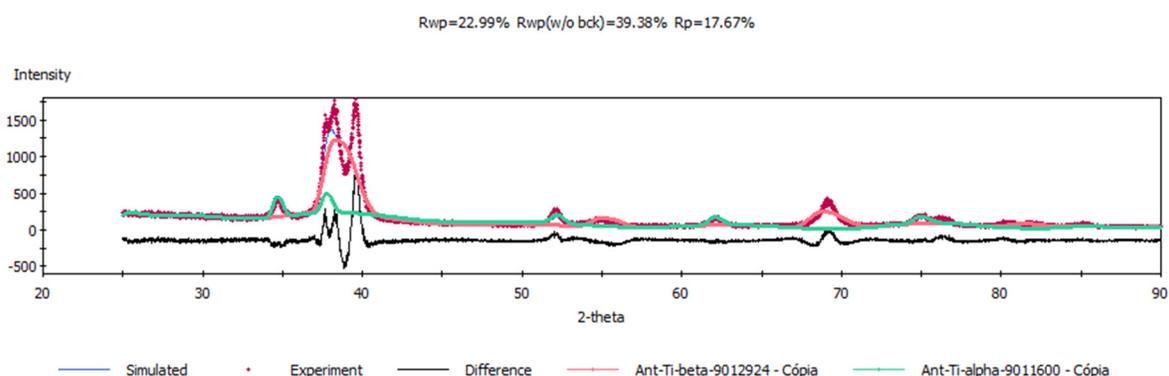


Figura 64 – Simulação realizada utilizando método de Rietveld para a liga Ti13Nb13Zr.

Tabela XVIII – Teor de fases presentes e parâmetros de rede obtidos por método de Rietveld para Liga Ti13Nb13Zr.

Fase	Teor (%peso)	Parâmetros de Rede (Å)		
		a	b	c
α	22,73	2,994	---	4,775
β	77,27	3,348	---	---

A quantidade de resíduo (R_{wp}) acima de 20% deve-se possivelmente ao fato de haver um deslocamento nos picos referentes às fases α e β do titânio causadas pela entrada dos elementos Nb e Zr na rede cristalina, que provocam expansão dos parâmetros de rede e deslocamento dos picos de difração para ângulos menores, diminuindo a similaridade com os dados cristalográficos utilizados pelo software para realização da simulação.

Outra possível causa para fonte de resíduos é a presença da fase α em forma martensítica nas regiões de interior de grão, que como citado anteriormente, apresentam uma distorção na rede cristalina que também as afastam do modelo utilizado, não sendo totalmente aproveitadas para a realização dos cálculos.

5.5.4.1.2. Liga Ti16Nb10Zr

A Figura 65 e Tabela XIX apresentam o resultado de simulação utilizado para quantificação de fração volumétrica de fases presentes e dimensionamento de parâmetros de rede da liga Ti16Nb10Zr produzida por moagem com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150 °C por 10h.

Com o aumento do teor de Nb para 16 %peso a fração volumétrica das fases α e β permaneceram praticamente inalteradas, e houve uma redução no parâmetro de rede correspondente à fase β possivelmente ocasionada pela redução do teor de Zr presente nesta fase, conforme observado nos resultados de EDS, e que possui raio atômico maior em comparação ao Ti e Nb.

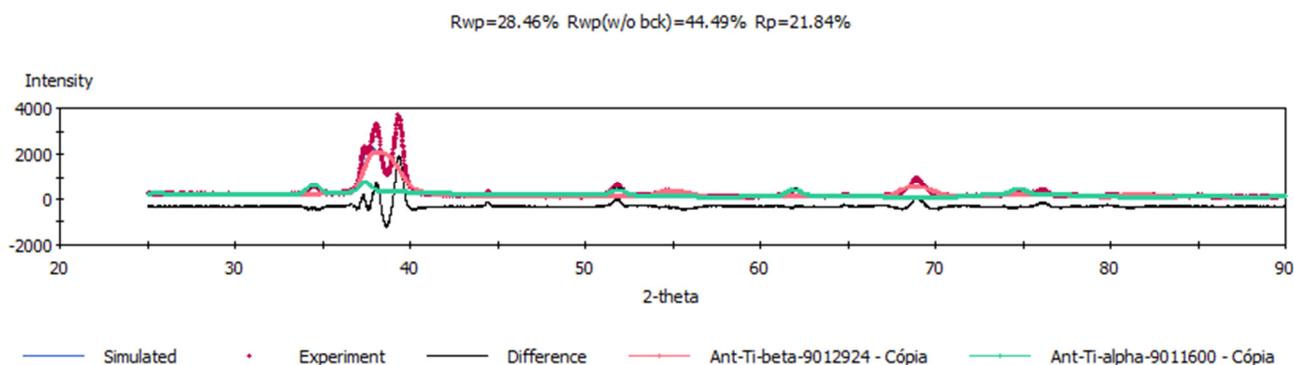


Figura 65 – Simulação realizada utilizando método de Rietveld para a liga Ti16Nb10Zr.

Tabela XIX – Teor de fases presentes e parâmetros de rede obtidos por método de Rietveld para Liga Ti16Nb10Zr.

Fase	Teor (%peso)	Parâmetros de Rede (Å)		
		a	b	c
α	22,72	2,991	---	4,786
β	77,28	3,341	---	---

5.5.4.1.3. Liga Ti18Nb8Zr

A Figura 66 e Tabela XX apresentam o resultado de simulação utilizado para quantificação de fração volumétrica de fases presentes e dimensionamento de parâmetros de rede da liga Ti18Nb8Zr produzida por moagem com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150 °C por 10h.

O aumento do teor de Nb para 18 %peso produziu os mesmos efeitos que a composição anterior, mantendo os valores de fração volumétrica de fases similares e uma pequena redução nos valores dos parâmetros de rede é observada, indicando uma retração no volume da célula unitária.

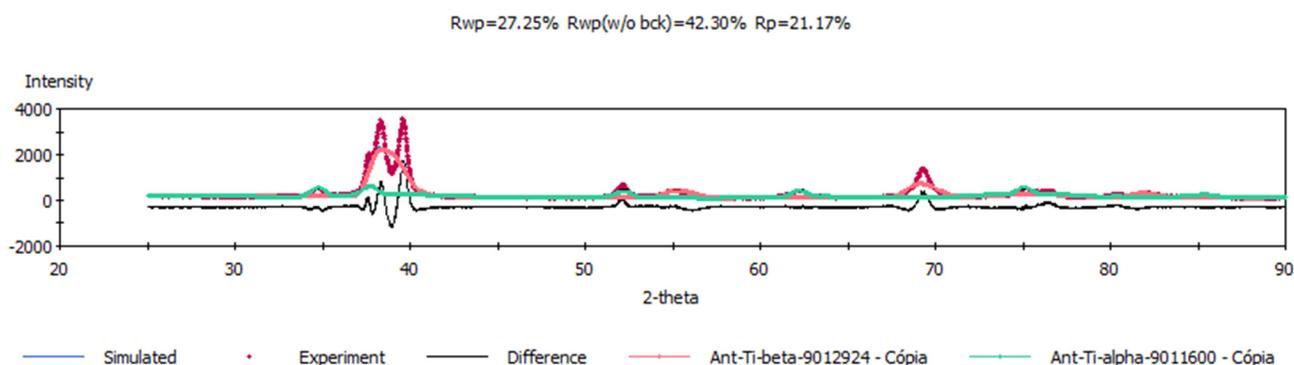


Figura 66 – Simulação realizada utilizando método de Rietveld para a liga Ti18Nb8Zr.

Tabela XX – Teor de fases presentes e parâmetros de rede obtidos por método de Rietveld para Liga Ti18Nb8Zr.

Fase	Teor (%peso)	Parâmetros de Rede (Å)		
		a	b	c
α	21,45	2,989	---	4,781
β	78,55	3,338	---	---

5.5.4.1.4. Liga Ti20Nb6Zr

A Figura 67 e Tabela XXI apresentam o resultado de simulação utilizado para quantificação de fração volumétrica de fases presentes e dimensionamento de parâmetros de rede da liga Ti20Nb6Zr produzida por moagem com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150 °C por 10h.

Com o aumento do teor de Nb para 20 %peso a fração volumétrica das fases α e β se mantiveram quase inalteradas, indicando que possivelmente a diminuição da fase α martensítica observada por MEV para o aumento teor de Nb ocorra devido à transformação da fase α' para fase α .

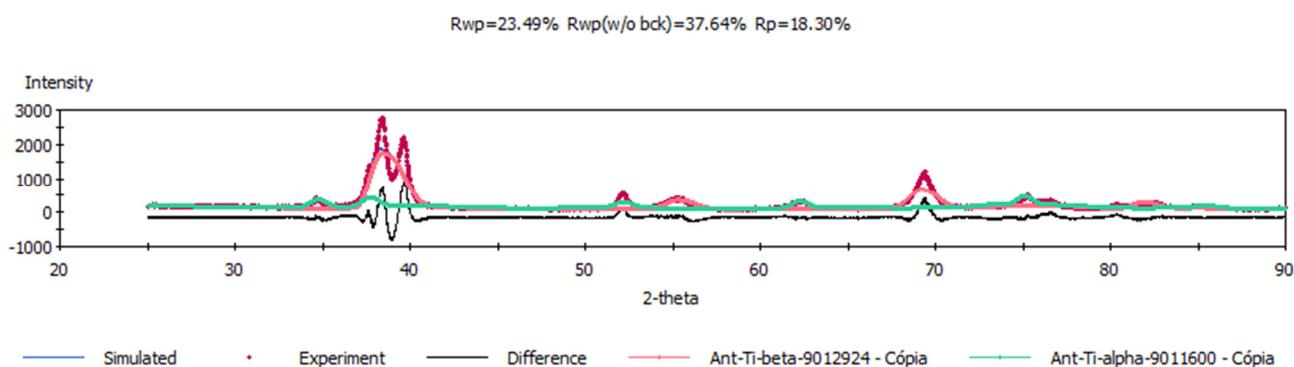


Figura 67 – Simulação realizada utilizando método de Rietveld para a liga Ti20Nb6Zr.

Tabela XXI – Teor de fases presentes e parâmetros de rede obtidos por método de Rietveld para Liga Ti20Nb6Zr.

Fase	Teor (%peso)	Parâmetros de Rede (Å)		
		a	b	c
α	25,26	2,985	---	4,775
β	74,74	3,333	---	---

5.5.4.1.5. Liga Ti10Nb16Zr

A Figura 68 e Tabela XXII apresentam o resultado de simulação utilizado para quantificação de fração volumétrica de fases presentes e dimensionamento de parâmetros de rede da liga Ti10Nb16Zr produzida por moagem com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150 °C por 10h.

Com o aumento do teor de Zr e redução do Nb houve uma redução da fração volumétrica de fase β . Devido ao Nb ser um elemento estabilizador da fase β , a redução em sua quantidade faz com que uma menor quantidade desta fase atinja a temperatura ambiente em equilíbrio termodinâmico.

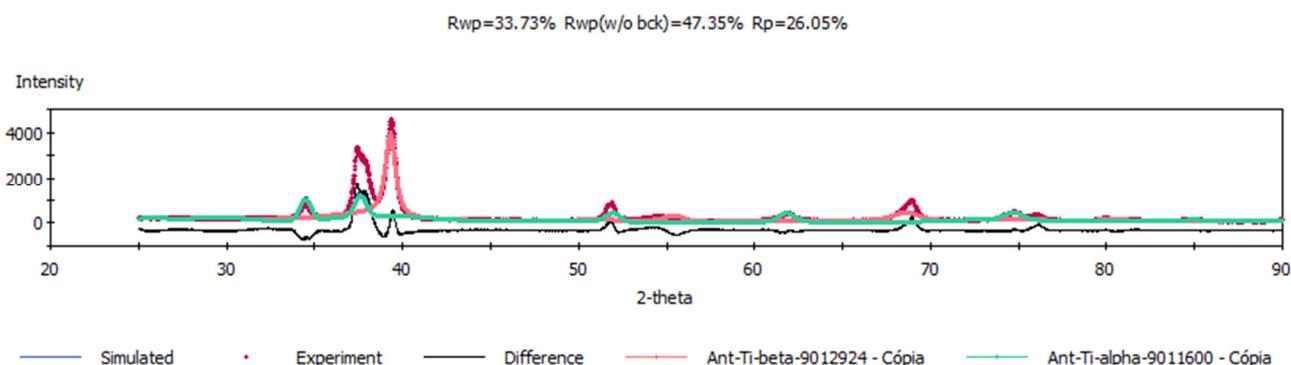


Figura 68 – Simulação realizada utilizando método de Rietveld para a liga Ti10Nb16Zr.

Tabela XXII – Teor de fases presentes e parâmetros de rede obtidos por método de Rietveld para Liga Ti10Nb16Zr.

Fase	Teor (%peso)	Parâmetros de Rede (Å)		
		a	b	c
α	31,60	2,998	---	4,776
β	68,40	3,470	---	---

5.5.4.1.6. Liga Ti8Nb18Zr

A Figura 69 e Tabela XXIII apresentam o resultado de simulação utilizado para quantificação de fração volumétrica de fases presentes e dimensionamento de parâmetros de rede da liga Ti8Nb18Zr produzida por moagem com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150 °C por 10h.

O aumento do teor de Zr para 18 %peso intensificou o efeito da redução de fração volumétrica da fase β presente, elevando o teor de fase α para aproximadamente 50%. O aumento no parâmetro de rede da fase α também foi observado, ocasionado pela maior quantidade de Zr introduzida nesta fase em comparação com a liga Ti13Nb13Zr, conforme discutido anteriormente nos resultados de EDS.

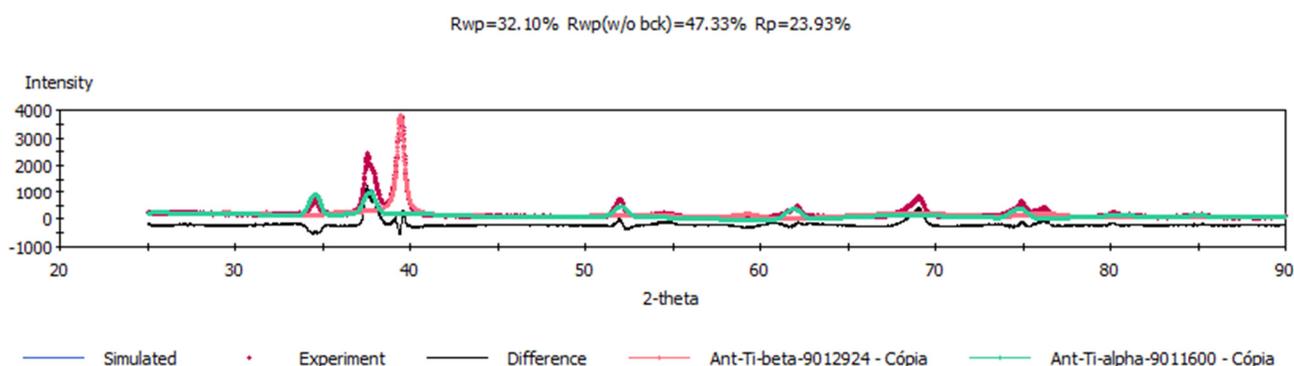


Figura 69 – Simulação realizada utilizando método de Rietveld para a liga Ti8Nb18Zr.

Tabela XXIII – Teor de fases presentes e parâmetros de rede obtidos por método de Rietveld para Liga Ti8Nb18Zr.

Fase	Teor (%peso)	Parâmetros de Rede (Å)		
		a	b	c
α	48,60	2,998	---	4,775
β	51,40	2,925	---	---

5.5.4.1.7. Liga Ti6Nb20Zr

A Figura 70 e Tabela XXIV apresentam o resultado de simulação utilizado para quantificação de fração volumétrica de fases presentes e dimensionamento de parâmetros de rede da liga Ti8Nb18Zr produzida por moagem com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizada a 1150 °C por 10h.

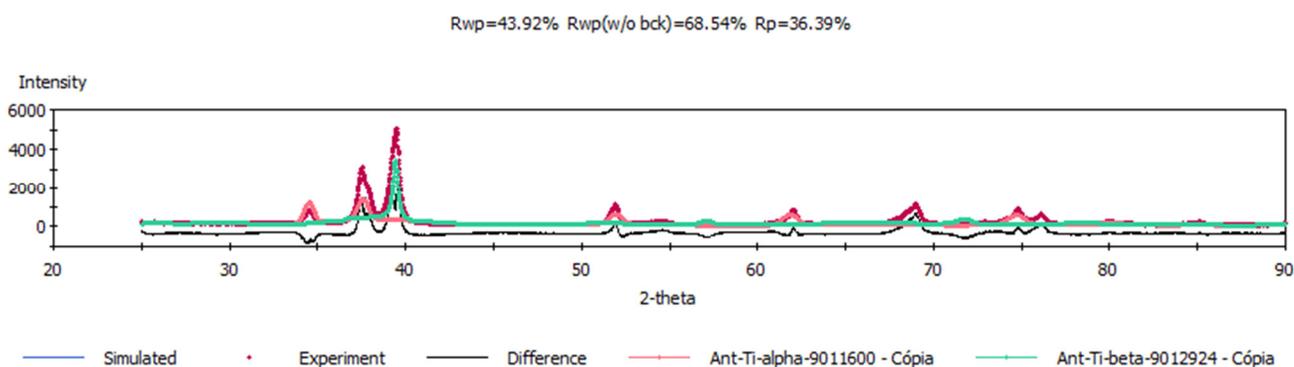


Figura 70 – Simulação realizada utilizando método de Rietveld para a liga Ti6Nb20Zr.

Tabela XXIV – Teor de fases presentes e parâmetros de rede obtidos por método de Rietveld para Liga Ti6Nb20Zr.

Fase	Teor (%peso)	Parâmetros de Rede (Å)		
		a	b	c
α	60,63	2,998	---	4,775
β	39,37	3,211	---	---

Comparando-se as composições em que houve aumento de teor de Zr e redução de Nb com a composição Ti13Nb13Zr notou-se a redução da fração volumétrica de fase β estabilizada com conseqüente aumento da fase α e tendência do aumento do parâmetro de rede da fase α .

Conforme observado nas micrografias obtidas por MEV, há um aumento da precipitação de fase α em forma martensítica com o aumento do teor de Zr e isto pode ser indiretamente analisado através do aumento da quantidade de resíduo que ocorre como discutido anteriormente.

5.5.5. Liga Ti13Nb13Zr após TT

Na Figura 71 são apresentados os difratogramas de raios X da liga Ti13Nb13Zr produzida a partir do pó obtido por moagem de alta velocidade após tratamento térmico utilizando temperaturas de 650 e 900 °C durante 1h com resfriamento lento no forno (FC) e resfriamento rápido em água (WQ).

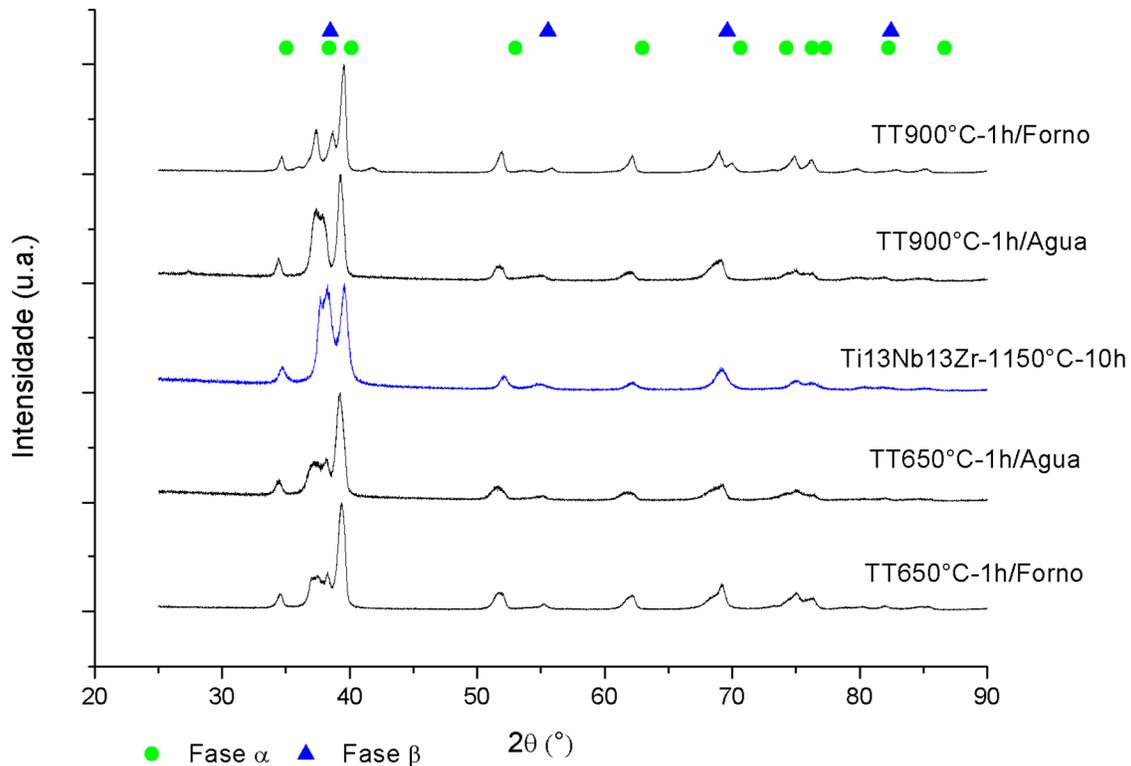


Figura 71 – Difratogramas de raios X da liga Ti13Nb13Zr sinterizada a 1150 °C durante 10h após tratamento térmico em diferentes condições.

O tratamento térmico realizado em temperatura abaixo da de transição α/β (~780 °C na liga Ti13Nb13Zr (Liqiang, et al., 2009)) promoveu uma redução na intensidade relativa do pico correspondente a 100% de β . Devido à fase β ser uma fase metaestável, o tratamento atuou como tratamento de envelhecimento e aumentou a fração volumétrica de fase α precipitada.

5.5.5.1. Quantificação

5.5.5.1.1. Tratamento Térmico em Temperatura Abaixo da α/β transus

A Figura 72 e Tabela XXV apresentam o resultado de simulação utilizado para quantificação de fração volumétrica de fases presentes e dimensionamento de parâmetros de rede da liga Ti13Nb13Zr após tratamento térmico com temperatura de 650 °C durante 1h seguido de resfriamento ao forno.

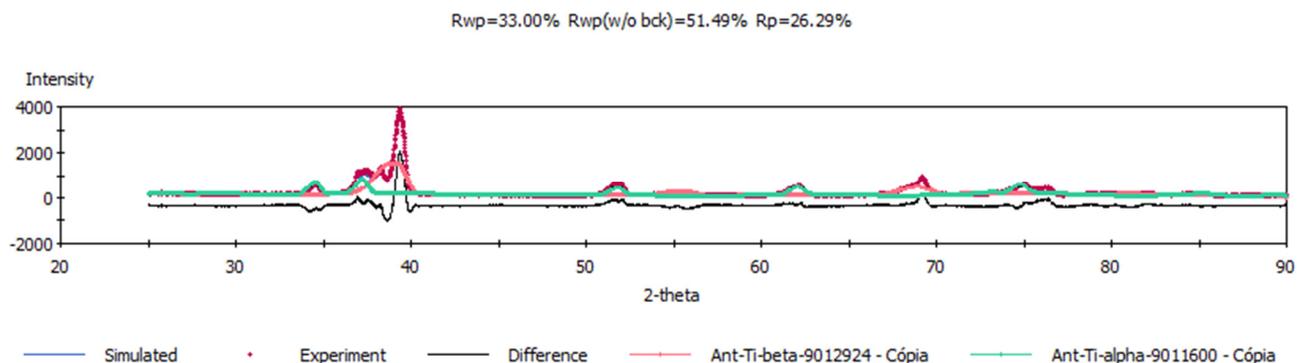


Figura 72 – Simulação realizada utilizando método de Rietveld para a liga Ti13Nb13Zr após tratamento térmico em temperatura de 650 °C durante 1h seguido de resfriamento ao forno.

Tabela XXV – Teor de fases presentes e parâmetros de rede obtidos por método de Rietveld para Liga Ti13Nb13Zr após tratamento térmico em temperatura de 650 °C durante 1h seguido de resfriamento ao forno.

Fase	Teor (%peso)	Parâmetros de Rede (Å)		
		a	b	c
α	34,05	2,979	---	4,799
β	65,95	3,426	---	---

Devido à fase β ser uma fase metaestável em temperatura ambiente, o tratamento térmico realizado na região de estabilidade da fase α fez com que houvesse o aumento da fração volumétrica desta fase no material. Nota-se

também que há um aumento no parâmetro de rede da fase β em comparação ao estado inicial (Tabela XVI).

A Figura 73 e Tabela XXVI apresentam o resultado de simulação utilizado para quantificação de fração volumétrica de fases presentes e dimensionamento de parâmetros de rede da liga Ti13Nb13Zr após tratamento térmico com temperatura de 650 °C durante 1h seguido de resfriamento em água.

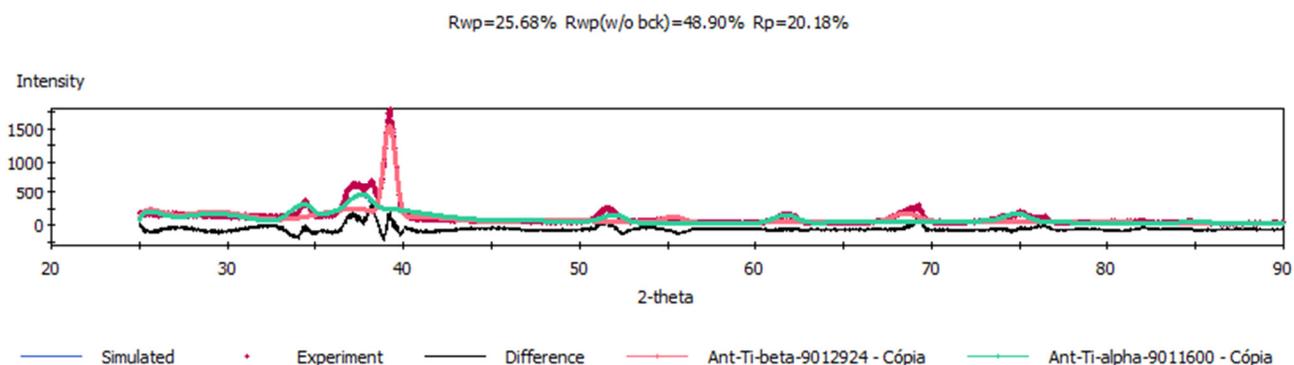


Figura 73 – Simulação realizada utilizando método de Rietveld para a liga Ti13Nb13Zr após tratamento térmico em temperatura de 650 °C durante 1h seguido de resfriamento em água.

Tabela XXVI – Teor de fases presentes e parâmetros de rede obtidos por método de Rietveld para Liga Ti13Nb13Zr após tratamento térmico em temperatura de 650 °C durante 1h seguido de resfriamento em água.

Fase	Teor (%peso)	Parâmetros de Rede (Å)		
		a	b	c
α	46,85	2,987	---	4,730
β	53,15	3,473	---	---

Após tratamento térmico em região de estabilidade da fase α seguido de resfriamento em água, a expansão dos parâmetros de rede da fase β observada para condição de resfriamento ao forno ocorre em maior proporção comparativamente ao estado inicial. Há também o aumento da fração volumétrica de fase α .

5.5.5.1.2. Tratamento Térmico em Temperatura Acima da α/β transus

A Figura 74 e Tabela XXVII apresentam o resultado de simulação utilizado para quantificação de fração volumétrica de fases presentes e dimensionamento de parâmetros de rede da liga Ti13Nb13Zr após tratamento térmico com temperatura de 900 °C durante 1h seguido de resfriamento ao forno.

Após tratamento na região de estabilidade da fase β seguido de resfriamento ao forno, o material sofreu expansão dos seus parâmetros de rede da fase β , de modo similar à condição de tratamento térmico em região de estabilidade da fase α . Também é observado o aumento da fração volumétrica da fase α e aumento do resíduo R_{wp} , indicando uma possível maior deformação da rede cristalina.

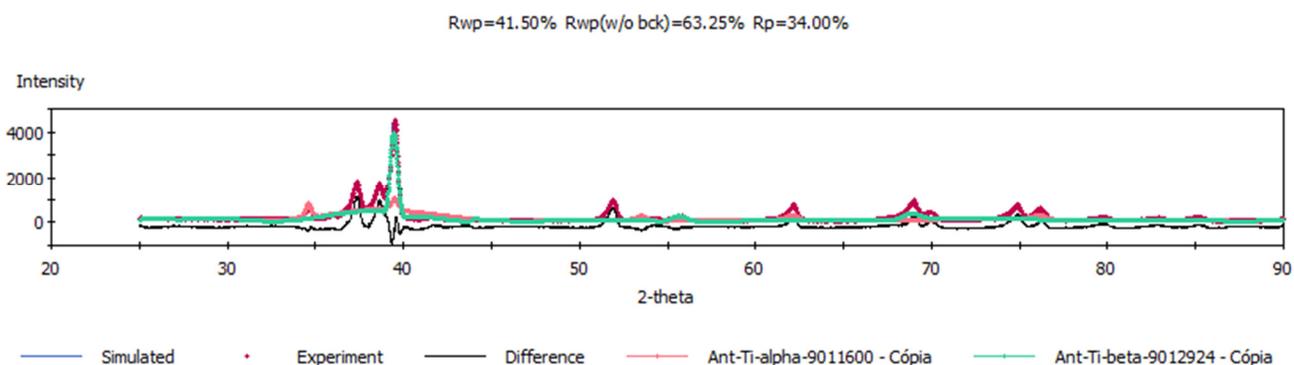


Figura 74 – Simulação realizada utilizando método de Rietveld para a liga Ti13Nb13Zr após tratamento térmico em temperatura de 900 °C durante 1h seguido de resfriamento ao forno.

Tabela XXVII – Teor de fases presentes e parâmetros de rede obtidos por método de Rietveld para Liga Ti13Nb13Zr após tratamento térmico em temperatura de 900 °C durante 1h seguido de resfriamento ao forno.

Fase	Teor (%peso)	Parâmetros de Rede (Å)		
		a	b	c
α	40,11	2,989	---	4,558
β	59,88	3,467	---	---

A Figura 75 e Tabela XXVIII apresentam o resultado de simulação utilizado para quantificação de fração volumétrica de fases presentes e dimensionamento de parâmetros de rede da liga Ti13Nb13Zr após tratamento térmico com temperatura de 900 °C durante 1h seguido de resfriamento em água.

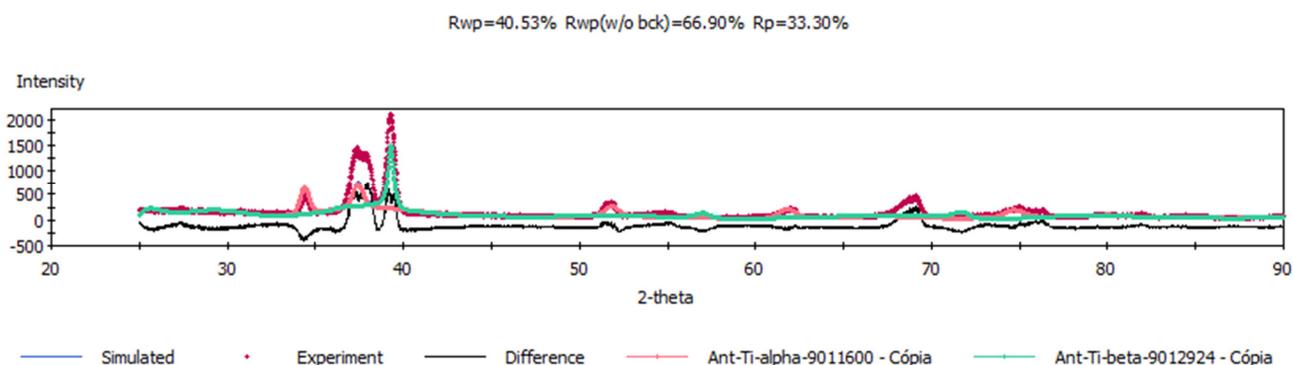


Figura 75 – Simulação realizada utilizando método de Rietveld para a liga Ti13Nb13Zr após tratamento térmico em temperatura de 900 °C durante 1h seguido de resfriamento em água.

Tabela XXVIII – Teor de fases presentes e parâmetros de rede obtidos por método de Rietveld para Liga Ti13Nb13Zr após tratamento térmico em temperatura de 900 °C durante 1h seguido de resfriamento em água.

Fase	Teor (%peso)	Parâmetros de Rede (Å)		
		a	b	c
α	64,53	2,993	---	4,780
β	35,47	3,206	---	---

Após tratamento na região de estabilidade da fase β seguido de resfriamento em água observa-se que apenas a fase α apresentou expansão nos seus parâmetros de rede e, novamente foi observado o aumento da fração volumétrica da fase α . O aumento da quantidade de resíduo indica que houve uma distorção da rede cristalina do material para uma proporção significativa do material em comparação com o estado inicial pré-tratamento térmico (Figura 64), confirmando as observações realizadas por MEV e EDS (Figura 57 e Tabela XV).

5.6. Propriedades Mecânicas – Dureza e Módulo de Elasticidade

5.6.1. Liga Ti13Nb13Zr obtida com Variação de Velocidade e Tempo de Moagem

A Figura 76 apresenta os valores de dureza Vickers obtidos para a Liga Ti13Nb13Zr após sinterização durante 10h produzida por moagem utilizando diferentes velocidades e tempos.

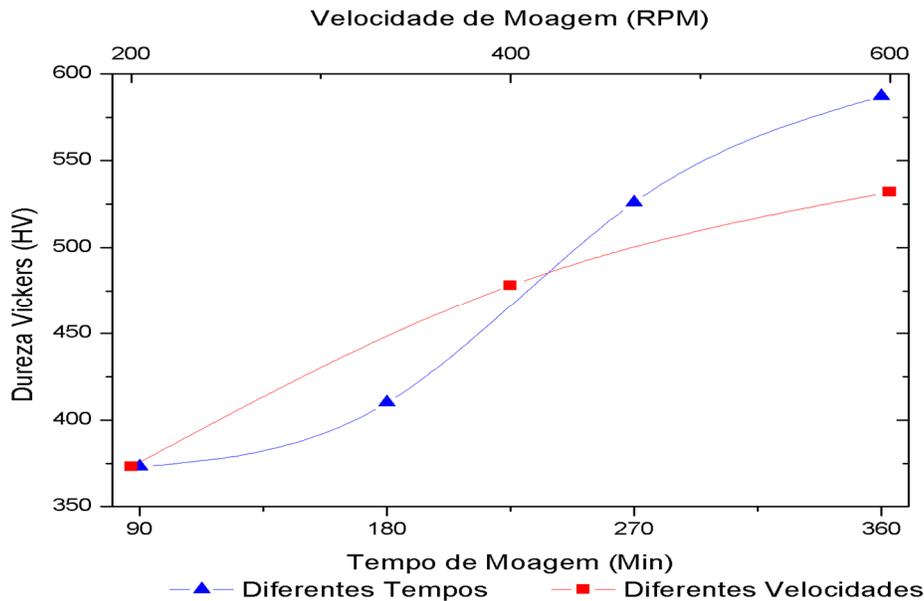


Figura 76 – Dureza Vickers obtida para a Liga Ti13Nb13Zr produzida por moagem em moinho planetário com diferentes tempos e velocidades, utilizando temperatura de sinterização de 1150 °C durante 10 horas.

Analisando os valores de dureza obtidos nota-se que conforme há o aumento do tempo e velocidade de moagem há o aumento na dureza do material. Comparando-se as microestruturas dos materiais apresentadas nas micrografias obtidas por MEV (Figura 33 e Figura 34) é possível verificar que o aumento da quantidade de precipitação da fase α e redução do tamanho de grão influenciam no aumento da dureza do material. O aumento do tempo e velocidade de moagem causam também o encruamento das partículas, que influencia no aumento da dureza (Nouri, et al., 2008).

Além do aumento da precipitação da fase α , outros efeitos que contribuem para o aumento da dureza são: o endurecimento dos pós, refinamento do tamanho de cristalito, endurecimento por dispersão devido ao aumento da contaminação gerada pela utilização de maiores tempos e velocidades de moagem, e endurecimento por solução sólida (Nouri, et al., 2011).

5.6.2. Liga TiNbZr com Diferentes Teores de Nb e Zr

A Figura 77 apresenta os valores de dureza Vickers e módulo de elasticidade obtidos para a Liga TiNbZr com diferentes teores de Nb e Zr. Como observado nas micrografias obtidas por MEV e comprovado pelas análises de raios X, o aumento do teor de Zr utilizado levou ao aumento da quantidade de fase α precipitada e conseqüente formação da estrutura de Widmanstätten. Isto elevou a quantidade de regiões de interface e contorno de grãos, que impedem a movimentação de discordâncias e aumentam a dureza do material (Yilmazer, et al., 2012).

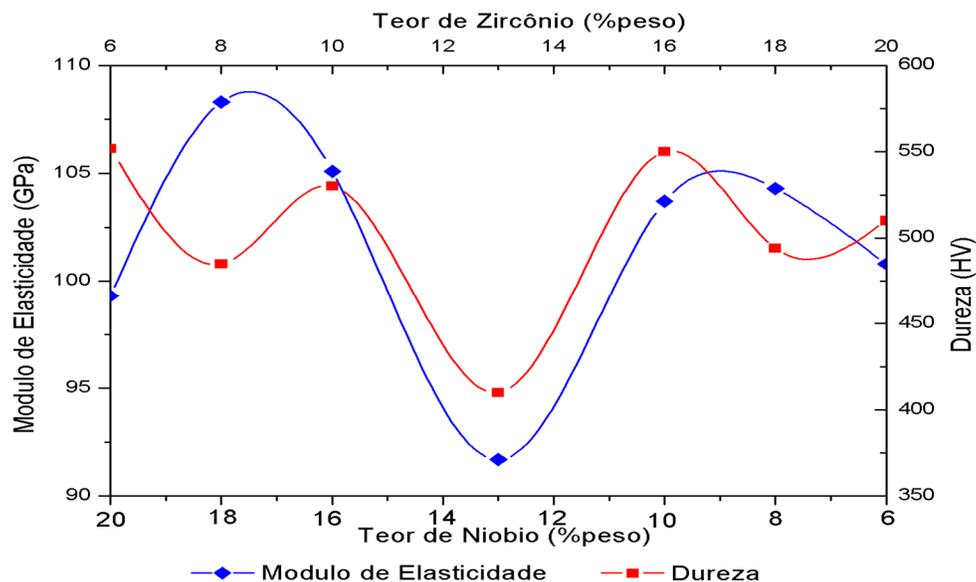


Figura 77 – Dureza Vickers e Módulo de Elasticidade obtidos para a Liga TiNbZr produzida por moagem em moinho planetário com diferentes teores de Nb e Zr, utilizando temperatura de sinterização de 1150 °C durante 10 horas.

Observa-se que a partir da composição padrão Ti13Nb13Zr para aumento do teor tanto de Nb, quanto de Zr há o aumento nos valores de módulo de elasticidade e dureza dos materiais.

O aumento do teor de Nb mantém a proporção entre fases α e β praticamente inalterada (Figura 78), porém como citado anteriormente, há a transformação da fase α martensítica para fase α de formato equiaxial, que possui maior teor de Ti. A fase α equiaxial possui maior módulo de elasticidade e o formato equiaxial de seus grãos também influencia nas propriedades mecânicas, contribuindo para o aumento de seus valores. A redução dos parâmetros de rede da fase α (Figura 79) também influenciam no aumento dos valores de propriedades mecânicas, devido ao aumento na força de ligação entre os átomos (Mello, 2004).

Para o aumento do teor de Zr ocorre o aumento da fração volumétrica da fase α tanto equiaxial quanto martensítica, porém ocorre a expansão dos parâmetros de rede da fase α . Apesar da proporção entre fases α e β ser alterada a favor da fase α , o equilíbrio maior entre fases α martensítica, que possui composição próxima ao nominal da liga, e a fase α equiaxial faz com que o aumento dos valores de propriedades mecânicas seja atenuado.

A liga Ti13Nb13Zr apresenta valor de módulo de elasticidade menor em comparação às outras composições e valor de dureza superior aos encontrados na literatura obtidos por fusão (Schneider, 2001) (Majumdar, et al., 2011) e M/P (Henriques, et al., 2010), sendo a composição mais indicada para utilização como biomaterial para aplicação em implantes ortopédicos.

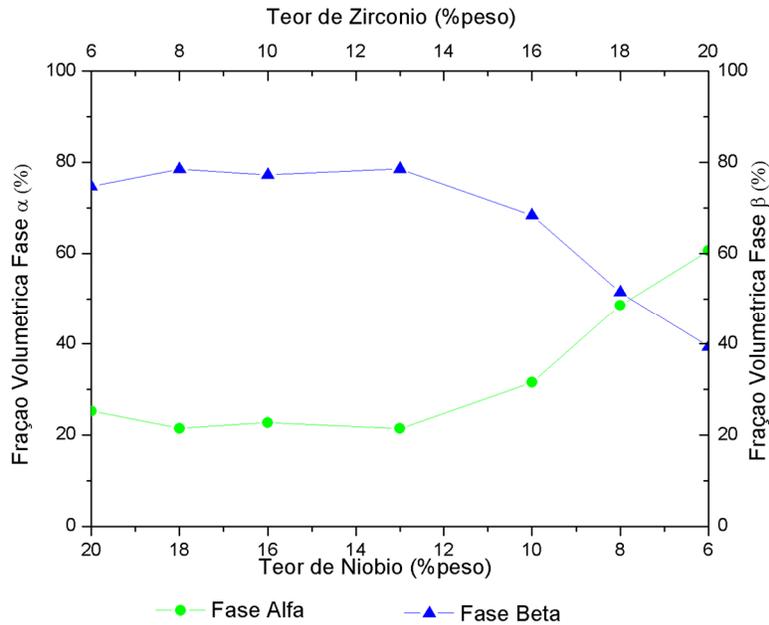


Figura 78 – Fração volumétrica das fases α e β presentes na liga TiNbZr com diferentes teores de Nb e Zr produzida por moagem com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizadas a 1150°C por 10h.

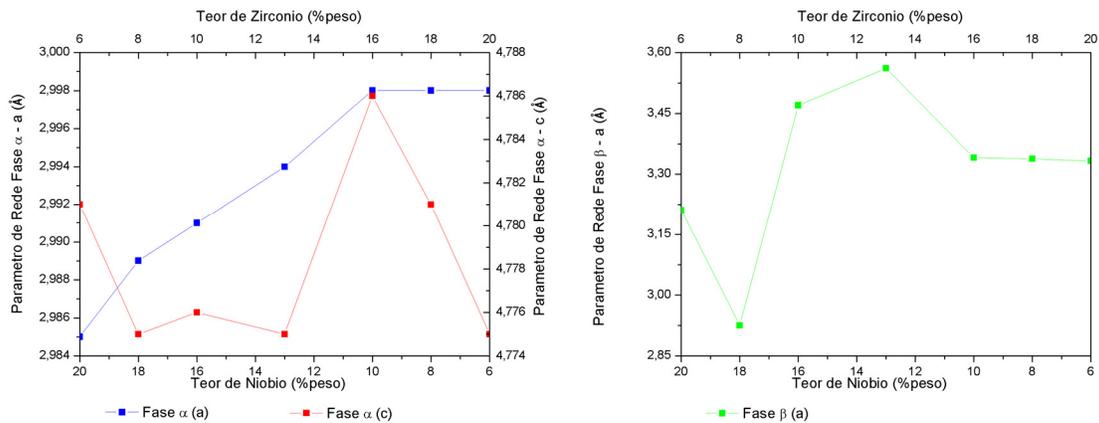


Figura 79 – Parâmetros de rede das fases α e β presentes na liga TiNbZr com diferentes teores de Nb e Zr produzida por moagem com velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterizadas a 1150°C por 10h.

5.6.3. Liga Ti13Nb13Zr após TT

A Tabela XXIX apresenta os valores de módulo de elasticidade obtidos para a Liga Ti13Nb13Zr após tratamento térmico com temperaturas de 650 e 900°C durante 1h com resfriamento ao forno e em água.

Tabela XXIX – Módulo de Elasticidade da Liga Ti13Nb13Zr após Tratamento Térmico em temperaturas acima e abaixo da α/β transus.

Temperatura (°C)	Módulo de Elasticidade (GPa)	
	Forno	Água
900	110,2	89,6
Condição Inicial	91,7	
650	101,8	96,1

O tratamento térmico realizado em temperatura abaixo da transição α/β produziu um aumento do valor de módulo de elasticidade em comparação ao valor inicial da liga Ti13Nb13Zr após sinterização devido à transformação da fase β metaestável em fase α , como observado nos resultados de simulação (Tabela XVIII, Tabela XXV e Tabela XXVI). Devido a apresentar menor redução dos parâmetros de rede da fase α e expansão da fase β , a condição de tratamento com resfriamento em água apresentou menor módulo de elasticidade na temperatura de 650°C.

O tratamento em temperatura acima da de transição α/β seguido de resfriamento em água proporcionou uma pequena redução no valor do módulo de elasticidade apesar de apresentar fração volumétrica maior de fase α , indicando que a alteração na microestrutura observada na Figura 57 que proporcionou o aumento da quantidade de fase α' , associado ao maior teor de Nb e menor teor de Ti presentes na fase α atuaram reduzindo o módulo de elasticidade do material.

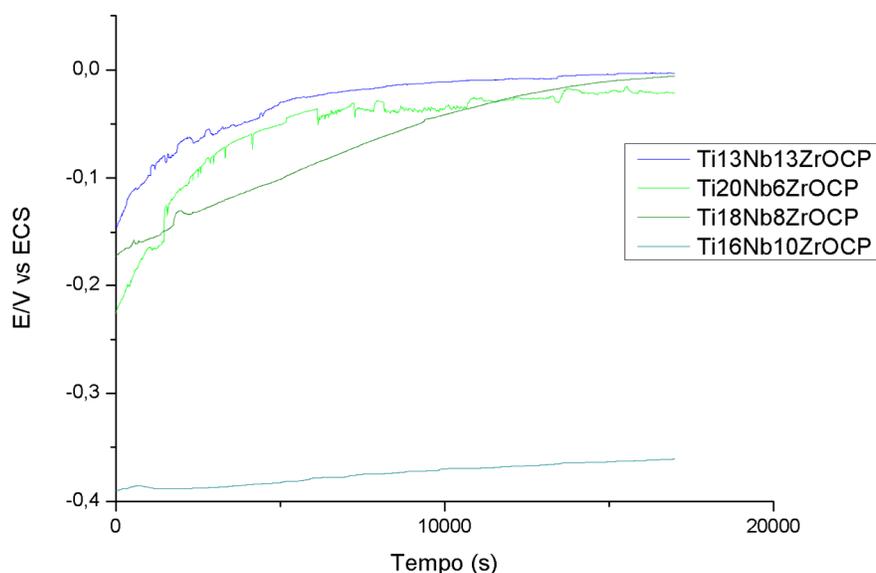
5.7. Ensaio Eletroquímicos na Liga TiNbZr com Diferentes Teores de Nb e Zr

5.7.1. Potencial de Circuito Aberto

5.7.1.1. Aumento de Nb

A Figura 80 apresenta potencial de circuito aberto nas primeiras 5 horas e a média das últimas 2 horas após imersão durante 72 horas em solução de Hanks para a Liga TiNbZr com aumento do teor de Nb.

As composições com aumento do teor de Nb apresentam uma tendência à estabilização em potenciais mais anódicos, indicando que como não aconteceram alterações significativas na fração volumétrica das fases presentes em comparação com a composição Ti13Nb13Zr, a alteração microestrutural ocasionada pela redução da precipitação de fase α intragranular observada no MEV possibilitou este efeito.



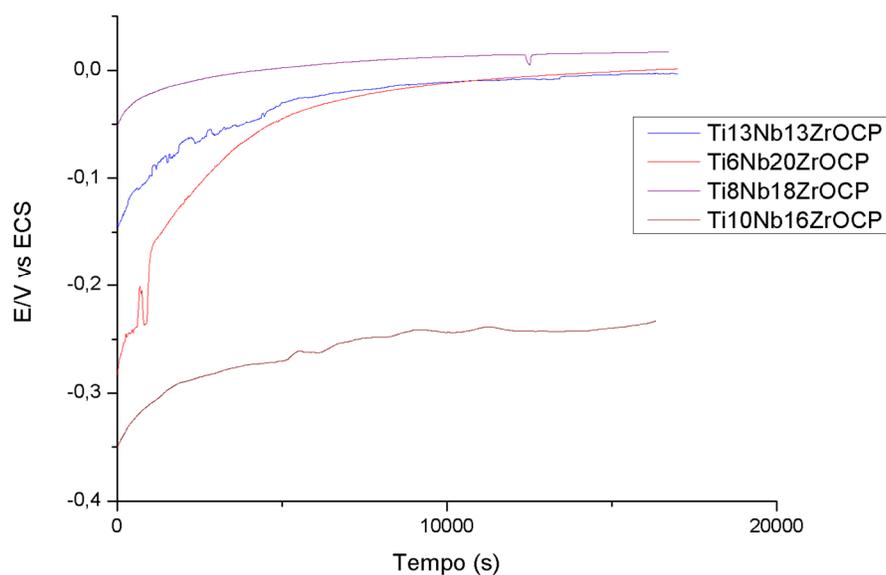
Composição	Potencial a Circuito Aberto (mV)
Ti20Nb6Zr	179
Ti18Nb8Zr	316
Ti16Nb10Zr	-127
Ti13Nb13Zr	-68

Figura 80 – Potencial a Circuito Aberto nas 5h iniciais e após imersão durante 72h em solução de Hanks a 25 °C para a liga TiNbZr com aumento de Nb.

5.7.1.2. Aumento de Zr

A Figura 81 apresenta as primeiras 5 horas das curvas de potencial a circuito aberto e a média das últimas 2 horas após imersão durante 72 horas em solução de Hanks para a Liga TiNbZr com aumento do teor de Zr.

Os valores encontrados de potencial a circuito aberto indicam que com o aumento do teor de Zr e conseqüente aumento da fração volumétrica da fase α houve uma alteração do potencial para valores mais negativos, o que está de acordo com a literatura, que diz que a fase α é mais susceptível à corrosão (Assis, 2006).



Composição	Potencial a Circuito Aberto (mV)
Ti13Nb13Zr	-68
Ti10Nb16Zr	-357
Ti8Nb18Zr	-240
Ti6Nb20Zr	-328

Figura 81 – Potencial a Circuito Aberto nas 5h iniciais e após imersão durante 72h em solução de Hanks a 25 °C para a liga TiNbZr com aumento de Zr.

5.7.2. Polarização

5.7.2.1. Aumento de Nb

A Figura 82 apresenta as curvas potenciodinâmicas e os valores de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) obtidas após imersão durante 72 horas em solução de Hanks para a Liga TiNbZr com aumento do teor de Nb.

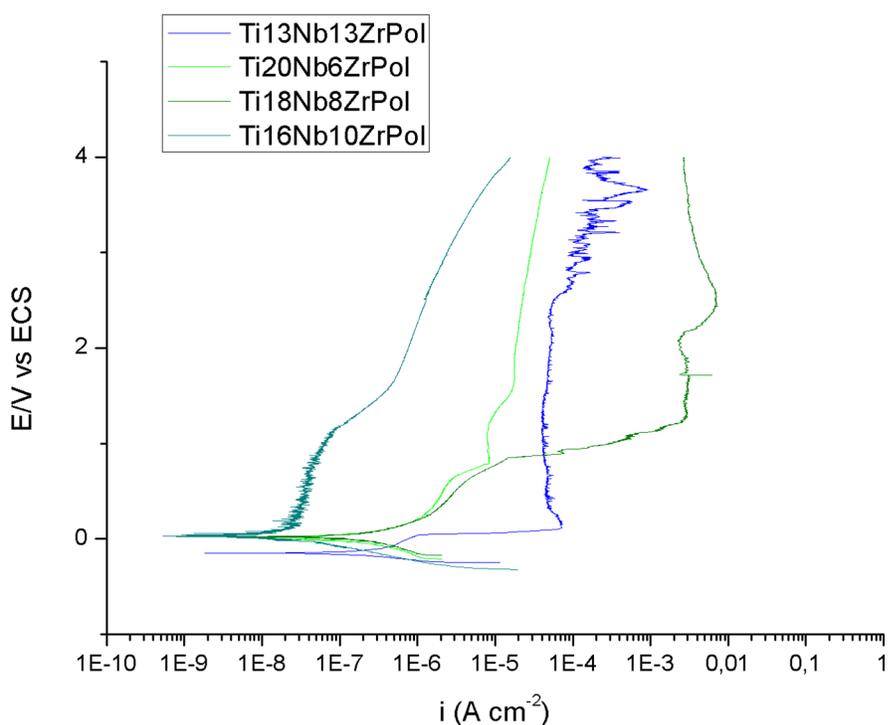


Figura 82 – Curvas potenciodinâmicas da Liga TiNbZr com aumento de Nb obtidas após imersão por 72h em solução de Hanks a 25°C.

A liga Ti13Nb13Zr apresenta aumento da densidade de corrente i conforme aumento do potencial de polarização até aproximadamente 100mV, onde a corrente atinge uma estabilidade em torno de $5 \cdot 10^{-5} A\ cm^{-2}$ que se mantém até o potencial de 2,6 V, comportamento típico de um material passivo (Assis, et al., 2007) (McMahon, et al., 2012). Acima do potencial de 2,6 V há uma região de instabilidade que indica a ocorrência de formação de trincas no filme passivo, por onde acontece a corrosão, que causa picos de corrente.

Com o aumento do teor de Nb há variações na densidade de corrente em que ocorre a estabilidade, e o potencial em que isto ocorre é de aproximadamente 1 V. Não são observados potenciais de breakdown na faixa de potenciais de teste utilizada, indicando que os filmes formados na superfície dos materiais são muito íntegros e protetores (Yang, et al., 2013).

A Tabela XXX apresenta os valores dos parâmetros cinéticos obtidos das curvas de polarização realizadas após imersão durante 72 horas em solução de Hanks para a Liga TiNbZr com aumento do teor de Nb.

Tabela XXX – Parâmetros cinéticos obtidos das curvas de polarização realizadas após imersão durante 72 horas em solução de Hanks para a Liga TiNbZr com aumento do teor de Nb.

Composição	Potencial a Circuito Aberto (mV)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (A.cm ⁻²)	R_p (Ω)
Ti20Nb6Zr	179	135	$7,87 \cdot 10^{-6}$	$9,66 \cdot 10^3$
Ti18Nb8Zr	316	144	$1,85 \cdot 10^{-6}$	$2,77 \cdot 10^4$
Ti16Nb10Zr	-127	---	---	---
Ti13Nb13Zr	-68	-182	$3,68 \cdot 10^{-7}$	$5,02 \cdot 10^5$

Observa-se que o potencial de corrosão E_{corr} final sofre alteração em seu valor após o término do período de realização dos testes, devido à modificação da superfície exposta do material (Martim, 2013). Isto era esperado devido ao teste ser iniciado em potencial catódico em relação ao potencial de corrosão para que o filme passivo seja removido ao menos parcialmente como consequência dos potenciais iniciais altamente redutores (Assis, et al., 2006).

Com o aumento do teor de Nb há um deslocamento do potencial de corrosão para valores mais anódicos, indicando a presença de uma melhor superfície no metal. A menor corrente de corrosão por sua vez indica melhor resistência à corrosão, ou a presença de um filme mais protetor na superfície (Huang, et al., 2013).

5.7.2.2. Aumento de Zr

A Figura 83 apresenta as curvas potenciodinâmicas e os valores de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) obtidas após imersão durante 72 horas em solução de Hanks para a Liga TiNbZr com aumento do teor de Zr.

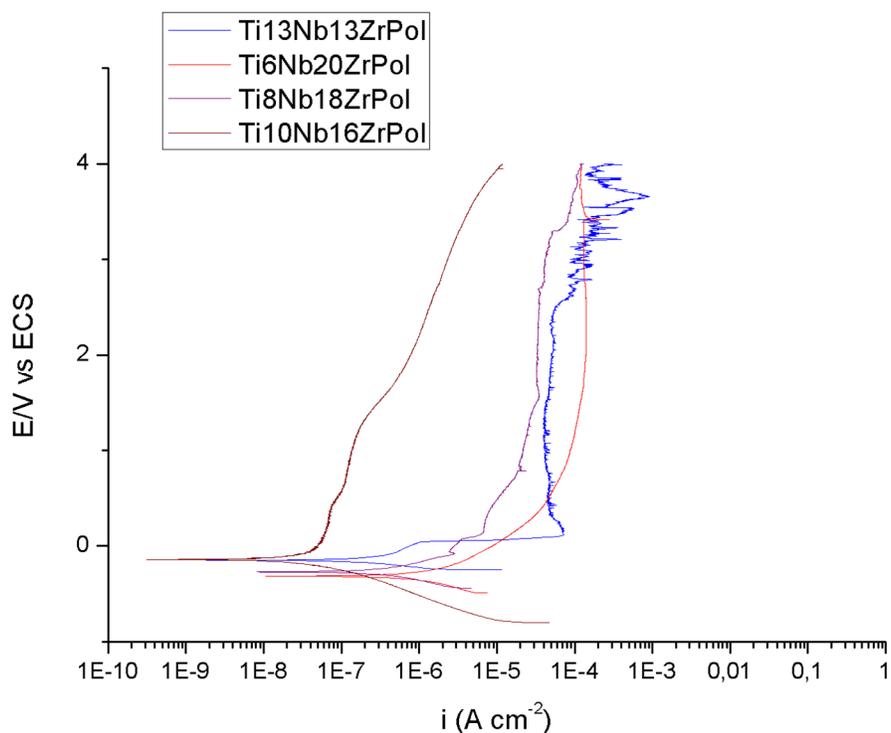


Figura 83 – Curvas potenciodinâmicas da Liga TiNbZr com aumento de Zr obtidas após imersão por 72h em solução de Hanks a 25°C.

O aumento do teor de Zr provoca um aumento da densidade de corrente de corrosão observada, causada possivelmente pelo aumento da fração volumétrica da fase α , que possui menor resistência à corrosão em comparação à fase β (Assis, 2006).

A Tabela XXXI apresenta os valores dos parâmetros cinéticos obtidos das curvas de polarização realizadas após imersão durante 72 horas em solução de Hanks para a Liga TiNbZr com aumento do teor de Zr.

Tabela XXXI – Parâmetros cinéticos obtidos das curvas de polarização realizadas após imersão durante 72 horas em solução de Hanks para a Liga TiNbZr com aumento do teor de Zr.

Composição	Potencial a Circuito Aberto (mV)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (A.cm ⁻²)	R_p (Ω)
Ti13Nb13Zr	-68	-182	$3,68 \cdot 10^{-7}$	$5,02 \cdot 10^5$
Ti10Nb16Zr	-357	---	---	---
Ti8Nb18Zr	-240	-465	$1,22 \cdot 10^{-5}$	$1,03 \cdot 10^4$
Ti6Nb20Zr	-328	-380	$8,41 \cdot 10^{-6}$	$1,38 \cdot 10^3$

Há uma tendência de deslocamento do potencial de corrosão E_{corr} para valores mais catódicos conforme o aumento do teor de Zr. Observa-se também que há um aumento da corrente de corrosão para valores maiores em comparação com os apresentados na Tabela XXX, e ocorre a redução da resistência de polarização, indicando que as composições com aumento do teor de Zr são menos resistentes à corrosão em comparação com as composições com aumento do teor de Nb.

5.8. Ensaio de Citotoxicidade

Os extratos das amostras das ligas de titânio não apresentaram coloração alterada em relação à do meio de cultura. Antes de adicionar a solução de MTS/PMS, os extratos incubados com as células foram retirados dos poços. Após este procedimento, adicionou-se 100µL da solução composta por 80% de meio de cultura com soro e 20% de solução de MTS/PMS (20:1). As placas foram incubadas por 2 horas e em seguida lidas em leitor de microplacas a 490nm. A Tabela XXXII mostra o pH inicial dos extratos antes das diluições (concentração de 100%).

Tabela XXXII – Valores de pH dos extratos na concentração de 100%.

Extratos	Teor (%peso)
Controle Positivo (Fenol 0,5%)	7,36
Controle Negativo (Ticp)	7,64
Ti13Nb13Zr	7,86
Ti20Nb6Zr	7,80
Ti6Nb20Zr	7,80

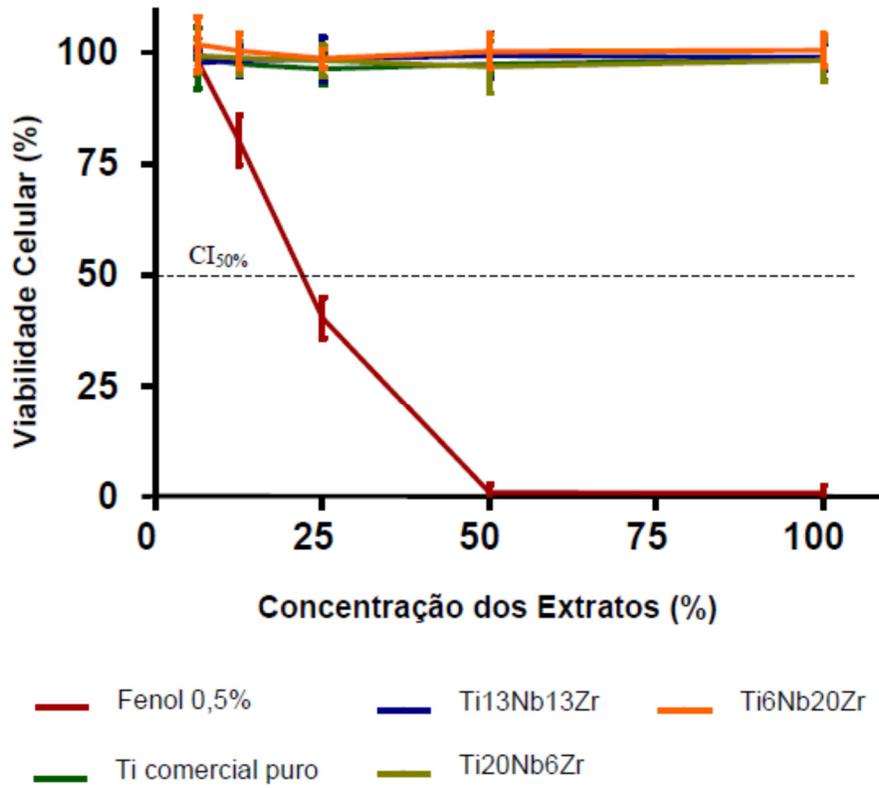


Figura 84 – Teste de viabilidade celular.

A avaliação de viabilidade celular in vitro demonstrou que nenhuma das composições apresenta concentração inibitória (CI) abaixo de 50%, não sendo observados efeitos citotóxicos para os materiais analisados, o que indica que os materiais possuem potencial para uso em aplicações biomédicas.

6. Conclusões

i. A moagem utilizando pote de zircônia e bolas de ZrO-Y diminui o teor de contaminação do material, porém a menor eficiência de moagem comparada à amostra produzida utilizando pote de aço inox e bolas de aço duro, gerou um particulado com distribuição de tamanho menos homogênea, o que refletiu em regiões com altos teores de Ti e Nb após sinterização quando processados sob mesmas condições de moagem.

ii. O aumento do tempo e velocidade de moagem utilizados produziu particulados com maior homogeneidade de distribuição de tamanhos e menor tamanho médio. A precipitação da fase α aumentou conforme o aumento do tempo e velocidade de moagem devido ao aumento da temperatura de transição α/β ocasionado pela redução do tamanho dos grãos de fase β . Regiões contendo altas concentrações de Ti e Nb não são mais observadas para tempos de moagem a partir de 180 min e a liga TiNbZr com diferentes teores de Nb e Zr fabricada utilizando velocidade de 200 rpm durante 180 min e sinterização a 1150 °C por 10h produziu amostras com boa homogeneidade microestrutural e densidade.

iii. O aumento do teor de Nb inibiu a precipitação da fase α no interior dos grãos, e não houveram alterações significativas nas frações volumétricas das fases α e β presentes no material, indicando que a fase α martensítica presente no interior dos grãos da composição inicial transforma-se em fase α de formato equiaxial, que possui maior módulo de elasticidade. Isso refletiu em um aumento dos valores de módulo de elasticidade e dureza dos materiais.

iv. O aumento do teor de Zr proporcionou o aumento da fração volumétrica de fase α e levou à formação da estrutura de Widmanstätten, com precipitação da fase α martensítica no interior dos grãos em forma de agulhas. Apesar de a proporção entre fases α e β ter sido alterada em favor da fase α , a presença da

fase α martensítica fez com que o aumento do módulo de elasticidade tenha sido atenuado.

v. A susceptibilidade à corrosão foi alterada conforme a variação dos teores de Nb e Zr presentes no material, sendo que composições com maiores teores de Nb apresentaram melhores características de resistência à corrosão, indicando a presença de um filme mais protetor na superfície do material.

vi. O tratamento térmico realizado em temperaturas acima e abaixo da de transição α/β aumentou a quantidade de fase α precipitada nos materiais, que produziu um aumento nos valores de módulo de elasticidade, exceto para a condição de tratamento a 900 °C seguido de resfriamento em água, que apesar de apresentar fração volumétrica maior de fase α , possui módulo de elasticidade similar à condição após sinterização sem tratamento, indicando que a alteração na microestrutura, associada à presença e composição da fase α martensítica influenciaram na redução do módulo de elasticidade.

vii. A avaliação de viabilidade celular demonstrou que nenhum dos materiais analisados apresentou concentração inibitória inferior a 50%, indicando que as ligas possuem potencial para aplicações biomédicas, sendo possível a realização de testes complementares.

A liga Ti₁₃Nb₁₃Zr produzida com velocidade de moagem de 200 rpm durante 180 min apresentou a melhor combinação de propriedades mecânicas e microestruturais entre as composições estudadas, sendo a mais indicada para utilização como biomaterial para aplicação em implantes ortopédicos.

7. Referências Bibliográficas

Aleixo, G.T. “Obtenção, Caracterização Microestrutural e Mecânica de Ligas Ti-Nb-Sn Aplicadas em Implantes Ortopédicos.” Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

Arabajian, N.L., V.I. Serdobintsev, V.M. Tavkhelidze, T.A. Peradze, Y.I. Stamateli, e K.M. Gorgadze. “Effect of hydrogen on internal friction and elastic modulus in titanium alloys.” *Acta Materialia* 57 (2009): 715-721.

Assis, S.L. “Investigação Da Resistência À Corrosão Da Liga Ti-13Nb-13Zr Por Meio De Técnicas Eletroquímicas E De Análise De Superfície.” Tese de Doutorado, USP/IPEN, São Paulo, 2006.

Assis, S.L., e I. Costa. “The Effect of Polarisation on the Electrochemical Behavior of Ti-13Nb-13Zr Alloy.” *Materials Research*, 2007: 293-296.

Assis, S.L., S. Wolynech, e I. Costa. “Corrosion Characterization of Titanium Alloys by Electrochemical Techniques.” *Electrochimica Acta*, 2006: 1815-1819.

Azevedo, C.R.F., D. Rodrigues, e F. Beneduce Neto. “Ti-Al-V powder metallurgy (PM) via the hydrogenation–dehydrogenation (HDH) process.” *Journal of Alloys And Compounds* 353 (2003): 217-227.

Bania, P.J. “Beta Titanium Alloys and their Role in the Titanium Industry.” *Journal of Metals* 46 (1994): 16-19.

Black, J., e G.W. Hastings. *Handbook of biomaterials properties*. Londres: Chapman and Hall, 1998.

Bocanegra-Bernal, M.H. "Hot Isostatic Pressing (HIP) technology and its applications to metals and ceramics." *Journal of Materials Science*, 2004: 6399-6420.

Braga, N.A., N.G. Ferreira, e C.A.A. Cairo. "Obtenção de Titânio Metálico com Porosidade Controlada por Metalurgia do Pó." *Química Nova* 30 (2007): 450-457.

Brailovsk, V., et al. "Bulk and porous metastable beta Ti–Nb–Zr(Ta) alloys for biomedical applications." *Materials Science and Engineering C* 31 (2011): 643-657.

Bridier, F., P. Villechaise, e J. Mendez. "Slip and fatigue crack formation processes in an α/β titanium alloy in relation to crystallographic texture on different scales." *Acta Materialia* 56 (2008): 3951-3962.

Callister Jr., W.D. *Materials Science and Engineering - An Introduction*. 7ª Edição. John Wiley & Sons, 2007.

Dabhade, V.V., T.R.R. Mohan, e P. Ramakrishnan. "Sintering behavior of titanium–titanium nitride nanocomposite powders." 453 (2008): 215-221.

Davidson, J.A., e P. Kovacs. Biocompatible Low Modulus Titanium Alloy for Medical Implants. Estados Unidos da América. 8 de Dezembro de 1992.

De Matos, F.S.L. "Os Minerais Críticos Estratégicos e a Mobilização Econômica Nacional - O Caso Específico do Nióbio." Seção de Assuntos de Logística e Mobilização da Escola Superior de Guerra, 2007, 108-119.

DNPM. "Balanço Mineral Brasileiro." Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM, 2001.

Donachie Jr., M. J. *Titanium: a technical guide*. Metals Park, OH: ASM International, 1988.

Duvaizem, J.H. “Estudo as Propriedades Mecânicas e Microestruturais de Ligas à Base de Titânio-Nióbio-Zircônio Processados com Hidrogênio e Metalurgia do Pó Para Utilização em Implantes Dentários.” Dissertação de Mestrado, IPEN/USP, São Paulo, 2009.

Ebisuzaki, Y., e M. O'Keeffe. “The Solubility of Hydrogen in Transition Metals and Alloys.” *Progress in Solid State Chemistry*, 1967: 187-211.

Fedotov, S.G. “Dependence of the Elastic Properties of Titanium Alloys on Their Composition and Structure.” In: *Titanium and Its Alloys*, por I.I. Kornilov. Jerusalem, 1966.

Florêncio, O., J.M. Chaves, P.S. Silva Jr, e S.G. Schneider. “Estudo do Comportamento Elástico da Liga Ti-13Nb-13Zr Submetida a Diferentes Tratamentos Térmicos.” *19º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. Campos do Jordão, SP, Brasil, 2010.

Gao, W., W. Li, J. Zhou, e P.D. Hodgson. “Thermodynamics approach to the hydrogen diffusion and phase transformation in titanium particles.” *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011): 2523-2529.

Geetha, M., A.K. Singh, K. Muraleedharan, A.K. Gogia, e R. Asokamani. “Effect of thermomechanical processing on microstructure of a Ti–13Nb–13Zr alloy.” *Journal of Alloys And Compounds* 329 (2001): 264-271.

Geetha, M., A.K. Singh, R. Asokamani, e A.K. Gogia. “Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review.” *Progress in Materials Science* 54 (2009): 397-425.

Gepreel, M.A., e M. Niinomi. “Biocompatibility of Ti-Alloys for Long-Term Implantation.” *Journal of The Mechanical Behaviour of Biomedical Materials* , 2013: 407-415.

Hallab, N.J., S. Anderson, T. Stafford, e J.J. Jacobs. "Hypersensitivity responses in patients with total hip arthroplasty." *Journal of Orthopaedic Research* 23 (2005): 384-391.

Henriques, V.A.R., C.E. Bellinati, e C.R.M. Silva. "Production of Ti-6%Al-7%Nb Alloy by Powder Metallurgy (P/M)." *Journal of Materials Processing Technology* 118 (2001): 212-215.

Henriques, V.A.R., C.R.M. Silva, e J.C. Bressiani. "Utilização de Técnicas de Metalurgia do Pó (M/P) na Obtenção da Liga Ti-13Nb-13Zr." *Revista Metalurgia e Materiais* 59 (2003).

Henriques, V.A.R., E.T. Galvani, S.L.G. Petroni, M.S.M. Paula, e T.G. Lemos. "Production of Ti-13Nb-13Zr alloy for surgical implants by powder metallurgy." *Journal of Materials Science* 45 (2010): 5844-5850.

Ho, Wen-Fu, Shih-Ching Wu, Shih-Kuang Hsu, Yu-Chi Li, e Hsueh-Chuan Hsu. "Effects of molybdenum content on the structure and mechanical properties of as-cast Ti-10Zr-based alloys for biomedical applications." *Materials Science and Engineering C* 32 (2012): 517-522.

Huang, H.H., C.P. Wu, Y.S. Sun, H.M. Huang, e T.H. Lee. "Enhanced Corrosion Resistance and Biocompatibility of β -Type Ti-25Nb-25Zr Alloy by Electrochemical Anodization." *Thin Solid Films*, 2013.

Koike, M., Z. Cai, H. Fujii, M. Brezner, e T. Okabe. "Corrosion Behavior of Cast Titanium with Reduced Surface Reaction Layer Made by a Face-Coating Method." *Biomaterials*, 2003: 4541-4549.

Kuroda, D., M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, e T. Yashiro. "Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant material." *Materials Science Engineering A* 243 (1998): 244-249.

Laheurte, P., F. Prima, A. Eberhardt, T. Gloriant, M. Wary, e E. Patoor. "Mechanical properties of low modulus β titanium alloys designed from the electronic approach." *Journal of the Mechanical Behaviour of Biomedical Materials* 3 (2010): 565-573.

Li, M.Q., e Y.Y. Lin. "The optical micrographs and texture of the hydrogenated Ti60 titanium alloy by the equal-channel angular pressing." *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010): 5703-5707.

Liqiang, W., Y. Guanjun, Y. Huabin, C. Jimin, L. Weijie, e Z. Di. "Characterization of Microstructure and Mechanical properties of TiNbZr Alloy During Heat Treatment." *Rare Metal Materials and Engineering* 38, n. 7 (2009): 1136-1140.

Liu, B., Y. Liu, X.Y. He, H.P. Tang, e L.F. Chen. "Low cycle fatigue improvement of powder metallurgy titanium alloy through thermomechanical treatment." *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 18 (2008): 227-232.

Liu, Y., L.F. Chen, H.P. Tang, C.T. Liu, B. Liu, e B.Y. Huang. "Design of powder metallurgy titanium alloys and composites." *Materials Science and Engineering A* 418 (2006): 25-35.

Long, M., e H.J. Rack. "Titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective." *Biomaterials* 19 (1998): 1621-1639.

Majumdar, P., S.B. Singh, e M. Chakraborty. "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* 4 (2011): 1132-1144.

Majumdar, P., S.B. Singh, e M. Chakraborty. "Wear response of heat-treated Ti-13Zr-13Nb alloy in dry condition and simulated body fluid." *Wear* 264 (2008): 1015-1025.

Majumdar, Pallab. "Effects of heat treatment on evolution of microstructure of boron free and boron containing biomedical Ti-13Zr-13Nb alloys." *Micron* 43 (2012): 876-886.

Martim, J.G. "Modificação de Superfície da Liga Ti-6Al-4V para Aplicação Biomédica." Dissertação de Mestrado, Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista - UNESP, Botucatu, 2013.

McGregor, D.B., R.A. Baan, C. Partensky, e J.M. Rice. "Evaluation of the carcinogenic risks to humans associated with surgical implants and other foreign bodies." *Journal of Cancer*, 2000.

McLellan, R.B., e C.G. Harkins. "Hydrogen Interactions with Metals." *Materials Science and Engineering*, 1975: 5-35.

McMahon, R.E., et al. "A Comparative Study of the Cytotoxicity and Corrosion Resistance of Nickel-Titanium and Titanium-Niobium Shape Memory Alloys." *Acta Biomaterialia*, 2012: 2863-2870.

Mello, G.M.R. "Efeito de Elementos Betagênicos na Estabilidade de Fases e Propriedades de Ligas de Titânio para Implantes Ortopédicos." Tese de Doutorado, Unicamp, 2004.

Monzani, D., e J.O.A. Paschoal. "Redução de tetracloreto de zircônio por magnésio." *43º Congresso Anual da ABM*. 1988.

Müller, F.A., et al. "In vitro apatite formation on chemically treated (P/M) Ti-13Nb-13Zr." *Dental Materials*, 2008: 50-56.

Murakami, Y. "Critical review phase transformation and heat treatment." *INTERNATIONAL CONFERENCE ON TITANIUM*. Warrendale, 1980. 153-167.

Niinomi, M. "Mechanical properties of biomedical titanium alloys." *Materials Science and Engineering* 243 (1998): 231-236.

Niinomi, Mitsuo. "Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications." *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2008: 30-42.

Niinomi, Mitsuo, Masaaki Nakai, e Junko Hieda. "Development of new metallic alloys for biomedical application." *Acta Biomaterialia*, 2012.

Nouri, A., P.D. Hodgson, e C. Wen. "Effect of ball-milling time on the structural characteristics of biomedical porous Ti–Sn–Nb alloy." *Materials Science and Engineering C 31* (2011): 921-928.

Nouri, A., X. Chen, Y. Li, Y. Yamada, P.D. Hodgson, e C. Wen. "Synthesis of Ti-Sn-Nb Alloy by Powder Metallurgy." *Materials Science and Engineering A*, 2008: 562-570.

Oh, Ik-Hyun , Naoyuki Nomura, Naoya Masahashi, e Shuji Hanada. "Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering." *Scripta Materialia* 49 (2003): 1197-1202.

Okazaki, Yoshimitsu , e Emiko Gotoh. "Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro." *Biomaterials* 26 (2005): 11-21.

Oliveira, N.T.C., E.A. Ferreira, L.T. Duarte, S.R. Biaggio, R.C. Rocha-Filho, e N Bocchi. "Corrosion Resistance of Anodic Oxides on the Ti-50Zr and Ti-13Nb-13Zr Alloys." *Electrochimica Acta*, 2006: 2068-2075.

Oréfice, Rodrigo Lamberto, Marivalda de Magalhães, e Herman Sander Mansur. *Biomateriais - Fundamentos e Aplicações*. Cultura Médica, 2006.

Park, Joon B., e Joseph D. Bronzino. *Biomaterials: principles and applications*. Boca Raton: CRC Press, 2003.

Ribeiro, A.L.R., R. Caram Jr, F.F. Cardoso, R.B. Fernandes Filho, e L.G. Vaz. "Mechanical, physical, and chemical characterization of Ti-35Nb-5Zr and Ti-35Nb-10Zr casting alloys." *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 20 (2009): 1629-1636.

Robertson, I.M., e G.B. Schaffer. "Design of Titanium Alloy for Efficient Sintering to Low Porosity." *Powder Metallurgy*, 2009: 311-315.

Schneider, S., S.G. Schneider, S. Rodrigues, e C.Z. Pires. "Estudo Comparativo das Propriedades Mecânicas de Ligas Ti-XNb-13Zr." *17° CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2006.

Schneider, S.G. "Obtenção e caracterização da liga Ti-13Nb-13Zr para aplicação como biomaterial." Tese de Doutorado, USP/IPEN, São Paulo, 2001.

Schwanke, C.M. "Obtenção de Titânio Particulado pelo Processo de Hidretação-Dehidretação." Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

Seagle, S.R. "The state of the USA titanium industry in 1995." *Materials Science and Engineering A* 213 (1996): 1-7.

Silva, L.G.O. "Nióbio: Mercado Nacional e Internacional." Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 1994.

Silva, Luciano Monteiro da, Ana Paula Rosifini Alves Claro, Marília Afonso Rabelo Buzalaf, e Carlos Roberto Grandini. "Influence of the Substitutional Solute on the Mechanical Properties of Ti-Nb Binary Alloys for Biomedical Use." *Materials Research* 15 (2012): 355-358.

Song, Y., D.S. Xu, R. Yang, D. Li, W.T. Wu, e Z.X. Guo. "Theoretical study of the effects of alloying elements on the strength and modulus of beta-type bio-titanium alloys." *Materials Science and Engineering A*, n. 260 (1999): 269-274.

Su, Y., L. Wang, L. Luo, X. Jiang, J. Guo, e H. Fu. "Deoxidation of Titanium alloy using hydrogen." *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009): 8958-8963.

Tal-Gutelmacher, E., e D. Eliezer. "Hydrogen Cracking in Titanium-Based Alloys." *Journal of Alloys and Compounds*, 2005: 621-625.

Tang, X., T. Ahmed, e H.J. Rack. "Phase transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys." *Journal of Materials Science* 35 35 (2000): 1805-1811.

Wang, X., Y. Li, J. Xiong, P.D. Hodgson, e C. Wen. "Porous TiNbZr alloy scaffolds for biomedical applications." *Acta Biomaterialia* 5 (2009): 3616-3624.

Williams, David F. "On the mechanisms of biocompatibility." 29, n. 20 (Julho 2008): 2941-2953.

Xu, J.J., H.Y. Cheung, e S.Q. Shi. "Mechanical properties of titanium hydride." *Journal of Alloys And Compounds* 436 (2007): 82-85.

Yang, S., D.C Zhang, M. Wei, H.X. Su, W. Wu, e J.G. Lin. "Effects of the Zr and Mo contents on the electrochemical corrosion behavior of Ti-22Nb Alloy." *Materials and Corrosion*, 2013: 402-407.

Yilmazer, H., et al. "Heterogeneous structure and mechanical hardness of biomedical β -type Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr subjected to high-pressure torsion." *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 10 (2012): 235-245.

Zhang, Wensheng, Zhaowu Zhu, e Chu Yong Cheng . "A literature review of titanium metallurgical processes." *Hydrometallurgy*, 2011: 177-188.