UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

BEATRIZ ZULEIKA DE MACEDO

Estudo do comportamento em fadiga de alto ciclo da liga Ti-35Nb-7Zr
para aplicações biomédicas

Lorena
2018

BEATRIZ ZULEIKA DE MACEDO

Estudo do comportamento em fadiga de alto ciclo da liga Ti-35Nb-7Zr
para aplicações biomédicas

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da
Universidade de São Paulo para a obtenção do título de
Doutora em Ciências do Programa de Pós-Graduação
em Engenharia de Materiais na área de Concentração:
Materiais Convencionais e Avançados.

Orientadora: Prof^ª Dr^a. Sandra Giacomini Schneider
Co-orientador: Prof. Carlos Antonio Reis Pereira
Baptista

Versão Corrigida

Lorena
2018

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Macedo, Beatriz Zuleika de
Estudo do comportamento em fadiga de alto ciclo
da liga Ti-35Nb-7Zr para aplicações biomédicas /
Beatriz Zuleika de Macedo; orientadora Sandra
Giacomin Schneider; co-orientador Carlos Antonio
Reis Pereira Baptista - Versão Corrigida. - Lorena,
2018.
170 p.

Tese (Doutorado em Ciências - Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Materiais na Área de
Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de
Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2018

1. Ligas ti-beta. 2. Fadiga de alto ciclo. 3.
Propriedades microestruturais. 4. Propriedades
mecânicas. 5. Biomateriais. I. Título. II. Schneider,
Sandra Giacomin, orient. III. Baptista, Carlos
Antonio Reis Pereira, co-orient.

Aos meus pais, Fátima e Jeremias, à minha irmã Raquel e ao meu amado André com carinho e gratidão por todo amor recebido, aos quais serei grata até o fim dos meus dias.

AMO VOCÊS.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço imensamente a Deus, Senhor da minha vida e da minha história, por nunca ter me desamparado, por ser minha força e alegria, sempre. Por todo caminho que percorri até hoje, inclusive pelos obstáculos, pelas vitórias já conquistadas e por aquelas que certamente virão. Agradeço também à Maria Santíssima, a quem me consagrei inteiramente, por seu amor maternal.

Aos meus pais Jeremias e Fátima e à minha irmã Raquel por serem minha família amorosa e acolhedora em todos os momentos da minha vida.

Ao meu amado André Agostinho, que chegou em minha vida no momento em que eu mais precisava e de uma maneira tão suave...Meu melhor amigo, meu parceiro, namorado, meu presente de Deus. Agradeço por todo o amor, por me trazer tanta força em meio à minha fraqueza e não me deixar desistir, me dizendo assim: “Amor, segura forte a minha mão e vamos juntos enfrentar essa vida!!!”.

À Prof^a Dr^a Sandra Giacomini Schneider pela orientação, incentivo, paciência, confiança e por todo apoio e amizade ao longo de todas as etapas desta tese e ao longo dos nossos 10 anos de trabalho conjunto. Deixo também meu agradecimento ao Prof. Sergio Schneider por todos esses anos de parceria e amizade.

Ao Prof. Carlos Antonio Reis Pereira Baptista pela co-orientação, confiança, atenção e auxílio no desenvolvimento do trabalho.

A EEL/USP pela oportunidade de realização do doutorado e por oferecer condições para que o trabalho fosse executado.

A CAPES e posteriormente ao CNPq pela concessão da Bolsa de Doutorado.

Ao Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso, pela colaboração na obtenção das imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Ao Prof. Dr. Oliverio Moreira de Macedo Silva e ao técnico Sr. João pela disponibilidade e ajuda na utilização do Microscópio Eletrônico de Varredura na AMR-DCTA.

Ao Prof. Dr. Antonio Augusto Couto e ao técnico Sr. Nildemar do IPEN-CNEN/SP pela ajuda com relação às amostras para MET.

Aos técnicos do DEMAR, Sr. José Carlos (*in memoriam*), Sr. Sebastião, Sr. Sérgio, Sr. Renato e Sr. Ygor pela contribuição pelo suporte e auxílio nas atividades experimentais e ao técnico Francisco Paiva, pelo auxílio durante os ensaios mecânicos.

Aos professores da pós-graduação pelos conhecimentos transmitidos ao longo do curso.

Aos colegas de pesquisa do Grupo de Biomateriais da EEL, principalmente ao Bento Ferreira, pela amizade e por nunca ter medido esforços para me ajudar.

Às minhas queridas colegas de sala no DEMAR, Fabia, Marcela e Giseli pela ajuda em muitos momentos e amizade.

Aos colegas de pós-graduação, Ana Marcia pela amizade e ajuda durante o doutorado e Nabil pelo auxílio na parte experimental de encapsulamento das amostras.

Aos demais colegas de pós graduação pelo carinho, pelas partilhas, pela amizade.

A todos os demais funcionários da Escola de Engenharia de Lorena.

Aos amigos sempre presentes em minha vida e aos que pude conquistar ao longo deste caminho.

E a todos que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

“A ciência humana de maneira nenhuma nega a existência de Deus. Quando considero quantas e quão maravilhosas coisas o homem compreende, pesquisa e consegue realizar, então reconheço que o espírito humano é obra de Deus, e a mais notável.”

Galileu Galilei

“Quando a maldade aqui passou e a tristeza fez abrigo, luz lá do céu me visitou e fez morada em mim. Quando o medo se apossou, trazendo guerras sem sentido, a esperança aqui ficou, segue vibrando e me fez lutar para vencer, me levantar e assim crescer!”

Marcelo Falcão

RESUMO

MACEDO, B. Z. **Estudo do comportamento em fadiga de alto ciclo da liga Ti-35Nb-7Zr para aplicações biomédicas**. 2018. 170 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2018.

Ligas de titânio do tipo β compostas de elementos não tóxicos são materiais com potencial para aplicações biomédicas por apresentarem baixo módulo de elasticidade, efeito de memória de forma, biocompatibilidade satisfatória e boa conformabilidade. Para os biomateriais, o conhecimento das propriedades de fadiga é essencial para garantir uma alta confiabilidade para implantes ortopédicos e odontológicos. As propriedades mecânicas dependem diretamente do processamento termomecânico, da taxa de resfriamento imposta à liga e da composição química, que são fatores responsáveis pela determinação de sua microestrutura. Neste contexto, neste trabalho foi avaliado o comportamento em fadiga da liga Ti-35Nb-7Zr (% em p.) para aplicações biomédicas. Trata-se de uma liga de titânio do tipo β e a motivação desse estudo baseou-se em complementar resultados de suas propriedades microestruturais e mecânicas obtidos em estudos anteriores realizados no DEMAR - EEL/USP. A liga foi produzida por fusão a arco a partir de materiais (Ti, Nb, Zr) de pureza comercial. A rota de processamento termomecânico envolveu as etapas de tratamento térmico de solubilização, forjamento rotativo a frio, tratamento térmico de recristalização. Um tratamento térmico ultrarrápido (*Flash*) foi adicionado para promover o refino de grãos e aumento da resistência mecânica. A caracterização microestrutural foi realizada por técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, difratometria de raios X e medidas de dureza Vickers. As propriedades mecânicas foram investigadas por ensaios de tração uniaxial e ensaios de fadiga de alto ciclo por flexão rotativa de corpos de prova lisos e entalhados. Com relação ao conjunto de propriedades, os melhores resultados podem ser considerados para a condição recristalizada à 1000°C/2h + *flash*. Os resultados obtidos neste trabalho confirmam a possibilidade de uso da liga Ti-35Nb-7Zr para aplicações biomédicas.

Palavras-chave: Ligas Ti- β . Fadiga de alto ciclo. Tratamento térmico ultrarrápido. Propriedades Microestruturais. Propriedades Mecânicas. Biomateriais.

ABSTRACT

MACEDO, B. Z. **Study of the high cycle fatigue behavior of Ti-35Nb-7Zr alloy for biomedical applications.** 2018. 170 p. Thesis (Doutoral of Science) - Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2018.

β -type titanium alloys composed of non-toxic elements are materials with potential for biomedical applications because they have low elastic modulus, shape memory effect, satisfactory biocompatibility and good workability. For biomaterials, knowledge of fatigue properties is essential to ensure high reliability for orthopedic and dental implants. The mechanical properties depend directly on thermomechanical processing, alloy cooling rate and chemical composition, which are responsible for the determination of its microstructure. In this context, this work was evaluated the fatigue behavior of the Ti-35Nb-7Zr alloy (wt. %) for biomedical applications. It is a β -type alloy and the motivation of this study was based on complementing the results of its microstructural and mechanical properties previously obtained at DEMAR-EEL/USP. The alloy was produced from materials of commercial purity (Ti, Nb and Zr) by arc melting. The thermomechanical processing route consisted the steps of solubilization heat treatment, cold rotary forging, recrystallization heat treatment. A ultrafast thermal treatment (Flash) was added to promote the grain refinement and to increase mechanical strength. The microstructural characterization was done by optical microscopy, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X ray diffraction techniques and Vickers microhardness tests. The mechanical properties was investigated by uniaxial tensile tests and rotary bending high cycle fatigue tests of smooth and notched specimens. With respect to the set of properties, the best results can be considered for recrystallized condition at 1000°C/2h + *flash*. The results obtained in this work confirm the possibility of using the Ti-35Nb-7Zr alloy for biomedical applications.

Keywords: de Ti- β alloys. High cycle fatigue. Flash thermal treatment. Microstructural Properties. Mechanical Properties. Biomaterials.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Exemplos de biomateriais nas áreas médica e odontológica (a) aparelho ortodôntico, (b) implante dentário, (c) <i>stent</i> cardíaco, (d) prótese de crânio, (e) prótese de joelho e (f) prótese de quadril.	35
Figura 2 - Ciclos de tensão típicos em fadiga.	37
Figura 3 - Mecanismo para formação de extrusões e intrusões.	38
Figura 4 - Modelo proposto por Wood. (a) Deformação estática, (b) intrusão e (c) extrusão.	39
Figura 5 - Estágios da propagação da trinca.	40
Figura 6 - Estrias de fadiga em titânio.	41
Figura 7 - Mecânica do crescimento da trinca no Estágio II (arredondamento plástico e reafinamento da ponta da trinca). (a) Carga zero (<i>Zero load</i>), (b) pequena carga de tração, (c) pico de tensão de tração, (d) início da carga reversa, (e) pico de carga compressiva, e (f) pequena carga de tração no ciclo de tração subsequente. As setas indicam a direção do deslizamento.	42
Figura 8 - Representação dos estágios de falha por fadiga em nível macro (corpo).	43
Figura 9 - Agrupamento e flexão das linhas de força próximas às obstruções ajuda a visualizar a concentração de tensões e deformações próximas ao entalhe. A seção maior e a seção menor são as mesmas para ambos os casos, mas as transições são diferentes.	45
Figura 10 - Comparação entre dois modelos de ajuste para os dados de fadiga.	48
Figura 11 - Esquema da coluna de um típico microscópio eletrônico de transmissão.	51
Figura 12 - Possíveis formas pelas quais um elétron pode interagir com uma amostra no MET. Feixes de elétrons espalhados são retos, enquanto os feixes de fótons são curvos.	53
Figura 13 - Projeção de várias espécies microestruturais presentes em uma lâmina fina.	55
Figura 14 - Diagrama completo de raios para um objeto finito, simetricamente posicionado em torno do eixo óptico.	56
Figura 15 - Difração de um conjunto de planos (hkl) a uma distância d. Os planos cristalinos foram orientados de modo a estarem na condição de difração de Bragg. Pode-se observar que os planos não são paralelos ao feixe incidente.	57
Figura 16 - Modo de difração: introdução da abertura de área selecionada no plano de imagem da lente objetiva.	59
Figura 17 - Ilhas de ouro em um filme de carbono. (a) Imagem de campo escuro. (b) Imagem de campo claro.	60

Figura 18 - Diagramas mostrando como a lente objetiva e a abertura da lente objetiva são usadas em combinação para produzir: (a) imagem de campo claro; (b) imagem de campo escuro e (c) imagem de campo escuro centrada.....	61
Figura 19 - Esquema de imagem de alta-resolução.	62
Figura 20 - Desenho representativo das estruturas cristalinas cúbicas de corpo centrado (CCC) e hexagonal compacta (HC), com os valores dos respectivos parâmetros do Ti puro.	63
Figura 21 - Representação da variação do módulo de elasticidade com a razão e/a para sistemas binários Ti-MT.	66
Figura 22 - Diagrama de fases esquemático de um pseudo-binário do titânio e um estabilizador da fase β	67
Figura 23 - Representação da sobreposição dos valores experimentais e teóricos da variação do módulo de elasticidade com a razão e/a para os sistemas Ti-Nb-Zr- (Ta) e binários Ti-MT, respectivamente.	71
Figura 24 - Micrografia óptica da liga Ti-35Nb-7Zr solubilizada a 1000°C/2h, forjada e recristalizada a 1000°C/2h Aumento de 100X.....	72
Figura 25 - Micrografia eletrônica de varredura da liga Ti-35Nb-7Zr solubilizada a 1000°C/2h, forjada e recristalizada a 1000°C/2h. Aumento de 500X.	72
Figura 26 - Micrografia óptica da liga Ti-35Nb-7Zr solubilizada a 1000°C/2h, forjada e recristalizada a 700°C/30min. Aumento de 500X.	73
Figura 27 - Difractogramas de raios X da liga Ti-35Nb-7Zr solubilizada a 1000°C/2h, forjada e recristalizada a 1000°C/2h e 700°C/30min.....	74
Figura 28 - Curvas tensão x deformação representativas da liga Ti-35Nb-7Zr recristalizada.	75
Figura 29 - Fluxograma do processamento termomecânico da liga Ti-35Nb-7Zr	80
Figura 30 - Vista da câmara de fusão do forno a arco com eletrodo não consumível de tungstênio e cadinho de cobre refrigerado à água.	81
Figura 31 - Lingote da liga Ti-35Nb-7Zr após tratamento de solubilização.	83
Figura 32 - Equipamento utilizado no forjamento rotativo a frio FENN modelo 3F.	84
Figura 33 - A. Forno utilizado para o tratamento <i>flash</i> e seu painel de controle de temperatura; B. Vista interior da câmara do forno com a mistura de sais.	85
Figura 34 - Desenho esquemático dos corpos de prova previsto na norma ASTM E8/E8M-11.....	89
Figura 35 - Máquina de ensaios MTS modelo 810.23M.	90

Figura 36 - Máquina <i>Fatigue Dynamics</i> - modelo RBF-200.....	91
Figura 37 - Dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios de fadiga de alto ciclo (a) sem entalhe e (b) com entalhe.	91
Figura 38 - (a) Projetor de perfis modelo Pantec DP-100 (LOM - EEL/USP). (b) Projeção com lente de ampliação de 100X da ferramenta utilizada para produzir o entalhe nos corpos de prova.	92
Figura 39 - Micrografia óptica da liga Ti-35Nb-7Zr recristalizada a 1000°C/2h após tratamento <i>flash</i> . Aumento de 100X.	95
Figura 40 - Micrografia eletrônica de varredura da liga Ti-35Nb-7Zr recristalizada a 1000°C/2h após tratamento <i>flash</i> . Aumento de 1000X.	96
Figura 41 - Micrografia óptica da liga Ti-35Nb-7Zr recristalizada a 700°C/30min após tratamento <i>flash</i> . Aumento de 500X.	97
Figura 42 - Sobreposição dos difratogramas da liga Ti-35Nb-7Zr submetida ao tratamento <i>flash</i>	98
Figura 43 - Imagem de MET de campo claro (BF) em alta resolução (HRTEM) a uma região geral de um grão da liga Ti-35Nb-7Zr Rec 1000°C/2h.....	99
Figura 44 - Difração de elétrons de área selecionada (SAD) com padrão na forma de anéis denotando microestrutura com grãos refinados policristalinos na. liga Ti-35Nb-7Zr Rec 1000°C/2h.	100
Figura 45- Imagens de MET em (a) campo claro (BF) e (b) campo escuro (DF) da liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 1000°C/2h.	101
Figura 46 - Imagem de HRTEM mostrando precipitados nanométricos da fase metaestável ω dispersos na matriz de β -Ti da liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 1000°C/2h.	102
Figura 47 - Imagem de HRTEM mostrando precipitados nanométricos da fase metaestável ω dispersos na matriz de β -Ti da liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 1000°C/2h.	103
Figura 48 - Imagem de MET em baixa magnificação (a) campo claro (BF) acompanhada do respectivo padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAD) referente ao eixo de zona $[1\ 0\ 0]_{\beta\text{-Ti}}$ referente à região (“encruzilhada”) apontada no círculo branco e (b) em alta resolução (HRTEM) de uma ampliação da região tracejada em branco da liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 700°C/30 min.	104
Figura 49 - Imagens de MET em campo claro (a) em uma ampliação da região pontilhada em branco na Fig. 48 (a) e campo escuro (b) da liga Ti-35Nb-7Zr Rec 700°C/30min mostrando precipitação da fase ω atômica.	106

Figura 50 - Padrão de SAD no eixo de zona $[1\ 0\ 0]_{\beta-Ti}$ mostrando <i>spots</i> difusos da fase ω na matriz de Ti- β da liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 700°C/30 min.....	107
Figura 51 - Imagem de MET em baixa magnificação (a) campo claro (BF) acompanhada do respectivo padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAD) referente ao eixo de zona $[1\ 0\ 0]_{\beta-Ti}$ referente à região (“encruzilhada”) apontada no círculo branco e b) em alta resolução (HRTEM) de uma ampliação da região pontilhada em branco na Fig. 51 (a) da liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 1000°C/2h + <i>Flash</i>	108
Figura 52 - Imagens de MET em (a) campo claro em uma ampliação da região pontilhada em branco na Fig. 49 (a) e campo escuro (b) da liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 1000°C/2 h + <i>Flash</i> mostrando precipitados da fase ω	110
Figura 53 - Padrão de SAD no eixo de zona $[1\ 0\ 0]_{\beta-Ti}$ mostrando <i>spots</i> difusos da fase ω na matriz de Ti- β da liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 1000°C/2h + <i>Flash</i>	111
Figura 54 - Imagem de MET (a) campo claro e (b) em alta resolução (HRTEM) a uma região geral de um grão da liga Ti-35Nb-7Zr Rec 700°C/30 min + <i>Flash</i> . Difração de elétrons de área selecionada (SAD) com padrão na forma de anéis denotando microestrutura policristalina com grãos refinados e mostrando a presença da fase martensítica α''	112
Figura 55 - Imagens de MET em (a) campo claro e (b) campo escuro da liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 700°C/30min + <i>Flash</i> mostrando (b) martensita α'' e (c) ω (campo escuro).	114
Figura 56 - Padrão de SAD no eixo de zona $[1\ 0\ 0]_{\beta-Ti}$ mostrando <i>spots</i> difusos da martensita α'' na matriz de Ti- β da liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 700°C/30 min + <i>Flash</i>	115
Figura 57 - Curvas tensão x deformação representativas da liga Ti-35Nb-7Zr recristalizada após tratamento <i>flash</i>	116
Figura 58 - Ajuste do modelo utilizando o Método da Máxima Verossimilhança – Rec.1000°C/2h SE.....	119
Figura 59 - Ajuste do modelo utilizando o Método da Máxima Verossimilhança – Rec.700°C/30min SE.....	120
Figura 60 - Ajuste do modelo utilizando o Método da Máxima Verossimilhança – Rec.1000°C/2h + <i>Flash</i> SE.	121
Figura 61 - Ajuste do modelo utilizando o Método da Máxima Verossimilhança – Rec.700°C/30min + <i>Flash</i> SE.	121
Figura 62 - Ajuste do modelo utilizando o Método da Máxima Verossimilhança – Rec.1000°C/2h CE	125

Figura 63 - Ajuste do modelo utilizando o Método da Máxima Verossimilhança – Rec.700°C/30min CE.....	125
Figura 64 - Ajuste do modelo utilizando o Método da Máxima Verossimilhança – Rec.1000°C/2h + <i>Flash</i> CE.....	126
Figura 65 - Ajuste do modelo utilizando o Método da Máxima Verossimilhança – Rec.700°C/30 min + <i>Flash</i> CE.	127
Figura 66 - Coeficiente de concentração de tensão em fadiga K_f versus número de ciclos nas condições Rec. 1000°C/2h e Rec. 700°/30min da liga Ti-35Nb-7Zr.....	129
Figura 67 - Sensibilidade ao entalhe (q) versus número de ciclos nas condições Rec. 1000°C/2h e Rec. 700°/30min da liga Ti-35Nb-7Zr.	129
Figura 68 - Coeficiente de concentração de tensão em fadiga K_f versus número de ciclos nas condições Rec. 1000°C/2h + <i>Flash</i> e Rec. 700°/30min + <i>Flash</i> da liga Ti-35Nb-7Zr.	131
Figura 69 - Sensibilidade ao entalhe (q) versus número de ciclos nas condições Rec. 1000°C/2h + <i>Flash</i> e Rec. 700°/30min + <i>Flash</i> da liga Ti-35Nb-7Zr.	131
Figura 70 - Imagem de MET (a) campo claro de uma região geral de um grão β da liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 1000°C/2h com o respectivo padrão de elétrons de área selecionada (SAD) referente ao eixo de zona $[1-10]_{\beta-Ti}$	132
Figura 71 - Imagens de MET de campo claro mostrando (a) faixas não uniformes na microestrutura (b) precipitados da fase metaestável ω , muito finos na escala nanométrica na liga Ti-35Nb-7Zr Rec.1000°C/2h.....	134
Figura 72 - Imagens de MET de campo claro e campo escuro mostrando precipitados da fase metaestável ω , muito finos na escala nanométrica na liga Ti-35Nb-7Zr Rec.1000°C/2h.	134
Figura 73 - Imagem de MET (a) campo claro de uma região geral de um grão β da liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 700°C/30 min com o respectivo padrão de elétrons de área selecionada (SAD) referente ao eixo de zona $[1-10]_{\beta-Ti}$	135
Figura 74 - Imagens de MET de (a) campo claro e (b) campo escuro mostrando precipitados da fase metaestável ω , muito finos na escala nanométrica na liga Ti-35Nb-7Zr Rec.700°C/30min.	136
Figura 75 - Imagens de MET em alta magnificação da figura anterior mostrando (a) campo claro e (b) campo escuro mostrando precipitados da fase metaestável ω , muito fina na escala nanométrica na liga Ti-35Nb-7Zr Rec.700°C/30min.....	136

Figura 76 - Imagens de MET em alta magnificação da figura anterior mostrando (a) campo claro e (b) campo escuro mostrando lamelas de martensita α'' induzida por tensão na presença da fase ω dispersa na liga Ti-35Nb-7Zr Rec.700°C/30min.....	137
Figura 77 - Imagens de MET (a) campo claro com precipitados nanométricos de ω na matriz β da liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 1000°C/2h + <i>Flash</i> com o respectivo padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAD) referente ao eixo de zona $[1\ 1\ -2\ 0]_{\omega} // [1\ -1\ 0]_{\beta-Ti}$. (b) campo escuro com precipitados nanométricos de ω na matriz β da liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 1000°C/2h + <i>Flash</i> com o respectivo padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAD) referente ao eixo de zona $[1\ -2\ 1\ 3]_{\omega} // [-1\ 1\ 3]_{\beta}$	138
Figura 78 - Micrografia de campo escuro anular (ADF) via STEM mostrando (a) contorno de grão (GB) sem precipitação de qualquer fase (b) precipitados nanométricos da fase ω dispersos na fase β na liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 1000°C/2h + <i>Flash</i>	139
Figura 79 - Imagens de MET (a) visão geral da micrografia de campo claro da microestrutura de grãos de Ti- β (sub-grãos) com partículas nanométricas da fase ω na liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 700°C/30min + <i>Flash</i> e respectivo padrão de difração de elétrons da área selecionada (SAD) mostrando a relação de orientação referente ao eixo de zona $[1\ 1\ -2\ 0]_{\omega} // [1\ -1\ 0]_{\beta}$	140
Figura 80 - Imagens de MET (a) campo claro e (b) micrografias de campo escuro mostrando partículas nanométricas de fase ω dispersa na matriz β -Ti na liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 700°C/30 min + <i>Flash</i> com um contorno de grão sem precipitação de fase	141
Figura 81 - Imagens de MET (a) visão geral da micrografia de campo claro da microestrutura de grãos Ti- β (sub-grãos) na liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 700°C/30 min + <i>Flash</i> e respectivo padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAD) mostrando a relação de orientação referente ao eixo de zona $[1\ 1\ 1]_{Ti-\beta}$ e spots separados devido à decomposição espinodal (separação de fases) das fases β (rica em Nb) e β' (rica em Zr).	142
Figura 82 - Fractografia do corpo de prova da liga Ti-35Nb-7Zr na condição Rec. 1000°C/2h SE após ensaio de fadiga por flexão rotativa ($\sigma_{m\acute{a}x} = 300$ MPa e N = 25400 ciclos). Obtida via MEV utilizando detector de elétrons secundários – 50X.	143
Figura 83 - Fractografia do corpo de prova da liga Ti-35Nb-7Zr na condição Rec. 700°C/30min SE após ensaio de fadiga por flexão rotativa ($\sigma_{m\acute{a}x} = 300$ MPa e N = 51000 ciclos). Obtida via MEV utilizando detector de elétrons secundários – 50X.	144
Figura 84 - Fractografias do corpo de prova da liga Ti-35Nb-7Zr na condição Rec. 1000°C/2h SE após ensaio de fadiga por flexão rotativa ($\sigma_{m\acute{a}x} = 300$ MPa e N = 25400	

ciclos) obtidas via MEV utilizando detector de elétrons secundários (a) 100X; (b) 1000X.	145
Figura 85 - Fractografias do corpo de prova da liga Ti-35Nb-7Zr na condição Rec. 700°C/30min SE após ensaio de fadiga por flexão rotativa ($\sigma_{\text{máx}} = 300$ MPa e $N = 51000$ ciclos) obtidas via MEV utilizando detector de elétrons secundários (a) 500X; (b) 500X.	146
Figura 86 - Fractografia do corpo de prova da liga Ti-35Nb-7Zr na condição Rec. 1000°C/2h SE após ensaio de fadiga por flexão rotativa ($\sigma_{\text{máx}} = 300$ MPa e $N = 25400$ ciclos) mostrando estrias de fadiga. Obtida via MEV utilizando detector de elétrons secundários – 5000X.....	147
Figura 87 - Fractografia do corpo de prova da liga Ti-35Nb-7Zr na condição Rec. 1000°C/2h + <i>Flash</i> SE após ensaio de fadiga por flexão rotativa ($\sigma_{\text{máx}} = 300$ MPa e $N = 97900$ ciclos). Obtida via MEV utilizando detector de elétrons secundários – 50X.	147
Figura 88 - Fractografia do corpo de prova da liga Ti-35Nb-7Zr na condição Rec. 700°C/30min + <i>Flash</i> SE após ensaio de fadiga por flexão rotativa ($\sigma_{\text{máx}} = 300$ MPa e $N = 166300$ ciclos). Obtida via MEV utilizando detector de elétrons secundários – 50X.	148
Figura 89 - Fractografias do corpo de prova da liga Ti-35Nb-7Zr na condição Rec. 1000°C/2h + <i>Flash</i> SE após ensaio de fadiga por flexão rotativa ($\sigma_{\text{máx}} = 300$ MPa e $N = 97900$ ciclos) obtidas via MEV utilizando detector de elétrons secundários (a) 100X; (b) 1000X.....	149
Figura 90 - Fractografias do corpo de prova da liga Ti-35Nb-7Zr na condição Rec. 700°C/30min + <i>Flash</i> SE após ensaio de fadiga por flexão rotativa ($\sigma_{\text{máx}} = 300$ MPa e $N = 166300$ ciclos) obtidas via MEV utilizando detector de elétrons secundários (a) 100X; (b) 100X.....	150
Figura 91- Fractografia do corpo de prova da liga Ti-35Nb-7Zr na condição Rec. 1000°C/2h + <i>Flash</i> SE após ensaio de fadiga por flexão rotativa ($\sigma_{\text{máx}} = 300$ MPa e $N = 97900$ ciclos) mostrando estrias de fadiga. Obtida via MEV utilizando detector de elétrons secundários – 3000X.....	151
Figura 92 - Fractografia do corpo de prova da liga Ti-35Nb-7Zr na condição Rec. 700°C/30min + <i>Flash</i> SE após ensaio de fadiga por flexão rotativa ($\sigma_{\text{máx}} = 300$ MPa e $N = 97900$ ciclos) mostrando <i>dimples</i> . Obtida via MEV utilizando detector de elétrons secundários – 2000X.....	151

Figura 93 - Fractografia do corpo de prova da liga Ti-35Nb-7Zr na condição Rec. 1000°C/2h CE após ensaio de fadiga por flexão rotativa ($\sigma_{\text{máx}} = 106$ MPa e $N = 621000$ ciclos). Obtida via MEV utilizando detector de elétrons secundários – 50X.	152
Figura 94 - Fractografia do corpo de prova da liga Ti-35Nb-7Zr na condição Rec. 700°C/30min CE após ensaio de fadiga por flexão rotativa ($\sigma_{\text{máx}} = 106$ MPa e $N = 446600$ ciclos). Obtida via MEV utilizando detector de elétrons secundários – 50X.	153
Figura 95 - Fractografias do corpo de prova da liga Ti-35Nb-7Zr na condição Rec. 1000°C/2h CE após ensaio de fadiga por flexão rotativa ($\sigma_{\text{máx}} = 106$ MPa e $N = 621000$ ciclos) obtidas via MEV utilizando detector de elétrons secundários (a) 100X; (b) 5000X.	153
Figura 96 - Fractografias do corpo de prova da liga Ti-35Nb-7Zr na condição Rec. 700°C/30min CE após ensaio de fadiga por flexão rotativa ($\sigma_{\text{máx}} = 106$ MPa e $N = 446600$ ciclos) obtidas via MEV utilizando detector de elétrons secundários (a) 200X; (b) 2000X.	154
Figura 97 - Fractografia do corpo de prova da liga Ti-35Nb-7Zr na condição Rec. 1000°C/2h + <i>Flash</i> CE após ensaio de fadiga por flexão rotativa ($\sigma_{\text{máx}} = 106$ MPa e $N = 328700$ ciclos). Obtida via MEV utilizando detector de elétrons secundários – 50X.	155
Figura 98 - Fractografia do corpo de prova da liga Ti-35Nb-7Zr na condição Rec. 700°C/30min + <i>Flash</i> CE após ensaio de fadiga por flexão rotativa ($\sigma_{\text{máx}} = 106$ MPa e $N = 473400$ ciclos). Obtida via MEV utilizando detector de elétrons secundários – 72X.	156
Figura 99 - Fractografias do corpo de prova da liga Ti-35Nb-7Zr na condição Rec. 1000°C/2h + <i>Flash</i> CE após ensaio de fadiga por flexão rotativa ($\sigma_{\text{máx}} = 106$ MPa e $N = 328700$ ciclos) obtidas via MEV utilizando detector de elétrons secundários (a) 100X; (b) 100X.	157
Figura 100 - Fractografias do corpo de prova da liga Ti-35Nb-7Zr na condição Rec. 700°C/30min + <i>Flash</i> CE após ensaio de fadiga por flexão rotativa ($\sigma_{\text{máx}} = 106$ MPa e $N = 473400$ ciclos) obtidas via MEV utilizando detector de elétrons secundários (a) 100X; (b) 100X.	158

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Ligas de Ti-Nb-Zr (-Ta) e respectivos valores de e/a e módulo de elasticidade obtido por meio de ensaio de tração uniaxial.	70
Tabela 2 - Valores de dureza Vickres e tamanho médio de grão das condições estudadas.	73
Tabela 3 - Propriedades mecânicas da liga Ti-35Nb-7Zr recristalizada.	75
Tabela 4 - Análise química dos materiais de partida: Ti, Nb e Zr.	81
Tabela 5 - Número de níveis de tensão, número total de corpos de prova e replicância.	93
Tabela 6 - Valores de dureza Vickres e tamanho médio de grão das condições recristalizadas após tratamento <i>flash</i>	97
Tabela 7 - Propriedades mecânicas da liga Ti-35Nb-7Zr recristalizada + tratamento <i>flash</i>	117
Tabela 8 - Resultados experimentais dos ensaios de fadiga dos corpos de prova não entalhados da liga Ti-35Nb-7Zr.	118
Tabela 9 - Resultados dos cálculos de A'_1 e A'_2 utilizando o Método da Máxima Verossimilhança dos corpos de prova não entalhados da liga Ti-35Nb-7Zr.	118
Tabela 10 - Equações obtidas com o cálculo das constantes A'_1 e A'_2 utilizando o Método da Máxima Verossimilhança dos corpos de prova não entalhados da liga Ti-35Nb-7Zr.	119
Tabela 11 - Resultados experimentais dos ensaios de fadiga dos corpos de prova entalhados da liga Ti-35Nb-7Zr.	123
Tabela 12 - Resultados dos cálculos de A'_1 e A'_2 utilizando o Método da Máxima Verossimilhança dos corpos de prova entalhados da liga Ti-35Nb-7Zr.	124
Tabela 13 - Equações obtidas com o cálculo das constantes A'_1 e A'_2 utilizando o Método da Máxima Verossimilhança dos corpos de prova entalhados da liga Ti-35Nb-7Zr.	124
Tabela 14 - Valores do fator de concentração de tensão em fadiga K_f da liga Ti-35Nb-7Zr.	128
Tabela 15 - Valores da sensibilidade ao entalhe da liga q Ti-35Nb-7Zr.	128
Tabela 16 - Tensões máximas utilizadas para o cálculo de K_f	128

LISTA DE SIGLAS

ASM - *American Society for Metals*

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

BF - *Brigh field* (campo claro)

CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

CCC - Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado

CCD - Câmera do microscópio eletrônico de transmissão

CDP - Corpo de prova

CE - Corpos de prova com entalhe

Co - Cobalto

Cr - Cromo

Cu - Cobre

DF - *Dark field* (campo escuro)

DRX - Difractometria de Raios X

EELS - *Electron Energy-Loss Spectrometry* (Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons)

EMM - *Enviroment Electron Microscope* (Microscópio Eletrônico Ambiental)

EDS - *Energy Dispersive Spectrograph* (Microanálise por energia dispersiva)

ELI - *Extra Low Interstitial* (Baixa concentração de elementos intersticiais, como C e O)

EMF - Efeito de Memória de Forma

Fe - Ferro

FEG - *Field Emission Gun*

GB - *Grain boundary* (Contorno de grão)

HAADF - *High-Angle Annular Dark Field* (Campo escuro anular de alto ângulo)

HC - Estrutura cristalina hexagonal compacta

HREM - *High Resolution Electron Microscope* (Microscópio Eletrônico de Alta Resolução)

HRTEM - *High Resolution Trasmission Electron Microscope* (Microscópio Eletrônico de Transmissão de Alta Resolução)

IVEM - *Intermediate Voltage Electron Microscope* (Microscópio Eletrônico de Voltagem Intermediária)

LEEM - *Low Energy Electron Microscope* (Microscópio Eletrônico de Baixa Energia)

MET - Microscópio Eletrônico de Transmissão

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura.

MO - Microscopio Óptico

Mn - Manganês

Mo - Molibdênio

MT - Metal de transição

Nb - Nióbio

Ni - Níquel

RA - Redução em área

SAD - *Selected-area diffraction*

S/N - Curva tensão-vida em fadiga

ST - *Solution Treatment* (Solubilização)

SE - Corpos de prova sem entalhe

Si - Silício

STEM - *Scanning Transmission Electron Microscopy* (Microscópio Eletrônico de Varredura por Transmissão)

Ta - Tântalo

Ti - Titânio

Ti-MT - Titânio – Metal de Transição

Ti-β - Ligas de titânio do tipo beta

V - Vanádio

W - Tungstênio

WQ - *Water Quenching* (Resfriamento em água)

Zr - Zircônio

LISTA DE SÍMBOLOS

$\text{\AA}$ - angstrom

A_1 e A_2 - constantes do modelo matemático quando y é variável dependente

A_1' e A_2' - constante do modelo matemático quando x é variável dependente

D - diâmetro do corpo de prova

D' - diâmetro do corpo de prova na posição do entalhe

d_i - distância da imagem até a lente do MET

d_0 - distante do objeto até a lente do MET

d - distância interplanar

A_i - Temperatura de início da transformação austenítica reversa

A_f - Temperatura de fim da transformação austenítica reversa

M_i - Temperatura de início da transformação martensíticadireta

M_f - Temperatura de fim da transformação martensítica direta

α - Fase do titânio em temperatura ambiente de estrutura cristalina HC

β - Fase do titânio em alta temperatura de estrutura cristalina CCC

α' - Fase metaestável de estrutura cristalina HC presente em ligas de titânio

α'' - Fase metaestável de estrutura cristalina ortorrômbica presente em ligas de titânio

ω - Fase metaestável de estrutura cristalina HC presente em ligas de titânio

ω_{isso} - Fase ω isotérmica

ω_{at} - Fase ω atérmica

β_c - Ponto crítico de formação da fase β

β_s - Ponto estável de formação da fase β

T_β - Temperatura β -*transus* (Temperatura de transição β)

f - distância do plano focal até a lente do MET

f_1, f_2, f_3 e f_4 - coeficientes obtidos para o cálculo de K_t

r' - raio do entalhe

h - diferença entre D (diâmetro do corpo de prova) e D' (diâmetro do corpo de prova na posição do entalhe)

K - coeficiente de resistência

K_f - fator de concentração de tensão em fadiga

K_t - fator de concentração de tensão teórico

L - distância da amostra até a tela de observação do MET

q - sensibilidade ao entalhe

r - distância do ponto formado pelo feixe difratado em relação ao ponto formado pelo feixe transmitido no MET

b - expoente de resistência à fadiga

N - número de ciclos necessários para a fratura

x - a variável independente

y - a variável dependente

Y_{calc} - valor experimental para a vida em fadiga

Y_{exp} - valor experimental da vida em fadiga

σ - tensão

σ_a - amplitude de tensão

σ'_f - coeficiente de resistência a fadiga

σ_{fe} - resistência à fadiga (para um determinado número de ciclos) do material entalhado

σ_{fu} - resistência à fadiga (para um determinado número de ciclos) do material não entalhado

σ_{max} - tensão máxima

σ_{min} - tensão mínima

σ_{nom} - tensão nominal

μ_y - Estimativa da média pelo Método dos Mínimos Quadrados ou Máxima Verossimilhança

$2 N_f$ - número de reversões à falha

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS.....	27
1.1 DESCRIÇÃO DA ÁREA DE TRABALHO: LIGAS DE TITÂNIO PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS	27
1.2 RELEVÂNCIA E ORIGINALIDADE.....	29
2 OBJETIVOS.....	32
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	32
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	32
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	33
3.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS NA SELEÇÃO DE MATERIAIS PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS	33
3.2 FADIGA	36
3.2.1 Conceitos teóricos relacionados à fadiga.....	36
3.2.2 Caracterização prática dos resultados obtidos em fadiga	46
3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	49
3.4 CARACTERÍSTICAS DO TITÂNIO E DE LIGAS DE TITÂNIO.....	63
3.5 LIGAS DE Ti- β METAESTÁVEIS PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS.....	67
3.6 CARACTERÍSTICAS DO COMPORTAMENTO EM FADIGA EM LIGAS DE Ti- β PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS	77
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	80
4.1 RESUMO DO PROCESSAMENTO DA LIGA Ti-35Nb-7Zr	80
4.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	85
4.2.1 Caracterização por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão.....	86
4.2.2 Caracterização por difratometria de raios X.....	88
4.2.3 Dureza Vickers.....	88
4.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA.....	88
4.3.1 Caracterização mecânica por ensaio de tração.....	89
4.3.2 Caracterização mecânica por ensaio de fadiga por flexão rotativa	90
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	95
5.1 RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	95
5.1.1 Resultados de caracterização por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios X	95

5.1.2 Resultados de caracterização por microscopia eletrônica de transmissão...	99
5.2 RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA.....	115
5.2.1 Resultados de caracterização mecânica por ensaio de tração	115
5.2.2 Resultados de caracterização mecânica por ensaio de fadiga dos corpos de prova sem entalhe	117
5.2.3 Resultados de caracterização mecânica por ensaio de fadiga dos corpos de prova entalhados e estudo da sensibilidade ao entalhe	123
5.2.4 Resultados de caracterização via MET da liga ensaiada em fadiga	132
5.2.5 Resultados de análise fractográfica dos corpos de prova sem entalhe ensaiados em fadiga	143
5.2.6 Resultados de análise fractográfica dos corpos de prova com entalhe ensaiados em fadiga	152
6 CONCLUSÕES	159
REFERENCIAS	161

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

1.1 DESCRIÇÃO DA ÁREA DE TRABALHO: LIGAS DE TITÂNIO PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Durante o último século, o desenvolvimento de dispositivos e mecanismos que possam promover a melhoria da qualidade de vida das pessoas foi e continua sendo uma grande motivação dos estudos relacionados com a área de saúde. A crescente participação e a interação entre profissionais das diversas áreas do conhecimento têm permitido o avanço gradual das pesquisas em materiais para aplicações biomédicas e a consolidação dos resultados obtidos (ORÉFICE, 2005).

Os avanços alcançados na Medicina, aliados à Engenharia e a outros ramos da Ciência, têm possibilitado o desenvolvimento de técnicas que buscam restabelecer as funções totais ou parciais do órgão ou do tecido da pessoa que sofreu algum tipo de mutilação ou foi acometida por alguma doença. Dentre estas técnicas, a que apresenta maior versatilidade e possibilidades de desenvolvimento é a que oferece aos pacientes a substituição total ou parcial do tecido danificado por implantes constituídos por biomateriais. (ORÉFICE, 2005). Nas áreas médica e odontológica, isso tem resultado no desenvolvimento de dispositivos de ancoragem óssea, implantes e próteses de diversos tipos, com diferentes formatos e constituídos de vários biomateriais.

De forma mais específica, os biomateriais estão mais relacionados a dispositivos médicos, sobretudo àqueles que são temporária ou permanentemente implantados no corpo humano. Esses materiais podem ser das diferentes classes de materiais em Engenharia (metálicos, cerâmicos, poliméricos e compósitos) e diferenciam-se de outros por conterem uma combinação de propriedades mecânicas, químicas, físicas e biológicas que torna viável sua utilização no corpo humano (ORÉFICE, 2005).

O titânio e suas ligas, que constituem uma importante classe de materiais em Engenharia, são tecnicamente adequados para diversas aplicações, sendo de ampla utilização na indústria de alta tecnologia aeroespacial, automotiva, naval, química, e de produtos esportivos (ANBARASAN et al., 2008). Além disso, também são utilizados como biomateriais em aplicações médicas e odontológicas por apresentarem um conjunto atrativo de propriedades. Em termos de aplicações biomédicas, as propriedades de interesse são biocompatibilidade, resistência à corrosão, processabilidade e ainda as propriedades mecânicas, com enfoque no baixo módulo de elasticidade (módulo de Young)

que visa promover melhor compatibilidade mecânica com o tecido ósseo (CREMASCO et al., 2011; GUO et al., 2015). No entanto, as ligas à base de Ti usadas atualmente em aplicações de implantes exibem um módulo de elasticidade muito mais alto (50 ~ 120 GPa) que o osso humano (3 ~ 30 GPa). Esta diferença entre o módulo de elasticidade do implante e do osso humano pode levar ao chamado *stress shielding* e eventual falha do implante. Portanto, o desenvolvimento de ligas de Ti do tipo β com módulo comparável ao do osso humano tornou-se um assunto cada vez mais presente na área de materiais biomédicos avançados (GUO et al., 2015)

Dentre as pesquisas desenvolvidas, os resultados mais promissores são obtidos para as ligas do tipo β (Ti- β). A excelente combinação de propriedades mecânicas desses materiais também se deve à adição de elementos não-tóxicos, tais como Nb, Zr, Ta, Mo e Sn, combinado com processamentos termomecânicos apropriados para obter a melhor combinação de microestrutura e propriedades mecânicas (GEETHA et al., 2001; LI et al., 2012). Estudos sobre ligas Ti- β para aplicação ortopédica relatam que os sistemas Ti-Nb-Zr e Ti-Nb-Zr-Ta, apresentam características mais apropriadas devido à não citotoxicidade de seus elementos. O nióbio e o tântalo são estabilizadores da fase β nas ligas de titânio, atuando na formação de uma solução sólida homogênea, enquanto o zircônio age como elemento neutro na formação de solução sólida das fases α e β (ZHOU et al., 2004).

A fadiga pode ser citada como uma das propriedades importantes no estudo de biomateriais metálicos, especialmente quando são utilizados sob condição de carregamento cíclico. Por exemplo, uma prótese de quadril pode ser submetida a um carregamento dinâmico de cerca de 1 a 2 milhões de ciclos por ano, sendo que as forças geradas nas articulações atingem cerca de 3 a 5 vezes o peso corporal. Uma simples caminhada pode submeter a prótese a tensões cíclicas de aproximadamente 1 Hz. A vida em fadiga de um implante metálico é sensível a fatores como o tratamento termomecânico realizado, superfície do material, acabamento, microtrincas preexistentes, tamanho de grãos. Por exemplo, o tratamento de envelhecimento em uma liga Ti- β solubilizada no campo β e rapidamente resfriada, melhora a resistência à fadiga pela transformação a fase β em uma microestrutura $\alpha + \beta$. A precipitação homogênea de fase α aumenta a resistência à fadiga, aumentando a resistência à iniciação de trincas. (MAJUMDAR; SINGH; CHAKRABORTY, 2010).

1.2 RELEVÂNCIA E ORIGINALIDADE

A liga Ti-35Nb-7Zr (% em p.) começou a ser desenvolvida e estudada no Grupo de Biomateriais do Departamento de Engenharia de Materiais da EEL/USP quando a autora deste trabalho foi bolsista de iniciação científica durante o período 01/07/2008 a 30/06/2009, desenvolvendo o projeto intitulado “Avaliação microestrutural e mecânica da liga Ti-35Nb-7Zr para aplicação biomédica” (Processo FAPESP nº2008/53386-5) sob orientação da Prof^a Sandra Giacomini Schneider. O projeto envolveu o desenvolvimento da nova liga do tipo β , Ti-35Nb-7Zr, sua obtenção por fusão a arco voltaico, tratamentos térmicos (solubilização e recristalização), conformação mecânica a frio (forjamento), caracterização microestrutural (técnicas de microscopia óptica e eletrônica, difratometria de raios X), e caracterização mecânica (ensaios de tração e dureza). A partir dos resultados de propriedades microestruturais e mecânicas obtidos no estudo da liga referida, a autora realizou o Mestrado no Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA) com a dissertação intitulada “Efeito de Memória de Forma e Superelasticidade da liga Ti-35Nb-7Zr para Aplicações Biomédicas”, em que foi possível adquirir um nível maior de conhecimento sobre as características do material, além de terem sido obtidos resultados satisfatórios. Trata-se de uma liga com características particulares referentes à composição e microestrutura. Como descrito no item anterior, a fadiga é uma propriedade importante na consideração de uma liga metálica para aplicação na área biomédica e, sendo assim, este trabalho de Doutorado é uma continuação dos estudos anteriores já realizados da liga Ti-35Nb-7Zr. O estudo do comportamento em fadiga dessa liga permite a obtenção de dados importantes de modo a complementar as suas características de boa conformabilidade, resistência mecânica em tração, baixo módulo de elasticidade, superelasticidade e efeito de memória de forma (EMF).

Além dos trabalhos citados acima, o Grupo de Biomateriais da EEL tem desenvolvido trabalhos acerca de propriedades biológicas. Resultados obtidos demonstraram que os implantes da liga Ti-35Nb-7Zr apresentaram biocompatibilidade e biofuncionalidade semelhantes ao dos implantes de Ti-Cp. Além das propriedades mecânicas favoráveis, a liga também apresenta osteointegração bem similar ao Ti-Cp, reunindo características que mostram seu potencial para ser usada como biomaterial intraósseo, uma vez que possui módulo de elasticidade mais próximo ao do osso (33 - 60 GPa, dependendo das condições de processamento termomecânico) (MELLO, 2017).

Dentro desse contexto, vale ressaltar a importância do Nb cuja rota tecnológica para produção foi desenvolvida pelo Professor Daltro Garcia Pinatti e colaboradores no ano de 1978 no Departamento de Engenharia de Materiais da EEL/USP. A planta piloto, com capacidade de produção de nióbio de 40 toneladas por ano, ficou conhecida como Projeto Nióbio. A partir de então, o nióbio passou a sair do país beneficiado, em formato de lingotes, com um valor agregado muito superior. A Escola de Engenharia de Lorena passou também a abastecer o mercado nacional de nióbio, molibdênio, titânio, tântalo e suas ligas para atividades de pesquisa (USP, 2018)

O Brasil detém 98% da reserva mundial de Nióbio, os outros 2% estão no Canadá e Austrália. O Brasil responde atualmente por mais de 90% do volume do metal comercializado no planeta. As maiores jazidas se encontram nos estados de Minas Gerais (75% do total), Amazonas (21%) e em Goiás (3%). Essa representatividade em relação ao nióbio desperta cobiça e preocupação por parte das grandes siderúrgicas e maiores potências econômicas. Em 2010, um documento secreto do Departamento de Estado americano, vazado pelo site WikiLeaks, incluiu as minas brasileiras de nióbio na lista de locais cujos recursos e infraestrutura são considerados estratégicos e imprescindíveis aos Estados Unidos da América. Mais recentemente, o nióbio voltou a ganhar os holofotes em razão da venda bilionária de uma fatia da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), maior produtora mundial de nióbio, para companhias asiáticas. Em 2011, um grupo de empresas chinesas, japonesas e sul coreana fechou a compra de 30% do capital da mineradora com sede em Araxá (MG) por US\$ 4 bilhões (IBRAM, 2018)

Dentro das pesquisas realizadas pelo Grupo de Biomateriais da EEL sobre as ligas do sistema ternário Ti-Nb-Zr, foram desenvolvidas rotas de processamento termomecânico que possibilitassem a obtenção do conjunto mais adequado de propriedades microestruturais e mecânicas para a aplicação em questão. A rota mais utilizada, que é a abordada neste trabalho, consiste em tratamento térmico de solubilização/homogeneização e conformação mecânica a frio seguida de tratamento térmico de recristalização. Com a intenção de se obter um material com um menor tamanho de grão para conseqüente aumento da resistência mecânica, foram buscadas alternativas e, eficientemente, passou-se a incorporar na rota de processamento termomecânico da liga Ti-35Nb-7Zr um tratamento térmico ultrarrápido logo após o tratamento térmico de recristalização denominado *flash thermal treatment*. É importante destacar ainda que, em decorrência do estudo das propriedades microestruturais da liga Ti-35Nb-7Zr, foram observados indícios da presença de fases metaestáveis submicroscópicas como a α'' e a ω durante as etapas do

processamento, cujas identificações a partir de análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão são objetos de investigação deste trabalho, pois esta é a técnica mais viável e adequada que permite esta caracterização. O comportamento mecânico já conhecido da liga pode ser melhor explicado pelas análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão e também pode justificar o comportamento em fadiga.

Esta tese traz as informações principais das teorias aplicadas durante o desenvolvimento da pesquisa, descreve as técnicas utilizadas e apresenta os resultados de caracterização microestrutural e mecânica da liga Ti-35Nb-7Zr submetida a diferentes condições de tratamento térmico realizadas dentro da rota de processamento termomecânico mencionada.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Investigar o comportamento em fadiga de alto ciclo como complementação às propriedades mecânicas da liga Ti-35Nb-7Zr, visando a sua aplicação na área biomédica, associado à caracterização microestrutural obtida por microscopia eletrônica de transmissão.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i. Investigar as características microestruturais e mecânicas decorrentes da rota de processamento termomecânico por meio de técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios X, dureza Vickers e ensaio de tração uniaxial;
- ii. Avaliar, por meio de ensaios de fadiga por flexão rotativa, o comportamento em fadiga de alto ciclo da liga Ti-35Nb-7Zr empregando corpos de prova lisos e entalhados;
- iii. Identificar, utilizando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão, a presença das fases β , ω , α'' e α ;
- iv. Estudar a influência da microestrutura e dos tratamentos térmicos de recristalização e tratamento *flash* no comportamento mecânico da liga.

3 REVISÃO DA LITERATURA

A revisão da literatura aborda os tópicos aplicados durante o desenvolvimento deste trabalho, como as considerações gerais na seleção de materiais para aplicações biomédicas, conceitos teóricos relacionados à fadiga e à microscopia eletrônica de transmissão, as características do titânio e ligas de titânio com ênfase em ligas do tipo beta (Ti-β) e suas propriedades de fadiga.

3.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS NA SELEÇÃO DE MATERIAIS PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Existem diversas definições propostas para designar o termo “biomaterial”, e a mais aceita é que: “Biomateriais são materiais (sintéticos ou naturais; sólidos ou, às vezes, líquidos) utilizados em dispositivos médicos ou em contato com sistemas biológicos”; enquanto que na definição clássica biomaterial é “parte de um sistema que trata, aumenta ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo” (RATNER et al., 2004). Além desta, um biomaterial também pode ser definido como qualquer material usado na fabricação de dispositivos para substituir uma parte do corpo de forma segura, confiável, econômica e fisiologicamente aceitável. Esses materiais devem possuir requisitos essenciais como: biocompatibilidade e biofuncionalidade (PARK; LAKES, 2007).

Na área médica, um material usado em substituição a tecidos e órgãos não pode causar reações indesejáveis aos pacientes e não deve produzir substâncias tóxicas caracterizando-o como biocompatível. A biocompatibilidade é a capacidade de o dispositivo funcionar com resposta apropriada do tecido hospedeiro em uma aplicação específica. Está relacionada às propriedades mecânicas, físicas, químicas e biológicas que permitem ao material desempenhar as funções semelhantes àquele material que está sendo substituído e que lhe forem solicitadas. Esta resposta apropriada do hospedeiro vai depender da interação biológica resultante do contato do material com o corpo. (BOSCHI, 1996). Para aplicações na área odontológica, por exemplo, reabilitações dentárias realizadas por meio de implantes têm sido amplamente estudadas, e o Ti e suas ligas têm se mostrado bons substitutos biofuncionais graças à combinação favorável de suas propriedades microestruturais e mecânicas (MELLO, 2017).

O uso de biomateriais para restaurar funções de estruturas comprometidas do corpo pode ser feito por meio de implantes cirúrgicos, podendo também ser a solução para uma

série de problemas ósseos e articulares, uma vez que é estimado que aproximadamente 90% da população mundial acima dos 40 anos sofre de algum tipo de doença degenerativa como artrite e outros (GEETHA et. al., 2009).

As principais causas de falhas em implantes são desgaste, corrosão, ausência de ligação do implante com o tecido vizinho, inflamação (rejeição) e incompatibilidade mecânica entre prótese e osso (tecido duro). Em qualquer um dos casos citados, implantes instáveis podem causar desconforto e dores ao paciente. Em algumas situações, um implante solto é condenado por suas falhas e necessita ser cirurgicamente removido (GEETHA et.al., 2009).

Com relação aos requisitos para escolha de materiais utilizados em implantes, destacam-se as compatibilidades biológica (biocompatibilidade), mecânica e morfológica. O sucesso do implante está diretamente ligado à biocompatibilidade e à forma como o corpo humano reagirá a ele; espera-se que os materiais utilizados sejam de baixíssima toxicidade de modo a não causar qualquer rejeição ou reação alérgica. Um biomaterial não pode causar reações adversas na região onde foi implantado (reações localizadas) nem no organismo como um todo (reações sistêmicas). Uma ampla gama de materiais pode ser utilizada, porém, os favoritos são os bioativos já que beneficiam a formação de tecido ósseo na superfície da prótese, aderindo fortemente um ao outro (GEETHA et.al., 2009).

As propriedades mecânicas são responsáveis por determinar o tipo de material que será implantado nos pacientes, entre elas estão dureza, resistência mecânica e módulo de elasticidade; é necessário existir uma semelhança nas propriedades mecânicas do conjunto osso-prótese para que não ocorra uma incompatibilidade mecânica. É chamado de incompatibilidade mecânica quando o implante é perdido graças a uma força inadequada ou por divergências entre as propriedades do implante e do osso. Este problema é evitado escolhendo um material com módulo de elasticidade próximo ao do osso, que varia entre 4 e 30 GPa dependendo do sentido de medição. Durante um *stress shielding*, os materiais que possuem maior rigidez que a do osso transferem sua energia mecânica, resultando na ruptura do osso e por consequência a perda da prótese. Para evitá-lo, o material utilizado deve conter uma combinação de alta resistência e módulo de elasticidade próximo ao do osso. Um dos fatores de grande relevância para o sucesso e longevidade do implante é a resistência à corrosão e ao desgaste. Quando o material implantado entra em contato com os fluidos do corpo humano, ocorre uma série de reações, liberando íons que podem ser tóxicos ou causar reações alérgicas (GEETHA et. Al., 2009). A Figura 1 mostra alguns exemplos de aplicações de biomateriais nas áreas médica e odontológica.

Figura 1 - Exemplos de biomateriais nas áreas médica e odontológica (a) aparelho ortodôntico, (b) implante dentário, (c) *stent* cardíaco, (d) prótese de crânio, (e) prótese de joelho e (f) prótese de quadril.

Fonte: Adaptado de (a) SAÚDE BEM ESTAR; (b) SORRIDERE; (c) (FREIRE, 2018); (d) INBONE; (e) CLÍNICA DO JOELHO; (f) ENFERMAGEM NOVIDADE.

Em meio aos avanços, as alternativas disponíveis para o tratamento de pessoas com problemas nos ossos e nas articulações estão restritas às técnicas de colocação próteses e implantes. As limitações e os problemas característicos da técnica de restringem sua utilização. Assim, a utilização de biomateriais continua sendo a alternativa mais viável, versátil e com maiores possibilidades de sucesso (HENCH, 2000; ORÉFICE, 2005).

Toda a evolução ocorrida nesses últimos anos no campo das cirurgias ortopédicas deve-se, especialmente, ao desenvolvimento de novos biomateriais. Contudo, a maioria dos implantes utilizados atualmente continua apresentando problemas, como instabilidade interfacial, desgaste e falhas mecânicas, o que tem limitado o tempo de vida útil das próteses a aproximadamente 20 anos. Dessa forma, ainda são muitos os desafios apresentados e muitas as áreas promissoras para pesquisa de implantes ortopédicos a partir do desenvolvimento e da manipulação das propriedades de materiais. Algumas delas incluem: aumento da durabilidade dos implantes (HENCH, 2000), modificação de superfícies de ligas metálicas: (MUDALI et al., 2003), revestimentos de hidroxiapatita (nos implantes metálicos (TERAOKA et al., 2000; MUDALI et al., 2003), produção de novas ligas de titânio (TADDEI et al., 2004; GUILLEMOT et al., 2004), revestimentos para obtenção de materiais mais resistentes à corrosão, ao desgaste e com menor atrito (SHEEJA et al., 2004) e desenvolvimento de próteses com capacidade de modificar sua estrutura e suas propriedades em resposta à ação do meio (HENCH, 2000). Considerando-se as falhas mecânicas e vida útil dos implantes e próteses e a produção de novas ligas de titânio, neste trabalho, como citado anteriormente, foi escolhida a propriedade de fadiga, neste momento, para dar sequência aos estudos da liga Ti-35Nb-7Zr.

3.2 FADIGA

Neste item são abordados, brevemente, os tópicos de fadiga utilizados neste trabalho, incluindo os conceitos teóricos relacionados e a caracterização prática dos resultados obtidos, em que foi escolhida a fadiga de alto ciclo (abordagem baseada na tensão - curvas S/N) e o modelamento matemático a partir do método da máxima verossimilhança.

3.2.1 Conceitos teóricos relacionados à fadiga

Fadiga é o fenômeno de ruptura de um material quando submetido a tensões inferiores ao seu limite de resistência, em consequência da aplicação de um carregamento oscilante em pontos máximos e mínimos. O fenômeno da fadiga pode causar falhas imprevistas de peças e componentes, pois a fratura ocorre sem qualquer aviso prévio. Falhas mecânicas que ocorrem devido à fadiga têm sido investigadas por engenheiros por mais de 150 anos (DOWLING, 2007). O rompimento do material ocorre quando a tensão cíclica aplicada a ele tem uma amplitude maior que um valor característico de cada material, denominado limite de resistência à fadiga. Wöhler demonstrou que a fadiga não é afetada somente pela amplitude de tensão cíclica, mas também pela tensão média.

A descrição do comportamento em fadiga é um dos aspectos mais importantes dos metais e ligas para uso estrutural. Os métodos disponíveis consistem de equações em que se relaciona a vida em fadiga determinada experimentalmente com grandezas macroscópicas associadas à solitação cíclica, as quais podem ser medidas ou calculadas. A forma tradicional de apresentação dos dados em fadiga é através das curvas tensão-vida (S/N) propostas por Wöhler, as quais são adequadas para o regime de fadiga de alto ciclo. Em tensões elevadas, ocorre a deformação plástica generalizada do material e a metodologia para a análise baseia-se nas curvas deformação-vida propostas inicialmente por Coffin e Manson. Neste caso tem-se a fadiga de baixo ciclo.

A Figura 2 mostra os dois tipos gerais de tensões cíclicas em fadiga para carregamentos estacionários. Na Figura 2 (a) é mostrado um ciclo de tensão alternada (carregamento totalmente reverso), onde as tensões máxima e mínima têm o mesmo módulo. A Figura 2 (b) representa um ciclo de tensão flutuante com tensões máxima e mínima diferentes. O intervalo de tensão (S_r) é definido pela equação (1) e equivale à diferença entre os valores de tensão máxima (S_{max}) e mínima (S_{min}). A tensão média (S_m),

definida pela equação (2), resulta da média das tensões máxima e mínima no ciclo. A metade de S_r corresponde à amplitude de tensão S_a , conforme mostrado na equação (3). A razão de carga (R) é definida pela equação (4) como a tensão mínima dividida pela tensão máxima.

Figura 2 - Ciclos de tensão típicos em fadiga.

Fonte: Arquivo pessoal.

$$S_r = S_{máx} - S_{mín} \quad (1)$$

$$S_m = \frac{S_{máx} + S_{mín}}{2} \quad (2)$$

$$S_a = \frac{S_r}{2} \quad (3)$$

$$R = \frac{S_{mín}}{S_{máx}} \quad (4)$$

Resumidamente, o fenômeno da fadiga ocorre em 3 etapas. O processo se inicia com o desenvolvimento dos danos causados pela fadiga na forma de amolecimento ou endurecimento cíclico, sendo esta fase reversível. Após esta fase ocorre a nucleação e propagação da trinca inicial nos planos de alta tensão cisalhante, denominada estágio I de propagação. O estágio II se dá pelo crescimento de uma trinca bem definida em direção normal à tensão de tração máxima. Por fim, a ruptura do material ocorre quando a seção transversal resistente não pode mais suportar a carga. O fenômeno da fadiga é sempre acompanhado de deformação plástica localizada, a qual está presente em todos os seus

estágios, desde o processo de amolecimento ou endurecimento cíclico até a propagação da trinca em regime estável. Uma trinca de fadiga geralmente se inicia na superfície do material, que é o local onde estão presentes concentradores de tensão macroscópicos e microscópicos, como cantos vivos, entalhes, inclusões, trinca pré-existent (devido à soldagem, por exemplo), pites de corrosão e contornos de grão (ASM, 1986; BATHIAS; PINEAU, 2010; CASTRO; MEGGIOLARO, 2009; DIETER, 1988; MAKKONEN, 2009; REED HILL, 1982).

A iniciação típica das trincas por fadiga envolve a movimentação cíclica de discordâncias que tende a agrupá-las lentamente em células e a formar bandas de deslizamento persistentes na superfície da peça. Essas bandas de deslizamento persistentes, à medida que vão crescendo podem formar extrusões e intrusões superficiais e iniciar várias microtrincas no ponto crítico da estrutura (CASTRO; MEGGIOLARO, 2009).

Acredita-se que a formação de extrusões e intrusões seja exclusiva da deformação em fadiga. Existem vários modelos destinados a explicar o mecanismo de formação de intrusões e extrusões. O modelo de mecanismo de formação de extrusões e intrusões proposto por Cottrell e Hull é dependente da existência de dois sistemas de deslizamento e encontra-se representado na Figura 3. Mediante a atuação das componentes de tração do ciclo de tensões, os dois sistemas operam em sequência resultando em dois degraus na superfície (Figuras 3 (b) e 3 (c)). No momento que a componente de compressão inicia sua atuação, o deslizamento do sistema que primeiro iniciou a operação resulta na formação da intrusão (Figura 3 (d)) enquanto a extrusão é formada quando o outro sistema de deslizamento opera (Figura 3 (e)) (DIETER, 1988; SMITH, 1957).

Figura 3 - Mecanismo para formação de extrusões e intrusões.

Fonte: (COTTRELL; HULL, 1957).

Wood sugeriu um mecanismo de acordo com o qual as bandas de deslizamento são resultantes do acúmulo sistemático de pequenos movimentos de deslizamento. Este modelo

permite justificar a acomodação da deformação total, que é resultado da soma das micro deformações de cada ciclo, sem causar um encruamento apreciável do material (BATHIAS; PINEAU, 2010; DIETER, 1988).

O modelo de Wood encontra-se representado na Figura 4 na qual encontra-se esquematizada uma estrutura fina de uma banda de deslizamento é observada comaumentos obtidos no microscópio eletrônico. De acordo com o modelo proposto, odeslizamento resultante da deformação estática seria capaz de produzir um contorno na superfície do metal (Figura 8(a)). Além disso, intrusões (Figura 8(b)) ou extrusões (Figura 8(c)) poderiam ser formados devido aos pequenos movimentos de deslizamento em vai-e-vem que ocorrem durante o processo de fadiga. A intrusão, que também pode ser considerada um entalhe de dimensões atômicas, pode concentrar tensões, sendo capaz de iniciar uma trinca de fadiga. Este mecanismo para a iniciação de uma trinca de fadiga está de acordo com as constatações de que as trincas de fadiga começam nas superfícies e, frequentemente, em intrusões e extrusões (DIETER, 1988).

Figura 4 - Modelo proposto por Wood. (a) Deformação estática, (b) intrusão e (c) extrusão.

Fonte: (COTTRELL; HULL, 1957.)

Ao investigar a nucleação e o crescimento de trincas de fadiga por meio de ensaios de laboratório, depois de iniciadas nas bandas de deslizamento, as trincas de fadiga passam pelo Estágio I de crescimento, durante o qual o crescimento ocorre ao longo dos planos de deslizamento ativos que possuem inclinação de aproximadamente 45° em relação ao eixo da máxima tensão de tração. A penetração da trinca no corpo de prova durante esse estágio raramente é maior do que alguns décimos de milímetros (KLESNIL; LUKÁS, 1992; GROSSKREUTZ, 1971).

A trinca então irá se acomodar e prosseguir em um caminho perpendicular à direção de máxima tensão de tração até atingir o tamanho crítico (Estágio II). O tipo de

material, a amplitude do carregamento e as condições ambientais determinam o tamanho da trinca no qual ocorrerá a transição do Estágio I para o Estágio II. A transição para o Estágio II ocorre quando as trincas atingem comprimento da ordem de 1 a 4 tamanhos de grão (MCDOWELL, 1996) e está associada à mudança do tipo de deslizamento de simples para múltiplo (HERTZBERG, 1995).

Os Estágios I e II de crescimento de trincas por fadiga são representados na Figura 5.

Figura 5 - Estágios da propagação da trinca.

Fonte: (GROSSKREUTZ, 1971).

A presença de um iniciador artificial de trinca, ou entalhe, faz com que o número de ciclos no Estágio I torne-se desprezível (KLESNIL; LUKÁS, 1992). Além disso, independente da presença ou não de entalhe, é observado que a fração da vida total correspondente ao Estágio II normalmente aumenta com o aumento da amplitude do carregamento, representando até 75% da vida em solicitação de baixo ciclo (GROSSKREUTZ, 1971).

O exame da superfície de fratura resultante da propagação de uma trinca por fadiga, para a qual é evidente que quase a sua totalidade corresponde ao crescimento da trinca no Estágio II, pode fornecer informações sobre os mecanismos de propagação da trinca (BAPTISTA, 2000). As estrias (marcas periódicas repetidas) formadas pelo o crescimento da trinca por fadiga são as características superficiais importantes do processo de fadiga

(CASTRO; MEGGIOLARO, 2009). A Figura 6 mostra um exemplo de estrias de fadiga, obtidas em uma amostra de titânio de pureza comercial (BAPTISTA, 2000).

Figura 6 - Estrias de fadiga em titânio.

Fonte: (BAPTISTA, 2000).

A cada ciclo de carregamento, uma estria pode ser formada. Entretanto, em carregamentos de amplitude variável, nem todo ciclo resulta necessariamente em uma estria. A trinca tem direção de crescimento perpendicular às estrias e apresenta o sentido da curvatura convexa (GROSSKREUTZ, 1971). Observações bastante interessantes podem ser feitas quanto ao espaçamento entre estrias, que fornecem uma forte evidencia quantitativa do avanço médio da trinca e quanto a sua morfologia, a partir da qual pode se explicar os mecanismos de avanço da trinca (ROSSINO, 2002).

Inúmeros modelos conceituais têm sido propostos através dos anos para melhor entender a formação das estrias por fadiga e o crescimento planar no estágio II (SURESH, 1998; BAPTISTA, 2000). Entre estes, o conceito físico conhecido como “Processo de arredondamento plástico” de formação de estrias é o mecanismo mais aceito e foi proposto por Laird (SURESH, 1998; TOMKINS, 1996; KLESNIL; LUKÁS, 1992; GROSSKREUTZ, 1971).

Neste modelo, o aumento do comprimento da trinca por ciclo de fadiga no Estágio II acontece pela repetição do arredondamento e afinamento da ponta da trinca, o que pode ser observado a partir de seções da ponta da trinca visualizadas em diferentes partes de um ciclo de carregamento, cuja representação esquemática pode ser vista na Figura 7.

Figura 7 - Mecânica do crescimento da trinca no Estágio II (arredondamento plástico e reafinamento da ponta da trinca). (a) Carga zero (*Zero load*), (b) pequena carga de tração, (c) pico de tensão de tração, (d) início da carga reversa, (e) pico de carga compressiva, e (f) pequena carga de tração no ciclo de tração subsequente. As setas indicam a direção do deslizamento.

Fonte: (SURESH, 1998).

A sequência de Figuras 7 (a, b, c) mostra que na parcela trativa do carregamento, as grandes deformações plásticas que ocorrem na ponta da trinca causam o deslizamento localizado e o arredondamento da trinca. A reversão do carregamento causa a compressão das faces da trinca uma contra a outra e com isso, a nova superfície que foi criada durante a tração é dobrada de forma parcial junto à ponta da trinca. Com isso, um novo par de “orelhas” é formado. Quando a parcela compressiva do ciclo termina, ocorre um novo afinamento da ponta da trinca e o processo se reinicia com uma nova carga de tração, o que pode ser observado na sequência de Figuras 7 (d, e, f). Esse mecanismo evidencia que, o avanço da trinca no Estágio II está associado aos altos níveis de tensão que causam a deformação plástica cíclica na ponta da trinca. Além disso, o componente trativo da tensão é responsável pela separação das faces da trinca e pelo arredondamento da ponta; enquanto o componente cisalhante é responsável pela produção do deslizamento que resulta na nova superfície. As estrias de fadiga discutidas sob este ponto são uma consequência do deslizamento duplo e são conhecidas como estrias dúcteis (SURESH, 1998).

Além das estrias, outras características podem ser observadas nas superfícies resultantes da propagação de trinca por fadiga no Estágio II. Por exemplo, em alguns materiais podem coexistir *dimples* isolados e estrias. Além disso, a trinca pode propagar no Estágio II através dos grãos (caminho transcristalino) ou entre os grãos (caminho intergranular). A combinação dessas duas formas de propagação é observada de modo geral em metais e nas ligas de engenharia (KLESNIL; LUKAS, 1992).

Por fim, a propagação da trinca principal (ou das trincas principais) causada pelo carregamento cíclico irá resultar na ruptura do componente ou estrutura. A fratura ocorre quando o volume de material já não é mais suficiente para resistir às tensões de carregamento, ou seja, o fator de concentração de tensões já é grande o suficiente para que se atinja o nível de tenacidade à fratura do material, ocasionando uma propagação rápida e repentina devido ao mecanismo de cisalhamento (SILVA; FERREIRA; ARAUJO, 2009).

Elementos que apresentam falha por fadiga geralmente exibem duas fases distintas: uma de aspecto polido, equivalente à propagação da trinca, e uma segunda de aparência áspera, devido à ruptura súbita. A primeira região apresenta as chamadas "marcas de praia", que indicam o local de origem da microtrinca e seu crescimento por ciclo (avanço e parada da trinca). As marcas costumam circundar algum intensificador de tensão interno no material (SILVA; FERREIRA; ARAUJO, 2009). Na Figura 8 podem ser observadas as fases de propagação de uma trinca no material em nível macroscópico.

Figura 8 - Representação dos estágios de falha por fadiga em nível macro (corpo).

Fonte: (SILVA; FERREIRA; ARAUJO, 2009).

A maior parte das peças reais apresentam entalhes ou descontinuidades geométricas que muitas vezes são inevitáveis, tais como furos, chanfros e ranhuras, que fazem com que a tensão local seja elevada e por isso são chamados de concentradores de tensão (ASM, 1986; CASTRO; MEGGIOLARO, 2009; STEPHENS et al., 2001). Os concentradores de

tensão, ou entalhes, merecem uma atenção especial, pois sua presença reduz a vida em fadiga de um componente. Esta ocorrência é uma consequência da alta tensão local que provoca a iniciação de trincas por fadiga nessas localizações (STEPHENS et al., 2001). É importante a necessidade da consideração desse efeito em análises e projetos de engenharia (DOWLING, 2007). No caso deste trabalho, pensando-se na área das aplicações biomédicas, a consideração do efeito de entalhes também é muito importante em análises e projetos de implantes e próteses, por exemplo.

O fluxo de esforços através de uma estrutura em questão, pode ser representado qualitativamente por linhas de força que indicam a forma como eles se distribuem ao atravessar essa estrutura. As linhas de força podem ser entendidas como fios esticados sob uma força constante que ligam os pontos nos quais ocorrem a aplicação de esforços. Os esforços também são análogos a uma corrente elétrica: ambos se conservam ao fluir através das estruturas que os apresentam. Ao adotar qualquer uma dessas analogias pode-se concluir que as linhas de força não podem ser cortadas pelos entalhes, elas precisam contorná-los. Da mesma forma como as linhas de força são os caminhos de força constante que ligam os pontos de aplicação da carga, as tensões são proporcionais ao número de linhas de força por unidade de área e, assim, quanto mais próximas estiverem as linhas de força, maior será o valor do fator de concentração de tensão teórico (K_t). Pode-se obter menores valores de K_t em uma determinada estrutura coma eliminação de seus cantos vivos (CASTRO; MEGGIOLARO, 2009).

A Figura 9 ilustra o fluxo de tensões em uma peça. Pode-se observar que ocorre o agrupamento e a flexão das linhas de força de tensão próximas ao entalhe (STEPHENS et al., 2001). Isto ocorre devido ao fato de que a presença do concentrador de tensão resulta em uma distribuição de tensões não uniforme, de modo que a tensão será maior nas proximidades do entalhe onde a área útil é menor do que no restante da peça (DIETER, 1988; STEPHENS et al., 2001).

Figura 9 - Agrupamento e flexão das linhas de força próximas às obstruções ajuda a visualizar a concentração de tensões e deformações próximas ao entalhe. A seção maior e a seção menor são as mesmas para ambos os casos, mas as transições são diferentes.

Fonte: (STEPHENS et al., 2001).

O fator de concentração de tensão teórico (K_t) é usado para representar a concentração de tensão na estrutura ou componente estrutural e é dado pela Equação (5):

$$K_t = \frac{\sigma_{max}}{\sigma_{nom}} \quad (5)$$

na qual (σ_{max}) é a tensão máxima e (σ_{nom}) é a tensão nominal baseada na seção resistente líquida. Alguns autores utilizam um valor da tensão nominal baseado em toda a seção reta do componente numa região onde não exista um concentrador de tensão (ASM, 1986). O fator de concentração de tensão teórico depende da geometria do componente, da geometria do entalhe e do tipo de carregamento (DUQUESNAY; TOPPER; YU, 1986).

Os concentradores de tensão geralmente diminuem a vida em fadiga pois criam regiões nas proximidades da ponta da trinca com estados triaxiais de tensões, o que causa a restrição da deformação plástica, ou seja, leva à fragilização do material (DOWLING, 2007; WEIXING; KAIQUAN; YI, 1995). Desta forma o fator de concentração de tensão em fadiga (K_f) assume um papel muito importante na estimativa da resistência à fadiga das estruturas. O fator K_f é obtido de acordo com a Equação (6) que expressa a razão da resistência à fadiga (correspondente a um determinado número de ciclos) obtida para o

material não entalhado (σ_{fu}), pela resistência a fadiga do material entalhado (σ_{fe}), ensaiados sob as mesmas condições experimentais (WEIXING; KAIQUAN; YI, 1995).

$$K_f = \frac{\sigma_{fu}}{\sigma_{fe}} \quad (6)$$

O fenômeno que faz com que o efeito do entalhe na vida em fadiga seja menor do que o previsto por K_t é denominado sensibilidade ao entalhe e é representado pelo fator de sensibilidade ao entalhe (q). O fator q pode ser definido pela Equação 7 (CIAVARELLA; MENEGHETTI, 2004; MEGGIOLARO; MIRANDA; CASTRO, 2007; STEPHENS et al., 2001; WEIXING; KAIQUAN; YI, 1995):

$$q = \frac{K_f - 1}{K_t - 1} \quad (7)$$

A sensibilidade ao entalhe pode então ser definida como a medida do grau de acordo entre o fator de concentração de tensão experimental e o fator de concentração de tensão teórico para um corpo de prova em particular contendo um concentrador de tensão de um determinado tamanho e forma (STALK, 1955; SURESH, 1998).

Na Equação 7, um material que não sofre redução no limite de fadiga devido a um entalhe ($K_f = 1$) possui um fator $q = 0$, enquanto que um material no qual o entalhe exerça seu efeito teórico total ($K_f = K_t$) possui um fator $q = 1$ (STEPHENS et al., 2001). O valor de q varia com a severidade e tipo do entalhe, com o tamanho do corpo de prova e com o tipo do carregamento.

3.2.2 Caracterização prática dos resultados obtidos em fadiga

Em função da grande dispersão e variabilidade que acompanha os resultados dos ensaios de fadiga, torna-se necessária a análise estatística dos dados com o objetivo de se obter uma maior consistência do limite de fadiga a ser determinado (METALS HANDBOOK, 1989; SPINDEL; HAIBACH, 1979).

As análises matemáticas dos resultados dos ensaios de fadiga tem por objetivo identificar o tipo do modelo a ser usado, a variável dependente adequada, o cálculo das constantes do modelo, o grau de adequação com o qual o modelo descreve os resultados do

teste e o grau de confiança com o qual o modelo pode ser usado para prever a vida em fadiga (CONWAY; SJODAHL, 1991).

Vários modelos podem ser usados para descrever a Curva tensão-vida em fadiga (CONWAY; SJODAHL, 1991; KLESNIL; LUKAS, 1992). A Lei de Basquin apresentada na equação (8) é um dos modelos mais utilizados, na qual σ_a é a amplitude de tensão, $2N_f$ é o número de reversões para a falha (cada ciclo de tensão é constituído por 2 reversões), σ'_f é o coeficiente de resistência a fadiga e b é o expoente de resistência a fadiga.

$$\sigma_a = \sigma'_f (2N_f)^b \quad (8)$$

Outros modelos matemáticos bastante utilizados para descrever as Curvas tensão-vida em fadiga encontram-se apresentados nas Equações de (9) a (12), nas quais σ_{max} é a tensão máxima e σ_{min} é a tensão mínima aplicada no carregamento cíclico e N é o número de ciclos (METALS HANDBOOK, 1979; SPINDEL; HAIBACH, 1979):

$$\log N = A_1' + A_2' \log(\sigma_{max} - \sigma_{min}) \quad (9)$$

$$\log N = A_1' + A_2' \sigma_{max} \quad (10)$$

$$N = A_1' + A_2' \sigma_{max} \quad (11)$$

$$N = A_1' + A_2' \log \sigma_{max} \quad (12)$$

Além de determinar a expressão analítica que deve definir a relação entre tensão e vida, é importante definir qual será a variável considerada como a variável dependente. Ao utilizar a vida em fadiga como a variável independente obtém-se estimativas tendenciosas e inconsistentes, pois ocorre uma subestimação da vida em fadiga no regime de alta tensão e superestimação da vida em fadiga no regime de baixa tensão (CONWAY; SJODAHL, 1991; METALS HANDBOOK, 1989; SPINDEL; HAIBACH, 1979). Portanto a expressão mais realista é aquela que utiliza a vida em fadiga como a variável dependente, para a qual o resultado é a linha cheia observada na Figura 10 (METALS HANDBOOK, 1989; SPINDEL; HAIBACH, 1979).

Figura 10 - Comparação entre dois modelos de ajuste para os dados de fadiga.

Fonte: (SPINDEL; HAIBACH, 1979).

Um modelo plausível que utiliza a vida em fadiga como a variável dependente é aquele representado pela Equação 10. Após a escolha da equação matemática que irá representar a relação entre a tensão e a vida em fadiga e qual será a variável dependente, torna-se necessário obter os coeficientes da equação.

No campo da engenharia o método mais utilizado para obter os coeficientes da equação é o Método da Regressão pelos Mínimos Quadrados, entretanto esse método não permite incorporar os chamados pontos censurados nas análises dos resultados dos ensaios de fadiga (BORGES; COLOSIMO; FREITAS, 1996; SARKANI et al., 2007). Os pontos censurados são ensaios individuais que não se completam, precisam ser interrompidos ou são danificados de alguma forma. No caso da fadiga, esses pontos são chamados de *runouts* (SARKANI et al., 2007).

Os *runouts* são observados na maior parte dos testes de fadiga e indicam que o número de ciclos obtido no ensaio não representa o número de ciclos para falha correspondente às condições de teste impostas. Isso significa que os valores das resistências foram alcançados sem a ocorrência da falha da amostra ao final do teste porque o teste foi interrompido em um limite pré-determinado ou porque alguma outra parte da amostra falhou (SARKANI et al., 2007; SPINDEL; HAIBACH, 1979). A análise e interpretação de dados contendo *runouts* requer um cuidado especial. Mesmo censurados, todos os resultados provenientes de um teste devem ser usados na análise estatística. As

várias abordagens para tratar *runouts*, como ignorar a observação de excentricidade, ou tratar *runouts* como falhas, podem afetar significativamente a estimativa.

Um método especialmente efetivo é incorporar os *runouts* nos resultados através do Método da Máxima Verossimilhança. Os resultados obtidos por este método são iguais àqueles obtidos pelo Método dos Mínimos Quadrados quando não se considera os *runouts* (METALS HANDBOOK, 1989; SPINDEL; HAIBACH, 1979).

O método da máxima verossimilhança fornece uma abordagem consistente para problemas de estimação de parâmetros. Isto significa que a estimativa da máxima verossimilhança pode ser desenvolvida por uma grande variedade de situações de estimação. Por exemplo, ela pode ser aplicada em análises de confiabilidade para dados “censurados” sob vários modelos de “censura” (NIST/SEMATECH).

O método da máxima verossimilhança é baseado na premissa de que, entre as hipóteses existentes, a mais provável é aquela que apresenta a maior probabilidade de gerar o resultado observado. A verossimilhança de uma hipótese é tomada como proporcional à probabilidade de se obter um dado resultado, pressupondo que a hipótese particular seja verdadeira. Para cada uma das hipóteses a serem testadas deverá ser especificado um modelo matemático a partir do qual esta probabilidade possa ser calculada (SPINDEL; HAIBACH, 1979).

Uma das vantagens do método da máxima verossimilhança é que seus estimadores tornam-se estimadores não viciados de variância mínima, conforme o tamanho da amostra aumenta. Um estimador é considerado não viciado quando, ao tomar um número grande de amostras, os valores médios dos estimadores dos parâmetros serão teoricamente, exatamente iguais aos valores da população (NIST/SEMATECH).

3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

O início das pesquisas para o desenvolvimento dos microscópios eletrônicos ocorreu a partir da década de 1920, em que em 1925 Louis de Broglie estabeleceu pela primeira vez a teoria de que o elétron possui características de onda e comprimento de onda substancialmente menor do que a luz visível. No ano de 1927, dois grupos de pesquisadores, constituídos por Davisson e Germer, e Thomson e Reid, independentemente, realizaram seus experimentos de difração de elétrons, os quais

demonstraram a natureza ondulatória dos elétrons (STADTLÄNDER, 2007; WILLIAMS; CARTER, 2009).

Para os cientistas da área de Engenharia de Materiais, o desenvolvimento mais importante foi alcançado em meados da década de 50 quando Bollman na Suíça e Hirsch e co-autores em Cambridge, no Reino Unido, aperfeiçoaram técnicas de transparência eletrônica para chapas metálicas finas. Além disso, o grupo de Cambridge também desenvolveu a teoria do contraste em difração de elétrons na qual é possível identificar, frequentemente, todos os defeitos planares e de linha do cristal nas imagens de microscópio eletrônico de transmissão (MET) (WILLIAMS; CARTER, 2009).

Hoje em dia, os microscópios eletrônicos de transmissão convencionais são usados em muitos laboratórios de pesquisa. Eles foram adaptados para trabalhar com o auxílio de computadores, os quais fazem a visualização da amostra, armazenam e rotulam as imagens, bem como tornam a análise das micrografias mais fáceis para o pesquisador (STADTLÄNDER, 2007).

Existem ainda outros desenvolvimentos de microscópios eletrônicos especializados no campo de Engenharia de Materiais, podendo ser citados o Microscópio Eletrônico de Baixa Energia (*Low Energy Electron Microscopy* - LEEM) que opera a baixas voltagens de aceleração (1-100 eV) e é usado primariamente para estudos *in-situ real-time* dos processos dinâmicos em materiais por reflexão de elétrons de baixa energia; Microscópio Eletrônico de Voltagem Intermediária (*Intermediate Voltage Electron Microscope* - IVEM) que é usado na voltagem de aceleração de 300-400 keV para imagens de seções espessas de amostras biológicas e de materiais; Microscópio Eletrônico de Alta Resolução (*High Resolution Electron Microscope* - HREM) que opera no limite de resolução do instrumento para obter imagens de resolução-atômica e informações químicas de espectroscopia eletrônica de baixa energia; o Microscópio Eletrônico Ambiental (*Environment Electron Microscope*- EEM) permite examinar amostras hidratadas no seu estado natural (STADTLÄNDER, 2007).

Na Figura 11 pode ser observado o esquema de funcionamento de um típico microscópio eletrônico de transmissão. Dentro da coluna evacuada, os elétrons são emitidos por um feixe e acelerados por um campo eletrônico, mais comumente com energias entre 60-300 keV. O feixe eletrônico pode ser produzido por um canhão de emissão feito de tungstênio (W) ou de hexaboreto de lantânio (LaB₆) ou ainda por um canhão de emissão de campo (*Field Emission Gun* - FEG) feito de W. Um canhão de emissão de campo apresenta como vantagem o fornecimento de um feixe eletrônico com

maior coerência e baixo espalhamento de energia (menor que 1 eV) (WENNER, 2014). O feixe de elétrons acelerado é então submetido ao campo magnético das lentes condensadoras que permitem variar a área da amostra a ser irradiada e a abertura da iluminação através das aberturas da lente condensadora (REMIER; KOHL, 2008).

Entre os elementos confinados na coluna do microscópio eletrônico de transmissão destacam-se a lente objetiva, a abertura da lente objetiva e a abertura de área selecionada devido a sua importância com relação aos fenômenos de difração de elétrons. A função das lentes projetivas é apenas a produção de um feixe paralelo e de suficiente intensidade incidente na superfície da amostra (PADILHA, 2016).

Figura 11 - Esquema da coluna de um típico microscópio eletrônico de transmissão.

Fonte: Adaptado de Wenner (2014).

A maioria dos microscópios tem mais lentes do que aquelas mostradas na Figura 11. O maior número de lentes possibilita aumentar a flexibilidade de controle do feixe eletrônico. Os elétrons viajam através do alto vácuo por todo o percurso da coluna do MET e analogamente às lentes ópticas, os ajustes dos campos eletromagnéticos manipulam o feixe de elétrons e também fazem com que eles assumam caminhos espirais. As lentes focam o feixe direto ou os feixes difratados para criar o padrão de difração ou a imagem da amostra. Esta imagem pode ser visualizada na tela de observação (tela de fósforo) ou na câmera CCD (WENNER, 2014).

Os avanços tecnológicos têm melhorado a resolução do MET para medidas menores que os diâmetros atômicos da maioria dos elementos químicos. As amostras de MET são discos circulares, geralmente com 3 mm de diâmetro (diâmetro do porta amostras). As amostras também podem estar na forma de partículas dispersas numa grade ou coladas a um anel de metal. Na área de interesse, a espessura da amostra deve ser inferior a cerca de 100 nm para que se obtenha uma elevada transparência de elétrons. A espessura requerida depende do tipo de material estudado, da voltagem de aceleração do microscópio, e de qual informação se deseja obter (WENNER, 2014).

A formação da imagem em microscopia eletrônica de transmissão é relacionada com o tipo de interação que o feixe eletrônico exerce ao atravessar a espessura do material que constitui a amostra (OLEA, 2002). Uma vez que um elétron entra pela amostra, ele experimenta um de muitos modos de interação como pode ser observado de maneira resumida na Figura 12 (WENNER, 2014; WILLIAMS; CARTER, 2009).

Figura 12 - Possíveis formas pelas quais um elétron pode interagir com uma amostra no MET. Feixes de elétrons espalhados são retos, enquanto os feixes de fótons são curvos.

Fonte: Adaptado de Wenner (2014).

Os elétrons elasticamente espalhados (sem perda de energia) são os mais úteis para a microscopia eletrônica de transmissão convencional uma vez que eles constituem a base para o contraste das imagens em campo claro, campo escuro e de alta resolução (WENNER, 2014).

O espalhamento inelástico significa que os elétrons perderam energia ao passarem através da amostra. Tendo perdido energia, os elétrons podem ser usados para Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons (*Electron Energy - Loss Spectrometry-EELS*) que é uma técnica frequentemente usada em conjunto com a microscopia eletrônica de transmissão (WENNER, 2014).

A perda de energia pode ocorrer por uma variedade de mecanismos e pode revelar a composição da amostra. A energia perdida pode ser entregue aos fônons, plasmons ou ionização de átomos. As perdas para plasmons (excitações coletivas de elétrons no material) são uma causa frequente de perda de energia. As perdas por fônons são muito menores, e a energia espalhada neste tipo de perda é particularmente pequena para ser detectada. Em adição, os átomos ionizados emitem os raios X que podem ser captados pelo

detector de Espectroscopia de dispersão de energia (*Energy Dispersion Spectroscopy - EDS*) (WENNER, 2014).

Os elétrons espalhados em alto ângulo são incoerentes e são usados pelo modo de Imagem de Campo Escuro de Alto Ângulo em Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão (*High-Angle Annular Dark Field – Scanning Transmission Electron Microscopy - HAADF - STEM*). HAADF-STEM é capaz de resolver estruturas atômicas com resolução superior a 2 Å (NUKALA, 2008).

Os elétrons retroespalhados e secundários são relevantes para a Microscopia Eletrônica de Varredura. O modo como os elétrons serão espalhados por diferentes objetos presentes na amostra é determinado pela mecânica quântica e muitas pesquisas têm sido desenvolvidas com a finalidade de entender matematicamente o processo de espalhamento, para comparar os resultados teoricamente e experimentalmente (WENNER, 2014).

O microscópio eletrônico de transmissão projeta elétrons através de uma amostra preparada em forma de uma lâmina fina, produzindo uma imagem bidimensional (STADTLÄNDER, 2007). Deste modo, a imagem observada é diferente do que seria observado na superfície da amostra. A Figura 13 apresenta a projeção de uma lâmina fina conforme observada no microscópio de transmissão e pode-se observar que ocorre a projeção das linhas, áreas e volumes, podendo ocorrer superposição desses componentes (PADILHA, 2016).

Figura 13 - Projeção de várias espécies microestruturais presentes em uma lâmina fina.

Fonte: (PADILHA, 2016).

O contraste observado nas imagens em MET é resultante de fatores como: diferença de espessura, difração, diferença de densidade ou de coeficiente de absorção de elétrons (contraste de massa) e campos elásticos de tensão (PADILHA, 2016). De acordo com o instrumento usado, as amostras podem ser ampliadas entre 500X a 500.000X nos microscópios eletrônicos de transmissão (STADTLÄNDER, 2007).

Uma grande vantagem do microscópio eletrônico de transmissão é a sua capacidade de observação tanto das imagens de microscopia eletrônica (informações no espaço real) quanto do padrão de difração (informações no espaço recíproco) para uma mesma região da amostra analisada (BENDERSKY; GAYLE, 2001; GOODHEW; HUMPHREYS; BEANLAND, 2016). Para isso, a lente objetiva recebe os elétrons que emergem da superfície da amostra e os dispersa para criar o padrão de difração no plano focal atrás da lente objetiva (*back-focal plane - BFP*), e os recombina para formar uma imagem no plano da imagem conforme o esquema apresentado na Figura 14 (WILLIAMS; CARTER, 2009).

Figura 14 - Diagrama completo de raios para um objeto finito, simetricamente posicionado em torno do eixo óptico.

Fonte: (WILLIAMS; CARTER, 2009).

Essa possibilidade da combinação de imagem e difração oferecida pelo MET fez com que o equipamento ganhasse espaço nas décadas de 50 e 60, pois a utilização da difração de elétrons permite a obtenção de informações adicionais. Algumas informações que podem ser obtidas por meio de difração de elétrons são: orientação da microregião analisada, determinação das fases presentes na matriz, planos preferenciais de precipitados, planos de deslizamento, dados cristalográficos de defeitos originados por deformações às quais o material foi submetido, entre outras (OLEA, 2002).

O fato de os elétrons possuírem características de partículas e também apresentarem propriedades de ondas é de extrema importância para a resolução do microscópio eletrônico de transmissão, uma vez que, quanto menor o comprimento de onda (λ), maior o poder de resolução do microscópio.

A Lei de Bragg fornece um modo simplificado para entender a difração de elétrons por meio da relação do valor de λ obtido no MET, com o ângulo no qual os elétrons são difratados pelos planos cristalinos (hkl), os quais estão dispostos a uma determinada distância interplanar (d) (OLEA, 2002). A Figura 15 apresenta a representação da difração de elétrons em um cristal em termos da Lei de Bragg para uma determinada amostra tipo lâmina fina.

Figura 15 - Difração de um conjunto de planos (hkl) a uma distância d . Os planos cristalinos foram orientados de modo a estarem na condição de difração de Bragg. Pode-se observar que os planos não são paralelos ao feixe incidente.

Fonte: Adaptado de WILLIAMS; CARTER (2009).

A equação (13) fornece a Lei de Braag, na qual $n\lambda$ é um número inteiro de comprimento de onda, θ_B é o ângulo de difração e d é a distância interplanar (OLEA, 2002; WILLIAMS; CARTER, 2009).

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (13)$$

Em difração de elétrons, é convencional trabalhar somente com a primeira ordem ($n=1$) e em função do baixo comprimento de onda empregado em MET pode-se simplificar a equação (13) considerando-se $\sin\theta = \theta$. Deste modo, a Lei de Braag pode ser reescrita de acordo com a equação (14):

$$2d_{hkl}\theta = \lambda \quad (14)$$

Além da simplificação anterior, para ângulos de difração muito pequenos, teremos a igualdade expressa na equação (15), na qual r é a distância do ponto formado pelo feixe difratado em relação ao ponto formado pelo feixe transmitido e L é a distância da amostra até a tela de observação.

$$r/L = 2\theta \quad (15)$$

Pela combinação das Equações (14) e (15) obtém-se a equação (16):

$$rd_{(hkl)} = L\lambda \quad (16)$$

Sendo $L\lambda$ o comprimento de câmera, ou seja, o fator de escala do padrão de difração (OLEA, 2002).

O padrão de difração contém elétrons de toda a área da amostra que é iluminada pelo feixe de elétrons. Nesta condição, o padrão de difração não é muito útil pois a amostra muitas vezes poderá quebrar e além disso, o feixe direto é frequentemente tão intenso que irá danificar a tela de visualização ou saturar a câmera CCD. Por este motivo, realiza-se uma operação básica do MET que seleciona uma área específica da amostra para contribuir com o padrão de difração e reduz a intensidade do feixe direto na tela. Para isto uma abertura é inserida na coluna do MET (WILLIAMS; CARTER, 2009).

Não é possível inserir uma abertura no plano da amostra, entretanto, pode-se inserir uma abertura no plano conjugado com a amostra, ou seja, pode-se inserir a abertura no plano de imagem da lente objetiva, e então é criada uma abertura virtual no plano da amostra. É exatamente isto o que é feito e esta operação é chamada de difração de área selecionada (*Selected-area diffraction* - SAD) e é mostrada na Figura 16.

Figura 16 - Modo de difração: introdução da abertura de área selecionada no plano de imagem da lente objetiva.

Fonte: (WILLIAMS; CARTER, 2009).

Quando o padrão de difração de área selecionada é projetado na tela de fósforo ou na câmera CCD, pode-se realizar outras duas operações no MET: campo claro (*brighth field* - BF) e campo escuro (*dark field* - DF). Não importa o tipo de amostra que está sendo observada, o padrão de difração irá conter um *spot* central que contém o feixe direto de elétrons e alguns feixes espalhados, a distribuição de cada um irá depender da natureza da amostra. A imagem formada a partir da seleção do feixe direto de elétrons (*spot* central), é chamada de imagem de campo claro (Figura 16 (b)) e se em vez disso, forem selecionados feixes espalhados (por exemplo, um feixe específico difratado (mais usual) ou uma porção de um anel de difração), então essa imagem é chamada de imagem de campo escuro (Figura 17 (a)) (WILLIAMS; CARTER, 2009).

Na imagem de campo claro (Figura 17 (b)), a parte que está escura é correspondente a todos os *spots* que são diferentes do *spot* central (feixe direto). Na foto de

campo escuro (Figura 17 (a)), a parte clara corresponde ao *spot* escolhido, ou seja, qualquer *spot* diferente do *spot* central.

Figura 17 - Ilhas de ouro em um filme de carbono. (a) Imagem de campo escuro. (b) Imagem de campo claro.

Fonte: (WILLIAMS; CARTER, 2009).

Na Figura 18 são apresentados diagramas que indicam como a lente objetiva e a abertura objetiva são usadas em conjunto para produzir: (a) imagem de campo claro formada pelo feixe direto, (b) deslocamento da abertura para a obtenção de uma imagem de campo escuro formada com um feixe espalhado e (c) imagem de campo escuro centrada, na qual o feixe incidente é inclinado de modo que o feixe espalhado surja no eixo óptico.

Figura 18 - Diagramas mostrando como a lente objetiva e a abertura da lente objetiva são usadas em combinação para produzir: (a) imagem de campo claro; (b) imagem de campo escuro e (c) imagem de campo escuro centrada.

Fonte: (WILLIAMS; CARTER, 2009).

Ao obter uma imagem de campo escuro, selecionando um dos feixes difratados com a abertura, a imagem é obtida longe do eixo óptico e isso resulta em aberração esférica. A aberração esférica é um fenômeno no qual os raios de luz incidentes que atingem pontos próximos à borda da lente são muito mais refratados do que os raios que incidem próximos ao eixo óptico. Para evitar a aberração esférica, o ideal é fazer a imagem de campo escuro centrado, no qual o feixe direto é inclinado de modo que o feixe difratado fique no centro e assim a aberração seja reduzida (WILLIAMS; CARTER, 2009).

Imagens de alta resolução em MET usam o contraste de fase (PHILLIPP, 2003; WENNER, 2014). Isto pode ser explicado através da analogia da luz óptica: um raio coerente de luz difrata quando atinge um objeto e todos os raios difratados podem ser focados em conjunto para formar uma imagem do objeto. Se uma área da imagem é clara ou escura depende se os raios de luz tem interferência construtiva ou destrutiva, isto é, se eles alcançaram a tela de visualização ou detector com a mesma fase ou com fases opostas. A mesma ideia se aplica aos elétrons, apesar de terem um comprimento de onda muito mais curto do que a luz. Quando se observa uma rede atômica, os átomos devem idealmente aparecerem brilhantes contra o fundo escuro em uma imagem de alta resolução

em MET. Entretanto, o contraste de fase é mais complicado do que isto, devido ao contraste reverso (WENNER, 2014). Feixes de elétrons em ângulos elevados de difração, os quais produzem os detalhes mais finos nas imagens, podem ter contraste oposto ao feixe direto. Em ângulos ainda mais elevados, o contraste pode se reverter várias vezes (WENNER, 2014).

A Figura 19 apresenta o esquema do processo de formação de uma imagem de alta resolução.

Figura 19 - Esquema de imagem de alta-resolução.

Fonte: Adaptado de (PHILLIPP, 2003).

Resumidamente, o feixe incidente interage com a amostra, e ocorre um intenso espalhamento dinâmico. Devido a esse espalhamento dinâmico, se obtém uma função de saída de onda do objeto que é dependente do potencial eletrostático projetado ($V(r)$). Quanto maior o número atômico e quanto mais espessa a amostra, maior será o potencial eletrostático. A função de onda é então transformada por uma função de transferência de contraste. Dessa forma, o que se tem na tela de observação ou câmera CCD são diferentes intensidades de contrastes, resultantes de uma função de imagem. O forte espalhamento

dinâmico e as aberrações introduzidas pela lente objetiva dão origem a padrões de imagem muito complexos e tem que ser considerados com muito cuidado para uma análise detalhada, em particular para defeitos que estão associados com estruturas não periódicas (PHILLIPP, 2003).

3.4 CARACTERÍSTICAS DO TITÂNIO E DE LIGAS DE TITÂNIO

Na temperatura ambiente, o titânio puro apresenta-se na fase alfa (α) com estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), que se transforma alotropicamente na fase beta (β), cúbica de corpo centrado (CCC), a 882°C. A Figura 20 apresenta esquematicamente a estrutura e os respectivos parâmetros de rede do Ti puro.

Figura 20 - Desenho representativo das estruturas cristalinas cúbicas de corpo centrado (CCC) e hexagonal compacta (HC), com os valores dos respectivos parâmetros do Ti puro.

Fonte: (CULLITY, 1978; SEAGLE et al, 1996).

As ligas de titânio podem ser classificadas como α , $\alpha+\beta$ e β em função da quantidade de elementos de liga presentes na composição. Além disso, existem as ligas classificadas como próximo de α (*near- α*), transição entre as ligas α e $\alpha+\beta$ e as ligas classificadas como próximo de β (*near- β*), transição entre as ligas $\alpha+\beta$ e β . Os estabilizadores da fase α são Al, O, N e C e os estabilizadores da fase β classificam-se

como isomorfos (Mo, V, Nb, Ta e W) e eutetóides (Fe, Cr, Si, Ni, Co, Cu e Mn) (BANIA, 1994).

A adição de elementos de liga ao titânio 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 da fase β ao se resfriar o material (MURAKAMI, 1980). Resultados apresentados na literatura por Zhou (2004) e Li (2008) e seus colaboradores, descrevem que nas ligas de titânio, tanto a fase β , em altas temperaturas, quanto a fase α , em temperaturas mais baixas, são estáveis, e ainda existem três fases fora do equilíbrio, ou metaestáveis, conhecidas como alfa linha (α'), alfa duas linhas (α'') e ômega (ω).

As fases metaestáveis α' (hexagonal) e α'' (ortorrômbica), que possuem estruturas martensíticas, são observadas em ligas de Ti dependendo da quantidade de estabilizador β . Maiores quantidades de estabilizador β favorecem preferencialmente a formação de α'' em relação à α' . No sistema binário Ti-Nb o limite α'/α'' é de 11% p. para a quantidade de estabilizador β (Nb). Para sistemas Ti-Nb-Zr, o limite para a formação da martensita α' é deslocado para maiores valores de Nb (de estabilizador β) (GEETHA et al, 2001).

Segundo Geetha e colaboradores (2001), para a liga Ti-13Nb-13Zr (% p.), a presença da fase martensítica α'' ortorrômbica na liga solubilizada no campo $\alpha+\beta$ seguida de resfriamento rápido em água (WQ) ocorre devido ao enriquecimento de Nb na fase β . Isso sugere que o limite α'/α'' deve estar entre 13 e 16% p. de Nb. Sob condições mais lentas de resfriamento, a partir de uma solubilização no campo β , há um enriquecimento de Nb na fase β levando à sua estabilização à temperatura ambiente (GEETHA et al., 2001).

A fase ω , de estrutura hexagonal compacta (HC), é frágil e provoca um aumento na resistência mecânica da liga e alto módulo de elasticidade. Essa fase pode ser formada de duas maneiras: por têmpera a partir do campo de fase β ou no envelhecimento após têmpera. A primeira é designada fase ω atômica (ω_{at}) e a segunda, fase ω isotérmica (ω_{iso}) (ZHOU et al., 2004). Geralmente, a fase ω é formada pelo colapso de um par de planos (111) devido à instabilidade elástica da estrutura cristalina CCC, mantendo-se os planos adjacentes estáveis. Em ligas de Ti- β metaestáveis, devido à lenta transformação $\beta \rightarrow \alpha$, é favorecida a precipitação dessa fase. A sua formação pode ser postergada pela adição de elementos de liga (Zr, Al e Sn) ou a presença de intersticiais (O) (LI et al., 2008). Entretanto, devido a sua rápida formação, o controle da quantidade dessa fase no sistema fica dificultado (MURAKAMI, 1980).

Considerando-se as aplicações biomédicas, buscam-se biomateriais que apresentem o módulo de elasticidade próximo ao do osso, condizentes com os esforços mecânicos sofridos pelo sistema. Este é um fator determinante na estabilização do osso, pois o problema de incompatibilidade mecânica entre ambos é minimizado (módulo de elasticidade do osso varia de 17 a 35 GPa) (WILLIAMS, 1981; DAVIDSON et al., 1994). Uma grande diferença entre os módulos de elasticidade dos tecidos vivos e dos implantes faz com que ocorra uma resposta diferente a tensão mecânica aplicada. Assim, as duas estruturas tenderão a se deformar de maneira diferente e conforme a direção das tensões aplicadas poderá ocorrer movimento relativo entre elas. A influência dos fatores mecânicos na interface se faz sentir de duas maneiras inter-relacionadas: a ação direta das tensões sobre os tecidos e a ação dos movimentos provocados por estas tensões (MARIOLANI et al., 1994). Dessa forma, é desejado que o módulo de elasticidade das ligas de titânio seja o mais próximo possível ao do osso para que haja maior compatibilidade mecânica, evitando a probabilidade de falhas do implante devido à excessiva diferença na resposta desses materiais (implante/osso) frente a uma solicitação mecânica (SCHNEIDER, 2001).

A estrutura CCC (fase β) do Ti, em alta temperatura, pode ser estabilizada à temperatura ambiente pela adição de metais de transição (MT) como elementos de liga resultando em menores módulos de elasticidade. O parâmetro eletrônico e/a (razão elétron por átomo) que representa a relação entre as fases e o valor do módulo de elasticidade é usado em projetos de desenvolvimento de novas ligas Ti-MT, e os resultados encontrados apontam aproximadamente 4,15 como valor crítico (HAO et al., 2007). A Figura 21 ilustra esquematicamente a variação do módulo de elasticidade com a razão e/a para as ligas Ti-MT, em que a curva pontilhada representa a estimativa teórica e a contínua, os resultados experimentais.

Figura 21 - Representação da variação do módulo de elasticidade com a razão e/a para sistemas binários Ti-MT.

Fonte: Adaptado de (HAO et al., 2007).

O módulo de elasticidade é uma propriedade intrínseca do material e está relacionada às forças e à densidade de ligações entre os átomos. Essas forças de ligação são relacionadas não apenas à estrutura cristalina, mas também com as distâncias entre os átomos, e podem ser afetadas por adição de elementos de liga, tratamento térmico e deformação plástica, mas não são sensíveis ao tamanho de grão nem à morfologia dos materiais (ZHOU et al., 2004). Em sistemas metálicos binários, Ti-MT (Ti e metal de transição), o módulo de elasticidade pode ser estimado em função da razão elétron/átomo (e/a) relacionada ao limite de estabilidade da fase β (CCC) (HAO et al., 2007).

Os valores do módulo de elasticidade dessas ligas têm sido avaliados com relação à presença de fases α' , α'' , ω e β . A presença da fase ω está associada a maiores valores de módulo de elasticidade. Já a fase α'' apresenta menores valores de módulo quando comparados àqueles apresentados pela fase α' . No entanto, é a fase β que demonstra ter maior influência em apresentar valores dentre todos os encontrados (HAO et al., 2003; ZHOU et al., 2004). O fato é que o módulo de elasticidade de uma liga multifásica é determinado pelo módulo de cada fase individualmente e por suas frações volumétricas (ZHOU et al., 2004).

3.5 LIGAS DE Ti- β METAESTÁVEIS PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Pesquisas em aplicações biomédicas mostram consideráveis esforços dedicados à exploração de ligas Ti- β devido às suas propriedades favoráveis, tais como, superelasticidade, efeito de memória de forma, baixo módulo de elasticidade, biocompatibilidade, capacidade de conformação, alta resistência à corrosão e à fadiga quando comparadas às ligas de Ti do tipo α e $\alpha+\beta$. As propriedades mecânicas das ligas Ti- β são fortemente dependentes de algumas fases (por exemplo, fase ω e a fase martensita α'') (ABDEL-HADY et al., 2008).

As ligas Ti- β podem ser classificadas como metaestáveis ou estáveis, de acordo com a quantidade de estabilizador, conforme mostra a Figura 22 (LAHEURTE et al., 2005).

Figura 22 - Diagrama de fases esquemático de um pseudo-binário do titânio e um estabilizador da fase β .

Fonte: (LAHEURTE et al., 2005).

Entre o nível mínimo de quantidade de estabilizador β (β_c) e o ponto estável (β_s) as ligas são consideradas metaestáveis, pois outra fase pode precipitar após tratamento térmico de envelhecimento. As ligas são estáveis quando a quantidade do estabilizador é

maior que β_s , ou seja, não há precipitação de outra fase após tratamento de envelhecimento ou de longo tempo de utilização das ligas (transformação martensítica induzida por tensão).

As fases martensíticas α' (HC) e α'' (ortorrômbica), de solução sólida supersaturada, são formadas por resfriamento acelerado a partir do campo da fase β . A formação martensítica vai depender da composição da liga e da taxa de resfriamento. As temperaturas de início e de final de formação martensítica (M_i e M_f respectivamente) diminuem com o aumento da concentração de soluto. Quando a M_f cai abaixo da temperatura ambiente, a transformação martensítica é completamente suprimida e a fase β é inteiramente retida (ZHOU et al., 2004), conforme se observa na Figura 20. No envelhecimento, a martensita (α' ou α'') formada desintegra-se, formando finos precipitados β , que aumentam sensivelmente a resistência da liga. A formação da martensita é dificultada em ligas de titânio com alto teor de estabilizadores da fase β por causa da cinética de transformação e nucleação e seus mecanismos de crescimento (BORRADAILE, 1980).

Sabe-se que a fase ω pode ser facilmente formada tanto na têmpera a partir de altas temperaturas (ω_{at}), como por tratamentos térmicos intermediários (ω_{iso}). Ambas as fases ω_{at} e ω_{iso} têm estrutura hexagonal. Por outro lado, a têmpera a partir do campo da fase β pode promover também a formação das fases martensíticas tanto α' (HC) quanto α'' (ortorrômbica) (KIM et al., 2005). Uma maior adição de estabilizador β nas ligas Ti- β e Ti *near*- β , resulta na formação da martensita α'' com estrutura ortorrômbica sob condição de resfriamento rápido. A presença da martensita α'' promove a redução do limite de resistência mecânica, da resistência à fadiga e da dureza da liga. Dessa forma, quanto maior a fração volumétrica da fase α'' na liga, menor é possibilidade de aplicação em reparo de tecido duro; entretanto, a transformação reversa acerca da α'' pode ser explorada para desenvolvimento de ligas com efeito de memória de forma para aplicações biofuncionais (HAO et al., 2006).

Os estudos sobre os sistemas Ti-Nb-Ta e Ti-Nb-Ta-Zr, relatam que as transformações de fases são sensíveis à taxa de resfriamento e à composição química (TANG et al., 2000). Nb e Ta são estabilizadores da fase β nas ligas de titânio, atuando na formação de uma solução sólida homogênea, enquanto o zircônio age como elemento neutro na formação de solução sólida das fases α e β (ZHOU et al., 2004). O zircônio aumenta a estabilidade da fase β evitando a formação da martensita α'' após resfriamento

ao ar, deslocando a temperatura do início de transformação martensítica (M_i) para um valor abaixo da temperatura ambiente (TANG et al., 2000).

Ligas de Ti- β apresentam um número de vantagens sobre outros sistemas de ligas de Ti. Ao contrário das ligas Ti- $\alpha+\beta$, as ligas Ti- β podem ser facilmente solubilizadas no campo β e envelhecidas a fim de se obter um endurecimento por precipitação uniforme. Além disso, a deformação a frio pode ser utilizada para modificar o comportamento de precipitação na fase β metaestável promovendo a obtenção de uma alta densidade de precipitados muito finos (KARASEVSKAYA et al., 2003).

A literatura sobre ligas do sistema Ti-Nb-Ta-Zr relata que a fase martensítica α'' induzida por tensão durante a laminação a frio reduz o seu módulo de elasticidade, enquanto que para o sistema Ti-Zr-Cr-Mo ocorre um aumento do módulo devido ao fato de que a fase induzida por tensão é a ω . Apesar de possuírem um comportamento complexo de deformação plástica, a maioria das ligas de Ti- β possui excelente trabalhabilidade a frio (XU et al., 2012).

Os mecanismos de deformação em ligas Ti- β podem variar amplamente dependendo da composição específica da liga e tamanho do grão β . Esses mecanismos incluem escorregamento e escalagem de discordâncias, maclação e escorregamento com desvio de discordâncias em hélice. Ligas de Ti- β tratadas por solução sólida exibem melhor trabalhabilidade a frio quando não prevalecem os mecanismos de deformação como processos de maclação e transformações de fase induzida por tensão (KARASEVSKAYA et al., 2003 e XU et al., 2012).

O tratamento térmico de envelhecimento pode ser uma alternativa eficaz para melhorar as propriedades mecânicas, através da modificação da microestrutura (WANG et al., 2009; LOPES et al., 2011). Um envelhecimento em condições adequadas, que promove nucleação e crescimento da fase α , proporciona a possibilidade de se encontrar um equilíbrio entre baixo módulo e alta resistência sem uma perda acentuada de ductilidade (GUO et al., 2010).

O problema inerente à precipitação da fase α é a sua tendência para ocorrer preferencialmente nos contornos de grão, defeitos intergranulares e ao longo das linhas de discordância. No entanto, estudos recentes têm demonstrado que uma fase ω anteriormente precipitada pode atuar como substrato para a nucleação da fase α , que permite obter uma distribuição fina e uniforme da fase α na fase de matriz β (LOPES et al., 2011).

Algumas características de ligas de Ti isentas de Ni para aplicações biomédicas, compreendendo a utilização de elementos de liga considerados não tóxicos e não alergênicos (Nb, Zr e Ta), estudadas nos últimos anos pelo Grupo de Biomateriais da EEL/USP, coordenado pela Prof^a Sandra Giacomini Schneider, são apresentadas na Tabela 1 (SCHNEIDER et al., 2010).

Tabela 1- Ligas de Ti-Nb-Zr (-Ta) e respectivos valores de e/a e módulo de elasticidade obtido por meio de ensaio de tração uniaxial.

Composição % em peso	Composição % atômico	Razão e/a	Módulo de Elasticidade (GPa)
Ti-5Nb-13Zr	Ti-2,82Nb-7,47Zr	4,028	92
Ti-8Nb-13Zr	Ti-4,58Nb-7,59Zr	4,045	86
Ti-10Nb-13Zr	Ti-5,79Nb-7,67Zr	4,058	71
Ti-13Nb-13Zr	Ti-7,66Nb-7,79Zr	4,077	62
Ti-15Nb-13Zr	Ti-8,93Nb-7,89Zr	4,089	64
Ti-18Nb-13Zr	Ti-10,90Nb-8,02Zr	4,109	70
Ti-20Nb-13Zr	Ti-12,26Nb-8,11Zr	4,123	78
Ti-41,1Nb-7Zr	Ti-27,62Nb-4,86Zr	4,276	65
Ti-35,3Nb-7,1Zr-5Ta	Ti-24,02Nb-4,92Zr-1,78Ta	4,258	58
Ti-35Nb-7Zr*	Ti- 22,63Nb-4,61Zr	4,226	33

Fonte: (SCHNEIDER et al., 2010).

Nota: *Liga estudada neste trabalho

O aumento de nióbio, que é estabilizador da fase β , deveria reduzir o módulo de elasticidade. No entanto, esta relação não é linear conforme obtido experimentalmente e apresentado na Tabela 1.

Para efeito comparativo, os valores experimentais de módulo e respectivos e/a foram sobrepostos aos obtidos por Hao et al. (2007) e o resultado é apresentado na Figura 23 incluindo-se uma linha pontilhada para o valor de e/a da liga que é avaliada nesta tese.

Figura 23 - Representação da sobreposição dos valores experimentais e teóricos da variação do módulo de elasticidade com a razão e/a para os sistemas Ti-Nb-Zr- (Ta) e binários Ti-MT, respectivamente.

Fonte: Adaptado de (HAO et al., 2007; SCHNEIDER et al., 2010).

De acordo com o apresentado na literatura por Hao et al. (2007), o menor módulo teoricamente (linha pontilhada em preto) seria obtido para uma liga com e/a de 4,17 desde que as fases ω e α'' fossem evitadas. No entanto, na realidade, (linha contínua) são os valores 4,08 e 4,22 que representam os menores módulos por terem predomínio das fases α' e β , respectivamente.

A seguir são apresentados os resultados obtidos da liga Ti-35Nb-7Zr que serviram como base para o presente trabalho:

Figura 24 - Micrografia óptica da liga Ti-35Nb-7Zr solubilizada a 1000°C/2h, forjada e recristalizada a 1000°C/2h Aumento de 100X.

Fonte: (MACEDO, 2013).

Figura 25 - Micrografia eletrônica de varredura da liga Ti-35Nb-7Zr solubilizada a 1000°C/2h, forjada e recristalizada a 1000°C/2h. Aumento de 500X.

Fonte: (MACEDO, 2013).

Figura 26 - Micrografia óptica da liga Ti-35Nb-7Zr solubilizada a 1000°C/2h, forjada e recristalizada a 700°C/30min. Aumento de 500X.

Fonte: (MACEDO, 2013).

Tabela 2 - Valores de dureza Vickres e tamanho médio de grão das condições estudadas.

Ti-35Nb-7Zr	Rec. 1000°C/2h	Rec. 700°C/30min
Dureza (kgf/mm²)	161 ± 5	175 ± 4
Tamanho de grão (µm)	184	9,5

Fonte: (MACEDO, 2013).

Nas micrografias da liga recristalizada a 1000°C/2h e a 700°C/30min (Figuras 24 e 25) é possível verificar algumas mudanças microestruturais, principalmente quanto ao tamanho dos grãos. De acordo com a Tabela 2, para 1000 °C/2h é de 184 e para 700°C/30 min é de 9,5 µm, o que significa uma redução de tamanho significativa (MACEDO, 2013)

Em 700°C/30min (Figura 26), é possível ainda observar o aparecimento de subgrãos. Para essa condição o valor de dureza obtido é de 175 ± 4 HV, valor que é aproximadamente igual ao da condição de recristalização anterior (161 ± 5 HV). Resultados de microanálise por EDS realizados no contorno e no interior dos grãos apresentaram valores próximos ao da composição da liga, mostrando que não houve nucleação de outra fase (MACEDO, 2013).

Análises de difratometria de raios X foram realizadas para estas duas condições de recristalização, buscando identificar uma possível diferença de fase que justificasse a diferença de dureza encontrada (MACEDO, 2013). Estes resultados são apresentados na Figura 27.

Figura 27 - Difratogramas de raios X da liga Ti-35Nb-7Zr solubilizada a 1000°C/2h, forjada e recristalizada a 1000°C/2h e 700°C/30min.

Fonte: (MACEDO, 2013).

Com base o gráfico da Figura 27 e nas observações das microestruturais, a liga nas condições solubilizada e recristalizada é formada pelas duas fases β e α'' , indicando tratar-se de uma liga Ti- β metaestável (MACEDO, 2013).

A identificação da fase ω só é possível com a utilização da microscopia eletrônica de transmissão. Apesar da presença dos picos da martensita α'' nas condições recristalizada, não foi possível visualizá-la nas micrografias ópticas e eletrônicas de varredura dessas condições, somente na condição solubilizada. A fase metaestável α'' torna-se submicroscópica após a deformação plástica e os tratamentos térmicos de recristalização e, dessa forma, sua visualização pode ser realizada com o auxílio do MET (MACEDO, 2013).

A Figura 28 apresenta curvas tensão x deformação obtidas de ensaios de tração uniaxial para a liga Ti-35Nb-7Zr respectivamente nas condições recristalizada 1000°C/2h e recristalizada 700°C/30min (MACEDO, 2013).

Figura 28 - Curvas tensão x deformação representativas da liga Ti-35Nb-7Zr recristalizada.

Fonte: (MACEDO, 2013).

A partir das curvas e dos dados obtidos durante os ensaios de tração uniaxial da liga Ti-35Nb-7Zr para as duas condições de recristalização foram obtidos os valores das propriedades mecânicas apresentadas na Tabela 3 (MACEDO, 2013).

Tabela 3 - Propriedades mecânicas da liga Ti-35Nb-7Zr recristalizada.

PROPRIEDADES MECÂNICAS	Ti-35Nb-7Zr Recristalizada	
	1000°C/2h	700°C/30min
Limite de resistência (MPa)	430 ± 2	493 ± 2
Limite de escoamento (MPa)	186 ± 5	333 ± 8
Módulo de elasticidade (GPa)	54 ± 1	60 ± 1
Redução em área (%)	75 ± 3	55 ± 2
Alongamento (%)	40 ± 1	21 ± 1

Fonte: (MACEDO, 2013).

Há uma forte dependência das condições do processamento termomecânico nas propriedades mecânicas deste material. Propriedades mecânicas, tais como: tensão de escoamento, limite de resistência mecânica e ductilidade, têm diferenças visíveis nas formas das curvas tensão x deformação da liga Ti-35Nb-7Zr (MACEDO, 2013).

Para as duas condições de recristalização é possível observar que as curvas apresentam um duplo escoamento, fenômeno associado a uma transformação de fase induzida por tensão, característica relacionada a materiais que exibem o efeito de memória de forma e/ou superelasticidade à temperatura ambiente. A transformação de fase apresenta início para valores de tensão praticamente iguais (200 MPa). No entanto, o intervalo de tensão da transformação de fase é maior para a menor temperatura de recristalização. Para a deformação de 0,045 (mm/mm), na condição recristalizada a 1000°C/2h o fim da transformação ocorre em 323 MPa ($\Delta\sigma = 123$ MPa) e, na condição 700°C/30min, em 475 MPa ($\Delta\sigma = 275$ MPa) (MACEDO, 2013).

A liga recristalizada a 700°C/30min apresenta maior encruamento com a deformação plástica, possui maior limite de resistência (~12%) e metade da ductilidade, comparada à liga recristalizada a 1000°C/2h. Tal fato pode ser justificado pelo menor tamanho de grão (9,5 μm) e maior dureza (175 ± 4 HV) obtidos para 700°C (MACEDO,2013).

Estudando-se a superelasticidade da liga Ti-35Nb-7Zr em ensaios de tração com ciclos de carregamento e descarregamento, percebeu-se que as duas condições de recristalização apresentam uma transformação de fase induzida por tensão e este fenômeno inicia-se a diferentes níveis de tensão, ou seja, por volta de 100 MPa e 175 MPa, respectivamente, para as ligas recristalizada a 1000°C/2h e 700°C/30 min. Além disso, notou-se que ambas as ligas apresentam uma significativa recuperação elástica até o nível de deformação total aplicada de 4%, com uma melhor desempenho para o material recristalizado a 700°C/30min. Isso se deve à maior fração volumétrica da fase β metaestável, que contribui na formação da martensita α'' mecânica. No descarregamento ocorre a transformação reversa $\alpha'' \rightarrow \beta$. Ainda para essa mesma condição, a recuperação superelástica está mais próxima à situação ideal (recuperação total). Observou-se também maior número de pontos em que a deformação residual após descarregamento foi nula, comparativamente com a condição recristalizada a 1000°C/2h, o que significou recuperação superelástica de 100% (MACEDO, 2013)..

Com relação a ensaios de recuperação de forma, a partir da observação das curvas tensão x deformação afirma-se que a 1000°C observa-se uma recuperação de forma total para a deformação de 4%. A recuperação devido ao efeito de memória de forma (2,9%) foi maior do que a 700°C (0,3%). Com relação à recuperação superelástica ocorreu o contrário, sendo 1,1% e 2,7%, respectivamente.

Para a condição recristalizada a 1000°C/2h, provavelmente a quantidade de martensita α'' formada foi maior do que na condição recristalizada a 700°C/30min, fazendo com que a estrutura austenítica β fosse totalmente recuperada no aquecimento para a deformação total de 4%. No carregamento, ocorre reorientação da martensita e posterior recuperação elástica com o alívio da tensão (MACEDO, 2013).

Em uma análise do efeito do tamanho de grão nas duas temperaturas de ensaio verificou-se que as amostras recristalizadas a 700°C/30min apresentaram menor tamanho de grão (9,5 μm) quando comparadas àquelas recristalizadas a 1000°C/2h (184 μm) resultando em resistência mecânica mais elevada para a primeira. O reflexo seria uma recuperação superelástica maior para a primeira e, conseqüentemente, uma recuperação menor devido ao efeito de memória de forma e a situação se inverteria com o aumento do tamanho de grão, isto é, uma recuperação maior devido ao efeito de memória de forma para a segunda (MACEDO, 2013).

Em vista destes resultados obtidos e aqui apresentados, o prosseguimento da caracterização da liga Ti-35Nb-7Zr é dado pelo estudo da propriedade de fadiga, a qual será apresentada no item seguinte, que aborda brevemente o comportamento em fadiga em ligas de Ti- β para aplicações biomédicas.

3.6 CARACTERÍSTICAS DO COMPORTAMENTO EM FADIGA EM LIGAS DE Ti- β PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Os implantes metálicos ortopédicos, quando em serviço, estão suscetíveis a falhar por mecanismos induzidos por tensões cíclicas, conduzindo à falha prematura de maneira inesperada e catastrófica (TEOH, 2000). Os fatores desencadeadores são variados, sendo que entre eles podem ser citados seleção do material, erros de projeto, na produção e na inserção do implante, falha de reparação do osso ou até mesmo a combinação desses fatores (AZEVEDO; HIPPERT, 2002).

A resistência à fadiga do titânio e suas ligas é reportada na literatura como de extrema importância, uma vez que a fadiga é uma das principais causas de falhas em implantes ortopédicos (TEOH, 2000; BAPTISTA et al., 2004). Dessa forma, é preciso entender o comportamento mecânico do implante submetido a tensões cíclicas e determinar o tempo de vida em fadiga. A vida em fadiga de ligas de titânio depende diretamente do processamento termomecânico, da taxa de resfriamento imposta à liga e da

composição química, que são fatores responsáveis pela determinação de sua microestrutura. Além disso, a temperatura e o ambiente onde essas ligas serão utilizadas também afetam seu comportamento em fadiga (LEYENS; PETERS, 2004). Estudos mostram que a resistência à fadiga de ligas do sistema Ti-Nb-Ta-Zr tratadas termicamente é equivalente à da Ti-6Al-4V, a qual é amplamente utilizada em implantes (NIINOMI, 2008). Porém, durante os tratamentos térmicos, não se pode descuidar do tamanho de grão resultante, uma vez que granulometrias menores podem aumentar o limite de resistência à fadiga ligas de titânio (LEYENS; PETERS, 2004; CREMASCO et al., 2013).

Conforme citado por Niinomi et al. (2003), os altos valores de resistência à fadiga nas ligas de titânio são associados à formação de trincas sob a superfície do material, numa fase β metastável, favorecida pelo refinamento dos precipitados. Niinomi (2003) afirma ser difícil identificar o ponto de iniciação da trinca. Além disso, o mecanismo de avanço da mesma estaria fortemente vinculado à microestrutura obtida. Umezawa e seus colaboradores (1991) acreditam que o início da trinca ocorre em tensões concentradas nos grãos menores. Por outro lado, segundo Gunawarman et al. (2005), todos estes fatos indicam que o início da trinca ocorre das fases secundárias.

Kim et al. (2002) citado em Gunawarman et al. (2005) propõem que o início das microtrincas ocorre nas faces dos precipitados em forma de placas, não aderidas firmemente à matriz, entre as fases alfa e beta, favoravelmente orientadas nas proximidades dos contornos de grão. Por outro lado, em face de finos precipitados alfa com morfologia de agulhas, propõe-se que a ocorrência de fissuras múltiplas nos contornos de grão seja a responsável pela formação da microtrinca interna. Ruppen et al. (1979) associa a presença de precipitados grosseiros da fase alfa à fase beta metaestável, isso favorece a formação de clivagens no material, que facilita o avanço da trinca.

A resistência à fadiga em alto ciclo é determinada pela resistência à fadiga na etapa de nucleação da trinca e varia conforme a microestrutura. A resistência à tração pode ser relacionada com a resistência à fadiga. Para os materiais como os aços, limite de fadiga de fica em torno de 50% da resistência à tração. A variação pode ser grande em função de parâmetros tais como microestrutura, geometria, distribuição de tensões no sólido, além de parâmetros relativos ao tipo de carregamento aplicado. Niinomi et al. (1998) reportou alguns resultados como por exemplo para a liga Ti-29Nb-4,6Zr-13Ta. O aumento da resistência à tração pode conduzir ao aumento da resistência à iniciação e propagação de trinca por fadiga que, por sua vez, causa o aumento da resistência à fadiga.

Para as ligas Ti- β , é verificado que o primeiro limite de escoamento (baixo valor de tensão), está associado à transformação martensítica α'' a partir da fase β . Por sua vez, a transformação martensítica promove um ligeiro aumento da vida em fadiga nessas ligas (LEYENS e PETERS, 2004). Segundo GOUGH (1933), um metal sob carregamento cíclico se deforma por deslizamento nos mesmo planos atômicos e nas mesmas direções cristalográficas que em deformação unidirecional.

Recentemente, diferentes tipos de estratégias, além dos tratamentos de recozimento a alta temperatura convencionais, têm sido utilizadas com o objetivo do refinamento dos grãos na microestrutura (SUN et al., 2011). O refino de grão afeta as propriedades mecânicas e o efeito de memória de forma de ligas Ti- β , assim como os contornos de grão favorecem a transformação martensítica (NIENDORF et al., 2009; KENT et al., 2013; NAKAI, 2013; WADOOD, 2013). Além disso, o refinamento pode melhorar significativamente a vida em fadiga dos materiais, juntamente com a melhoria da resistência mecânica e tenacidade. Granulometrias mais finas aumentam a tensão exigida para a iniciação e/ou propagação da trinca de muitas ligas de Ti (OBERWINKLER, 2011; SURESH et al., 2013).

Na última década, alguns autores têm desenvolvido uma estratégia baseada em um processo de recristalização “*flash*” para ligas de Ti- β , que consiste em um tratamento térmico ultrarrápido, em um banho salino, em amostras conformadas a frio. Essa estratégia de tratamento *flash* demonstrou ser muito eficaz no refino de grãos da fase β , com precipitação nanométrica das fases ω e α . (SUN et al., 2010; SUN et al., 2011). Além desses artigos aqui citados, não são encontrados na literatura outros trabalhos sobre o tratamento *flash*.

Neste trabalho, o objetivo da inclusão deste tratamento no processamento termomecânico da liga Ti-35Nb-7Zr é o refinamento da microestrutura para o consequente aumento da resistência mecânica sem que haja diminuição significativa da ductilidade do material. A partir da realização do tratamento *flash*, também pode ser analisada a sua influência no comportamento em fadiga de alto ciclo na liga.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 RESUMO DO PROCESSAMENTO DA LIGA Ti-35Nb-7Zr

O fluxograma mostrado na Figura 29 é um esquema representativo das etapas do processamento termomecânico da liga Ti-35Nb-7Zr, das condições de estudo de temperatura e tempo para os tratamentos térmicos a partir da liga fundida para as quais foram feitas as caracterizações microestrutural e mecânica.

Figura 29 - Fluxograma do processamento termomecânico da liga Ti-35Nb-7Zr

Fonte: Arquivo pessoal.

A liga Ti-35Nb-7Zr foi produzida em forno a arco voltaico com eletrodo não consumível de tungstênio, sob atmosfera de argônio (99% de pureza) em cadinho de cobre refrigerado a água, mostrado na Figura 30.

Figura 30 - Vista da câmara de fusão do forno a arco com eletrodo não consumível de tungstênio e cadinho de cobre refrigerado à água.

Fonte: Arquivo pessoal.

Foram utilizadas, como material de partida, chapas de Ti, Nb e Zr de pureza comercial, com espessura de 2 a 3 mm. A análise química destes materiais encontra-se na Tabela 4, conforme fornecido pelo fabricante.

Tabela 4 - Análise química dos materiais de partida: Ti, Nb e Zr.

Elementos	Ti – Grau 2	Nb	Zr
O	0,250%	< 50 ppm – p	0,16%
C	0,010%	-	0,65%
N	0,030%	< 30 ppm – p	0,052%
Fe + Cr máx	0,030%	- ppm – p	0,2%
H	0,015%	- ppm – p	0,005%
Al		< 10 ppm – p	-
Ta		< 2000 ppm – p	-

Fonte: Arquivo pessoal.

As chapas foram cortadas em tiras de dimensões apropriadas ao tamanho do cadinho por meio de uma guilhotina modelo Newton (tipo TM 7) capacidade máxima de corte 5 x 3.100 mm e, em seguida, foram decapadas em solução ácida apropriada para cada metal. Essa decapagem foi realizada visando a remoção de impurezas superficiais. As proporções da solução de decapagem, em volume, utilizadas para cada metal são:

- Titânio: solução de HNO_3 e HF , na proporção em volume 4:1;
- Nióbio: solução de HNO_3 , HF e H_2O , na proporção em volume 2:2:1;
- Zircônio: solução de HNO_3 , HF e H_2O , na proporção em volume 5:0,5:5.

O manuseio dessas soluções foi feito conforme as normas de segurança em uma capela. As tiras de metal foram imersas uma a uma na solução ácida, por aproximadamente 10 segundos. Em seguida, foram rapidamente colocadas em um béquer contendo água, com o objetivo de evitar a oxidação do material, e então secadas com auxílio de um secador.

O material limpo foi pesado em proporções adequadas à obtenção de lingotes de aproximadamente 65 g, com as seguintes características para a liga Ti-35Nb-7Zr: titânio com 58% p., nióbio com 35% p. e zircônio com 7% p. A pesagem foi realizada em uma balança analítica (Mettler HK60), com precisão de 0,0001 g.

A fusão do material foi realizada em múltiplos passes, a partir de um getter de titânio, para garantir a homogeneidade da liga, sob pressão de 150 Torr de argônio e uma corrente de aproximadamente 400 A. Como controle, a liga foi pesada antes e depois da fusão para apurar possíveis perdas de massa. A Figura 31 mostra o aspecto de um lingote fundido e submetido a tratamento térmico de solubilização, com aproximadamente 15,5 mm de diâmetro.

Figura 31 - Lingote da liga Ti-35Nb-7Zr após tratamento de solubilização.

Fonte: Arquivo pessoal.

Os lingotes obtidos a partir da fusão foram decapados com reagente *Kroll* e encapsulados a vácuo em tubos de quartzo sendo, em seguida, submetidos a tratamento térmico de solubilização da liga no campo β visando garantir uma melhor homogeneidade e eliminar as possíveis influências da estrutura inicial (bruta de fusão). Após a solubilização os lingotes passaram pelo processo de forjamento rotativo a frio (*Swaging*) até o diâmetro de 6 mm ($RA = 84\%$) – realizado em equipamento FENN 3F, de potência de 30 CV e velocidade de 1.700 rpm pertencente ao Laboratório de Conformação Mecânica do LOM – EEL/USP (Figura 32) – e então foram submetidos a tratamentos térmicos de recristalização. A finalização de todos os tratamentos foi em água gelada (WQ - *water quenching*).

Figura 32 - Equipamento utilizado no forjamento rotativo a frio FENN modelo 3F.

Fonte: Arquivo pessoal.

A temperatura de recristalização foi determinada considerando-se que a da liga é maior que a teórica ($785,04^{\circ}\text{C}$) e que a temperatura de transição da fase β é de aproximadamente 800°C , segundo dados da literatura (ASKELAND; PHULÉ, 2008), foi realizado o tratamento térmico de recristalização a $1000^{\circ}\text{C}/2\text{h}$. Os tempos de todos os tratamentos foram escolhidos com base em resultados anteriores obtidos pelo Grupo de Biomateriais da EEL-USP (SCHNEIDER et al., 2010). A condição de recristalização de $700^{\circ}\text{C}/30\text{ min}$ foi realizada sendo uma temperatura menor que a teórica e próxima à de transição da fase β , com um tempo de tratamento menor para promover o refino de grão e a melhoria das propriedades mecânicas (proporcionando um ganho de resistência sem perda de ductilidade) comparados à recristalizada a $1000^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ (MACEDO, 2013)

O tratamento *flash*, que foi feito após as duas condições de recristalização, consiste em um tratamento térmico ultrarrápido (6 minutos) em um banho de sal fundido a 600°C . A temperatura e tempo deste tratamento foram determinados com base no artigo de Sun e colaboradores (2011); o sal a ser utilizado, NaCl-CaCl_2 com 52% de CaCl_2 (% mol), foi escolhido pois possui temperatura de fusão de 500°C (JANZ, 1967), que é próxima da

temperatura utilizada no tratamento (SUN et al, 2011). As fotos da Figura 33 mostram a realização do tratamento *flash*.

Figura 33 - A. Forno utilizado para o tratamento *flash* e seu painel de controle de temperatura; B. Vista interior da câmara do forno com a mistura de sais.

Fonte: Arquivo pessoal.

4.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A caracterização microestrutural da liga Ti-35Nb-7Zr foi feita por meio de técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão.

4.2.1 Caracterização por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão

Para a caracterização microestrutural por microscopia óptica, eletrônica de varredura e eletrônica de transmissão foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Microscópio óptico (MO) Olympus BX51M;
- Microscópio eletrônico de varredura (MEV) LEO1450VP – com EDS (Energy-Dispersive Spectrometer) Oxford Link ISIS e tempo real de 100 s de leitura;
- Microscópios eletrônicos de transmissão: JEOL-2100F (200kV FEG) e FEI Tecnai G2-F20 (200 kV TEM/STEM FEG).

As amostras foram preparadas utilizando-se técnicas convencionais de metalografia, compreendendo: embutimento em resina fenólica; lixamento com lixa de carbeto de silício na sequência: 220, 500, 800, 1000, 1200, 2400 e 4000 mesh; polimento utilizando solução contendo 50 mL de sílica coloidal OPU, 30 ml de H₂O₂ 30%, 15 g de ácido oxálico e 2 g de KOH. Essas amostras foram retiradas nas diferentes etapas do processo (recristalizado e tratamento *flash*). Para revelar a microestrutura, após o polimento as amostras foram atacadas quimicamente com reagente *Kroll* modificado (3 ml HF + 8 ml HNO₃ + 100 ml H₂O) e em seguida secadas ao ar quente.

Para a obtenção de informações de tamanho de grão foi utilizado o software *Size Meter 1.1*, que possibilita medir espessura e comprimento dos grãos e calcular um valor médio das medidas para as condições de tratamento térmico.

Para a Microscopia Eletrônica de Transmissão foi estabelecida uma parceria com o Prof. Dr. Conrado Ramos Pereira Afonso para realização das análises na Universidade Politécnica de Valencia na Espanha - UPV e na Universidade Federal de São Carlos - UFSCAR. Além disso, foi realizado treinamento de preparação de amostras para MET e treinamento de difração de elétrons em MET na UFSCAR.

Com o objetivo de preparar as amostras a serem analisadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão, os corpos de prova dos ensaios de fadiga ensaiados tiveram o diâmetro de sua seção transversal reduzido de 4,00 mm para 3,00 mm (tamanho do porta amostras para MET). Para isso, foi utilizado torno mecânico convencional modelo Tormax 20 - marca Romi (LOM-EEL/USP), sob refrigeração com óleo solúvel para não aquecer o

material. Em seguida, foram cortados discos com aproximadamente 200 μm de espessura usando uma cortadeira de precisão Isomet 1000 - Buehler (EEL/USP-Lorena/SP). Para as amostras não ensaiadas, submetidas aos quatro tipos diferentes de tratamentos térmicos, foi realizada a punção na forma de discos de 3 mm de diâmetro e o subsequente afinamento.

Um disco de cada condição a ser analisada foi colado em um *stub* (cilindro de alumínio) e acoplado a um Disc Grinder, Modelo 623-Gatan, para lixamento plano com lixa de carbeto de silício de uma das faces e polimento com OP-S. O lixamento foi realizado até que esta superfície estivesse livre de ranhuras. Após esta etapa, a amostra foi descolada e colada novamente no *stub* de modo que o lado não lixado ficou exposto. Este segundo lado da amostra foi lixado até que a mesma atingiu a espessura de aproximadamente 80 μm , atingindo a mínima espessura possível sem o abaulamento da amostra (mantendo-a plana). Esse afinamento é chamado “dimpling”. Quanto menor tal espessura, mais rápida é a etapa de polimento iônico através de “Ion Milling”, cuja taxa de afinamento é de 10 $\mu\text{m/h}$ para materiais metálicos.

O “ion milling” utiliza um feixe de íons de argônio (Ar) acelerados por alta voltagem (10 – 20 kV) para evaporar o material da superfície da amostras. O material é gradativamente removido até que a amostra seja perfurada. Tomou-se cuidado para que o furo não se estendesse, pois em questão de minutos a área fina de interesse poderia ser consumida levando à condenação da amostra. Ao longo da borda onde a amostra foi perfurada localiza-se a região de material cuja espessura é fina o suficiente ($\leq 100\text{ nm}$) de modo que seja transparente aos elétrons. A análise por meio de MET serve para a caracterização mais detalhada da microestrutura, complementando as análises realizadas através de microscopia ótica e eletrônica de varredura.

Considerando que a análise da microestrutura não ficou restrita à caracterização das fases formadas, mas também envolveu a identificação de aspectos cristalográficos das fases por padrão de difração de área selecionada (Selected Area Diffraction Patterns - SADP), a análise usando MET foi de grande importância no presente estudo para complementar os resultados obtidos pela difratometria de raios X (DRX). Isso porque fases de tamanhos micrométricos e nanométricos (incluindo fases metaestáveis) podem ser formadas com frações volumétricas pequenas que podem não ser detectadas por DRX, requerendo intenso estudo de MET para a identificação mais precisa.

4.2.2 Caracterização por difratometria de raios X

A difratometria de raios X foi feita a partir de pó da liga e apresentou as seguintes dificuldades:

- a) o elemento predominante na amostra (Ti) apresenta baixo espalhamento de raios X, devido ao baixo número atômico ($Z = 22$), dificultando a análise;
- b) as fases α , α' , α'' , β e ω apresentam diversas reflexões coincidentes, o que dificulta a identificação precisa das fases;
- c) como essas fases não estão catalogadas na forma de ligas, para a análise da estrutura cristalina das ligas, é necessário partir das estruturas do Ti.

O pó foi obtido pelo emprego de uma lima de ferro 8" da marca K&F. As partículas de ferro desprendidas da lima foram separadas com auxílio de um ímã. Em seguida, os pós passaram por uma peneira de 180 *mesh* e depois foram moídos em um *graal* de ágata até que apresentassem um tamanho máximo de partícula de 80 μm . Os pós foram colocados em estufa a 100°C/2 h para eliminar as tensões induzidas nesse procedimento.

A difratometria de raios X foi realizada em um equipamento da marca *PANalytical* modelo Empyrean (LOM - EEL/USP), com passo angular de 0,01°, partindo de 10° até 100°, empregando a tensão no tubo de raios X de 40 kV e corrente de 30 mA. A velocidade de varredura foi ajustada para 2°/min, com tempo de residência, em cada passo, de 80 s.

As medidas de difração de raios X dos pós foram realizadas à temperatura ambiente, utilizando-se radiação $\text{CuK}\alpha$, de comprimento de onda 0,1540598 nm.

4.2.3 Dureza Vickers

As medidas de microdureza Vickers foram realizadas em equipamento MICROMET 2004 da BUEHLER (LOM - EEL/USP), cujos valores médios foram obtidos a partir de um número mínimo de 15 medições para cada amostra.

4.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

A caracterização mecânica da liga Ti-35Nb-7Zr foi realizada por meio de ensaio de tração uniaxial monotônico e ensaio de fadiga por flexão rotativa.

4.3.1 Caracterização mecânica por ensaio de tração

As propriedades mecânicas do material (limite de escoamento 0,2%, limite de resistência mecânica, alongamento e módulo de elasticidade, este calculado pelo ajuste linear dos pontos na região de proporcionalidade nas curvas tensão x deformação) foram obtidas por meio de ensaio de tração uniaxial nas condições recristalizadas + *Flash*. As dimensões das amostras estão mostradas na Figura 34, em conformidade com a norma ASTM E8/E8M-11.

Figura 34 - Desenho esquemático dos corpos de prova previsto na norma ASTM E8/E8M-11.

Fonte: Arquivo pessoal.

Esses ensaios mecânicos foram realizados utilizando-se a máquina servo-hidráulica MTS modelo 810.23M com capacidade de 250 kN, localizada no LOM - EEL/USP (Figura 35). Para aquisição dos dados de deformação foi utilizado o extensômetro modelo MTS 634.12F21, com limites de deformação - 10 a + 50%, com especificações adequadas para a temperatura ambiente.

Figura 35 - Máquina de ensaios MTS modelo 810.23M.

Fonte: Arquivo pessoal.

4.3.2 Caracterização mecânica por ensaio de fadiga por flexão rotativa

Na caracterização mecânica da liga Ti-35Nb-7Zr em fadiga, estão aqui descritos os ensaios por flexão rotativa, os procedimentos de análise dos dados obtidos (construção das curvas tensão-vida a partir do modelamento matemático e o estudo da sensibilidade ao entalhe) e a caracterização da superfície de fratura do corpos de prova.

Os ensaios de fadiga de alto ciclo foram realizados em condições de flexão rotativa ($R=-1$) no laboratório de ensaios mecânicos do LOM- EEL/USP, utilizando uma máquina *Fatigue Dynamics* - modelo RBF-200 conforme apresentada na Figura 36. A frequência foi ajustada a fim de garantir a menor vibração possível do corpo de prova e variou de 24 a 40 Hz.

Figura 36 - Máquina *Fatigue Dynamics* - modelo RBF-200.

Fonte: Arquivo pessoal.

Corpos de prova lisos e entalhados utilizados nos ensaios de fadiga de alto ciclo foram confeccionados em conformidade com a norma ASTM E 8M-97, como indicado na Figura 37. Eles foram produzidos na oficina mecânica do LOM - EEL/USP com torno mecânico convencional modelo Tormax 20 – marca Romi, utilizando ferramenta de aço com corte rápido, frequência de 1000 rpm e sob refrigeração com óleo solúvel para não aquecer o material. Os corpos de prova sem entalhe (SE) foram lixados na porção central com lixas de 400, 600 e 1200 mesh.

Figura 37 - Dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios de fadiga de alto ciclo (a) sem entalhe e (b) com entalhe.

Fonte: Arquivo pessoal.

Para medir o raio da ferramenta (Figura 38 (b)) utilizada para produzir o raio do entalhe de 0,1 mm nos corpos de prova com entalhade (CE) foi utilizado um projetor de

perfis Modelo Pantec DP-100. LOM - EEL/USP (Figura 38 (a)) com lente de ampliação de 100X.

Figura 38 - (a) Projetor de perfis modelo Pantec DP-100 (LOM - EEL/USP). (b) Projeção com lente de ampliação de 100X da ferramenta utilizada para produzir o entalhe nos corpos de prova.

Fonte: Arquivo pessoal.

As curvas tensão-vida em fadiga foram construídas de modo que o ensaio de fadiga de cada liga foi iniciado com um valor alto de tensão máxima ($\sigma_{\max}$), para o qual espera-se que a fratura do corpo de prova aconteça em um baixo número de ciclos (N). A tensão máxima a ser usada foi convertida em momento fletor e então a máquina foi ajustada para a execução de cada ensaio. Posteriormente a tensão foi diminuída até que não ocorreu mais a fratura do corpo de prova, após 10^7 ciclos. Para a obtenção da resistência à fadiga dentro da faixa de vida de 10^4 a 10^7 ciclos foram realizados ensaios aplicando diferentes níveis de tensão. Para cada nível de tensão máxima, foram realizados três ensaios com o objetivo de se obter um melhor valor estatístico.

O número de ensaios a serem realizados foi determinado de acordo com a norma ASTM E739-10 que recomenda o número mínimo de 6 a 12 ensaios e uma replicância acima de 50% em ensaios para pesquisa e desenvolvimento. A equação (17) pode ser utilizada para obter a replicância para a qual os valores estão apresentados na Tabela 5 assim como o número de níveis de tensão e o número total de ensaios realizados para cada liga (ASTM, 2010):

$$\% \text{ replicância} = 100 \left[1 - \left(\frac{\text{Número total de diferentes níveis de tensão}}{\text{Número de corpos de prova testados}} \right) \right] \quad (17)$$

Tabela 5 - Número de níveis de tensão, número total de corpos de prova e replicância.

Corpos de prova não entalhados			
Condição	Número de Níveis de tensão	Corpos de prova	Replicância (%)
Rec. 1000°C/2h	4	12	66,67
Rec. 700°C/30min	4	12	66,67
Rec. 1000°C/2h + <i>flash</i>	4	12	66,67
Rec. 700°C/30min + <i>flash</i>	4	12	66,67
Corpos de prova entalhados			
Condição	Número de Níveis de tensão	Corpos de prova	Replicância (%)
Rec. 1000°C/2h	4	12	66,67
Rec. 700°C/30min	4	12	66,67
Rec. 1000°C/2h + <i>flash</i>	4	12	66,67
Rec. 700°C/30min + <i>flash</i>	4	12	66,67

Fonte: Arquivo pessoal.

Nas análises dos resultados dos ensaios de fadiga por flexão rotativa foi utilizada a vida em fadiga (número de ciclos) como a variável dependente e a distribuição log-normal (ASTM, 2010). O Método da Máxima Verossimilhança que é um método especialmente efetivo para incorporar os *runouts* aos resultados de fadiga foi aplicado para a análise dos dados através do software Minitab® 15. As curvas foram plotadas utilizando o software Origin® 8.

Com o objetivo de estudar a sensibilidade ao entalhe, o fator de concentração de tensão (K_t) para a liga Ti-35Nb-7Zr nas condições de tratamento térmico analisadas foi calculado de acordo com a equação (19) (CASTRO; MEGGIOLARO, 2009).

As equações que seguem atendem as condições para o entalhe em V com raio (r') de aproximadamente 0,1mm ($0,1091 \pm 0,00256$ mm), ângulo de 60°, diâmetro do corpo de prova (D) de 6,35mm, diâmetro na posição do entalhe (D') de 4,05mm e $h=D-D'$, como pode ser observado na Figura 40 (b) da seção 3.2.6 (CASTRO; MEGGIOLARO, 2009). Para a equação (18), os valores de f_1, f_2, f_3 e f_4 são dados nas equações de (19) a (22).

$$K_t = 1,065 * [f_1 + f_2 * (2 * h/D) + f_3 * (2 * h/D)^2 + f_4 * (2 * h/D)^3] \quad (18)$$

$$- [0,022 + 0,137 * (v/150)^2] *$$

$$[f_1 + f_2 * (2 * h/D) + f_3 * (2 * h/D)^2 + f_4 * (2 * h/D)^3 - 1] *$$

$$[f_1 + f_2 * (2 * h/D) + f_3 * (2 * h/D)^2 + f_4 * (2 * h/D)^3]$$

$$f_1 = 0,935 + 1,922 * \sqrt{(h/r')} + 0,004 * h/r' \quad (19)$$

$$f_2 = -0,552 - 5,327 * \sqrt{(h/r')} + 0,086 * h/r' \quad (20)$$

$$f_3 = 0,754 + 6,281 * \sqrt{(h/r')} - 0,121 * h/r' \quad (21)$$

$$f_4 = -0,138 - 2,876 * \sqrt{(h/r')} + 0,031 * h/r' \quad (23)$$

O valor de K_t obtido pela equação (18) foi de 3,14. A partir das curvas de fadiga dos corpos de prova entalhados e não entalhados, os valores do coeficiente de concentração de tensão em fadiga K_f e da sensibilidade ao entalhe q , foram determinados de acordo com as equações (6) e (7) da seção 3.2 para o intervalo de 10^4 a 10^6 ciclos.

A superfície de fratura das amostras dos ensaios de fadiga de alto ciclo por flexão rotativa foi observada por meio de microscopia eletrônica de varredura. As análises foram realizadas a partir do detector de elétrons secundários, que permite avaliar a topografia da fratura.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

5.1.1 Resultados de caracterização por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios X

A microestrutura da liga Ti-35Nb-7Zr recristalizada a 1000°C/2h e resfriada em água (WQ) após o tratamento térmico ultrarrápido é apresentada na Figura 39.

Figura 39 - Micrografia óptica da liga Ti-35Nb-7Zr recristalizada a 1000°C/2h após tratamento *flash*. Aumento de 100X.

Fonte: Arquivo pessoal.

A partir da imagem, na Figura 39, foi possível observar grãos grandes, porém pode ser notada a diminuição desses grãos após o tratamento térmico ultrarrápido em comparação à Figura 24 citada no item 3.5 (condição recristalizada). Uma análise mais detalhada utilizando-se microscopia eletrônica de varredura foi feita com o intuito de observar mudanças de morfologia na liga, conforme pode ser visto na Figura 40.

Figura 40 - Micrografia eletrônica de varredura da liga Ti-35Nb-7Zr recristalizada a 1000°C/2h após tratamento *flash*. Aumento de 1000X.

Fonte: Arquivo pessoal.

Observando-se a Figura 40 é possível notar os contornos de grão após o tratamento *flash*, o que não foi observado na liga recristalizada (Figura 25 item 3.5). Esse fato mostra que ocorreu um refino de grão conforme esperado.

A Figura 41 mostra a micrografia óptica da liga recristalizada a 700°C/30min após o tratamento *flash*. Nota-se, relativamente à Figura 26 (item 3.5), que após o tratamento *flash* houve uma redução no tamanho de grão e uma mudança na morfologia da liga que aparenta ter maior homogeneidade com relação ao tamanho de grão; também é possível verificar que os contornos de grãos se tornaram mais definidos.

Figura 41 - Micrografia óptica da liga Ti-35Nb-7Zr recristalizada a 700°C/30min após tratamento *flash*. Aumento de 500X.

Fonte: Arquivo pessoal.

A microanálise por energia dispersiva (EDS) para todas as condições foi feita com intuito de verificar a existência da nucleação de outra fase no contorno de grão da microestrutura; no entanto, não foram observadas diferenças na composição nominal da liga que pudessem indicar outra fase além da fase β .

Os resultados de dureza Vickers e valores do tamanho médio de grão, para as condições após o tratamento *flash* são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores de dureza Vickers e tamanho médio de grão das condições recristalizadas após tratamento *flash*.

Ti-35Nb-7Zr	Rec. 1000°C/2h + <i>Flash</i>	Rec. 700°C/30min + <i>Flash</i>
Dureza (kgf/mm ²)	207 ± 9	257 ± 15
Tamanho de grão (μm)	158	8,8

Fonte: Arquivo pessoal.

A partir desses dados observa-se que, comparativamente à Tabela 2 apresentada no item 3.5, em ambas as condições de recristalização, o tratamento *flash* promoveu a

diminuição do tamanho médio de grão. Houve o aumento dos valores de dureza e, na condição recristalizada a 700°C/30min, também o aumento dos valores de desvio-padrão, o que poderia indicar a presença da fase ω (Macedo, 2013), confirmando a ocorrência do refino de grão na liga.

A partir dos resultados de difratometria de raios X foi possível identificar fases presentes na liga, conforme apresentado na Figura 42.

Figura 42 - Sobreposição dos difratogramas da liga Ti-35Nb-7Zr submetida ao tratamento *flash*

Fonte: Arquivo pessoal.

Com base nesse resultado, pode-se constatar que a liga apresentou as fases esperadas, β e α'' , as mesmas apresentadas antes do tratamento *flash* (Figura 27, item 3.5), corroborando a ideia que trata-se de uma liga Ti- β metaestável (Macedo, 2013). A presença da fase ω na liga será confirmada com a utilização do microscópio eletrônico de transmissão (MET) no próximo item.

5.1.2 Resultados de caracterização por microscopia eletrônica de transmissão

A utilização da Microscopia Eletrônica de Transmissão permitiu a confirmação da presença de fases na microestrutura da liga Ti-35Nb-7Zr nas quatro condições de tratamento térmico estudadas. Com a difração de elétrons de área selecionada associada às imagens de campo claro e campo escuro e às de alta resolução, foi possível determinar as fases α'' e ω na matriz β . Considerando tratar-se de uma liga Ti- β metaestável, a fase β foi a primeira a ser investigada e identificada em todas as condições de estudo. A Figura 43 apresenta imagem obtida por MET para a condição recristalizada a 1000°C/2h.

Figura 43 - Imagem de MET de campo claro (BF) em alta resolução (HRTEM) a uma região geral de um grão da liga Ti-35Nb-7Zr Rec 1000°C/2h.

Fonte: Arquivo pessoal.

A imagem de MET em alta resolução (Figura 43), traz o aspecto geral de um grão da liga. De acordo com o padrão de elétrons obtidos, trata-se da fase β , conforme esperado, o que é corroborado com a imagem da Figura 44, onde têm-se o aspecto policristalino da liga, com características β (CCC).

Figura 44 - Difração de elétrons de área selecionada (SAD) com padrão na forma de anéis denotando microestrutura com grãos refinados policristalinos na liga Ti-35Nb-7Zr Rec 1000°C/2h.

Fonte: Arquivo pessoal.

Dando continuidade na análise da condição Rec. 1000°C/2h, a Figura 45 mostra imagens de campo claro (a) e campo escuro (b) em que pode ser observada a presença da fase ω , assim como era esperado de acordo com os resultados nos trabalhos anteriores (MACEDO, 2013). As imagens de MET em alta resolução com os respectivos padrões de difração de elétrons de área selecionada (Figuras 46 e 47) evidenciam este fato, mostrando os precipitados nanométricos dessa fase ω dispersos na matriz β da liga.

Figura 45- Imagens de MET em (a) campo claro (BF) e (b) campo escuro (DF) da liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 1000°C/2h.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 46 - Imagem de HRTEM mostrando precipitados nanométricos da fase metaestável ω dispersos na matriz de β -Ti da liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 1000°C/2h.

Figura 47 - Imagem de HRTEM mostrando precipitados nanométricos da fase metaestável ω dispersos na matriz de β -Ti da liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 1000°C/2h.

Para a condição Rec. 700°C/30min, na Figura 48 (a), uma imagem de baixa magnificação em campo claro com o respectivo padrão de elétrons mostrando a fase β no eixo de zona $[1\ 0\ 0]$, mostra uma região circulada em branco, chamada de encruzilhada, e uma região tracejada em branco a qual está na melhor detalhada na imagem de alta resolução da Figura 48 (b). O aspecto geral dessa condição de recristalização é de uma microestrutura β .

Figura 48 - Imagem de MET em baixa magnificação (a) campo claro (BF) acompanhada do respectivo padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAD) referente ao eixo de zona $[1\ 0\ 0]_{\beta\text{-Ti}}$ referente à região (“encruzilhada”) apontada no círculo branco e (b) em alta resolução (HRTEM) de uma ampliação da região tracejada em branco da liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 700°C/30 min.

Fonte: Arquivo pessoal

As Figuras 49 (a) campo claro e (b) campo escuro detalham as regiões pontilhadas em branco na Figura 48 (a). Estas imagens mostram características da precipitação da fase ω na matriz β assim como em 1000°C e de acordo com que anteriormente já havia sido previsto para a liga Ti-35Nb-7Zr nos trabalhos anteriores. Nesta e nas demais condições de tratamento térmico aqui avaliadas, a fase ω formada é atérmica (ω_{at}), pois foi formada no resfriamento rápido a partir do campo de fase β .

Figura 49 - Imagens de MET em campo claro (a) em uma ampliação da região pontilhada em branco na Fig. 48 (a) e campo escuro (b) da liga Ti-35Nb-7Zr Rec 700°C/30min mostrando precipitação da fase ω atérmica.

Fonte: Arquivo pessoal.

A presença de fase ω é confirmada no padrão de difração de elétrons de área selecionada apresentado na Figura 50. Este padrão no eixo de zona $[1\ 0\ 0]_{\beta\text{-Ti}}$ mostra *spots* difusos de ω na matriz β , denotando que encontra-se em uma dimensão reduzida na escala nanométrica.

Figura 50 - Padrão de SAD no eixo de zona $[1\ 0\ 0]_{\beta-Ti}$, mostrando *spots* difusos da fase ω na matriz de Ti- β da liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 700°C/30 min.

Fonte: Arquivo pessoal.

Comparando-se as condições de 1000°C e 700°C, pode-se fazer uma vinculação com o conjunto de propriedades mecânicas já observadas (MACEDO, 2013). A presença comprovada da fase ω (HC), que é frágil, causa o aumento do limite de resistência à tração e consequentemente da dureza (ZHOU et al., 2004). Como pode ser visto nas Tabelas 2 e 3, os maiores valores de resistência mecânica e de dureza a 700°C (493 MPa e 175 HV) do que em 1000°C (430 MPa e 161 HV), além do aumento do módulo de elasticidade de

1000°C em 700°C (54 GPa para 60 GPa), poderiam ser justificados por uma maior quantidade de ômega precipitada e estabilizada em 700°C (ZHOU et al., 2004).

As condições de recristalização + *flash* são apresentadas nas Figuras 51 a 56. A 1000°C têm-se aspecto semelhante ao das condições anteriores, em que na Figura 51 (a) uma imagem de baixa magnificação em campo claro com o respectivo padrão de elétrons mostra a fase β no eixo de zona $[1\ 0\ 0]_{\beta\text{-Ti}}$, há uma região de encruzilhada circulado em branco e a região tracejada em branco a qual foi melhor detalhada na imagem de alta resolução da Figura 51 (b), com aspecto geral de uma microestrutura β .

Figura 51 - Imagem de MET em baixa magnificação (a) campo claro (BF) acompanhada do respectivo padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAD) referente ao eixo de zona $[1\ 0\ 0]_{\beta\text{-Ti}}$ referente à região (“encruzilhada”) apontada no círculo branco e b) em alta resolução (HRTEM) de uma ampliação da região pontilhada em branco na Fig. 51 (a) da liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 1000°C/2h + *Flash*.

Fonte: Arquivo pessoal.

As Figuras 52 (a) campo claro e (b) campo escuro detalham as regiões pontilhadas em branco na Figura 51 (a). Estas imagens mostram características da precipitação da fase ω na matriz β . Nesta e nas demais condições de tratamento térmico aqui avaliadas, a fase ω formada é atômica (ω_{at}), pois foi formada no resfriamento rápido a partir do campo de fase β .

Figura 52 - Imagens de MET em (a) campo claro em uma ampliação da região pontilhada em branco na Fig. 49 (a) e campo escuro (b) da liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 1000°C/2 h + *Flash* mostrando precipitados da fase ω .

Fonte: Arquivo pessoal.

A presença de fase ω é confirmada no padrão de difração de elétrons de área selecionada apresentado na Figura 53. Este padrão no eixo de zona $[1\ 0\ 0]_{\beta\text{-Ti}}$ também mostra *spots* difusos de ω na matriz β , denotando novamente que a fase encontra-se em uma dimensão reduzida na escala nanométrica.

Figura 53 - Padrão de SAD no eixo de zona $[1\ 0\ 0]_{\beta\text{-Ti}}$ mostrando *spots* difusos da fase ω na matriz de Ti- β da liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 1000°C/2h + *Flash*.

Fonte: Arquivo pessoal.

As imagens de MET da quarta e última condição de tratamento, Rec. 700°C/30min + *Flash*, são apresentadas nas Figuras 54 a 56. Assim como nas demais condições, a fase β foi detectada e, como um diferencial, agora foi encontrada também a fase martensítica α'' .

A Figura 54 mostra imagens de campo claro e em alta resolução com os respectivos padrões de elétrons de área selecionada. Em (a) tem-se uma região geral de um

grão , sendo que podem ser observadas as lamelas da martensita α'' . Em (b), em alta resolução, é observada a microestrutura cristalina com grãos refinados, com a região tracejada em branco apresentando concentração de α'' na matriz β . O aspecto refinado corrobora o menor tamanho de grão para 700°C e a influência do tratamento *flash*.

Figura 54 - Imagem de MET (a) campo claro e (b) em alta resolução (HRTEM) a uma região geral de um grão da liga Ti-35Nb-7Zr Rec 700°C/30 min + *Flash*. Difração de elétrons de área selecionada (SAD) com padrão na forma de anéis denotando microestrutura policristalina com grãos refinados e mostrando a presença da fase martensítica α'' .

Fonte: Arquivo pessoal.

Além da presença da martensita α'' nas Figuras 54 (b) e 55 (b), foi novamente detectada a fase ω (Figura 55 (c)). Dessa forma, para a condição Rec. 700°C/30min + *Flash*, a microestrutura é de uma matriz β com a presença da fase martensita α'' metaestável e de precipitação de ω atômica.

Figura 55 - Imagens de MET em (a) campo claro e (b) campo escuro da liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 700°C/30min + *Flash* mostrando (b) martensita α'' e (c) ω (campo escuro).

Fonte: Arquivo pessoal.

A incidência de fase α'' é confirmada no padrão de difração de elétrons de área selecionada apresentado na Figura 56. Este padrão no eixo de zona $[1\ 0\ 0]_{\beta\text{-Ti}}$ também mostra *spots* difusos de α'' na matriz β , com a fase nanométrica dispersa na matriz β .

Figura 56 - Padrão de SAD no eixo de zona $[1\ 0\ 0]_{\beta\text{-Ti}}$ mostrando *spots* difusos da martensita α'' na matriz de Ti- β da liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 700°C/30 min + *Flash*.

Fonte: Arquivo pessoal.

Com base nestes resultados de MET, pode-se constatar que a liga apresentou as fases esperadas. A presença dos precipitados nanométricos da fase ω dispersos na matriz β na liga foi comprovada em todas as condições de tratamento, sendo que, na condição Rec. 700°C/30min + *Flash*, foi vista ainda a martensita α'' assim como era esperado de acordo com os resultados de difratometria de raios X (Figura 27 item 3.5 e Figura 42 item 5.1). A ausência da martensita nas imagens das outras condições não a exclui da microestrutura da liga Ti-35Nb-7Zr, visto que a fase metaestável α'' pode ser estabilizada em β e ω , em que a fração volumétrica de α'' foi estabilizada nas fases β e ω detectadas (MACEDO, 2013).

5.2 RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

5.2.1 Resultados de caracterização mecânica por ensaio de tração

A Figura 57 apresenta os gráficos de tensão *versus* deformação obtidos em ensaios de tração da liga Ti-35Nb-7Zr recristalizada a 1000°C/2h e a 700°C/30min após o tratamento *flash*.

Figura 57 - Curvas tensão x deformação representativas da liga Ti-35Nb-7Zr recristalizada após tratamento *flash*.

Fonte: Arquivo pessoal.

Ambas as condições mostradas acima, bem como as apresentadas na Figura 28 do item 3.5, apresentaram duplo escoamento e este fenômeno está associado a uma possível transformação de fase induzida por tensão, característica essa observada em materiais superelásticos e com efeito de memória de forma (MACEDO, 2013).

Observando os valores do limite de escoamento da condição recristalizada a 1000°C/2h antes (Tabela 3, item 3.5) e após *flash* (Tabela 7), é possível inferir que o tratamento *flash* feito na liga promoveu uma redução na tensão necessária para ocorrer a transformação de fase (diminuição do limite de escoamento) e aumento do limite de resistência para 503 MPa. Além disso, houve a diminuição da ductilidade e a redução no módulo de elasticidade de 54 GPa para 39 GPa.

Tabela 7 - Propriedades mecânicas da liga Ti-35Nb-7Zr recristalizada + tratamento *flash*.

PROPRIEDADES MECÂNICAS	Ti-35Nb-7Zr Recristalizada + <i>Flash</i>	
	1000°C/2h	700°C/30min
Limite de resistência (MPa)	503 ± 3	471 ± 4
Limite de escoamento (MPa)	83 ± 4	111 ± 7
Módulo de elasticidade (GPa)	39 ± 3	48 ± 1
Redução em área (%)	70 ± 4	80 ± 3
Alongamento (%)	34 ± 1	25 ± 2

Fonte: Arquivo pessoal.

De maneira geral, observando as Figuras 28 e 57 juntamente com as Tabelas 3 e 7, após o tratamento *flash* a liga Ti-35Nb-7Zr apresentou comportamento em tração semelhante ao obtido para as condições de recristalização nas duas temperaturas.

Pode-se verificar pela Tabela 7 que, para a condição recristalizada a 700°C/30min com tratamento *flash*, houve também uma diminuição significativa no limite de escoamento (333 MPa para 111 MPa, cerca de 60%) e no módulo de elasticidade (60 GPa para 48 GPa), com um aumento da ductilidade. Além disso, conforme apresentado e discutido nos resultados de MET para esta condição (Figuras 54 a 56), a redução do módulo de elasticidade e do limite de resistência à tração de 493 MPa para 471 MPa quando comparados à condição Rec. 700°C/30min, (Tabelas 3 e 7) são indicativos da maior fração volumétrica de martensita α'' . Desse modo, percebe-se um reflexo direto do tratamento *flash* nas propriedades mecânicas do material.

5.2.2 Resultados de caracterização mecânica por ensaio de fadiga dos corpos de prova sem entalhe

Os resultados experimentais dos ensaios de fadiga por flexão rotativa dos corpos de prova não entalhados da liga Ti-35Nb-7Zr nas condições de estudo encontram-se apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados experimentais dos ensaios de fadiga dos corpos de prova não entalhados da liga Ti-35Nb-7Zr.

Rec.1000°C/2h		Rec.700°C/30min		Rec.1000°C/2h + <i>Flash</i>		Rec.700°C/30min + <i>Flash</i>	
Vida (ciclos)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	Vida (ciclos)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	Vida (ciclos)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	Vida (ciclos)	$\sigma_{\max}$ (MPa)
25400	300	51000	300	39100	300	148800	300
43800	300	81400	300	97900	300	166300	300
103900	300	217800	300	120400	300	10000000	300
130000	265	135600	265	130500	265	151200	283
170900	265	382800	265	380300	265	263300	283
225700	265	10000000	265	410800	265	10000000	283
125000	230	201400	247	102800	230	89700	265
295700	230	302600	247	195200	230	10000000	265
338900	230	397100	247	10000000	230	10000000	265
920300	212	10000000	230	122500	212	10000000	247
2875000	212	10000000	230	264700	212	10000000	247
2994200	212	10000000	230	10000000	212	10000000	247

Fonte: Arquivo pessoal.

Quanto aos resultados dos ensaios dos corpos de prova não entalhados da liga foram considerados 4 *runouts* (10^7 ciclos) para a condição de tratamento térmico Rec. 700°C/30min, 2 *runouts* para a condição Rec. 1000°C/2h + *Flash* e 7 *runouts* para a condição Rec. 700°C/30min + *Flash*.

Os resultados do ajuste do modelo utilizando o Método da Máxima Verossimilhança encontram-se apresentados nas Tabelas 9 e 10.

Tabela 9 - Resultados dos cálculos de A'_1 e A'_2 utilizando o Método da Máxima Verossimilhança dos corpos de prova não entalhados da liga Ti-35Nb-7Zr.

Condição	A'_1	A'_2
Rec. 1000°C/2h	9,35226	-0,0157125
Rec. 700°C/30min	14,1092	-0,030986
Rec. 1000°C/2h + <i>Flash</i>	8,66008	-0,0124028
Rec. 700°C/30min + <i>Flash</i>	23,0634	-0,057961

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 10 - Equações obtidas com o cálculo das constantes A'_1 e A'_2 utilizando o Método da Máxima Verossimilhança dos corpos de prova não entalhados da liga Ti-35Nb-7Zr.

Condição	Equação
Rec. 1000°C/2h	$\log N = 9,35226 - 0,0157125*(\sigma_{\max})$
Rec. 700°C/30min	$\log N = 14,1092 - 0,030986*(\sigma_{\max})$
Rec. 1000°C/2h + <i>Flash</i>	$\log N = 8,66008 - 0,0124028*(\sigma_{\max})$
Rec. 700°C/30min + <i>Flash</i>	$\log N = 23,0634 - 0,057961*(\sigma_{\max})$

Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 58 apresenta a sobreposição do ajuste do modelo utilizando o Método da Máxima Verossimilhança e dos pontos experimentais para a condição Rec. 1000°C/2h sem entalhe.

Figura 58 - Ajuste do modelo utilizando o Método da Máxima Verossimilhança – Rec.1000°C/2h SE.

Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 59 apresenta a sobreposição do ajuste do modelo utilizando o Método da Máxima Verossimilhança e dos pontos experimentais para a condição Rec. 700°C/30min sem entalhe.

Figura 59 - Ajuste do modelo utilizando o Método da Máxima Verossimilhança – Rec.700°C/30min SE.

Fonte: Arquivo pessoal.

Os dados apresentados nas Figuras 58 e 59 mostram que quanto maior a tensão máxima aplicada no ensaio, mais se destaca a resistência da liga na condição Rec. 700°C/30min quando comparada à condição Rec. 1000°C/2h. A 700°C o material apresenta maior número de *runouts* (pontos de vida infinita), porém é observada uma maior dispersão dos pontos experimentais; o ajuste ao Método da Máxima Verossimilhança é melhor para a condição a 1000°C. Pode-se observar que a resistência à fadiga da liga é semelhante sob as duas condições de tratamento térmico.

A Figura 60 apresenta a sobreposição do ajuste do modelo utilizando o Método da Máxima Verossimilhança e dos pontos experimentais para a condição Rec. 1000°C/2h + *Flash* sem entalhe.

Figura 60 - Ajuste do modelo utilizando o Método da Máxima Verossimilhança – Rec.1000°C/2h + *Flash* SE.

Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 61 apresenta a sobreposição do ajuste do modelo utilizando o Método da Máxima Verossimilhança e dos pontos experimentais para a condição Rec. 700°C/30min + *Flash* sem entalhe.

Figura 61 - Ajuste do modelo utilizando o Método da Máxima Verossimilhança – Rec.700°C/30min + *Flash* SE.

Fonte: Arquivo pessoal.

As Figuras 60 e 61 indicam uma maior dispersão dos pontos experimentais comparativamente às Figuras 58 e 59. Para a condição Rec. 700°C/30min + *Flash* observa-

se, dentre as quatro condições estudadas, uma maior resistência à fadiga com níveis de tensão mais altos e um grande número de *runouts* (7). Assim, percebe-se, como esperado, o refino de grão proporcionado pelo tratamento *flash* consequentemente melhorando a vida em fadiga na liga Ti-35Nb-7Zr.

Comparando-se o espalhamento dos resultados para as quatro condições de tratamento térmico da liga Ti-35Nb-7Zr pode-se observar que há um maior espalhamento para a condição Rec. 700°C/30min + *Flash*. Pode-se observar que o espalhamento dos resultados de fadiga da condição Rec. 1000°C/2h + *Flash* são bem próximos para os corpos de prova Rec. 700°C/30min.

De acordo com a literatura, o espalhamento presente nos resultados dos ensaios de fadiga não tem origem no desajuste do equipamento ou em técnicas deficientes aplicadas ao teste. Esse espalhamento é diretamente relacionado a fatores característicos do material, como inclusões, diferença de tamanho de grão, morfologia de precipitados, etc. (FONSECA Jr., 2003).

No caso da liga Ti-35Nb-7Zr, o espalhamento dos pontos também poderia ser explicado pelas fases presentes da liga, detectadas por MET. A presença dos precipitados nanométricos da fase ω dispersos na matriz β na liga foi comprovada em todas as condições de tratamento, sendo que, na condição Rec. 700°C/30min + *Flash*, em que foi observado alto espalhamento e uma melhor resistência à fadiga com níveis de tensão mais altos e um grande número de *runouts*, foi detectada ainda a martensita α'' . Além disso, a fase ω_{at} diminui a mobilidade de discordâncias, o que aumenta a tensão interna do material favorecendo a transformação martensítica $\beta \rightarrow \alpha''$. Isso mostra a possibilidade da fase α'' estar presente em maior quantidade nas amostras dessa condição relacionada à alta precipitação de ω . Esses resultados corroboram outros já obtidos para o material, pois na condição Rec. 700°C/30min para a condição Rec. 700°C/30min + *Flash* houve uma redução do limite de resistência e do módulo de elasticidade que, de acordo com a literatura, são ocasionados pela presença da fase α'' (ZHOU et al, 2004; HAO et al, 2006).

O aparente aumento da dispersão dos resultados nas condições submetidas ao tratamento *flash* indica que elas podem ser melhor estudadas a partir das análises complementares de MET em amostras da liga após o ensaio de fadiga.

5.2.3 Resultados de caracterização mecânica por ensaio de fadiga dos corpos de prova entalhados e estudo da sensibilidade ao entalhe

Os resultados experimentais dos ensaios de fadiga por flexão rotativa dos corpos de prova entalhados da liga Ti-35Nb-7Zr nas condições de estudo encontram-se apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Resultados experimentais dos ensaios de fadiga dos corpos de prova entalhados da liga Ti-35Nb-7Zr.

Rec.1000°C/2h		Rec.700°C/30min		Rec.1000°C/2h + <i>Flash</i>		Rec.700°C/30min + <i>Flash</i>	
Vida (ciclos)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	Vida (ciclos)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	Vida (ciclos)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	Vida (ciclos)	$\sigma_{\max}$ (MPa)
232700	141	446600	106	293800	106	270200	106
293400	141	455700	106	318800	106	314700	106
384900	141	496400	106	328700	106	473400	106
394600	124	545000	88	439900	88	513300	88
540100	124	742500	88	601300	88	564800	88
621000	124	1118300	88	937700	88	687200	88
659600	106	1623400	71	1776300	71	1322500	71
670000	106	2436500	71	3949200	71	2441500	71
753200	106	2832600	71	10000000	71	3853700	71
6166400	88	3015300	53	10000000	53	5440300	53
10000000	88	10000000	53	10000000	53	10000000	53
10000000	88	10000000	53	10000000	53	10000000	53

Fonte: Arquivo pessoal.

Quanto aos resultados dos ensaios dos corpos de prova entalhados da liga foram considerados 2 *runouts* (10^7 ciclos) para a condição de tratamento térmico Rec. 1000°C/2h, 2 *runouts* para a condição Rec. 700°C/30min, 4 *runouts* para a condição Rec. 1000°C/2h + *Flash* e 2 *runouts* para a condição Rec. 700°C/30min + *Flash*.

As Tabelas 12 e 13 apresentam os valores de A'_1 e A'_2 e as equações obtidas pelo ajuste do modelo utilizando o Método da Máxima Verossimilhança.

Tabela 12 - Resultados dos cálculos de A'_1 e A'_2 utilizando o Método da Máxima Verossimilhança dos corpos de prova entalhados da liga Ti-35Nb-7Zr.

Condição	A'_1	A'_2
Rec. 1000°C/2h	9,16155	-0,0274187
Rec. 700°C/30min	8,07282	-0,0235594
Rec. 1000°C/2h + <i>Flash</i>	9,22371	-0,0364589
Rec. 700°C/30min + <i>Flash</i>	8,40581	-0,0281945

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 13 - Equações obtidas com o cálculo das constantes A'_1 e A'_2 utilizando o Método da Máxima Verossimilhança dos corpos de prova entalhados da liga Ti-35Nb-7Zr.

Condição	Equação
Rec. 1000°C/2h	$\log N = 9,16155 - 0,0274187 * (\sigma_{\max})$
Rec. 700°C/30min	$\log N = 8,07282 - 0,0235594 * (\sigma_{\max})$
Rec. 1000°C/2h + <i>Flash</i>	$\log N = 9,22371 - 0,0364589 * (\sigma_{\max})$
Rec. 700°C/30min + <i>Flash</i>	$\log N = 8,40581 - 0,0281945 * (\sigma_{\max})$

Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 62 apresenta a sobreposição do ajuste do modelo utilizando o Método da Máxima Verossimilhança e dos pontos experimentais para a condição Rec. 1000°C/2h com entalhe.

Figura 62 - Ajuste do modelo utilizando o Método da Máxima Verossimilhança – Rec.1000°C/2h CE

Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 63 apresenta a sobreposição do ajuste do modelo utilizando o Método da Máxima Verossimilhança e dos pontos experimentais para a condição Rec. 700°C/30min com entalhe.

Figura 63 - Ajuste do modelo utilizando o Método da Máxima Verossimilhança – Rec.700°C/30min CE.

Fonte: Arquivo pessoal.

Os dados apresentados nas Figuras 62 e 63 mostram que, diferentemente destas condições sem entalhe, quanto maior a tensão máxima aplicada no ensaio, mais se destaca a resistência da liga na condição Rec. 1000°C/30min quando comparada à condição Rec. 700°C/30min. Nas duas condições o material apresenta o mesmo número de pontos de vida infinita e é observada uma menor dispersão dos pontos experimentais comparadas a estas condições sem entalhe (Figuras 58 e 59); o ajuste ao Método da Máxima Verossimilhança também é melhor para a condição a 1000°C. Pode-se observar que a resistência à fadiga da liga é melhor sob a condição a 1000°C, visto que pode ser ensaiada em maiores níveis de tensão mesmo possuindo menor valor de limite de resistência (Tabela 3).

A Figura 64 apresenta a sobreposição do ajuste do modelo utilizando o Método da Máxima Verossimilhança e dos pontos experimentais para a condição Rec. 1000°C/2h + *Flash* com entalhe.

Figura 64 - Ajuste do modelo utilizando o Método da Máxima Verossimilhança – Rec.1000°C/2h + *Flash* CE.

Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 65 apresenta a sobreposição do ajuste do modelo utilizando o Método da Máxima Verossimilhança e dos pontos experimentais para a condição Rec. 700°C/30min + *Flash* com entalhe.

Figura 65 - Ajuste do modelo utilizando o Método da Máxima Verossimilhança – Rec.700°C/30 min + *Flash* CE.

Fonte: Arquivo pessoal.

As Figuras 64 e 65 indicam, assim como as condições sem o tratamento *flash* (Figuras 62 e 63), uma baixa dispersão dos pontos experimentais e melhor ajuste ao Método da Máxima Verossimilhança comparativamente às condições com *flash* sem entalhe (Figuras 60 e 61). De acordo com a Tabela 11 e os gráficos das Figuras 64 e 65, as duas condições foram ensaiadas nos mesmos níveis de tensão, ressaltando-se a condição 1000°C/2h + *Flash* CE, em que podem ser notados maiores valores de $\sigma_{\max}$ e mais pontos de vida infinita comparados à 700°C. Para uma mesma tensão máxima aplicada no ensaio, mais se destaca a resistência da liga em Rec. 1000°C/30min + *Flash* CE do que nas condições a 700°C.

Além disso, a condição Rec. 1000°C/30min + *Flash* CE, dentre as demais avaliadas neste trabalho, exibiu os melhores valores de resistência mecânica (503 MPa) e de módulo de elasticidade (39 GPa) conforme a Tabela 7. Nota-se, também, o efeito proporcionado pelo tratamento *flash* na melhoria do comportamento em fadiga na liga Ti-35Nb-7Zr.

Para o estudo da sensibilidade ao entalhe, os valores de K_f e q foram calculados para o intervalo de vida em fadiga de 10^4 a 10^6 e encontram-se apresentados nas Tabelas 14 e 15 e nas Figuras de 66 a 69. A Tabela 16 apresenta os valores de tensão máxima utilizados nos cálculos de K_f .

Tabela 14 - Valores do fator de concentração de tensão em fadiga K_f da liga Ti-35Nb-7Zr.

Rec.1000°C/2h		Rec.700°C/30min		Rec.1000°C/2h + <i>Flash</i>		Rec.700°C/30min + <i>Flash</i>	
Vida	K_f	Vida	K_f	Vida	K_f	Vida	K_f
10^4	1,69	10^4	1,89	10^4	2,62	10^4	2,11
10^5	1,82	10^5	2,25	10^5	2,55	10^5	2,58
10^6	1,84	10^6	2,97	10^6	2,43	10^6	3,45

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 15 - Valores da sensibilidade ao entalhe da liga q Ti-35Nb-7Zr.

Rec.1000°C/2h		Rec.700°C/30min		Rec.1000°C/2h + <i>Flash</i>		Rec.700°C/30min + <i>Flash</i>	
Vida	q	Vida	q	Vida	q	Vida	q
10^4	0,32	10^4	0,42	10^4	0,76	10^4	0,52
10^5	0,38	10^5	0,58	10^5	0,72	10^5	0,74
10^6	0,39	10^6	0,92	10^6	0,67	10^6	1,00

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 16 - Tensões máximas utilizadas para o cálculo de K_f .

Rec.1000°C/2h		Rec.700°C/30min		Rec.1000°C/2h + <i>Flash</i>		Rec.700°C/30min + <i>Flash</i>	
Corpos de prova com entalhe							
Vida	$\sigma_{\max}$	Vida	$\sigma_{\max}$	Vida	$\sigma_{\max}$	Vida	$\sigma_{\max}$
10 ⁴	188,25	10 ⁴	172,87	10 ⁴	143,27	10 ⁴	156,26
10 ⁵	151,78	10 ⁵	130,43	10 ⁵	115,85	10 ⁵	120,79
10 ⁶	115,78	10 ⁶	87,98	10 ⁶	88,42	10 ⁶	85,33
Corpos de prova sem entalhe							
10 ⁴	318,22	10 ⁴	326,25	10 ⁴	375,72	10 ⁴	328,90
10 ⁵	276,99	10 ⁵	293,98	10 ⁵	295,10	10 ⁵	311,65
10 ⁶	213,35	10 ⁶	261,71	10 ⁶	214,47	10 ⁶	294,39

Fonte: Arquivo pessoal.

A partir da Tabela 14 e da Figura 66, pode-se observar que os valores de K_f são menores para a condição Rec. 1000°C/2h quando comparada com a condição Rec. 700°C/30min. Para as duas condições de tratamento térmico, os valores de K_f aumentam conforme a vida em fadiga aumenta. Pode-se verificar a partir da Tabela 15 e da Figura 67 que os valores de q são maiores na condição Rec. 700°C/30min. Deste modo, o efeito do entalhe na vida em fadiga tende a ser menor para a condição Rec. 1000°C/2h. Pode ser observado o efeito da maior temperatura do tratamento térmico de recristalização, em que há uma maior ductilidade da liga a 1000°C (Tabela 3), diminuindo assim a sensibilidade ao entalhe.

Figura 66 - Coeficiente de concentração de tensão em fadiga K_f versus número de ciclos nas condições Rec. 1000°C/2h e Rec. 700°C/30min da liga Ti-35Nb-7Zr.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 67 - Sensibilidade ao entalhe (q) versus número de ciclos nas condições Rec. 1000°C/2h e Rec. 700°C/30min da liga Ti-35Nb-7Zr.

Fonte: Arquivo pessoal.

Outro fator responsável pelos menores valores de q observados para a condição Rec. 1000°C/2h é o seu maior tamanho de grão em relação à condição Rec. 700°C/30min. O fator de concentração de tensão em fadiga (K_f) e a sensibilidade ao entalhe (q) não são unicamente constantes do material, de modo que estas propriedades são dependentes do

tamanho de grão e do raio da raiz do entalhe. Além disso, quanto maior o tamanho de grão, menor a sensibilidade ao entalhe de um determinado material (KARRY; DOLAN, 1953).

A Tabela 14 e a Figura 68 apresentam os valores de K_f obtidos para a liga Ti-35Nb-7Zr nas condições Rec. 1000°C/2h + *Flash* e Rec. 700°C/30min + *Flash*. A partir da Tabela 15 e da Figura 69 observa-se que, comparada com a condição Rec. 700°C/30min + *Flash*, a condição Rec. 1000°C/2h + *Flash* apresenta menor sensibilidade ao entalhe, o que está relacionado à maior habilidade de acumular deformação plástica cíclica, resultado dos maiores valores de ductilidade (cerca de 40% maior) observados para esta condição (Tabela 7). Além disso, os maiores valores do coeficiente de concentração de tensão em fadiga e da sensibilidade ao entalhe na condição Rec. 700°C/30min + *Flash*, podem estar associados às fases presentes α'' e ω , conforme citado anteriormente nas análises de microscopia eletrônica de transmissão (Figuras 54 a 56).

Para os corpos de prova com entalhe, a trinca se inicia mais cedo do que para corpos de prova polidos (como resultado da maior concentração de tensão), e assim, a maior parte da vida em fadiga é gasta na propagação da trinca. Este fato justifica a melhora da resistência a fadiga para corpos de prova entalhados nas condições *Flash*, embora este comportamento não tenha sido observado claramente nos corpos de prova polidos. A presença do entalhe elimina os defeitos iniciadores da trinca, diminuindo assim a dispersão dos resultados. Dessa forma, o tratamento térmico ultrarrápido torna-se eficaz do ponto de vista de aplicações biomédicas que envolvam a presença de entalhes, nas quais o estágio de propagação da trinca constitui o estágio predominante da vida em fadiga total.

Figura 68 - Coeficiente de concentração de tensão em fadiga K_f versus número de ciclos nas condições Rec. 1000°C/2h + *Flash* e Rec. 700°C/30min + *Flash* da liga Ti-35Nb-7Zr.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 69 - Sensibilidade ao entalhe (q) versus número de ciclos nas condições Rec. 1000°C/2h + *Flash* e Rec. 700°C/30min + *Flash* da liga Ti-35Nb-7Zr.

Fonte: Arquivo pessoal.

5.2.4 Resultados de caracterização via MET da liga ensaiada em fadiga

A caracterização via MET da liga Ti-35Nb-7Zr ensaiada em fadiga também foi realizada nas quatro condições de tratamento térmico estudadas para corpos de prova sem entalhe. Com a difração de elétrons de área selecionada associada às imagens de campo claro e campo escuro e às de alta resolução, assim como no item 5.1, foi possível determinar as fases α'' e ω na matriz β , ainda, detectar a presença da fase α metaestável e da fase β' . A Figura 70 apresenta imagens obtidas por MET para a condição recristalizada a 1000°C/2h.

Figura 70 - Imagem de MET (a) campo claro de uma região geral de um grão β da liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 1000°C/2h com o respectivo padrão de elétrons de área selecionada (SAD) referente ao eixo de zona $[1\ -1\ 0]_{\beta\text{-Ti}}$

Fonte: Arquivo pessoal.

Pode ser observado na Figura 70 (a) o aspecto geral de um grão da liga. De acordo com o padrão de elétrons obtidos, trata-se da fase β , conforme esperado. A Figura 70 (b) mostra a presença da fase α metaestável. Em ligas de Ti do tipo β , a formação de fase α durante o recozimento prolongado a alta temperatura tende a causar o enriquecimento dos β -estabilizadores na matriz. Como resultado, o módulo de elasticidade da fase β aumenta após o tratamento térmico devido ao aumento da quantidade de β -estabilizadores na matriz β . (GUO et al., 2015). Esse fato é coerente com os resultados de propriedades mecânicas nesta condição de recristalização, em que o módulo de elasticidade obtido (54 GPa) foi relativamente alto (Tabela 3).

A Figura 71 (a) mostra faixas não uniformes na microestrutura, encontradas após os ciclos no ensaio de fadiga por flexão rotativa. Na Figura 71 (b), assim como em todas as condições de tratamento térmico estudadas, é notada a presença de precipitados fase ω , muito finos na escala nanométrica.

Com relação às imagens de MET (a) e (b) na Figura 72, respectivamente de campo claro e campo escuro, observa-se também a precipitação da fase ω . Com relação à presença da fase α metaestável detectada nessa condição Rec. 1000°C/2h, tal fato pode estar relacionado à nucleação dessa fase na interface β/ω devido às tensões aplicadas no ensaio de fadiga (ZHENG et al., 2016).

Figura 71 - Imagens de MET de campo claro mostrando (a) faixas não uniformes na microestrutura (b) precipitados da fase metaestável ω , muito finos na escala nanométrica na liga Ti-35Nb-7Zr Rec.1000°C/2h.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 72 - Imagens de MET de campo claro e campo escuro mostrando precipitados da fase metaestável ω , muito finos na escala nanométrica na liga Ti-35Nb-7Zr Rec.1000°C/2h.

Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 73 apresenta imagens obtidas por MET para a condição recristalizada a 700°C/30min.

Figura 73 - Imagem de MET (a) campo claro de uma região geral de um grão β da liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 700°C/30 min com o respectivo padrão de elétrons de área seleccionada (SAD) referente ao eixo de zona $[1 -1 0]_{\beta-Ti}$.

Fonte: Arquivo pessoal.

A imagem de campo claro da Figura 73 mostra o aspecto geral de um grão β da liga com o padrão de elétrons de área seleccionada referente ao eixo de zona $[1 -1 0]_{\beta-Ti}$. Pode ser vista uma estrutura cristalina, conforme esperado, refinada com características β . Partindo-se dessa característica, nas imagens de campo claro (a) e campo escuro (b) na Figura 74, foram encontrados os finos precipitados de ω .

Figura 74 - Imagens de MET de (a) campo claro e (b) campo escuro mostrando precipitados da fase metaestável ω , muito finos na escala nanométrica na liga Ti-35Nb-7Zr Rec.700°C/30min.

Fonte: Arquivo pessoal.

Imagens de campo claro (a) e campo escuro (b) da Figura 75 em alta magnificação foram realizadas (Figura 75), evidenciando a ocorrência da precipitação ω nesta condição.

Figura 75 - Imagens de MET em alta magnificação da figura anterior mostrando (a) campo claro e (b) campo escuro mostrando precipitados da fase metaestável ω , muito fina na escala nanométrica na liga Ti-35Nb-7Zr Rec.700°C/30min.

Fonte: Arquivo pessoal.

Com imagens de alta magnificação da Figura 76, foram novamente detectadas lamelas da martensita α'' na presença de ω dispersa na matriz [Figuras 76 (a) e (b)], assim como para a condição Rec. 700°C/30min + *Flash*, em que a microestrutura é de uma matriz β com a presença da fase martensita α'' metaestável e de precipitação de ω atômica (Figuras 54 e 55).

A fase martensítica α'' foi induzida por tensão durante os ensaios de fadiga ($\sigma_{\text{máx}} = 300$ MPa), visto que na recristalização a 700°C o comportamento mecânico em tração indica que a fração de martensita α'' induzida no carregamento cíclico (iniciando em cerca de $\sigma = 200$ MPa) praticamente desaparece com o alívio da tensão no descarregamento, configurando o comportamento superelástico (MACEDO, 2013). Um efeito positivo de endurecimento por dispersão de fase ω é uma combinação específica de partículas da fase ω altamente dispersas numa estrutura β refinada para beneficiar a superelasticidade das ligas Ti-Nb (INAEKYAN et al., 2015; ZHU et al., 2016).

Figura 76 - Imagens de MET em alta magnificação da figura anterior mostrando (a) campo claro e (b) campo escuro mostrando lamelas de martensita α'' induzida por tensão na presença da fase ω dispersa na liga Ti-35Nb-7Zr Rec.700°C/30min.

Fonte: Arquivo pessoal.

As condições de recristalização + *flash* são apresentadas nas Figuras 77 a 81. A 1000°C têm-se aspecto coerente com o aspecto da microestrutura desta condição antes do ensaio de fadiga.

Figura 77 - Imagens de MET (a) campo claro com precipitados nanométricos de ω na matriz β da liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 1000°C/2h + *Flash* com o respectivo padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAD) referente ao eixo de zona $[1\ 1\ -2\ 0]_{\omega} // [1\ -1\ 0]_{\beta-Ti}$. (b) campo escuro com precipitados nanométricos de ω na matriz β da liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 1000°C/2h + *Flash* com o respectivo padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAD) referente ao eixo de zona $[1\ -2\ 1\ 3]_{\omega} // [-1\ 1\ 3]_{\beta}$.

Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 77 traz em (a) uma imagem de MET em campo claro com precipitados nanométricos de ω na matriz β da liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 1000°C/2h + *Flash* com o respectivo padrão de difração de elétrons de área selecionada referente ao eixo de zona $[1\ 1\ -2\ 0]_{\omega} // [1\ -1\ 0]_{\beta-Ti}$ e em (b) uma imagem de campo escuro com precipitados nanométricos de ω na matriz β com o respectivo padrão de difração de elétrons de área selecionada referente ao eixo de zona $[1\ -2\ 1\ 3]_{\omega} // [-1\ 1\ 3]_{\beta}$. Na micrografia de campo escuro anular (ADF) via STEM (Microscópio Eletrônico de Varredura e Transmissão) da Figura 78, em (a) pode ser visto o contorno de grão (GB), indicando refinamento de estrutura a 1000°C, sem precipitação de qualquer fase, e em (b) os precipitados nanométricos da fase ω dispersos na fase β .

Figura 78 - Micrografia de campo escuro anular (ADF) via STEM mostrando (a) contorno de grão (GB) sem precipitação de qualquer fase (b) precipitados nanométricos da fase ω dispersos na fase β na liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 1000°C/2h + *Flash*.

Fonte: Arquivo pessoal.

Para esta condição de estudo, a fase α'' induzida pelas tensões do ensaio de fadiga, aliada ao refinamento da microestrutura pelo tratamento *flash*, para a composição de liga Ti-35Nb-7Zr, auxiliou na redução do valor do módulo de elasticidade (54 GPa para 39 GPa – Tabelas 3 e 7) e foi recuperada para β pela transformação martensítica $\alpha'' \rightarrow \beta$ e resultando numa microestrutura β com dispersão de precipitados de ω (MACEDO, 2013; GUO et al., 2015; LAI, 2015). A ausência de α'' nas imagens de MET pode estar relacionada a este fato.

As imagens de MET da condição Rec. 700°C/30min + *Flash* estão nas Figuras 79 a 81. Assim como nas demais condições, as fases β e ω foram encontradas e, como um diferencial, agora foi encontrada também a fase β' .

Figura 79 - Imagens de MET (a) visão geral da micrografia de campo claro da microestrutura de grãos de Ti- β (sub-grãos) com partículas nanométricas da fase ω na liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 700°C/30min + *Flash* e respectivo padrão de difração de elétrons da área selecionada (SAD) mostrando a relação de orientação referente ao eixo de zona $[1\ 1\ -2\ 0]_{\omega} // [1\ -1\ 0]_{\beta}$.

Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 79 traz a imagem de MET da visão geral da micrografia de campo claro da microestrutura de grãos β (sub-grãos) com partículas nanométricas da fase ω na liga e

respectivo padrão de difração de elétrons da área selecionada mostrando a relação de orientação referente ao eixo de zona $[1\ 1\ -2\ 0]_{\omega} // [1\ -1\ 0]_{\beta}$. O aspecto refinado de sub-grãos corrobora o menor tamanho de grão para 700°C e a influência do tratamento *flash*. Isto condiz com a Figura 80, em que as micrografias (a) em campo claro e (b) em campo escuro, apontam as partículas nanométricas de fase ω dispersa na matriz β da liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 700°C/30 min + *Flash* com um contorno de grão sem precipitação de outra fase.

Figura 80 - Imagens de MET (a) campo claro e (b) micrografias de campo escuro mostrando partículas nanométricas de fase ω dispersa na matriz β -Ti na liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 700°C/30 min + *Flash* com um contorno de grão sem precipitação de fase .

Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 81 (a) apresenta a visão geral da micrografia de campo claro da microestrutura de grãos Ti- β (sub-grãos) da liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 700°C/30 min + *flash* e respectivo padrão de difração de elétrons de área selecionada mostrando a relação de orientação referente ao eixo de zona $[1\ 1\ 1]_{\text{Ti-}\beta}$ e *spots* separados devido à decomposição espinodal (separação de fases) das fases β (escura) e β' (clara) apontadas pelas setas. Esse resultado tem relação com os encontrados para a liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta por AFONSO et al. (2010) e CREMASCO et al. (2013), sugerindo que a fase β seria rica em Nb e a fase β' rica em Zr, podendo estar ainda associadas, no processamento termomecânico da liga Ti-35Nb-7Zr, com o endurecimento proporcionado pelo tratamento *flash*.

Figura 81 - Imagens de MET (a) visão geral da micrografia de campo claro da microestrutura de grãos Ti- β (sub-grãos) na liga Ti-35Nb-7Zr Rec. 700°C/30 min + *Flash* e respectivo padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAD) mostrando a relação de orientação referente ao eixo de zona $[1\ 1\ 1]_{\text{Ti-}\beta}$ e spots separados devido à decomposição espinodal (separação de fases) das fases β (rica em Nb) e β' (rica em Zr).

Fonte: Arquivo pessoal.

5.2.5 Resultados de análise fractográfica dos corpos de prova sem entalhe ensaiados em fadiga

Neste item são apresentadas as características gerais da superfície de fratura de corpos de prova sem entalhe (SE) da liga Ti-35Nb-7Zr nas quatro condições de tratamento térmico estudadas. As imagens foram obtidas com a utilização do microscópio eletrônico de varredura a partir do detector de elétrons secundários, o qual possibilita a visualização da topografia da fratura.

As Figuras 82 e 83 mostram as superfícies de fratura de amostras não entalhadas da liga nas condições Rec. 1000°C/2h e Rec. 700°C/30min, respectivamente, ensaiadas sob fadiga de alto ciclo com tensão máxima de 300 MPa ($\sigma_{\text{máx}} = 300 \text{ MPa}$) obtidas nos ensaios por flexão rotativa. A vida em fadiga foi de 25.400 ciclos para o corpo de prova da condição Rec. 1000°C/2h e de 51.000 ciclos para o corpo de prova da condição Rec. 700°C/30min.

Figura 82 - Fractografia do corpo de prova da liga Ti-35Nb-7Zr na condição Rec. 1000°C/2h SE após ensaio de fadiga por flexão rotativa ($\sigma_{\text{máx}} = 300 \text{ MPa}$ e $N = 25400$ ciclos). Obtida via MEV utilizando detector de elétrons secundários – 50X.

Fonte: Arquivo pessoal.

A superfície de fratura da Figura 82 mostra 3 regiões definidas: a região de nucleação da trinca (seta preta), a região de propagação e a região de fratura final. A área de fratura final é relativamente mais grosseira apresentando deformação plástica e características de rasgamento (XU et al., 2012).

Figura 83 - Fractografia do corpo de prova da liga Ti-35Nb-7Zr na condição Rec. 700°C/30min SE após ensaio de fadiga por flexão rotativa ($\sigma_{\text{máx}} = 300 \text{ MPa}$ e $N = 51000$ ciclos). Obtida via MEV utilizando detector de elétrons secundários – 50X.

Fonte: Arquivo pessoal.

Na Figura 83 a superfície de fratura da amostra da condição Rec. 700°C/30min SE apresenta os principais sítios de nucleação de trincas (indicados por setas pretas no lado esquerdo), apresentando um número maior de sítios principais de nucleação de trincas comparado com o corpo de prova na condição Rec. 1000°C/2h. Essas características mencionadas para os corpos de prova nessas duas condições de tratamento térmico também podem ser vistas na superfície de fratura dos demais corpos de prova analisados por microscopia eletrônica de varredura. Além disso, a 1000°C a morfologia de fratura indica que a microestrutura do material é pouco refinada. Para a Figura 83 observa-se um aspecto característico de mecanismo fratura dúctil e na Figura 82 nota-se o aspecto de mecanismo fratura frágil com deformação plástica mais acentuada na região fraturada por fadiga, caracterizando fraturas mistas. A superfície de fratura da amostra na condição a 1000°C apresenta facetas planas grandes, que geralmente são observadas nas proximidades dos sítios principais de nucleação de trincas. Essas facetas planas aparentemente estão relacionadas à separação de contornos de grãos devido à alta deformação local presente nesses contornos, em função do tamanho de grão grosseiro quando comparado com a condição recristalizada a 700°C (LONG; CROOKS; RACK 1999; HUANG 2017).

A Figura 84 traz ampliações da superfície de fratura da amostra na condição recristalizada a 1000°C/2h. A Figura 84 (b) é uma ampliação da região pontilhada em branco da Figura 84 (a).

Figura 84 - Fractografias do corpo de prova da liga Ti-35Nb-7Zr na condição Rec. 1000°C/2h SE após ensaio de fadiga por flexão rotativa ($\sigma_{\text{máx}} = 300$ MPa e $N = 25400$ ciclos) obtidas via MEV utilizando detector de elétrons secundários (a) 100X; (b) 1000X.

Fonte: Arquivo pessoal.

Observa-se na Figura 84, a presença de microtrincas que desencadearam a fratura por fadiga. De acordo com a literatura, propõe-se que o início das microtrincas ocorre nas faces de precipitados (possivelmente fase ω) em forma de placas, não aderidas firmemente à matriz, entre as fases α e β , favoravelmente orientadas nas proximidades dos contornos de grão. Além disso, especula-se que a ocorrência de fissuras múltiplas nos contornos de grão seja a responsável pela formação das microtrincas internas (KIM et al., 2002)

A Figura 85 traz ampliações da superfície de fratura da amostra na condição recristalizada a 700°C/30min.

Figura 85 - Fractografias do corpo de prova da liga Ti-35Nb-7Zr na condição Rec. 700°C/30min SE após ensaio de fadiga por flexão rotativa ($\sigma_{\text{máx}} = 300$ MPa e $N = 51000$ ciclos) obtidas via MEV utilizando detector de elétrons secundários (a) 500X; (b) 500X.

Fonte: Arquivo pessoal.

Na imagem da Figura 85 (a) a seta preta indica um ponto de iniciação de uma trinca e em (b) é mostrada uma ampliação da região central da superfície de fratura, de microestrutura refinada. A transição da fase α'' para a fase β metaestável é um fator que pode facilitar o avanço das trincas, a partir do mecanismo de deslizamento (RUPPEN et al, 1979).

A Figura 86 exibe a ocorrência de estrias de fadiga na liga Ti-35Nb-7Zr, na região de propagação. Pode ser observada uma orientação regular das estrias para essa condição e variação de seus tamanhos.

Figura 86 - Fractografia do corpo de prova da liga Ti-35Nb-7Zr na condição Rec. 1000°C/2h SE após ensaio de fadiga por flexão rotativa ($\sigma_{\text{máx}} = 300$ MPa e $N = 25400$ ciclos) mostrando estrias de fadiga. Obtida via MEV utilizando detector de elétrons secundários – 5000X.

Fonte: Arquivo pessoal.

As fractografias relativas às condições de recristalização + *flash* são apresentadas nas Figuras 87 a 92.

Figura 87 - Fractografia do corpo de prova da liga Ti-35Nb-7Zr na condição Rec. 1000°C/2h + *Flash* SE após ensaio de fadiga por flexão rotativa ($\sigma_{\text{máx}} = 300$ MPa e $N = 97900$ ciclos). Obtida via MEV utilizando detector de elétrons secundários – 50X.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 88 - Fractografia do corpo de prova da liga Ti-35Nb-7Zr na condição Rec. 700°C/30min + *Flash* SE após ensaio de fadiga por flexão rotativa ($\sigma_{\text{máx}} = 300$ MPa e $N = 166300$ ciclos). Obtida via MEV utilizando detector de elétrons secundários – 50X.

Fonte: Arquivo pessoal.

As Figuras 87 e 88 mostram as superfícies de fratura de amostras não entalhadas da liga nas condições Rec. 1000°C/2h + *Flash* e Rec. 700°C/30min + *Flash*, respectivamente, ensaiadas sob fadiga de alto ciclo com tensão máxima de 300 MPa ($\sigma_{\text{máx}} = 300$ MPa) obtidas nos ensaios por flexão rotativa. A vida em fadiga foi de 97.900 ciclos para o corpo de prova da condição Rec. 1000°C/2h + *Flash* e de 166.300 ciclos para o corpo de prova da condição Rec. 700°C/30min + *Flash*. Assim como as fractografias anteriores, as superfícies de fratura mostram as regiões de nucleação da trinca, de propagação e de fratura final.

Fazendo uma correlação com as amostras recristalizadas, para a condição Rec. 700°C/30min + *Flash*, as fraturas apresentam uma fratura mais plana se comparadas à condição Rec. 1000°C/2h + *Flash*, com a morfologia de fratura indicando que a microestrutura do material está refinada. Para a Figura 87 observa-se o mecanismo de característico de fratura mais frágil e, na Figura 88, nota-se o mecanismo de fratura dúctil. A Figura 88 mostra as microtrincas presentes na condição Rec. 700°C/30min. Pode-se observar que a propagação da trinca ocorreu de maneira transgranular. Umezawa et al., 1991 acreditam que o início da trinca ocorre em tensões concentradas nos grãos menores.

A Figura 89 traz ampliações da superfície de fratura da amostra na condição recristalizada a 1000°C/2h + *Flash*.

Figura 89 - Fractografias do corpo de prova da liga Ti-35Nb-7Zr na condição Rec. 1000°C/2h + *Flash* SE após ensaio de fadiga por flexão rotativa ($\sigma_{\text{máx}} = 300$ MPa e $N = 97900$ ciclos) obtidas via MEV utilizando detector de elétrons secundários (a) 100X; (b) 1000X.

Fonte: Arquivo pessoal.

Na Figura 89 (a) pode ser vista a ampliação da região inferior esquerda da superfície de fratura da Figura 87 em que existe a iniciação de trinca (seta preta), com o detalhe da propagação de uma trinca na Figura 89 (b). O aspecto geral da superfície de fratura nesta condição é semelhante à condição Rec. 1000°C/2h.

De maneira análoga, a Figura 90 traz detalhes de duas regiões da superfície de fratura da amostra na condição recristalizada a 700°C/30min + *Flash* com características semelhantes às encontradas na Rec. 700°C/30min. Além das fases α'' e β , a propagação das trincas nas condições a 700°C poderia estar relacionada à fração volumétrica da fase ω .

Figura 90 - Fractografias do corpo de prova da liga Ti-35Nb-7Zr na condição Rec. 700°C/30min + *Flash* SE após ensaio de fadiga por flexão rotativa ($\sigma_{\text{máx}} = 300$ MPa e $N = 166300$ ciclos) obtidas via MEV utilizando detector de elétrons secundários (a) 100X; (b) 100X.

Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 91 mostra as estrias de fadiga na condição Rec. 1000°C/2h + *Flash* na liga Ti-35Nb-7Zr encontradas na região de propagação da fratura por fadiga, assim como na condição de res cristalização a 1000°C isenta do tratamento *flash*, com orientação regular e variação de seus tamanhos.

Figura 91- Fractografia do corpo de prova da liga Ti-35Nb-7Zr na condição Rec. 1000°C/2h + *Flash* SE após ensaio de fadiga por flexão rotativa ($\sigma_{\text{máx}} = 300$ MPa e $N = 97900$ ciclos) mostrando estrias de fadiga. Obtida via MEV utilizando detector de elétrons secundários – 3000X.

Fonte: Arquivo pessoal.

Na Figura 92 tem-se a ocorrência de *dimples* na condição Rec. 700°C/30 min + *Flash* na liga, encontrados na zona de ruptura final por fadiga (rasgamento), corroborando a característica de mecanismo dúctil nesta condição.

Figura 92 - Fractografia do corpo de prova da liga Ti-35Nb-7Zr na condição Rec. 700°C/30min + *Flash* SE após ensaio de fadiga por flexão rotativa ($\sigma_{\text{máx}} = 300$ MPa e $N = 97900$ ciclos) mostrando *dimples*. Obtida via MEV utilizando detector de elétrons secundários – 2000X.

Fonte: Arquivo pessoal.

5.2.6 Resultados de análise fractográfica dos corpos de prova com entalhe ensaiados em fadiga

A caracterização via MEV da superfície de fratura da liga Ti-35Nb-7Zr ensaiada sob fadiga nas quatro condições de tratamento térmico também foi realizada em corpos de prova entalhados (CE).

As Figuras 93 e 94 mostram as superfícies de fratura de amostras entalhadas da liga nas condições Rec. 1000°C/2h e Rec. 700°C/30min, respectivamente, ensaiadas sob fadiga de alto ciclo com tensão máxima de 106 MPa ($\sigma_{\text{máx}} = 106 \text{ MPa}$) obtidas nos ensaios por flexão rotativa. A vida em fadiga foi de 621.000 ciclos para o corpo de prova da condição Rec. 1000°C/2h e de 446.600 ciclos para o corpo de prova da condição Rec. 700°C/30min.

Figura 93 - Fractografia do corpo de prova da liga Ti-35Nb-7Zr na condição Rec. 1000°C/2h CE após ensaio de fadiga por flexão rotativa ($\sigma_{\text{máx}} = 106 \text{ MPa}$ e $N = 621000$ ciclos). Obtida via MEV utilizando detector de elétrons secundários – 50X.

Fonte: Arquivo pessoal.

Os principais sítios de nucleação de trincas por fadiga encontram-se do lado esquerdo do corpo de prova da condição Rec. 1000°C/2h (Figura 93). Na superfície de fratura do corpo de prova da condição Rec. 700°C/30min (Figura 94), os principais sítios de nucleação de trinca por fadiga encontram-se no lado direito e esquerdo, de modo que as trincas propagaram até a região inferior onde ocorreu a fratura final.

Figura 94 - Fractografia do corpo de prova da liga Ti-35Nb-7Zr na condição Rec. 700°C/30min CE após ensaio de fadiga por flexão rotativa ($\sigma_{\max} = 106$ MPa e $N = 446600$ ciclos). Obtida via MEV utilizando detector de elétrons secundários – 50X.

Fonte: Arquivo pessoal.

As Figuras 95 (a) e (b) mostram imagens com maior ampliação da superfície de fratura da amostra na condição recristalizada a 1000°C/2h. A Figura 95 (b) é uma ampliação da região pontilhada em preto da Figura 95 (a). Nota-se a ocorrência de uma trinca de fratura por fadiga numa superfície com características semelhantes à que foi observada para o corpo de prova sem entalhe nesta condição (Figura 84 (b)).

Figura 95 - Fractografias do corpo de prova da liga Ti-35Nb-7Zr na condição Rec. 1000°C/2h CE após ensaio de fadiga por flexão rotativa ($\sigma_{\max} = 106$ MPa e $N = 621000$ ciclos) obtidas via MEV utilizando detector de elétrons secundários (a) 100X; (b) 5000X.

Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 96 traz ampliações da superfície de fratura da amostra na condição recristalizada a 700°C/30min. Na Figura 96 (b), numa ampliação da região pontilhada em branco da Figura 96 (a), percebe-se característica de mecanismo de fratura por fadiga dúctil nesta condição com os *dimples* localizados.

Figura 96 - Fractografias do corpo de prova da liga Ti-35Nb-7Zr na condição Rec. 700°C/30min CE após ensaio de fadiga por flexão rotativa ($\sigma_{\text{máx}} = 106 \text{ MPa}$ e $N = 446600$ ciclos) obtidas via MEV utilizando detector de elétrons secundários (a) 200X; (b) 2000X.

Fonte: Arquivo pessoal.

As Figuras 97 e 98 mostram as superfícies de fratura de amostras entalhadas da liga nas condições submetidas ao tratamento *flash*, ensaiadas sob fadiga de alto ciclo com tensão máxima de 106 MPa ($\sigma_{\text{máx}} = 106 \text{ MPa}$) obtidas nos ensaios por flexão rotativa. A vida em fadiga foi de 328.700 ciclos para o corpo de prova da condição Rec. 1000°C/2h + *Flash* (Figura 97) e de 473.400 ciclos para o corpo de prova da condição Rec. 700°C/30min + *Flash* (Figura 98).

Figura 97 - Fractografia do corpo de prova da liga Ti-35Nb-7Zr na condição Rec. 1000°C/2h + *Flash* CE após ensaio de fadiga por flexão rotativa ($\sigma_{\text{máx}} = 106 \text{ MPa}$ e $N = 328700$ ciclos). Obtida via MEV utilizando detector de elétrons secundários – 50X.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 98 - Fractografia do corpo de prova da liga Ti-35Nb-7Zr na condição Rec. 700°C/30min + *Flash* CE após ensaio de fadiga por flexão rotativa ($\sigma_{\text{máx}} = 106 \text{ MPa}$ e $N = 473400$ ciclos). Obtida via MEV utilizando detector de elétrons secundários – 72X.

Fonte: Arquivo pessoal.

De maneira geral, comparativamente às amostras entalhadas recristalizadas nas duas temperaturas, as superfícies de fratura das condições submetidas ao tratamento *flash* apresentam características morfológicas similares, com as regiões de iniciação e propagação das trincas e fratura final por fadiga.

As Figuras 99 e 100 mostram ampliações das superfícies de fratura dos corpos de prova entalhados das condições Rec. 1000°C/2h + *Flash* e Rec. 700°C/30min + *Flash*, respectivamente.

Na Figura 99, em (a) na região pontilhada em preto nota-se a ocorrência de uma trinca numa superfície com características semelhantes à que foi observada para o corpo de prova entalhado recristalizado (Figura 95 (a)), e em (b) o aspecto de uma região de fratura final por fadiga.

Com relação à Figura 100, em (a) a região pontilhada em branco está ampliada na imagem da Figura 100 em (b). Nessas imagens podem ser vistos os *dimples* da condição Rec. 700°C/30 min + *Flash* CE da liga, os quais também foram encontrados nas condições Rec. 700°C/30 min + *Flash* SE e Rec. 700°C/30 min + CE, corroborando a característica de regiões de fratura dúctil a 700°C.

Figura 99 - Fractografias do corpo de prova da liga Ti-35Nb-7Zr na condição Rec. 1000°C/2h + *Flash* CE após ensaio de fadiga por flexão rotativa ($\sigma_{\text{máx}} = 106$ MPa e $N = 328700$ ciclos) obtidas via MEV utilizando detector de elétrons secundários (a) 100X; (b) 100X.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 100 - Fractografias do corpo de prova da liga Ti-35Nb-7Zr na condição Rec. 700°C/30min + *Flash* CE após ensaio de fadiga por flexão rotativa ($\sigma_{\text{máx}} = 106$ MPa e $N = 473400$ ciclos) obtidas via MEV utilizando detector de elétrons secundários (a) 100X; (b) 100X.

Fonte: Arquivo pessoal

Os resultados de EDS para as condições analisadas via MEV, de maneira geral, não indicaram diferenças significativas quanto à composição nominal da liga. A deformação plástica localizada e cíclica foi suficiente para induzir a transformação martensítica da fase α'' a partir da fase β , além da presença da fase ω e sua atuação no processo de fadiga. Conforme citado por Lin et al. 2002, de forma geral, ligas de Ti do tipo β -metaestável apresentam indicativos de boa capacidade de deformação plástica, e isso pode ser demonstrado ao analisar-se fractografias de corpos de prova que falharam por fadiga.

6 CONCLUSÕES

Considerando-se os resultados obtidos na investigação do comportamento em fadiga de alto ciclo como complementação às propriedades mecânicas da liga Ti-35Nb-7Zr, associada à caracterização microestrutural obtida por microscopia eletrônica de transmissão, visando sua aplicação na área biomédica, é possível concluir que:

- A inclusão do tratamento térmico ultrarrápido aliado ao tratamento térmico de recristalização na rota de processamento termomecânico exerceu influência significativa na microestrutura e nas propriedades mecânicas da liga Ti-35Nb-7Zr.
- O tratamento *flash* promoveu uma redução no tamanho médio de grão para ambas as condições recristalizadas a 1000°C/2h e 700°C/30min. Comparando-se ambas as condições com tratamento *flash*, a liga recristalizada a 700°C/30min apresentou tamanho médio de grão cerca de 20 vezes menor que a 1000°C/2h;
- Após o tratamento *flash* ocorreu um aumento significativo na dureza da liga para ambas as condições, cerca de 10% para a condição recristalizada a 1000°C/2h e cerca de 20% para 700°C/30min;
- A redução do limite de escoamento mostra que, considerando-se as duas condições de recristalização, a tensão necessária para induzir uma transformação de fase por tensão é de 50% a 60% menor após o tratamento *flash*;
- Para ambas as condições no tratamento *flash* observou-se a redução no limite de escoamento e no módulo de elasticidade do material e melhoria da vida em fadiga;
- A caracterização microestrutural via MET possibilitou a identificação das fases β , ω , α'' e α esperadas e ainda a detecção da fase β' não prevista inicialmente;
- Os resultados do ajuste do modelo utilizando o Método da Máxima Verossimilhança para os resultados dos ensaios de fadiga por flexão rotativa dos corpos de prova sem entalhe mostraram que quanto maior a tensão máxima aplicada, mais se destaca a resistência à fadiga nas condições a 700°C/30min, sendo que a resistência à fadiga é semelhante para as condições 1000°C/2h. Com relação à condição Rec. 700°C/30min + *Flash*, destaca-se a maior vida em fadiga, a ser considerada como positiva eliminando-se a dispersão dos pontos experimentais com a influência das fases α'' e ω .

- Os ensaios de fadiga dos corpos de prova entalhados indicaram uma boa dispersão dos pontos experimentais e melhor ajuste ao Método da Máxima Verossimilhança comparativamente às condições sem entalhe. Para a condição 1000°C/2h + *Flash* CE, puderam ser notados maiores valores de $\sigma_{\max}$ e mais pontos de vida infinita comparados à 700°C. Para uma mesma tensão máxima aplicada no ensaio, mais se destaca a resistência da liga em Rec. 1000°C/2h + *Flash* CE do que em condições a 700°C.
- As condições a 1000°C apresentaram menor sensibilidade ao entalhe quando comparadas às condições a 700°C no intervalo de 10^4 a 10^6 ciclos, sendo o efeito do entalhe na vida em fadiga menor com melhor comportamento para 1000°C.
- O tratamento *flash* pode ser eficaz do ponto de vista de aplicações biomédicas que envolvam a presença de entalhes;
- Os melhores resultados obtidos para o desenvolvimento de produto para aplicação nas áreas médica e odontológica foram observados na condição Rec. 1000°C/2h + *Flash*, a qual apresentou o melhor conjunto de propriedades microestruturais e mecânicas. Destacam-se o maior valor de resistência mecânica em tração de 503 MPa, o menor valor de módulo de elasticidade de 39 MPa (compatível com o da estrutura óssea humana) e a vida útil em fadiga.
- Os resultados obtidos mostram que este trabalho, por possuir suas características particulares com relação ao desenvolvimento e processamento da liga Ti-35Nb-7Zr e estudo de suas propriedades microestruturais e mecânicas, pode ser considerado como uma contribuição significativa para o campo das aplicações biomédicas, com potencial a ser utilizada como material para próteses e implantes nos segmentos médico e odontológico.

REFERENCIAS

ABDEL-HADY, M., HINOSHITA, K. E FUWA H. Change in anisotropy of mechanical properties with β -phase stability in high Zr-containing Ti-based alloys. **Materials Science and Engineering A**, v.480, p. 167-174, 2008.

AFONSO, C. R. M.; FERRANDINI, P. L.; RAMIREZ, A. J.; CARAM, R.; High resolution transmission electron microscopy study of the hardening mechanism through phase separation in a β -Ti-35Nb-7Zr-5Ta alloy for implant applications. **Acta Biomaterialia**, v. 6, p. 1625-1629, 2010.

ANBARASAN, V.; GANESH, B. J.; RAJU, S.; MURUGESAN, S.; MOHANDAS, S.; MUDALI, U.K.; MANIVASAGAM, G. Thermal property characterization of a Ti-4 wt.%Nb-4 wt.%Zr alloy using drop and differential scanning calorimetry. **Journal of Alloys and Compounds**, v 463, p 160-167, 2008.

ASKELAND, D. R.; PHULÉ P. P. **Ciência e engenharia dos materiais**. São Paulo: CENGAGE Learning, 2008. p.144-159.

ASM International Handbook. **Failure analysis and prevention**. 9th ed. Metals Park: ASM Internacional, 1986. v. 11.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) **E8M-97**: Standart test methods tension testing of metallic materials. **Annual Book of ASTM Standards**, v. 03.01, p. 77-97, 1997.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **E739-10** Standard Practice for Statistical Analysis of Linear or Linearized Stress-Life (S-N) and Strain-Life (ϵ -N) Fatigue Data. In: ANNUAL book of ASTM standards. Philadelphia: ASTM, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **E8/E8M-11**. Standard test methods for tension testing of metallic materials. In: ANNUAL book of ASTM standards. Philadelphia: ASTM, 2011.

AZEVEDO, C. R. F.; HIPPERT JR., E. Análise de falhas de implantes cirúrgicos no Brasil: a necessidade de uma regulamentação adequada. **Cad. Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 18, n. 5, p. 1347-1358, 2002.

BANIA, P. J. Beta titanium alloys and their role in the titanium industry. **Journal of Metals**, v. 46, n. 7, p. 16-19, 1994.

BAPTISTA, C. A. R. P. **Modelagem preditiva do comportamento de trincas de fadiga com aplicação ao titânio de pureza comercial**. 2000. 130 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2000.

BAPTISTA, C.A.R.P.; SCHNEIDER, S.G.; TADDEI, E.B.; DA SILVA, H.M. Fatigue behavior of arc melted Ti-13Nb-13Zr alloy. **International Journal of Fatigue**, v. 26, p. 967-973, 2004.

BATHIAS, C.; PINEAU, A. **Fatigue of materials and structures: fundamentals**. Hoboken, USA: Wiley, 2010.

BENDERSKY, L. A.; GAYLE, F. W. Electron diffraction using transmission electron microscopy. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**. v. 106, p. 997-1012, 2001.

BORGES, W. S.; COLOSIMO, E. A.; FREITAS, M. A. **Métodos estatísticos e melhoria da qualidade: construindo confiabilidade em produtos**. Caxambu: ABE - Associação Brasileira de Estatística, 1996.

BORRADAILE, J. B.; JEAL, R. H. Mechanical properties of titanium alloys In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON TITANIUM, May 19-22, 1980. Warrendale **Titanium'80 Science and Technology**. 1980. v. 4, p. 141-149, 1980.

BOSCHI, A. O. **O que é necessário para que um material possa ser considerado biomaterial**. In: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE MATERIAIS, 50, Agosto 1-4, São Pedro, SP: ASM, v. 6, p. 62-67, 2006.

CALLISTER Jr., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. p. 94-95, 121, 237.

CASTRO, J. T. P.; MEGGIOLARO, M. A. **Fadiga: Técnicas e práticas de dimensionamento estrutural sob cargas reais de serviço**, v. 1-2, CreateSpace, 2009.

CIAVARELLA, M.; MENEGHETTI, G. On fatigue limit in the presence of notches: classical vs. recent unified formulations. **International Journal of Fatigue**, 2004.

CLÍNICA DO JOELHO - Dr. Adriano Karpstein. **Prótese de joelho**. Disponível em: <http://www.cirurgiadejoelho.med.br/protese-de-joelho-em-curitiba/> Acesso em: 20 jul. 2018.

CONWAY, J. B.; SJODAHL, L. H. **Analysis and Representation of Fatigue Data**. Materials Park: ASM International-The Materials Information Society, 1991.

COTTRELL, A. H.; HULL, D. Extrusion and intrusion by cyclic slip in copper. **Proceedings of the Royal Society A**, v. 242A, p. 211-217, 1957.

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

CREMASCO, A.; LOPES, E.S.N.; CARDOSO, F.F.; CONTIERI, R.J.; FERREIRA, I.; CARAM, R.; Effects of the microstructural characteristics of a metastable β -Ti alloy on its corrosion fatigue properties. **International Journal of Fatigue**, v.54, p. 32-37, 2013.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray diffraction**. [s. l.]: Addison-Wesley, p. 506-507, 1978.

DAVIDSON, J. A.; MISHRA, A.K; KOVASC, P.; POGGIE, R. A. New surfacehardened, low-modulus, corrosion-resistant Ti-13Nb-13Zr alloy for total hip arthroplasty. **Bio-Medical Materials and Engineering**, v. 4, p.231-243, 1994.

DIETER, G. E. **Mechanical metallurgy**. 3 rd ed. Boston: McGraw-Hill, 1988.

DOWLING, E. M. **Mechanical behavior of materials**: engineering methods for deformation, fracture and fatigue. 3 rd ed. New Jersey: Prentice Hall, 2007.

DUQUESNAY, D. L.; TOPPER, T. H.; YU, M. T. The effect of notch radius on the fatigue notch factor and the propagation of short cracks. **Mechanical Engineering Publications**, London, p. 323-335. 1986.

ENFERMAGEM NOVIDADE. com.br. **Prótese de Quadril e os cuidados de Enfermagem**. Disponível em: <http://www.enfermagemnovidade.com.br/2015/04/protese-de-quadril-e-os-cuidados-de.html>. Acesso em: 20 jul. 2018.

FONSECA Jr., T. M. I. **Métodos de discussão da curva-deformação vida em fadiga para as ligas de alumínio AA6261-T6 e AA6351-T6**. 2003. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

FREIRE, R. Aterosclerose e a Angioplastia com Stent, com o Cardiologista Hemodinamicista Raphael Freire. **Boa vida online**. Disponível em: <https://www.boavidaonline.com.br/aterosclerose-e-a-angioplastia-com-stent/>. Acesso em: 20 jul. 2018.

GEETHA, M.; SINGH, A. K.; MURALEEDHARAN, K.; GOGIA, A. K.; ASOKAMANI, R. Effect of thermomechanical processing on microstructure of a Ti-13Nb-13Zr alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 329, p. 264-271, 2001.

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

GILBERT, R.; SHANNON, R.; ALLVAC, T. Heat treating of titanium and titanium alloys. In: **ASM Handbook**. Materials Park: ASM International, v. 4, p. 913-923, 1995.

GOODHEW, P. J.; FRETWELL, A.; TANOVICIAN, B.; JONES, I.; GREEN, A.; BROOK, D. **Electron Diffraction. Matter, Materials Teaching Educational Resources**. University of Liverpool. Disponível: <http://www.matter.org.uk/diffraction/geometry/2D_reciprocal_lattices.htm>. Acesso em: 26 jun. 2016.

GROSSKREUTZ, J. C. Fatigue Mechanisms in the Sub-Creep Range. In: Metal Fatigue Damage – Mechanism, Detection, Avoidance and Repair, **ASTM STP 495**, American Society for Testing and Materials, p. 5-60, 1971.

GOUGH, H. J. 8 th Edgar Marburg Lecture. **Proceedings of the Thirty-Sixth Annual Meeting**, American Society for Testing Materials. v. 33, p.3-114, 1993.

GUILLEMOT, F.; PRIMA, F.; BAREILLE, R.; GORDIN, D.; GLORANT, T.; PORTÉ-DURRIEU, M.C.; ANSEL, D.; BAQUEY, C. Design of new titanium alloys for orthopaedic applications. **Medical & Biological Engineering & Computing**, v. 42, p. 137-141, 2004.

GUNAWARMAN, NIINOMI, M., AKAHORI, T., SOUMA, T., IKEDA, M., TODA, H., TERASHIMA, K. Fatigue Characteristics of Low Cost beta Titanium Alloys for Healthcare and Medical Applications. **Materials Transactions**, v. 46, n. 7, p. 1570 - 1577, 2005.

GUO, QINGHUA; ZHAN, K.; FUWA, H.; MURATA, Y.; MORINAGA, M. Aging response of the Ti-Nb system biomaterials with β -stabilizing elements. **Materials and Design**, v 31, p 4842-4846, 2010.

GUO, SHUN; MENG QINGKUN; ZHAO XINQING; WEI, QIUMING; XU HUIBIN. Design and fabrication of a metaestable β -type titanium alloy with ultralow elastic modulus and high strength. **Scientific Reports**, v 5, p 1-8, 2015.

HAO, Y. L.; NIINOMI, M.; KURODA, D.; FUKUNAGA, K.; ZHUO, Y. L.; YANG, R.; SUZUKI, A. Aging response of the Young's Modulus and mechanical properties of Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr for biomedical applications. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34 A, p. 1007-1012, 2003.

HAO, L. Y., LI, S. J., SUN, S. Y., E YANG, R. Effect of Zr and Sn on Young's modulus and superplasticity of Ti-Nb-based alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 441, p. 112-118, 2006.

HAO, L. Y., LI, S. J., ZHENG, C. Y., E YANG, R. Elastic deformation behavior of Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn for biomedical application. **Acta Biomaterialia**, v. 3, p. 277-282, 2007.

HENCH, L.L. The challenge of orthopaedic materials. **Current Orthopaedics**, v. 14, p. 5-15, 2000.

HUANG, C.; ZHAO, Y.; XIN, S.; TAN, C.; ZHOU, W.; LI, Q.; ZENG, W. High cycle fatigue behavior of Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-1Zr titanium alloy with lamellar microstructure. **Materials Science and Engineering A**, v. 682, p. 107-116, 2017.

IBRAM - Instituto Brasileiro de Mineração- **China detém 15% da produção brasileira de nióbio, metal raro e estratégico**. Disponível em: <http://www.ibram.org.br/150/15001002.asp?ttCD_CHAVE=156677> Acesso em: 20 jul. 2018.

INAEKYAN, K.; BRAILOVSKI, V.; PROKOSHIN, S.; PUSHIN, V.; DUBINSKIY, S.; SHEREMETEV, V. Comparative study of structure formation and mechanical behavior of age-hardened Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Ta shape memory alloys. **Materials Characterization**, v. 103, p. 65-74, 2015.

INBONE - Excelência em soluções para a vida. **Prótese customizada de crânio**. Disponível em: <http://www.inbone.com.br/protese-customizada-cranio>. Acesso em: 20 jul. 2018.

JANZ, G. J. **Molten Salts Handbook**. Estados Unidos: Academic Press, p. 34, 1967.

KARASEVSKAYA, O. P.; IVASISHIN, O. M.; SEMIATIN, S. L.; MATVIYCHUK, Y. V. Deformation behavior of beta-titanium alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 354, p. 121-132, 2003.

KIM, J. I.; KIM, H. Y.; INAMURA, T.; HOSODA, H.; MIYAZAKI, S. Shape memory characteristics of Ti-22Nb-(2-8)Zr (at.%) biomedical alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 403, p. 334-339, 2005.

KENT, D.; WANG, G.; DARGUSCH, M. Effects of phase stability and processing on the mechanical properties of Ti-Nb based β Ti alloys. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, 28, 15-25, 2013.

KLESNIL, M.; LUKAS, P. **Fatigue of metallic materials**. Amsterdam: Elsevier, 1992.

LAHEURTE, P.; EBERHARDT, A.; PHILIPPE, M. J. Influence of the microstructure on the pseudoelasticity of a metaestable beta titanium alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 396, p. 223– 230, 2005.

LAI, M. J.; TASAN, C. C.; ZHANG, J.; GRABOWSKI, B.; HUANG, L. F.; RAABE, D. Origin of shear induced β to ω transition Ti-Nb-based alloys. **Acta Materialia**, v. 92, p. 55-63, 2015.

LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and titanium Alloys: fundamentals and applications**. DLR – German Aerospace Center – Institute of Materials Research. Colônia, Alemanha: Wiley, p. 379, 513, 2004.

LI, Q.; NIINOMI, M.; NAKAI, M.; CUI, Z.; ZHU, S.; YANG, X. Effect of Zr on super-elasticity and mechanical properties of Ti-24at%Nb-(0, 2, 4)at%Zr alloy subjected to aging treatment. **Materials Science and Engineering A**, v 536, p 197-206, 2012.

LI, S. J.; CUI, T. C.; HAO, Y. L.; YANG, R. Fatigue properties of a metastable β -type titanium alloy with reversible phase transformation. **Acta Biomaterialia**, v.4, p.305-317, 2008.

LIN, D. J.;CHERN LIN, J. H.; JU, C. P. Structure and properties of Ti-7,5 Mo-xFe alloys, **Biomaterials**, v.23, p. 1723-1730, 2002.

LONG, M.; CROOKS, R.; RACK, H. J.; High-cycle fatigue performance of solution-treated metaestable β -titanium alloys. **Acta Materialia**. V. 47, n. 2, p. 661-669, 1999.

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

MACEDO, B. Z. **Efeito de memória de forma e superelasticidade da liga Ti-35Nb-7Zr para aplicações biomédicas**. 2013. 105 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2013

MAJUMDAR, P.; SINGH, S.B.; CHAKRABORTY, M. Fatigue behaviour of boron free and boron containing heat treated Ti-13Zr-13Nb alloy for biomedical applications. **Materials Characterization**, v. 61, p.1394-1399, 2010.

MAKKONEN, M. Predicting the local fatigue life in metals. **International Journal of Fatigue**, v. 31, p. 1163-1175, 2009.

MARIOLANI, J. R. L.; BELANGERO, W. D.; ARRUDA, A. C. F. Triage methodology for the evaluation of implant-bone interfaces. **Biomaterials**, v. 15, n. 8, p. 615-620, 1994.

MCDOWELL, D. L. Basic Issues in the Mechanics of High Cycle Metal Fatigue. **International Journal of Fracture**, v. 80, p. 103-145, 1996.

MEGGIOLARO, M. A.; MIRANDA, A. C. O.; CASTRO, J. T. P. Short crack threshold estimates to predict notch sensitivity factor in fatigue. **International Journal of Fatigue**, 2007.

METALS HANDBOOK. 9 th ed. Mechanical Testing, EUA, v. 8, 1989.

MELLO, F. Z. D. **Avaliação da biofuncionalidade dos implantes da liga Ti-35Nb-7Zr comparados aos implantes comerciais de Ti-Cp**. 2017. 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.

MUDALI, U.K.; SRIDHAR, T.M.; RAJ, B. Corrosion of bio implants. **Sādhanā**, v. 28, p. 601-637, 2003.

MURAKAMI, Y. **Critical review phase transformation and heat treatment**. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON TITANIUM, May 19-22, 1980, Warrendale. Titanium'80 Science and Technology, v. 4, p. 153-167, 1980.

NAKAI, M.; NIINOMI, M.; HIEDA, J.; YILMAZER, H.; TODAK, Y. Heterogeneous grain refinement of biomedical Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy through high-pressure torsion. **Scientia Iranica F**, v. 20, n. 3, p. 1067-1070, 2013.

NIENDORF, T.; CANADINC, D.; MAIER, H. J.; KARAMAN, I. The role of grain size and distribution on the cyclic stability of titanium. **Scripta Materialia**, 60, 344-347, 2009.

NIINOMI, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. **Materials Science Engineering A**, v. 243, p. 231-236, 1988.

NIINOMI, M. Fatigue performance and cyto-toxicity of low rigidity titanium alloy, Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr. **Biomaterials**, v. 24, p. 2673-2683, 2003.

NIINOMI, M. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. **Journal of Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v.1, n. 1, p. 30-42, 2008.

NUKALA, H. **Quantitative thickness mapping in High-angle anular dark-field (HAADF) Scanning transmission electron microscopy (STEM)**. 2008. 80 f. Thesis (Master's degree in Computer Science) College of Engineering and Computer Science, University of Central Florida, Orlando, 2008.

OBERWINKLER B. Modeling the fatigue crack growth behavior of Ti-6Al-4V by considering grain size and stress ratio. **Materials Science Engineering A**, v.528, p. 5983, 2011.

OLEA, C. A. W. **Caracterização por microscopia eletrônica do aço SAE 1141 microligado ao Nb**. 2002. 90 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

ORÉFICE, R.L. 2005. Biomateriais e biocompatibilidade. In: F. ORÉFICE (org.), **Uvéite: Clínica e Cirúrgica: Texto & Atlas**. 2. ed., Rio de Janeiro, v. 2, p. 1317-1351, 2005.

PADILHA, A. F. **Microscopia Eletrônica de Transmissão**. Disponível em: <http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_3_MET_PMI-201.pdf> Acesso em: 26 jun. 2016.

PARK, J.; LAKES, R.S. **Biomaterials an introduction**. Springer Science & Business Media, 3 rd ed., p. 2-200, 2007.

PHILLIPP, F. **Transmission electron microscopy of optoelectronic materials: basics and advanced techniques**. CEPHONA WORKSHOP ON MICROSCOPY CHARACTERIZATION OF MATERIALS AND STRUCTURES FOR PHOTONICS. Heisenbergstr, Stuttgart, Germany, November 24, 2003.

RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SHOEN, F. J.; LEMONS, J. E.; **Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine**. 4. ed., Academic Press, 2004.

REED-HILL, R. E. **Princípios de metalurgia física**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.

REMIER, L.; KOHL, H. **Transmission electron microscopy: physics of the image formation**. 5 th ed., Springer, v. 36, 2008, Springer Series in Optical Sciences.

RUPPEN, J., BHOWAL, P., EYLON, D., MACEVELY, A. J. On the process of subsurface fatigue crack initiation in Ti-6Al-4V. **ASTM STP**. p. 47-68, 1979.

SARKANI, S.; MAZZUCHI, T. A.; LEWANDOWSKI, D.; KIHIL, D. P. Runout analysis in fatigue investigation. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 74, p. 2971-2980, 2007.

SAÚDE BEM ESTAR. **Aparelho dentário**. Disponível em <https://www.saudebemestar.pt/pt/medicina/dentaria/aparelho-ortodontico/>. Acesso em: 20 jul. 2018.

SCHNEIDER, S. G. **Obtenção e caracterização da liga Ti-13Nb-13Zr para aplicação como biomaterial**. 2001. 156 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

SCHNEIDER, S. G.; MACEDO, B. Z.; NETTO, N. C.; SCHNEIDER, S. **Avaliação da transformação de fase induzida por tensão na nova liga β Ti-35Nb-7Zr**. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE ÓRGÃOS ARTIFICIAIS E BIOMATERIAIS, 6, Gramado Rio Grande do SUL, 2010 (Anais CDRom).

SEAGLE, S. R. The state of the USA titanium industry in 1995. **Materials Science and Engineering A**, v.213, p. 1-7, 1996.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais**. 6. ed, São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008

SHEEJA, D.; TAY, B.K.; NUNG, L.N. Feasibility of diamond-like carbon coatings for orthopaedic applications. **Diamond and Related Materials**, v. 13, p. 184-190, 2004.

SHEN, C. L.; WIRSCHING, P. H.; CASHMAN, G. T. Design curve to characterize fatigue strength. **J Eng. Mater. Technol. ASME**. v. 118, p. 535-541, 1996.

SILVA, B. L.; FERREIRA, J. L. A.; ARAÚJO, J. A. **Determinação da Resistência à Fadiga do Aço ASTM A743 - CA6NM**. Brasília: Universidade de Brasília, V. Tomo 2 - Limite de Resistência a Fadiga- Metodologia, Ensaios e Resultados, 2009.

SMITH, G. C. The initial fatigue crack. **Proceedings of the. Royal Society A**, v. 242A, p. 189-196, 1957.

SORRIDERE: ODONTOLOGIA ESTÉTICA E REPARADORA. **Implante Dentário**. Disponível em: <https://www.sorridere.net/tratamentos/implante-dentario/>. Acesso em: julho, 2018.

SPINDEL, J. E.; HAIBACH, E. The method of maximum likelihood applied to the statistical analysis of fatigue data. **International Journal of Fatigue**, v. 1, p. 81 - 88, 1979.

STADTLÄNDER, C. T. K.H. Scanning electron microscopy and transmission electron microscopy of mollicutes: challenges and opportunities. **Modern Research and Educational Topics in Microscopy**, Formatex, 2007.

STALK, G. **A study of fatigue notch sensitivity of 2014-T and 7075-T at elevated temperatures**. Pasadena - California: California Institute of Technology. 1955.

STEPHENS, R. I.; FATEMI, A.; STEPHENS, R. R.; FUCHS, H. O. **Metal fatigue in engineering**, 2 nd ed. New York: John Wiley, 2001.

SUN, F.; NOWAK, S.; GLORANT, T.; LAHEURTE, P.; EBERHARDT, A.; PRIMA, F. Influence of a short thermal treatment on the superelastic properties of a titanium-based alloy. **Scripta Materialia**, v. 63, p. 1053-1056, 2010.

SUN, F.; HAO, Y. L.; NOWAK, T.; GLORANT, T.; LAHEURTE, P.; PRIMA, F. A thermo-mechanical treatment to improve the superelastic performances of biomedical Ti-26Nb and Ti-20Nb-6Zr (at%) alloys, **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 4, p. 1864-1872, 2011.

SURESH, S. **Fatigue of materials**. 2nd ed. New York: Cambridge University Press, 1998.

SURESH, K. S.; GURAO, N. P.; SATYAVEER SINGH D., SUWAS, S.; CHATTOPADHYAYA, K.; ZHEREBTSOV, S. V.; SALISHCHEV, G. A. Effect of equal channel angular pressing on grain refinement and texture evolution in a biomedical alloy Ti-13Nb-13Zr. **Materials Characterization**, v. 82, p. 73-85, 2013.

TADDEI, E. B.; HENRIQUES, V. A. R.; SILVA, C. R. M.; CAIRO, C. A. A. Production of new titanium alloy for orthopedic implants. **Materials Science and Engineering: C**, v. 24, p. 683-687, 2004.

TANG X., AHMED T.; RACK H. J. Phase transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys. **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 1805-1811, 2000.

TEOH, S. H. Fatigue of materials: a review. **International Journal of Fatigue**, v. 22, p. 825-837, 2000.

TERAOKA, K.; NONAMI, T.; DOI, Y.; TAODA, H.; NAGANUMA, K.; YOKOGAWA, Y.; KAMEYAMA, T. Hydroxyapatite implantation on the surface of pure titanium for orthopedic implants. **Materials Science and Engineering: C**, v. 13, p. 105-107, 2000.

TOMKINS, B. The Mechanism of stage II Fatigue crack growth. **Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures**, v. 19, p. 1295-1300, 1996.

UMEZAWA, O.; NAGAI, K.; ISHIKAWA, K. Subsurface crack initiation in high-cycle fatigue of Ti-5Al-2.5Sn extra-low interstitial alloy at liquid helium temperature. **Material Science Engineering A**, v. 13, n. 129, p. 217-221, 1991.

Universidade de São Paulo (USP). **Histórico sobre o Departamento de Engenharia de Materiais** Disponível em: <<http://www.demar.eel.usp.br/historico>> Acesso em 26 jun. 2018.

XU, Y. F.; YI, D. Q.; LIU, H. Q.; WU, X. Y.; WANG, B.; YANG F. L. Effects of cold deformation on microstructure, texture evolution and mechanical properties of Ti-Nb-Ta-Zr-Fe alloy for biomedical applications. **Materials Science and Engineering A**, v. 57, p. 64-71, 2012.

WANG, L.; LU, W.; QIN, J.; ZHANG, F.; ZHANG, D. Effect of precipitation phase on microstructure and superelasticity of cold-rolled beta titanium alloy during heat treatment **Materials and Design**, v. 30, p. 3873-3878, 2009.

WADOOD, A.; INAMURA, T.; YAMABE-MITARAI, Y.; HOSODA, H. Strengthening of β Ti-6Cr-3Sn alloy through β grain refinement, α phase precipitation and resulting effects on shape memory properties, **Materials Science & Engineering A**, v. 559, p. 829-835, 2013.

WEIXING, Y.; KAIQUAN, X.; Yi, G. On the fatigue notch factor, K_f . **International Journal of Fatigue**, v. 17, n. 4, p. 245-251, 1995.

WENNER, S. **Transmission Electron Microscopy and Muon Spin Relaxation Studies of Precipitation in Al-Mg-Si Alloys**. 2014. 124 f. Thesis (Doctorate in Natural Sciences). Norwegian Faculty of Natural Sciences and Technology, University of Science and Technology, Trondheim, 2014.

WILLIAMS, D. F. **Biocompatibility of clinical implant materials**. Florida: Plenum Press, 1981.

WILLIAMS, C. R.; LEE, Y. L.; RILLY, J. T. A practical method for statistical analysis of strain-life fatigue data. **International Journal of Fatigue**, v. 25, p. 427 - 436, 2003.

WILLIAMS, D.; CARTER, C. **Transmission Electron Microscopy: a textbook for materials science**. 2 nd ed. Cambridge library collection: Springer, v. 4, 2009

ZHENG, Y.; WILLIAMS, R. E. A.; WANG, D.; SHI, R.; NAG, S.; KAMI, P.; SOSA, J. M.; BANERJEE, R.; WANG, Y.; FRASER, H. L. Role of ω phase in the formation of extremely refined intragranular α precipitates in metastable β -titanium alloys. **Acta Materialia**, v. 104, p. 850 - 858, 2016.

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

ZHU, Y. MENG, Q.; GUO, S.; QI, L.; XIAO, W.; PING, D.; ZHAO, X. Anomalous phase stability of surface and interior in a metastable Ti-Nb-Zr alloy. **Materials Letters**, v. 169, p. 210 - 213, 2016.