

MARIA CRISTINA DE SOUZA ROSA DE FREITAS

**CARACTERIZAÇÃO DA LIGA Ti-15Mo APÓS
TRATAMENTO TERMOMECÂNICO**

**Taubaté – SP
2005**

MARIA CRISTINA DE SOUZA ROSA DE FREITAS

**CARACTERIZAÇÃO DA LIGA Ti-15Mo APÓS
TRATAMENTO TERMOMECÂNICO**

Dissertação apresentada para obtenção
do Título de Mestre pelo Curso de Pós-
Graduação do Departamento de
Engenharia Mecânica da Universidade
de Taubaté,

Área de concentração: Materiais e
Processos

Orientadora: Profa. Dra. Ana Paula
Rosifini Alves

**Taubaté - SP
2005**

Maria Cristina de Souza Rosa de Freitas

Caracterização da Liga Ti-15Mo Após Tratamento Termomecânico

Universidade de Taubaté, Taubaté, SP

COMISSÃO JULGADORA

Profa. Dra. Ana Paula Rosifini Alves - Universidade de Taubaté

Assinatura: _____

Prof. Dr. Anselmo Monteiro Ilkiu - Universidade de Taubaté

Assinatura: _____

Prof. Dr. Angelo Caporalli Filho - Universidade Estadual Paulista

Assinatura: _____

Às minhas filhas Mariana e Juliana
e ao meu esposo Sergio.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não poderia ser terminado sem ajuda de diversas pessoas às quais presto minha homenagem:

A Deus, presente em todos os momentos.

À Prof.^a Dr^a Ana Paula Rosifini Alves, pelo apoio, amizade e pelo exemplo profissional transmitido ao longo destes 2 anos de convivência.

Ao Prof. Dr. Ângelo Caporalli, pela ajuda na parte experimental, pela atenção e pelos comentários valiosos.

Aos Srs. José Arauto Ribeiro e Luiz Flávio Martins Pereira, pelo auxílio na parte experimental.

Ao Sr. Lamarino Vendramini do laboratório de processos de fabricação da UNITAU.

Ao Sr. Flávio Augusto Bernardes da Silva do laboratório físico da Faculdade de Engenharia FEG-UNESP

A todos que ajudaram diretamente ou indiretamente na realização deste trabalho.

FREITAS, M. C. R. S **Caracterização da liga Ti-15Mo após tratamento termomecânico**. 2005. 57 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Taubaté, Taubaté.

Resumo

As ligas de titânio β formam uma das classes mais versáteis de materiais com relação ao seu processamento, microestrutura e propriedades mecânicas . As ligas β são definidas como as ligas que mantêm a estrutura β quando resfriadas rapidamente a partir do campo β . Essas ligas são amplamente empregadas em aplicações biomédicas, principalmente na substituição de tecidos duros, devido as suas propriedades, tais como módulo de elasticidade mais baixo, elevada biocompatibilidade e melhor resistência à corrosão quando comparadas ao aço inoxidável e às ligas de cobalto.

No presente trabalho, a microestrutura da liga Ti-15Mo obtida foi determinada após tratamento termomecânico. Os lingotes foram obtidos após a fusão dos elementos puros (titânio e molibdênio) em forno a arco voltaico. As amostras foram solubilizadas (1000°C) e forjadas a 850°C. A microestrutura formada para cada amostra foi estudada utilizando microscopia óptica. A partir da análise dos resultados foi possível concluir que o tratamento termomecânico influenciou a microestrutura das amostras.

Palavras-chave: liga de titânio, Ti–15Mo, tratamento termomecânico.

FREITAS, M. C. R. S **Microstructural characterization of Ti-15Mo alloy after thermomechanical processing**. 2005. 57 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Taubaté, Taubaté.

Abstract

Beta titanium alloys form one of the most versatile classes of materials with respect to processing, microstructure and mechanical properties. Beta alloys are defined as alloys that retain an all beta structure upon quenching from the beta phase field. These alloys are widely used in biomedical devices and components, especially as hard tissue replacements, because of their properties, such as, young's modulus, superior biocompatibility and better corrosion resistance when compared to more conventional stainless and cobalt based alloys. In the present work, the microstructure of Ti-15Mo alloy obtained after thermomechanical processing has been determined. Ingots were obtained after melting of pure elements (titanium and molybdenum) in an arc furnace melting. Samples were annealed (1000°C) and forging at 850°C. The microstructure formed from each sample was studied using optical microscopy. Thermomechanical processing influenced microstructure of the samples.

Key words: titanium alloy; Ti-15Mo; thermomechanical processing.

SUMÁRIO

Resumo	05
Abstract	06
Listas	08
1 Introdução	11
2 Revisão da Literatura	14
3 Proposição	34
4 Material e Método	35
5 Resultados	45
6 Discussão	51
7 Conclusões	53
Referências	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	(a) Placa para osso; (b) prótese femoral; (c) raízes e implantes dentários (Okazaki, 2001)	11
Figura 2 -	Exemplo de aplicações do titânio como material biomédico	16
Figura 3 -	Figura 3 – Diagrama TTT da liga Ti Mo, com composição de Ti-15%Mo (adaptada do Atlas of time-temperature diagrams, Vader Voort, 1991)	17
Figura 4 -	Diagrama de Fases Ti-Mo (Metals Handbook, 1971)	24
Figura 5 -	Fluxograma da metodologia empregada no trabalho	35
Figura 6 -	Balança de precisão	37
Figura 7 -	Forno a arco voltaico empregado para obtenção da liga	38
Figura 8 -	Lingote no cadinho após fundição	38
Figura 9 -	Forno para solubilização	39
Figura 10 -	Máquina universal de ensaios	40
Figura 11 -	(a) aquecimento da mesa da máquina universal de ensaio. (b) Simulação do forjamento	41
Figura 12 -	Máquina utilizada para o corte das amostras	42
Figura 13 -	(a e b) Politrizes utilizadas para o lixamento e polimento das amostras	42
Figura 14 -	Microscópio óptico Epiphot	43
Figura 15 -	Durômetro Rockwell 150 kgf	44
Figura 16 -	Estrutura bruta de fusão obtida para a liga Ti-15Mo	45
Figura 17 -	Microestrutura da liga Ti-15Mo após solubilização	46
Figura 18 -	Aspecto da microestrutura da liga Ti-15Mo após solubilização e simulação de forjamento (850°C e carga 7500 kgf)	46
Figura 19 -	Solubilizada, forjada a 850°C, carga 7250 kgf	47

Figura 20 - Solubilizada, forjada a 850 °C, carga 6000 kgf	47
Figura 21 - Observa-se a camada “ α -case”	48
Figura 22 - Aspectos dos lingotes após simulação do forjamento	49

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Propriedades físicas do titânio não-ligado	14
Quadro 2 - Propriedades Mecânicas (Ho et al.,1999)	30
Quadro 3 - Resultado de percentagem de deformação após forjamento	49
Quadro 4 - Valores de dureza Vickers obtidos para as condições estudadas	50

Freitas, Maria Cristina de Souza Rosa

Caracterização da liga Ti-15Mo após tratamento termomecânico / Maria Cristina de Souza Rosa de Freitas. Taubaté: Unitau, 2005.

57 f.: il.

Orientadora: Ana Paula Rosifini Alves

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Taubaté, Departamento de Engenharia Mecânica, 2005.

1. Titânio 2..Microestrutura. 3. Conformação Mecânica
Dissertação. I. Universidade de Taubaté. Departamento de Engenharia Mecânica. II. Título.

1 Introdução

A partir da década de oitenta, o titânio e suas ligas passaram a ser empregados como biomateriais estruturais na substituição de tecidos duros como próteses e implantes dentários (Figura 1) devido às suas excelentes características como resistência à corrosão, biocompatibilidade, baixa densidade e elevado módulo de elasticidade. O módulo de elasticidade do titânio é de 8 a 10 vezes maior que o do osso ($E=10$ a 16 GPa). A resistência à corrosão passa a ter significado importante quando se aborda biomateriais, pois os fluidos presentes no interior do corpo humano constituem um ambiente extremamente agressivo, tal qual uma salmoura contendo cloretos, uma série de ácidos orgânicos e outros compostos aos quais o titânio é completamente imune.

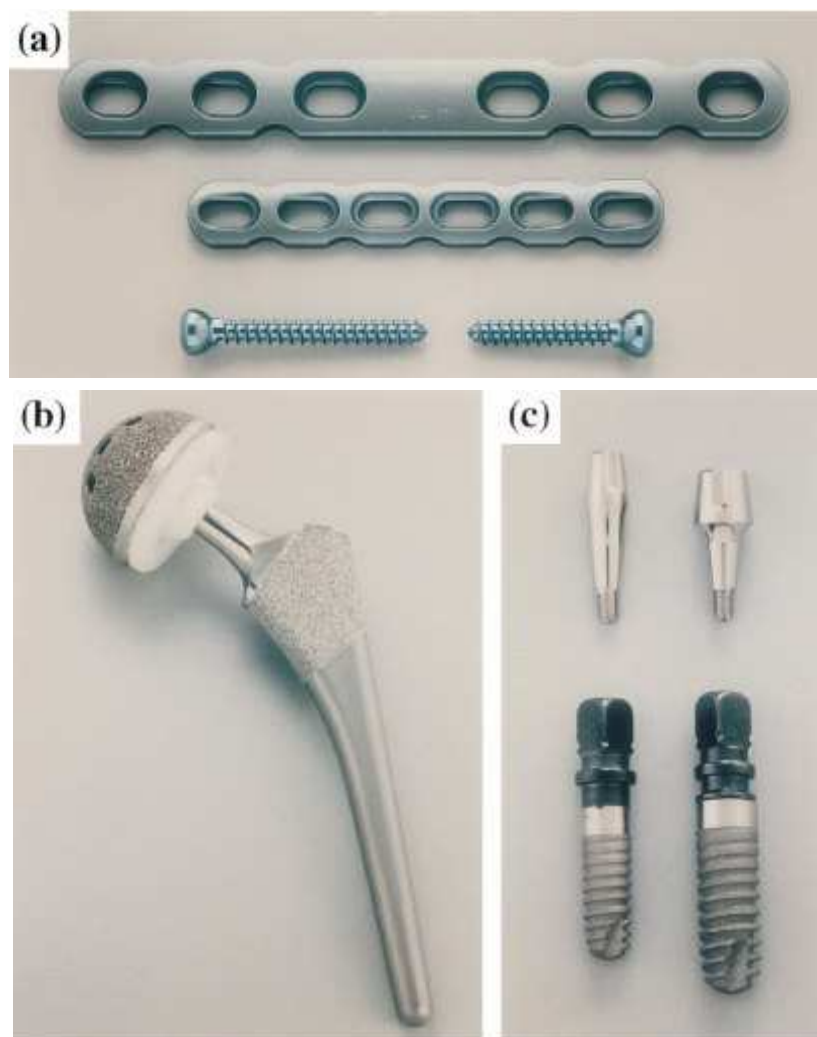


Figura 1 – (a) Placa utilizado para síntese, (b) prótese femoral, (c) raízes e implantes dentários (Okazaki, 2001)

As propriedades mecânicas das ligas de titânio estão fortemente relacionadas com o balanço entre as fases presentes e com a difusão de elementos intersticiais.

As principais ligas utilizadas em aplicações médicas e odontológicas incluem o titânio comercialmente puro e suas ligas, principalmente Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb, ligas a base de cobalto, Co-Cr-Mo e Co-Ni-Cr-Mo, aços inoxidáveis (aço ABNT 316L), e as ligas nobres, a base de ouro. Devido ao grau de toxicidade verificado em ligas contendo vanádio e alumínio (associado a doenças neurológicas) em sua composição, as ligas de titânio para aplicações biomédicas têm sido desenvolvidas sem a utilização desses elementos tóxicos, empregando materiais como nióbio, tântalo, zircônio, molibdênio e ferro (Geetha et al, 2003), levando ao desenvolvimento de ligas como Ti-13Nb-13Zr, Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr (Niinomi, 2003), Ti-15Mo-5Zr-3Al (Tokaji, 1998), dentre outras.

Em 1999 Ho et al. estudaram uma série de ligas binárias Ti-Mo contendo molibdênio com teores de 6 a 20% p. Resultados experimentais indicaram que a estrutura cristalina e microestruturas de ligas fundidas foram sensíveis a porcentagem de molibdênio. Valores relatados tem indicado que a fase beta é dominante na liga Ti-15Mo tornando interessante o seu estudo.

As ligas β possuem inúmeras vantagens sobre as outras ligas de titânio sendo a mais importante a sua excelente endurecibilidade. Diferente das ligas $\alpha+\beta$, podem ser facilmente solubilizadas e envelhecidas obtendo-se dessa forma um endurecimento por precipitação de maneira uniforme (Karasevskaya, 2003). O tratamento térmico das ligas de titânio é baseado nas transições de fase que ocorrem durante o seu aquecimento e resfriamento devido à ocorrência das duas formas alotrópicas do titânio. Através do tratamento térmico é possível produzir mudanças estruturais desejáveis e conseqüentemente, mudanças de suas propriedades (Szkliniarz, 2003).

A partir do exposto o presente trabalho tem como objetivo a caracterização microestrutural da liga experimental tipo β Ti-15Mo no estado bruto de fusão, após sua obtenção em forno a arco voltaico e também após simulação do forjamento a quente visando a sua conformação para a fabricação de próteses.

As próteses ortopédicas servem para a fixação ou substituição de ossos e seu desempenho depende de muitos fatores, dentre eles: o projeto da prótese, a técnica cirúrgica e a escolha do material.

Outra consideração importante para justificar o trabalho é que cerca de 90% da população acima dos quarenta anos sofre, em algum grau, de doenças degenerativas nas

articulações. A intervenção cirúrgica, em tais casos, freqüentemente necessária para colocação de uma prótese, que além de aliviar a dor, aumentara a mobilidade do paciente.

2 Revisão da Literatura

2.1. Considerações Gerais

O titânio já foi considerado um material raro, mas atualmente é um dos metais mais importantes na indústria, quimicamente, o titânio é um dos elementos de transição no grupo IV e período quatro da tabela periódica. Possui número atômico 22 e um peso atômico de 47,9g/mol. Sendo um elemento de transição, o titânio possui uma camada incompleta em sua estrutura eletrônica, faz com que forme solução sólida com elementos substitucionais com tamanho de $\pm 20\%$. Algumas propriedades físicas básicas do titânio estão reunidas no quadro 1.

Quadro 1 - Propriedades físicas do titânio não-ligado

Propriedade	Valor
Número atômico	22
Peso atômico (g/mol)	47,9
Estrutura Cristalina α (hexagonal compacta)	
c (Å)	4,6832 \pm 0,0004
a (Å)	2,9504 \pm 0,0004
β (cúbica de corpo centrado)	
a (Å)	3,28 \pm 0.003
Densidade (g/cm ³)	4,54
Coefficiente de expansão térmica (W/mk)	19,2
Temperatura de fusão (C°)	1668
Temperatura de ebulição (C°)	3260
Temperatura de transformação (C°)	882,5
Resistividade elétrica	
alta pureza ($\mu \Omega$ cm)	42
pureza comercial ($\mu \Omega$ cm)	55
Módulo de Elasticidade (GPa)	105
Tensão de Escoamento (MPa)	692
Resistência à Tração (MPa)	785

Na forma elementar, o titânio possui elevada temperatura de fusão (1668 °C) e estrutura hexagonal compacta (hc) α até 882 °C. Acima dessa temperatura transforma-se em uma estrutura cúbica de corpo centrado (ccc) β .

As ligas de titânio podem ser classificadas em: α , pseudo - α , $\alpha + \beta$, β metaestável e β estável dependendo da sua microestrutura à temperatura ambiente. Com relação aos elementos de liga para titânio existem três categorias: estabilizadores α , como Al, O, N, C, estabilizadores β , como Mo, V, Nb, Ta (isomorfos) Fe, W, Cr, Si, Ni, Co, Mn, H (eutetóides) e neutros como Zr.

As ligas α e pseudo- α exibem elevada resistência à corrosão, porém sua aplicação como material biomédico é limitada devido a baixa resistência à temperatura ambiente. Em contraste, as ligas $\alpha + \beta$ exibem elevada resistência devido à presença das fases α e β .

Suas propriedades dependem da composição, proporção das fases α e β , tratamentos térmicos e processamento termomecânico. As ligas β (metaestável ou estável) são ligas de titânio com elevada resistência, boa conformabilidade e elevada endurecibilidade. As ligas β também oferecem a possibilidade única de combinar baixo módulo de elasticidade e elevada resistência à corrosão (LONG, 1998; LOW et al, 2001).

2.2 - Aplicações Biomédicas do titânio e suas ligas

O material utilizado como implante permanente no corpo humano deverá ser biocompatível, resistente à corrosão e não provocar reações nos tecidos. O uso do titânio e suas ligas em aplicações ortopédicas têm sido limitado a liga Ti-6Al-4V e Ti CP. Estes materiais foram utilizados inicialmente para aplicações militares e aeronáuticas. Para aplicações médicas o titânio e a liga Ti-6Al-4V têm sido empregados desde a década de 1960.

As aplicações do titânio e suas ligas podem ser classificadas de acordo com sua funcionabilidade biomédica em:

- a) substituição de tecidos duros: Tecidos duros são freqüentemente danificados devido a acidentes, envelhecimento ou por outras razões. É comum a prática cirúrgica para a substituição de tecidos duros danificados. O titânio e suas ligas

são largamente empregados na substituição de tecidos duros como ossos artificiais, junções e implantes dentários.

- b) Aplicações cardíacas e cardiovasculares.
- c) Outras aplicações: titânio e suas ligas são frequentemente empregados em ostosíntese para fixação de fraturas ósseas. Implantes típicos para osteosínteses incluem parafusos, placas implantes maxilofaciais, etc. (Figura 2).

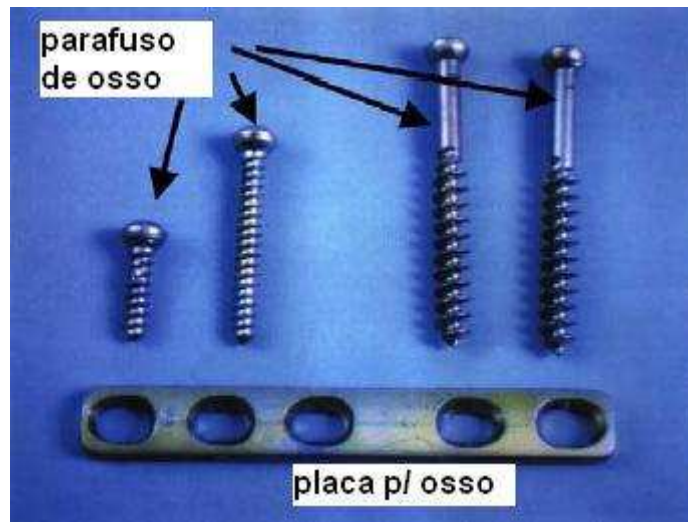


Figura 2 – Exemplo de aplicações do titânio como material biomédico

2.3 Sistema Binário Ti-Mo

Ho *et al.* (1999) estudaram o sistema binário Ti-Mo, com o teor de molibdênio variando de 6 a 20%p. Os autores correlacionaram as fases presentes e a estrutura cristalina em função da porcentagem de molibdênio e propriedades mecânicas como, dureza, módulo de elasticidade e resistência à flexão.

Conforme Collins *et al.*, 2003, o diagrama de fases Ti-Mo possui uma reação monotetóide; $\beta_s \rightarrow \alpha_s + \beta_s$ (21%p Mo à 695 °C), com uma única fase β estável a alta temperatura, representada por $\beta_{(Ti,Mo)}$. À temperatura ambiente as ligas binárias Ti-Mo apresentam uma larga faixa de composição onde as fases α e β estão presentes.

Na figura 3 é possível visualizar o diagrama temperatura tempo-transformação para a liga Ti-15Mo.

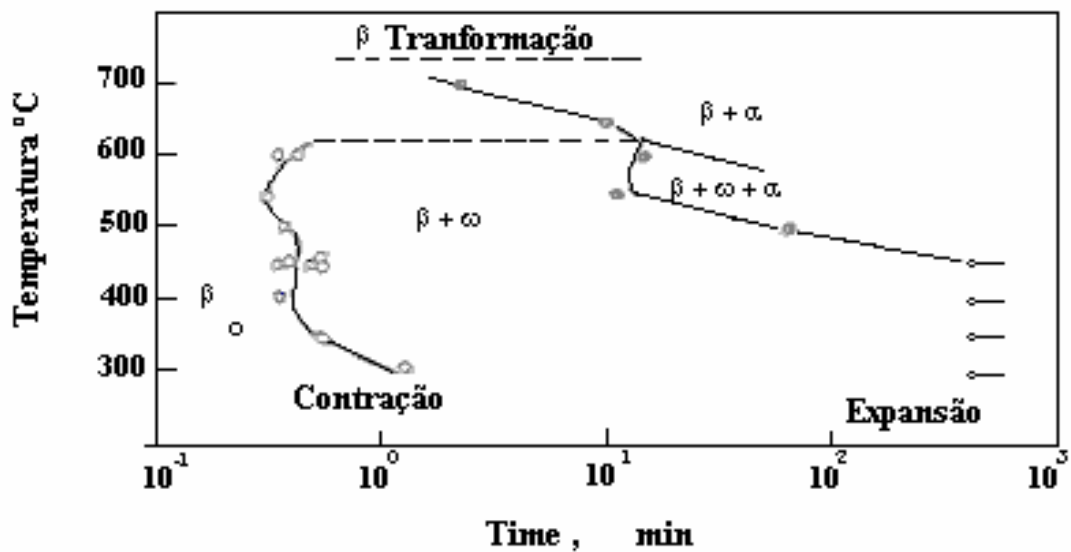


Figura 3 – Diagrama TTT da liga Ti-Mo, com composição de Ti-15%Mo (adaptada do Metals Handbook, 2002)

À temperatura ambiente das ligas binárias Ti-Mo apresentam uma larga faixa de composição onde as fases α e β estão presentes. As fases e estrutura cristalina da liga Ti-Mo segundo Ho et al, 1999, são: As ligas que contendo de 3 à 5 % de molibdênio encontra-se na fase α' (martensita) e estrutura cristalina hexagonal. Quando a liga tem 6% de molibdênio a fase é a α'/α'' (martensita) e a estrutura cristalina é a hexagonal e a ortorrômbica. A liga 7,5 % de molibdênio contem a fase α'' e é ortorrômbica. A liga com 9% de molibdênio tem fase α''/β e estrutura cristalina ortorrômbica e ccc. A liga que contem molibdênio de 10 à 20 %, a fase é a β e estrutura cristalina ccc.

2.4 Tratamento Térmico

Os tratamentos térmicos das ligas de Ti-Mo fundida influem fortemente nas propriedades, uma vez que este procedimento modifica a microestrutura do material, interferindo na composição das fases. Portanto, o principal objetivo de um tratamento térmico é transformar uma microestrutura inicial em uma microestrutura que apresente uma propriedade mecânica adequada para uma aplicação.

Os tratamentos térmicos de solubilização, têmpera, revenimento ou envelhecimento e de recozimento são normalmente empregados em ligas de titânio. Os fatores principais que predominam no planejamento do procedimento de tratamento térmico são o tamanho da amostra e o conjunto de propriedades desejadas.

A fundição e os tratamentos termomecânicos influem fortemente nas propriedades dessas ligas de titânio, uma vez que estes procedimentos modificam a macro e microestrutura do material, além de interferir na composição das fases. Desta forma, o principal objetivo de um tratamento térmico ou termomecânico é transformar uma microestrutura inicial em uma microestrutura que apresente um balanço adequado de propriedades mecânicas para uma dada aplicação.

Entretanto, o produto fundido de titânio apresenta resistência mecânica semelhante ao do produto trabalhado a quente, por um menor custo de fabricação. Assim, as prótese de Ti-6Al-7Nb empregadas em articulações de quadril são normalmente forjadas a quente. No forjamento convencional, as matrizes são levemente aquecidas, enquanto a barra do material é aquecida a uma temperatura de aproximadamente 900°C. Este processo apresenta como desvantagem a necessidade da conformação ser efetuada em várias etapas (passes), pois uma vez em contato com as matrizes, o material se resfria rapidamente, perdendo suas características superplásticas.

Para solução deste problema, o forjamento isotérmico é utilizado, principalmente em casos de peças com geometria complexa. Neste processo, o material e as matrizes são mantidos a uma temperatura entre 900 a 950°C por alguns minutos, tempo necessário para completar a operação. Assim, o material é deformado numa forma muito próxima da final, e apresenta uma microestrutura bastante homogênea, tanto nas regiões superdeformadas quanto naquelas pouco deformadas.

A escolha desta temperatura de processamento a quente ou de quaisquer outros tratamentos térmicos são baseadas na temperatura de transformação $\alpha + \beta/\beta$ (β -transus). Assim, a sua determinação é de fundamental importância no desenvolvimento de uma liga. O valor exato desta temperatura é dependente da composição química da liga e do histórico de processamento (microestrutura), e, para uma mesma liga, pode variar de uma corrida para outra. Uma pequena variação na seleção da temperatura do trabalho mecânico pode significar uma alteração marcante na microestrutura e propriedades dos forjados. A determinação da temperatura β -transus pela técnica de análise térmica diferencial é mais rápida, econômica e precisa que a técnica convencional de análise metalográfica.

2.4.1 Alívio de Tensões

O alívio de tensões tem como objetivo reduzir as tensões residuais,

produzidas durante o processo de fabricação.

Este tratamento não altera a microestrutura do material.

O alívio de tensões é um tratamento térmico aplicado ao titânio fundido, e consiste no aquecimento em atmosfera inerte ou vácuo a uma temperatura entre 700 e 850°C por 2 horas e visa aliviar as tensões residuais provenientes da solidificação.

O alívio de tensões é efetuado sem efeito adverso à resistência mecânica ou ductilidade do titânio e suas ligas. Temperaturas mais altas são empregadas em associação a tempos menores de tratamento e vice-versa.

A temperatura de tratamento de alívio de tensões para o titânio puro é de 480 à 595 °C durante 0,25 à 4 horas e resfriado ao ar ou dentro do forno. Para liga α a temperatura é de 540 à 700°C durante 0,25 à 4 horas e resfriamento ao ar ou dentro do forno. A liga $\alpha+\beta$ a temperatura de alívio de tensões é de 480 à 640°C durante 0,5 à 1 hora e o resfriamento é ao ar ou dentro do forno.

O alívio de tensões da liga β é realizado a uma temperatura de 675 à 815 °C durante 0,25 à 2 horas e resfriamento ao ar ou dentro do forno (Donachie, 1989).

Segundo Donachie, 1989, a velocidade de resfriamento no alívio de tensões não é crítica, porém é importante a uniformidade do resfriamento, particularmente nas faixas de temperatura de 315 a 480°C.

2.4.2 Recozimento

O tratamento térmico de recozimento tem por objetivo fazer com que o titânio apresente uma combinação de propriedades como: tenacidade, elevada ductilidade à temperatura ambiente, estabilidade dimensional a altas temperaturas e usinabilidade.

A estabilidade térmica das ligas $\alpha + \beta$ é função da transformação de fase β . No resfriamento a partir da temperatura de recozimento, pode ocorrer a formação de fase β e sob certas condições pode ocorrer a formação da fase ômega que tem estrutura hexagonal compacta.

A liga Ti-6Al-4V apresenta faixa de temperatura de recozimento de 660 a 870°C, com duração variando de 30 minutos a 4 horas. Este tratamento é geralmente seguido de resfriamento ao ar frio ou outro meio mais ameno,(Ding , 2004).

As ligas α , preferidas para utilização em altas temperaturas e aplicações criogênicas, são recozidas para alívio de tensões residuais. Estas ligas apresentam pobre forjabilidade e estreita faixa de temperatura de forjamento, quando comparadas com as ligas $\alpha + \beta$ e β . Esta baixa forjabilidade resulta em trincas superficiais ou defeitos internos no elemento forjado.

Os parâmetros de recozimento encontrados na literatura são:

- O titânio puro é recozido à temperatura de 650 à 760 °C durante 0,1 à 2 horas e resfriado ao ar;
- A fase α é recozida à temperatura de 720 à 900°C durante 0,15 à 8 horas e resfriamento ao ar ou forno;
- A temperatura de recozimento da liga $\alpha+\beta$ é de 650 à 815°C durante 1 à 8 horas e resfriamento ao ar ou dentro do forno;
- A liga β é recozida a temperatura de 690 à 815 °C, durante 0,15 à 2 horas e resfriamento ao ar ou na água (Donachie).

2.4.3 Solubilização e Envelhecimento

Diversas ligas de titânio podem ser tratadas termicamente para aumentar a resistência mecânica e a ductilidade. Esta combinação de propriedades é geralmente obtida com a solubilização e envelhecimento.

Os tratamentos de envelhecimento e revenimento são bastante semelhantes, exceto pela composição das fases microestruturais presentes na liga no início do tratamento. Esse tratamento térmico pode conferir um aumento na resistência mecânica destas ligas na ordem de 30 a 50% sobre a condição recozida ou superenvelhecida. Entretanto, materiais com secção transversal maior que 100 mm² não apresentam resultados satisfatórios quando solubilizadas e envelhecidas.

No caso das ligas β , o tratamento de solubilização seguido de envelhecimento (450 a 650°C) resulta em uma transformação parcial de β em α , que fica finamente dispersa na matriz de β , sendo que níveis de resistência iguais ou maiores do que os das ligas $\alpha + \beta$ envelhecidas podem ser obtidos.

O envelhecimento da liga TI-6Al-4V é realizado em temperatura de 480 a 590°C por 1 a 24 horas. As menores temperaturas de tratamento resultam em maior resistência. Durante o envelhecimento, uma fração de fase β metaestável se precipita em fase α ,

uma fração de martensita se decompõe em $\alpha + \beta$, e finalizando, a fase α presente pode precipitar a fase intermetálica Ti_3Al . O tempo de tratamento é o fator determinante do tamanho desta fração. A temperatura máxima de envelhecimento de ligas $\alpha + \beta$ pode chegar a $650^\circ C$, (Ding *et al.*, 2004).

Varios autores têm estudado a aplicação desse tratamento térmico para o titânio e suas ligas. Wang (1996) relatou que a liga $Ti-13Zr-13Nb$ apresenta microestrutura martensítica após o envelhecimento, sendo por essa razão classificada como uma liga $\alpha + \beta$. Essa liga após resfriamento em água possui microestrutura martensítica hexagonal compacta (α'), e no subsequente envelhecimento, ocorre a precipitação de partículas submicroscópicas da fase β , que são responsáveis pelo aumento resistência da liga (973 – 1037 MPa).

Conforme Ding *et al.*, 2004, na liga $Ti-6Al-4V$, a formação de martensita hexagonal (α') foi observada a velocidades de resfriamento de $525^\circ C/s$. A morfologia de α' é composta de placas martensíticas orientadas ortogonalmente possuindo uma morfologia acicular. Para velocidades de resfriamento de $410^\circ C/s$ ocorre a formação preferencial nos contornos de grão da fase α . Com a contínua diminuição da velocidade de resfriamento ocorre um aumento progressivo da fase α . Com velocidades de resfriamento de $15^\circ C/s$ a microestrutura observada é composta placas de α paralelas e β retida entre as placas de α .

Kobayashi *et al.*, 1998, avaliaram, a liga de titânio $Ti-Zr$ (com a mesma porcentagem atômica desses elementos) contendo uma pequena porcentagem de nióbio, para uso como biomaterial. Amostras solubilizadas a $1000^\circ C$ por 24 horas e envelhecidas a $500^\circ C$ por 10 horas apresentaram maior dureza (370 HV) para todas as concentrações de nióbio (1 – 5%at). O envelhecimento realizado a $800^\circ C$ não produziu o mesmo efeito. Isto pode ser explicado considerando-se o diagrama de fase ternário onde a $500^\circ C$ as fases α e β estão presentes. O processo de precipitação da fase β na matriz α , durante o envelhecimento a $500^\circ C$ foi confirmado através de difração por Raios-X. Essa liga ternária contendo 1 – 2 %at de nióbio tem mostrado grande potencial para aplicação biomédica, quando adequadamente tratada termicamente. Nesta liga o zircônio não estabiliza nenhuma das fase presentes, isto é, α ou β .

A fina precipitação homogênea de fase α na liga β de titânio metaestável aumenta a resistência mecânica e ductilidade dessa liga. Em geral, o envelhecimento

inicial a baixa temperatura, resulta em uma distribuição mais fina e uniforme da fase α quando comparado com o envelhecimento em uma só etapa (Eisenbarth, 2004).

A liga Ti-15Zr-4Nb-Ta, foi solubilizada a 755 °C por uma hora, resfriada em água, e envelhecida a 400 °C por 8 horas seguida de resfriamento ao ar. A amostra solubilizada e envelhecida apresentou martensita (α') e precipitados de fase α , ocorrido durante o envelhecimento. Os valores obtidos para o módulo de elasticidade e o limite de resistência à tração foram de 97 GPa e 1026 MPa, respectivamente. O limite de resistência da liga solubilizada/envelhecida foi 16% superior ao da liga recozida, não existindo diferença significativa entre o módulo de elasticidade. Okazaki (2001) estudou o envelhecimento da liga Ti-15Zr-4Nb-Ta.

Geetha et al. (2003) submeteram a liga α mais β Ti-13Nb-13Zr, a diferentes condições de tratamento térmico e avaliaram as microestruturas obtidas. As amostras foram solubilizadas a temperaturas acima e abaixo da temperatura *transus* (735 °C). Após solubilização a 760 °C (campo β) por 1 hora e a 680 °C (campo $\alpha + \beta$) por 4 horas, as amostras foram resfriadas em água, ao ar e no forno. Após solubilização, as amostras foram envelhecidas a 550 °C por 4 horas e resfriadas ao ar.

Os parâmetros utilizados para o titânio e suas ligas, solubilizadas e envelhecidas são:

- O tratamento térmico de solubilização da liga α é realizado à temperatura de 980 à 1010°C, durante 1 hora e resfriado ao ar, óleo ou água;
- A liga $\alpha+\beta$ é solubilizada a temperatura de 845 à 970, durante 1 hora e resfriado ao ar ou água;
- A temperatura de solubilização de liga β é de 690 à 925°C durante 0,25 a 1 hora resfriado ao ar ou água;
- O objetivo do envelhecimento é de aumentar a tenacidade, resistência à fadiga e resistência a fluência a altas temperaturas;
- O tratamento térmico de envelhecimento da liga α é realizado a temperatura de 565 à 595°C durante 8 horas;
- A liga $\alpha+\beta$ é executada a temperatura de 480 à 760°C durante o tempo de 2 a 8 horas. Já a liga β é envelhecida de 425 à 595°C durante 4 à 100 horas.

A presença de α' nas amostras solubilizadas a 680 °C e resfriadas na água e ao ar em oposição a α' (hexagonal) nas amostras solubilizadas a 760 °C é devido ao enriquecimento de nióbio na fase β . Segundo esses autores, as melhores propriedades

mecânicas das ligas pseudo β são obtidas quando as amostras são envelhecidas a 500 – 600 °C por 4 e 6 horas.

Segundo Geetha *et al.*, 2003, a liga Ti-13Nb-13Zr quando solubilizada no campo β e resfriada em água apresenta uma microestrutura martensítica (α'). Estudos por difração de Raios-X indicam a presença de α' em amostras resfriadas em água e fases α e β somente nas amostras resfriadas ao ar e dentro do forno. Quando a solubilização é efetuada no campos $\alpha + \beta$, a microestrutura observada nas amostras resfriadas na água, ar e forno são similares. A microestrutura consiste de grão α equiaxiais e fase β transformada. A difração por Raios-X nas amostras resfriadas na água e ao ar, identificou três fases: α , α' e β .

Segundo esses autores, a microestrutura das amostras solubilizadas em β , resfriadas em água e envelhecidas a 550 °C possuem quantidade reduzida de agulhas de α' , resultando na formação de fase fina α globular. A fase α' transforma-se em α e β ($\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$) durante o envelhecimento, podendo levar alterações de composição da fase α . A temperatura de envelhecimento em amostras solubilizadas nas temperaturas $\alpha + \beta$ não altera significativamente a microestrutura, pelo menos quando observadas por microscopia óptica. A difração por Raios-X indica a presença das fases α e β . A fase ortorrômbica que apareceram quando solubilizadas em temperaturas no campo α mais β e resfriadas em água e ao ar desapareceram durante o envelhecimento. Durante o envelhecimento α' transforma em $\alpha + \beta$ ou somente β dependendo da quantidade de elementos de liga.

A solubilização da liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr é efetuada a 760 °C por uma hora e resfriada em água mais gelo. A amostra solubilizada apresenta uma microestrutura de grãos β equiaxiais. O tempo de envelhecimento utilizado foi de uma hora. O máximo valor de dureza no envelhecimento (280 HV) foi obtido a 400 °C, acima de 700 °C o valor de dureza (180 HV) permanece constante. Não foram detectadas, através de difratometria, ocorrências de fases α e ω . No envelhecimento a 300 °C, o valor de dureza começa a aumentar significativamente a partir de 2 minutos e apresenta dureza máxima de 400 HV após 1,5 horas.

Ikeda *et al.*, 2002, os autores consideraram seqüência para o envelhecimento a 300 °C: fase β metaestável \rightarrow “clustering” na fase β \rightarrow precipitação isotérmica da fase ω . No envelhecimento a 400 °C, o valor de dureza aumenta abruptamente (200 HV \rightarrow 290 HV) após 16,6 horas de envelhecimento. O máximo valor de dureza (340 HV)

foi obtido após 166 horas de envelhecimento. O aumento de dureza é atribuído a precipitação de fase α , a presença da fase ômega isotérmica não foi detectada por difração de Raios-X devido a pequena fração volumétrica da fase ômega isotérmica. A partir desse resultado, foi estabelecido como 400 °C o limite superior para a formação de fase ômega isotérmica .

As ligas binárias Ti-Mo contendo 10, 20 e 30 %p de molibdênio, solubilizadas a temperaturas superiores à temperatura *transus* e envelhecidas em diferentes temperaturas por períodos de tempo variados, a precipitação da fase α iniciava-se no contorno de grão de β , com respectivo crescimento em placas a partir do contorno de grão de β para o seu interior. A fração volumétrica da fase α é reduzida com o aumento do teor de molibdênio da liga (Collins *et al.*,2003).

Ouchi *et al.* (1999), avaliaram as características microestruturas da Ti-4,5Al-3V-2Mo-2Fe (SP-700) e Ti-6Al-4V, quando solubilizadas a 920 °C e 1050 °C, respectivamente. O tempo de patamar foi de uma hora, seguida de resfriamento em água. O envelhecimento foi efetuado a temperaturas de 360 a 600 °C por até 48 horas.

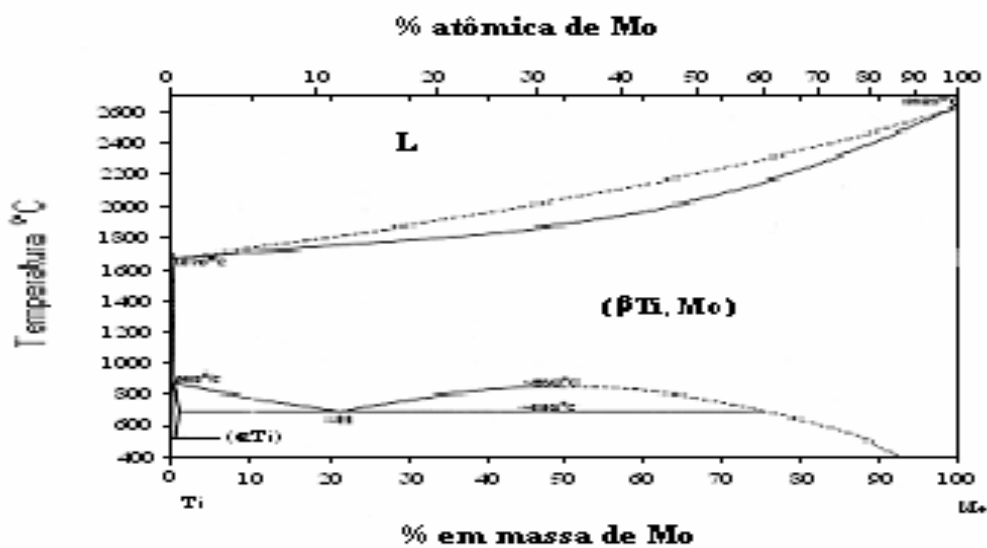


Figura 4 Diagrama de Fases Ti-Mo (adaptado do Metals Handbook, 1971)

2.4.4 - Fases Secundárias

Componentes intermetálicos e fases secundárias são formadas nas ligas de titânio. As fases mais importante são a ômega (ω), martensítica (α' e α'') e a fase α -2 (α_2), representada quimicamente por Ti_3Al .

A) Martensita (α' e α'')

A martensita observada nas ligas de titânio possui dois tipos de estrutura cristalina:

- a) hexagonal compacta (hc), designada de martensita α' , e
- b) ortorrômbica, designada martensita α'' .

Segundo Donachie, 1989, a temperabilidade de uma liga de titânio refere-se a habilidade dessa permitir a transformação completa da martensita ou reter a fase β à temperatura ambiente.

Dobromyslov e Elkin, 2001, mencionam que, nas ligas $\alpha + \beta$, a fase β decompõe-se, geralmente por meio de transformação martensítica, que é rápida, isto é, não ocorre por difusão, portanto não há alteração na composição química. São formados dois tipos de martensita nas ligas de titânio submetidas a resfriamento rápido, denominadas de α' e α'' . O tipo de transformação nas ligas de titânio ocorre pela formação e migração de discordâncias.

Quando a temperatura de uma liga $\alpha + \beta$ aumenta, aumenta o volume da fração β , aumenta o parâmetro de rede, ao passo que os teores dos elementos betagênicos diminuem. No resfriamento rápido, forma-se fase β metaestável ao lado da fase α primária, ou seja, até que a temperatura atinja um limite, onde o teor de β estabilizadores na fase é baixo o bastante para que não seja mais possível congelar toda fase β à temperatura ambiente. Assim, parte da fração de volume da fase β transforma-se em martensita tipo α'' . A fração de volume da martensita α' , em relação a α'' aumenta à medida que a temperatura de tratamento se aproxima da linha de transição ($\alpha + \beta$) / β . Dentro do campo de fase β , ela ocupa todo volume, a não ser para concentrações maiores de elemento β -isomorfos.

Nas ligas pobres em soluto ocorre a formação da martensita α' e nas ligas ricas em soluto ocorre a formação da martensita α'' (Zhou *et al.*, 2004). A martensita encontrada nas ligas de titânio é relativamente macia quando comparadas com a martensita encontrada no aço.

As ligas $\alpha+\beta$ empregadas em aplicações que requeiram alta resistência mecânica são solubilizadas em temperaturas próximas à β -transus, resfriadas rapidamente em água, óleo ou outro meio adequado, e envelhecidas ou recozidas em temperaturas próximas a 700°C. A estrutura resultante contém fase α equiaxial e fase β transformada (α acicular + fase β) e apresenta resistência à tração mínima de 960 MPa, além de boa resistência à fluência em temperatura até 380°C.

Na liga Ti-6Al-4V, o tratamento de solubilização geralmente acontece numa faixa de temperatura de 30 a 140°C abaixo da temperatura de transformação ($\alpha + \beta$) / β , seguindo-se uma têmpera em água. Quanto mais próxima a temperatura de solubilização estiver da temperatura de transformação, maior será a fração de β presente à temperatura ambiente.

Sabe-se que, a solubilização em temperatura acima de aproximadamente 845°C seguida de têmpera pode promover uma transformação martensítica da fase β , quando o resfriamento for rápido, ou a formação de uma estrutura “Widmanstätten” das fases α e β , quando o resfriamento for mais lento. A diferença microestrutural resultante dos dois mecanismos de transformação é muito sutil quando observada em microscópio óptico.

As ligas de titânio resfriadas rapidamente a partir de temperaturas do campo de fase β pode resultar em martensita ou em fase β retida, dependendo do teor de elementos estabilizadores de fase β . As ligas pseudo- β , que apresentam teores suficientes para trazer a linha de início de formação martensítica para baixo da temperatura ambiente apresentarão fase β retida após o resfriamento rápido e sofrerão o tratamento de envelhecimento para alívio de tensões internas e decomposição de parte desta fase retida em fase α .

O resfriamento rápido de ligas de titânio que apresentam a linha de início da formação da martensita acima da temperatura ambiente pode dar origem às fases martensíticas α' (hexagonal), α'' (ortorrômbica) e α''' (ortorrômbica de face centrada). O primeiro tipo de martensita, também conhecido como α -primer, é o mais comum e aparece na forma de colônia de placas de lados paralelos. O aumento do teor de estabilizador β e a conseqüência diminuição da temperatura de início da transformação martensítica diminui o tamanho das placas e até provocam o aparecimento de martensitas individuais, ou seja, desagrupadas, (Polmear, 1995).

A transformação de α' no segundo tipo de martensita α'' é explicada como decorrente do aumento do teor de estabilizador β e da diminuição da temperatura de

início de transformação martensítica. Sendo totalmente dependente da composição da liga, pois aparece em ligas Ti-Mo e na Ti-Al-V, mas não ocorre nas ligas Ti-V. Sua influência pode ser percebida na diminuição da ductilidade em tração e como uma favorável precursora da formação de fase α uniformemente distribuída durante o revenimento, (Polmear, 1995).

B) Fase ômega (ω)

A fase ômega é uma transição na transformação da fase β para α . Ela aparece em ligas com fase β metaestável e pode levar a uma forte fragilização. A fase omega pode ser atérmica ou difundida. A fase omega atérmica ocorre independentemente de difusão, e não pode ser suprimida em função da taxa de resfriamento.

Chandrasekaran *et al.*, (1997) relataram em seu trabalho que a fase ômega, hexagonal compacta (hc) pode ser revertida.

Nas ligas β metaestáveis a fase ômega precipita após têmpera (ômega atérmica - ω_a) e após envelhecimento a 400 °C (ômega térmica - ω_t). Conforme relatado pelos autores, a presença da fase ômega pode afetar o micromecanismo de fadiga nas ligas β . Ikeda *et al.*, (2002) mencionam a temperatura de 400 °C como limite superior para a formação de fase ômega durante o envelhecimento, (Sugano, 1998).

Kuroda *et al.*, (1998) estudam que a precipitação da fase ômega provoca o aumento do limite de resistência e a diminuição do alongamento na liga Ti-16Nb-13Ta-4Mo, e em geral a precipitação da fase ômega ocorre a baixas temperaturas para ligas contendo baixo molibdênio equivalente (Mo_{eq}).

Segundo Eisenbarth, 2004, a fase ômega atérmica é metaestável e precipita a partir de soluto empobrecido em ligas β metaestáveis. Essa fase geralmente aumenta o limite de resistência e diminui a ductilidade da liga. A fase ômega térmica também é metaestável, e é geralmente formada entre temperaturas de 200 – 500 °C .

Lin *et al.*, 2002, relatam, as ligas Ti-7,5Mo-xFe (com teor de ferro até 7%p) apresentaram a fase ômega metaestável para teores de ferro entre 0,5 e 2% p, e uma maior quantidade dessa fase foi observada na liga Ti-7,5Mo-1Fe. Dentre as ligas avaliadas, aquela com teor de ferro de 1%p apresentou a maior dureza (435 HV) devido ao fato da fase ômega ser mais dura do que a martensita (α') ou a fase β . Também observou-se nessas ligas que a quantidade da fase ômega é diretamente proporcional a dureza da liga, isto é, uma diminuição dessa fase acarreta uma diminuição na dureza.

2.5 Propriedades mecânicas e químicas

O limite de resistência à fadiga MPa (10⁷ ciclos R = -1) das ligas de titânio é de 300 à 698 MPa. A resistência à tração do aço inoxidável é de 241 à 820 MPa e das ligas Co-Cr é de 207 à 896 MPa. Comparando os limites de resistência à fadiga de alguns biomateriais observou que o menor valor é o da liga de titânio e o maior valor é o da liga Co-Cr.

A propriedade mecânica de dureza das ligas de titânio recozidas forjadas a quente é de 310 à 400 HV; das ligas de Co-Cr-Mo fundidas, recozidas e trabalhadas à frio é de 300 à 450 HV e do aço inoxidável recozido e trabalhado à frio é e 183 à 320 HV, ou seja, comparando os valores de dureza Vickers observou que o aço inoxidável tem menores valores de dureza.

Portanto, o módulo de Young (GPa) das ligas de titânio recozida e forjada a quente é de 105 à 127 GPa, das ligas de Co-Cr-Mo recozidas e trabalhadas a frio é de 200 à 230 GPa e do aço inoxidável recozido e trabalhado a frio é 200 GPa.

As propriedades mecânicas e químicas são altamente influenciadas por tratamentos térmicos, mecânicos, termomecânicos e termoquímicos.

O conhecimento das propriedades mecânicas dos biomateriais é de fundamental importância na seleção de um material para ser utilizado em uma dada aplicação.

O material para ser empregado em uma prótese total de articulação, o material deve apresentar alta resistência mecânica e certa ductilidade, baixo módulo de elasticidade (valor próximo do osso) e alta resistência à fadiga.

As ligas de titânio apresentam resistência mecânica similar às das ligas a base do cobalto e aço inoxidável, comumente empregadas como biomateriais. O módulo de elasticidade das ligas de titânio é significativamente menor que os destas ligas.

O titânio puro comercial apresenta módulo de elasticidade de 110 Gpa, o que equivale à metade, aproximadamente, do apresentado pelas ligas Co-Cr e aço inoxidável (200 a 230 GPa). As ligas do tipo β apresentam módulo de elasticidade ainda menores (60 a 85 GPa), então, sua resistência à fadiga é menor que a das ligas $\alpha+\beta$. O módulo de elasticidade apresentado pelo titânio é de 8 a 10 vezes maior que o do osso ($E=10$ a 16 GPa).

Portanto, o envelhecimento da fase β seja o mais efetivo modo de aumentar a resistência, a obtenção de martensita pode resultar no aumento substancial da resistência. Sendo, a resistência à tração e o limite de escoamento são afetados pelo tamanho de grão da maneira usual, ou seja, quando mais grosseira for a estrutura, piores serão as suas propriedades. Por outro lado, tanto a tempera quanto o envelhecimento da fase β , utilizados para aumentar a resistência, acabam por diminuir a ductilidade das ligas de titânio.

As altas cargas atuante nas articulações do quadril de forma cíclica dão origem à tensões mecânicas cíclicas, que após 50 anos de atividades, ou após a incidência de doenças degenerativas ou reumáticas, podem provocar um desgaste natural desta articulação, levando a uma perda de mobilidade considerável ou, mais freqüentemente, ao confinamento em uma cadeira de rodas.

A prótese de quadril representa uma situação onde os esforços cíclicos de fadiga estão em evidência. A força atuante na cabeça do fêmur é de 2,5 a 3 vezes o peso do corpo do paciente, podendo até atingir valores maiores em situações extremas. A freqüência anual de ciclos pode ir de 1 a 2,5 (milhões), dependendo da atividade do indivíduo.

As análise dos resultados dos diversos estudos sobre propriedades mecânicas de biomateriais metálicos é bastante dificultada pela ausência de uma padronização. Isto é constatado com a resistência à fadiga do material do implante, no qual o alto custo e a dificuldade em realizar um ensaio de resistência à fadiga em um implante nas reais condições de carga e ambiente acabam tornando ensaios mais simples como os de resistência à fadiga em tração/compressão, dobramento, torção e flexão rotativa mais indicados para avaliar a resistência de um material. Portanto, não há um ensaio de resistência à fadiga considerado padrão para biomateriais, dificultando a comparação dos resultados apresentados em diversos artigos, devido aos parâmetros distintos empregados em cada um.

O trabalho mecânico do campo β aumenta a tenacidade à fratura das ligas de titânio, uma vez que as interfaces entre as fases α e β são importantes caminhos para a propagação de trincas. Assim, esta vantagem é perdida se houver resfriamento rápido com o objetivo de formação de martensita, a qual está associada á baixa tenacidade. No quadro 2, exhibe os resultados das propriedades mecânicas, dureza, módulo de elasticidade e resistência à tração, de diversas ligas contendo titânio e molibdênio

Quadro 2 - Propriedades Mecânicas (Adaptado de Ho *et al.*,1999)

Liga	Propriedades Mecânicas		
	Dureza (HV 200 g)	Mod. Elast. (GPa)	Resistência (MPa)
Ti-6Mo	270	70	1480
Ti-7,5Mo	265	55	1400
Ti-9Mo	320	78	1485
Ti-10Mo	347	97	1780
Ti-12,5Mo	348	84	1420
Ti-15Mo	310	70	1380
Ti-17Mo	310	78	1650
Ti-20Mo	305	86	1620

O titânio é conhecido por ser o metal mais resistente à corrosão conhecido, sendo que o mesmo pode ser aplicado a suas ligas. O efeito passivador não significa que o metal corrói, mas que a taxa de corrosão é muito reduzida com a presença dessa camada, presença dessa camada passiva de óxido de titânio.

2.6 Conformabilidade

As expressões conformabilidade e trabalhabilidade são referentes à facilidade encontrada para mudar a forma de um metal qualquer, por meio de deformação plástica. A avaliação da trabalhabilidade de um material ocorre por meio:

- do registro da evolução da tensão de escoamento com as variáveis do processo, como por exemplo: a taxa de deformação, a deformação, temperatura inicial do processo e a temperatura da matriz;
- da descrição do comportamento quanto à iniciação e propagação da trincas, em outras palavras, como material falha;
- das transformações metalúrgicas características do material em questão.

Normalmente, dá-se maior destaque à medida da quantidade de deformação que pode ser obtida anteriormente à fratura ou ao surgimento de uma condição indesejável. Por condição indesejável, entende-se: ondulação formação de dobras, acabamento

superficial ruim, surgimento de uma microestrutura que leve a propriedades mecânicas ruins, ou qualquer outro parâmetro que se estabeleça por limite.

Quando se trata dos processos de forjamento, a avaliação da facilidade com que um material é deformado sem fratura e a habilidade desse material em escoar e preencher completamente uma matriz é chamada forjabilidade.

A trabalhabilidade é dependente das condições locais de tensão, deformação, taxa de deformação e temperatura, em relação às características do material, como resistência a fratura dútil.

2.6.1 Fatores que afetam a conformabilidade

a) O escoamento localizado

O escoamento localizado provoca à diminuição da trabalhabilidade ou conformabilidade. Ocorre que esse escoamento induz regiões de estrutura diferentes e diferentes propriedades. Pode ser por si só muito severo e levar a falhas no processo de deformação.

O escoamento localizado é normalmente causado pela formação de uma zona morta entre a matriz e o metal de trabalho. Essa zona morta pode surgir devido à deficiência na lubrificação entre metal e matriz, assim a região de contato fica impedida de ser movimentada. Uma situação semelhante pode ocorrer quando a temperatura da matriz é inferior à da peça de trabalho, onde a extração de calor gera gradiente de temperatura.

Nos casos onde o escoamento localizado ocorre na ausência de atrito ou de gradiente de temperatura, esse é provocado por amolecimento localizado. O amolecimento localizado é resultado de instabilidades estruturais como: aquecimento adiabático, surgimento de uma textura mais macia durante a deformação, coalescimento de grãos ou esferoidização de estruturas.

b) Os mecanismos da fratura

Nos processos de deformação as fraturas geralmente são dúteis, raramente ocorrem fraturas frágeis. Entretanto, os mecanismos envolvidos podem variar, dependendo da temperatura e da taxa de deformação.

Na fratura dútil, o modo de ruptura por “dimples” ocorre em três etapas: nucleação de vazios, crescimento de vazios e coalescência desses vazios, provocando a

fratura. Essa fratura dútil por crescimento e coalescência de vazios pode ocorrer de duas diferentes formas.

A primeira, quando o microvazio cresce no plano da trinca, perpendicular ao eixo de aplicação da carga, é a separação fibrosa .

A segunda, ocorre com o crescimento oblíquo, ao plano da trinca, do microvazio, sob a influência de deformações. Com a ocorrência dessas bandas de deslizamento localizadas, há um aumento adiabático da temperatura, que promove localmente um certo amolecimento.

A deformação a temperatura mais elevada modifica o comportamento dessa deformação e do modo de fratura. Em temperatura acima da metade do ponto de fusão, principalmente a baixas taxas de deformação, o deslizamento entre contornos se torna proeminente, o que leva a trincas que se propagam ao longo dos contornos de grão.

Caso as taxas de deformação sejam elevadas, pode ocorrer que o material deforme mais rápido que os grãos possam deslizar entre si, assim a fratura pode não ocorrer. Ao contrário, se a taxa de deformação for muito baixa, existe tempo suficiente para que ocorra um alívio nas altas tensões atuantes nos pontos triplas. Dessa maneira, o mecanismo de fratura envolvido pode ser alterado também.

Em temperaturas elevadas, o deslizamento entre contornos de grãos pode formar cavidades a tensões mais baixas que aquelas necessárias às trincas.

Com baixas taxas de deformação e recristalização, pode ocorrer extensiva formação de vazios. Em temperaturas elevadas, a fratura iniciada por deslizamento de contornos é principalmente controlada pelos grãos, provocada pela alta recristalização, levando a uma alta ductilidade a quente.

As tensões compressivas sobrepostas a tensões trativas, no processo de deformação, podem fechar cavidades pequenas e limitar seu crescimento, aumentando assim a trabalhabilidade. Por isso, a trabalhabilidade de um material não pode ser expressa em termos absolutos e é dependente das características desse material, como também das variáveis de processo, tais como deformação, taxa de deformação, temperatura e estado de tensões, (Dieter, 1988).

c) Aspectos metalúrgicos

O tamanho de grão e a estrutura exercem forte influência na trabalhabilidade. Quando os grãos são grandes em relação à peça de trabalho a trabalhabilidade é baixa.

Isso pode ocorrer em estruturas fundidas. Assim, as trincas podem iniciar e propagar ao longo dos contornos de grãos . E também, as impurezas segregadas podem criar regiões de baixa trabalhabilidade.

As estruturas fundidas são geralmente trabalhadas a quente. Portanto, deve-se tomar cuidado com a temperatura de trabalho. O fato é que a temperatura de fusão de estruturas fundidas podem ser inferiores às de estruturas com grãos finos e durante a deformação pode ocorrer fusão localizada e redução da ductilidade (Dieter, 1988).

3 Proposição

O presente trabalho teve como objetivo realizar a caracterização microestrutural e mecânica da liga experimental Ti-15Mo, após o processo de tratamento termomecânico, visando aplicação biomédica.

4 Material e Método

O fluxograma da metodologia empregada no trabalho é dado na figura 5.

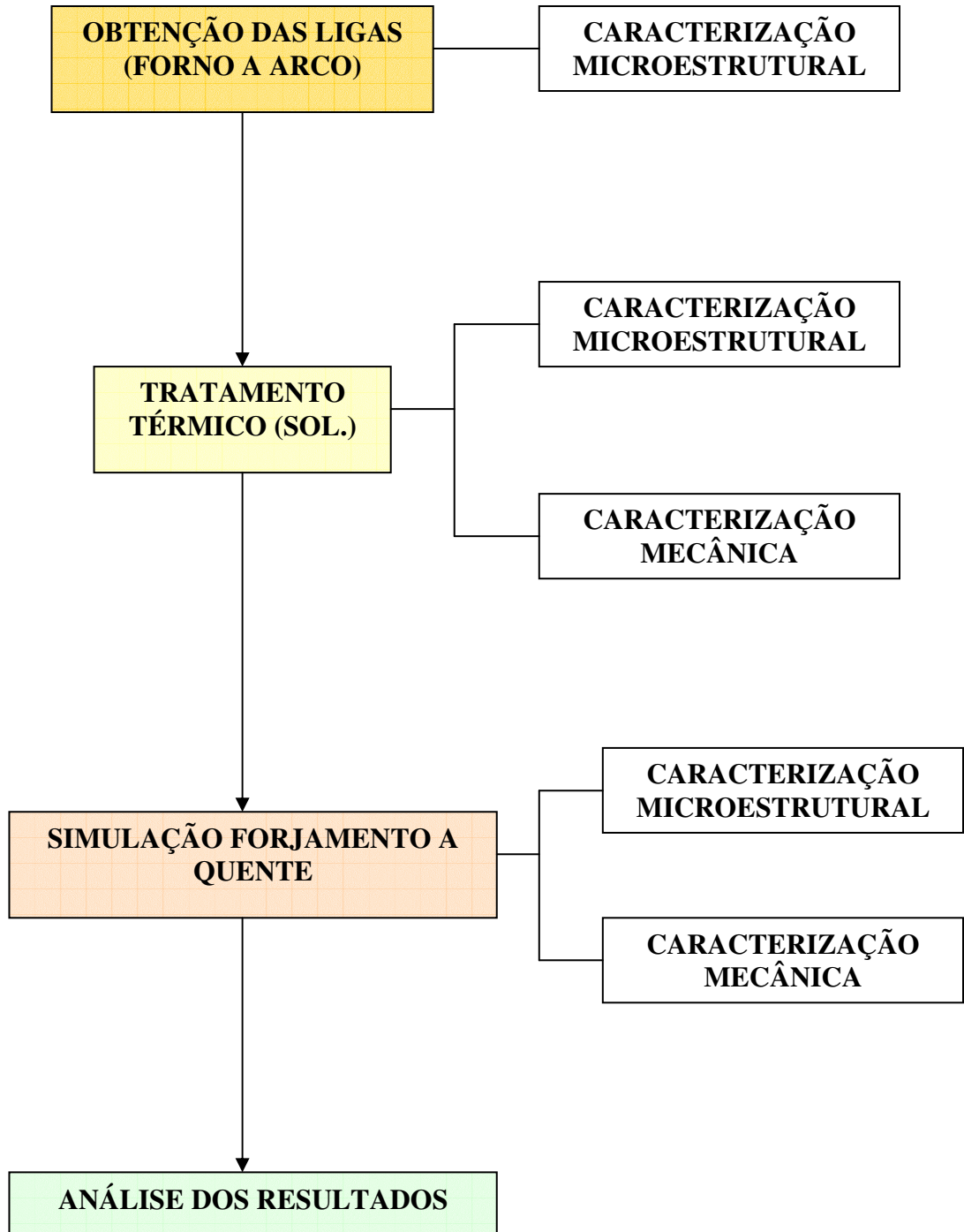


Figura 5 – Fluxograma da metodologia empregada no trabalho

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos experimentais adotados na obtenção da liga, em escala laboratorial, empregando-se um forno a arco voltaico. Na tentativa de transformação da estrutura bruta de fusão realizou-se o tratamento térmico e em seguida ocorreu a simulação de forjamento.

4.1 Obtenção da liga

Para a execução de toda a parte de caracterização da liga Ti-15Mo proposta, foi preciso escolher um modo de obtê-la com boa homogeneidade química e microestrutural, livre de oxidação e que permitisse modificar procedimentos para corrigir eventuais problemas ocorridos. A fusão em forno a arco voltaico com eletrodo de tungstênio não consumível e atmosfera inerte de argônio permitiu alcançar estes objetivos.

Os lingotes da liga estudada foram obtidos por meio da fusão dos elementos titânio comercialmente puro (grau 1) adquirido na forma de pastilhas de 30 g, (marca Medental) e de molibdênio com 99,9% de pureza, na forma de lascas, (marca Plansee). O equipamento empregado para a fundição, já mencionado anteriormente, foi um forno a arco voltaico com atmosfera inerte (gás argônio) e cadinho de cobre refrigerado com água (Figura 7).

A seqüência de preparo das amostras foi preconizada por Alves (1998), caracterizada pelo corte, limpeza (decapagem química) e pesagem dos elementos. Desta forma, após o corte dos materiais com disco diamantado, foi realizada a limpeza do titânio e molibdênio em uma solução formada por 50ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4), 20ml de ácido fluorídrico (HF), 20ml de ácido nítrico (HNO_3) e 10ml de água destilada.

A pesagem dos elementos foi feita em uma balança de precisão, modelo SA 210 marca Quimis (0,001g de resolução) de acordo com a composição escolhida (Ti-15Mo %p). Em seguida, o titânio e o molibdênio foram colocados em um cadinho de cobre existente no interior da câmara de fundição (Figura 8). O peso de cada amostra de Ti-15Mo para fundição é de 17,444g a 17,484g (Figura 6.).



Figura 6 - Balança de precisão

Após o fechamento da câmara, iniciou-se a retirada de todo o oxigênio contido no seu interior para posteriormente realizar-se a fundição em uma atmosfera inerte (argônio). Dessa forma, a bomba de vácuo foi acionada obtendo-se valor equivalente a 10^{-2} mbar, sendo o vácuo interrompido com a injeção de argônio. Este procedimento, conhecido como lavagem, foi repetido no mínimo dez vezes, sendo que na última injeção de argônio, a pressão de 1atm foi mantida. As amostras foram refundidas no mínimo cinco vezes para garantir a homogeneização da liga Ti-15Mo.

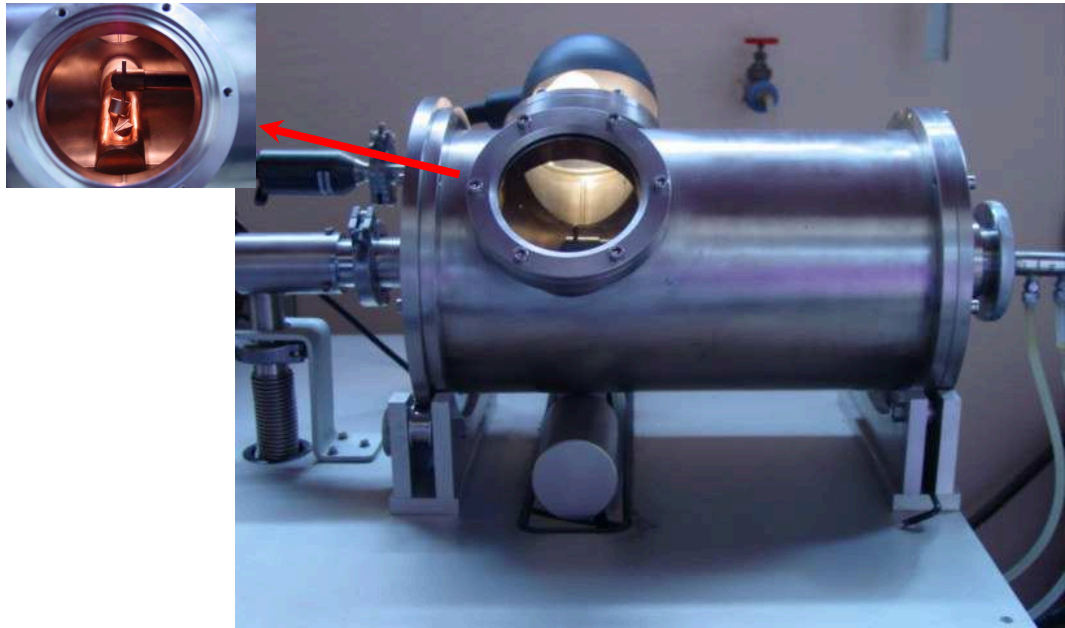


Figura 7 – Forno a arco voltaico empregado para obtenção da liga

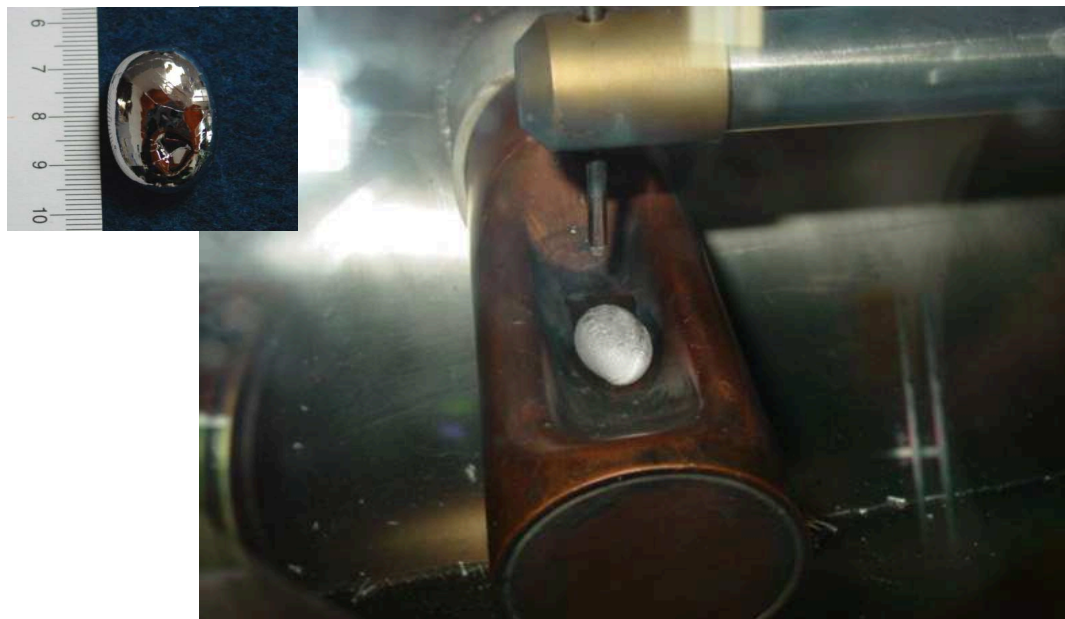


Figura 8 – Lingote no cadinho após fundição

Para que fosse possível o forjamento foi necessário o aumento de tamanho da amostra fundida, o que implicou um maior tempo de fusão.

Devido a amostra obtida no forno de fusão apresentar irregularidades nas suas dimensões, padronizou-se as dimensões das amostras, em 8,0 mm de diâmetro por 12,0 mm de comprimento, mantendo-se uma relação D/h bastante próxima, para evitar problemas de flambagem.

Após algumas tentativas mal sucedidas, nas quais houve a já citadas dimensões irregulares e formação de oxidação das amostras, chegou-se ao procedimento que forneceu resultados mais confiáveis e que foi seguido por todas etapas experimentais.

A usinagem das amostras nas condições especificadas foi fundamental para melhorar a qualidade dos resultados, pois garantiu um aquecimento e resfriamento homogêneo e uma melhor acomodação da amostra durante a simulação do forjamento.

De cada lingote produzido foram retiradas amostras para análise metalográfica da estrutura bruta de fusão.

4.2 Tratamento Térmico

As amostras foram aquecidas até a temperatura de 1000°C em forno de resistência elétrica, modelo FI 1 – marca EDG (0 à 1200 °C), estabilizadas nesta temperatura por trinta minutos (Figura 9). Ao finalizar a solubilização, o forno era desligado, aberto e a amostra retirada do seu interior, e resfriada em água gelada. O resfriamento foi feito em água a 0°C para garantir a estabilização da fase β .

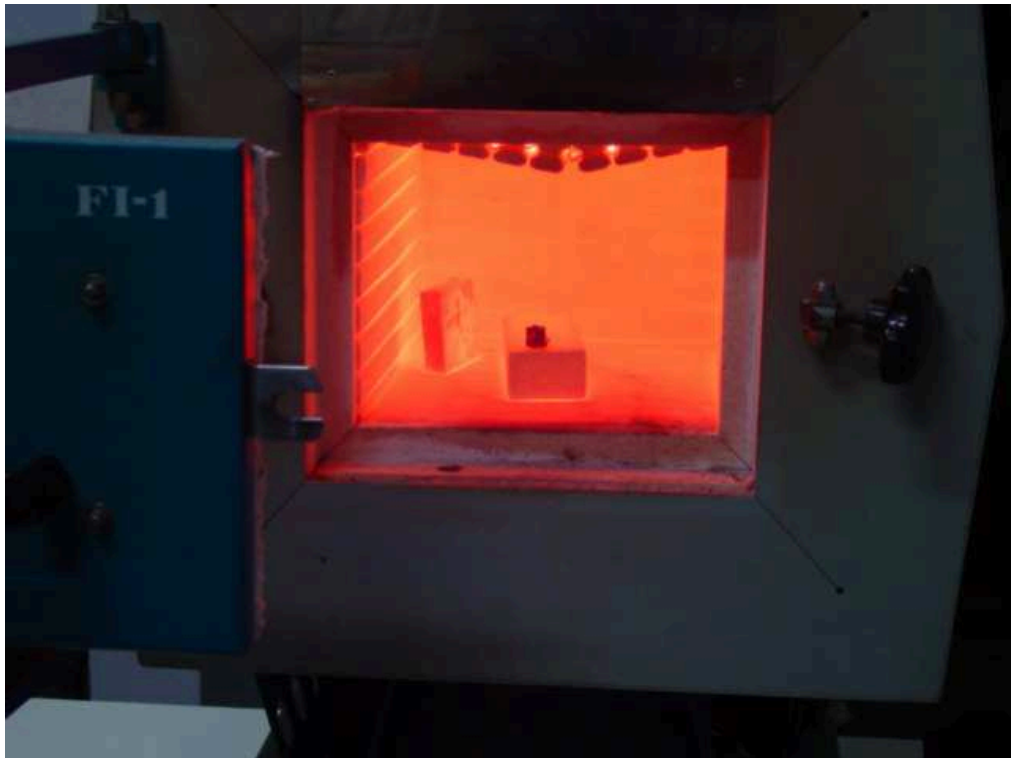


Figura 9 – Forno para solubilização

4.3 Tratamento Termomecânico

As ligas de titânio estão entre os materiais mais difíceis de processar mecanicamente. Este fato resulta da necessidade de executar o trabalho a quente destes materiais em temperaturas relativamente baixas, geralmente 65 a 75 % da temperatura solidus, de forma a controlar a microestrutura e obter as propriedades que as tornam atrativas.

Para garantir a resistência aos esforços de forjamento, as amostras antes do forjamento, foram aquecidas à temperatura de 850 °C, durante 30 minutos.

Todas as amostras, bem como a mesa da máquina de tração, foram utilizadas com mesmo acabamento obtido na usinagem e nenhuma lubrificação foi utilizada durante os ensaios.

O forjamento das amostras foi realizado em uma máquina universal de ensaios WPM de 30 ton com o forno ao seu lado (Figura 10), com fundo de escala de 150 kgf. Antes de cada simulação de forjamento a mesa da máquina de tração foi aquecida, a fim de garantir maior faixa de temperatura de trabalho mecânico e conseqüentemente aumento de trabalhabilidade da liga Ti-15Mo.



Figura 10 - Máquina universal de ensaios

Na tentativa de evitar o aparecimento de trincas, a força média aplicada durante a simulação de forjamento foi de 7.250 Kgf.

Observou-se durante a aplicação da força de compressão que, a tensão necessária para a deformação plástica da amostra padronizada de Ti-15Mo é relativamente alta e aumenta rapidamente com a queda da temperatura. Assim, a faixa de temperatura de trabalho mecânico da liga Ti-15Mo é bastante estreita

Realizou-se inspeções visuais a procura de trincas de borda e outros defeitos superficiais. Após, forjamento as amostras apresentaram oxidação superficial, e não foram observadas trincas em suas extremidades.

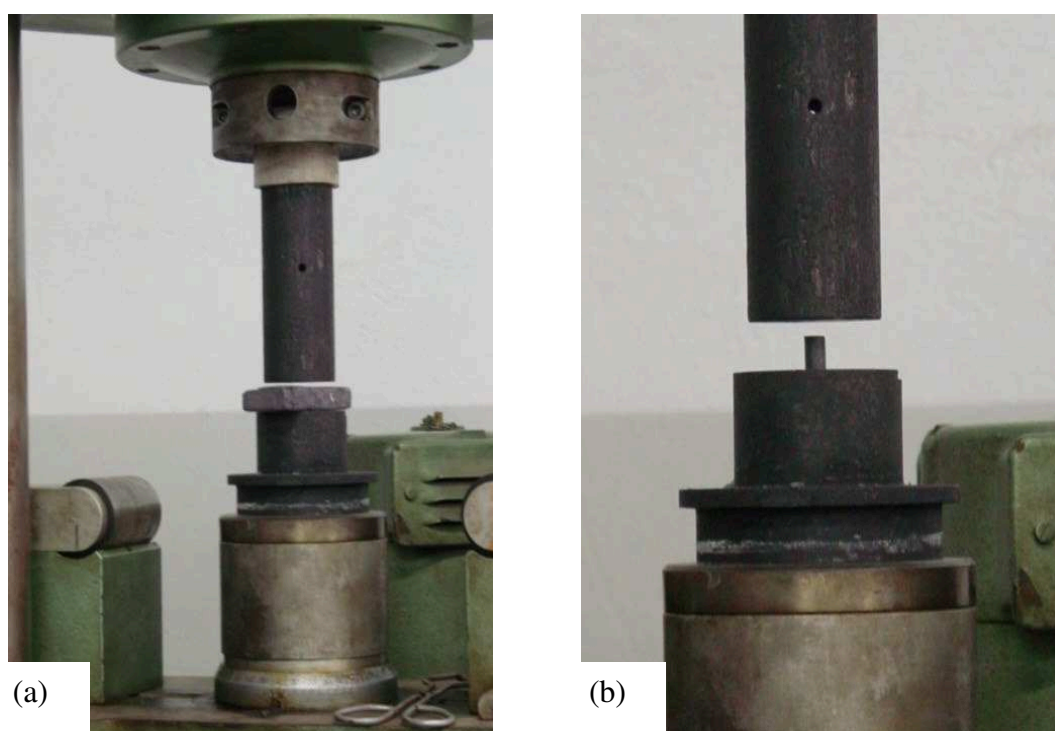


Figura 11 - (a) aquecimento da mesa da máquina universal de ensaio. (b) Simulação do forjamento

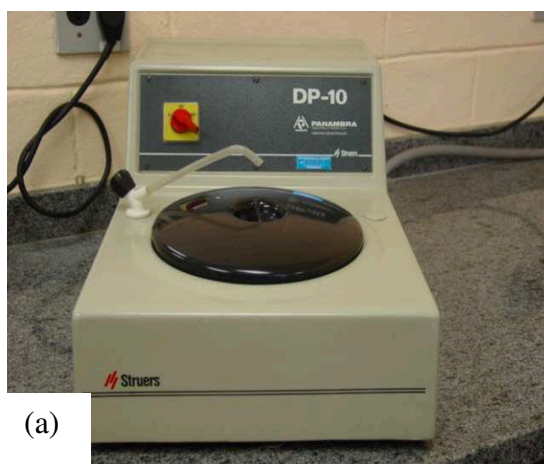
4.4 Caracterização Microestrutural e Mecânica

Todas as amostras foram submetidas a análise metalográfica. Para isso, foram seccionadas ao longo da sua seção transversal em uma máquina automática com disco diamantado (Figura 12) e embutidas em uma resina de cura a frio.

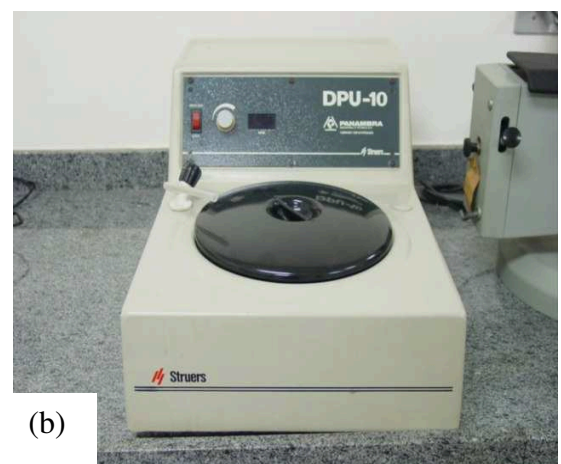


Figura 12. - Máquina utilizada para o corte das amostras

O lixamento úmido foi realizado com água e parafina com lixas de carbeto de silício (SiC) com grana variando de 180 a 2400 em uma politriz com velocidade variável, modelo DP 10 marca Struers. O polimento foi realizado com um pano especial (OP-Chem, Struers) utilizando 30 ml de água, 30 ml de solução sílica coloidal e 2 ml de um reagente preparado a partir de 50 ml de água, 25 ml de ácido nítrico (HNO_3) e 15 ml de ácido fluorídrico (HF), em uma politriz rotativa com velocidade variável, modelo DPU 10, Struers (Figura 13. a e b). O reagente Kroll foi empregado para revelar a microestrutura.



(a)



(b)

Figura 13.- (a e b) Politrizes utilizadas para o lixamento e polimento das amostras

O microscópio óptico utilizado foi o modelo Epiphot marca Nikon (Figura 14) (aumento: 10 a 2000 x), com luz refletida, pertencente ao Departamento de

Materiais e Tecnologia, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá. As imagens foram obtidas a partir de aquisição e análise de imagens.

Para análise das fases presentes foi empregada a técnica de luz polarizada, onde se existir a presença de uma ou mais fases cada uma irá polarizar com uma cor.



Figura.14 - Microscópio óptico Epiphot

Foram realizadas as medidas de dureza Rockwell (HRA), em um durômetro Rockwell Modelo RH, com indentador de diamante e carga de 150 kgf (Figura 15).

Os valores obtido forma medidos em Rockwell A (HRA) convertidos para dureza Vickers.



Figura 15 – Durômetro Rockwell 150 kgf

5 Resultados

5.1 Caracterização microestrutural

Na figura 16 observa-se a microestrutura encontrada para a liga Ti-15Mo após a fusão em forno a arco voltaico. Observa-se a formação da estrutura dendrítica característica da fase β .

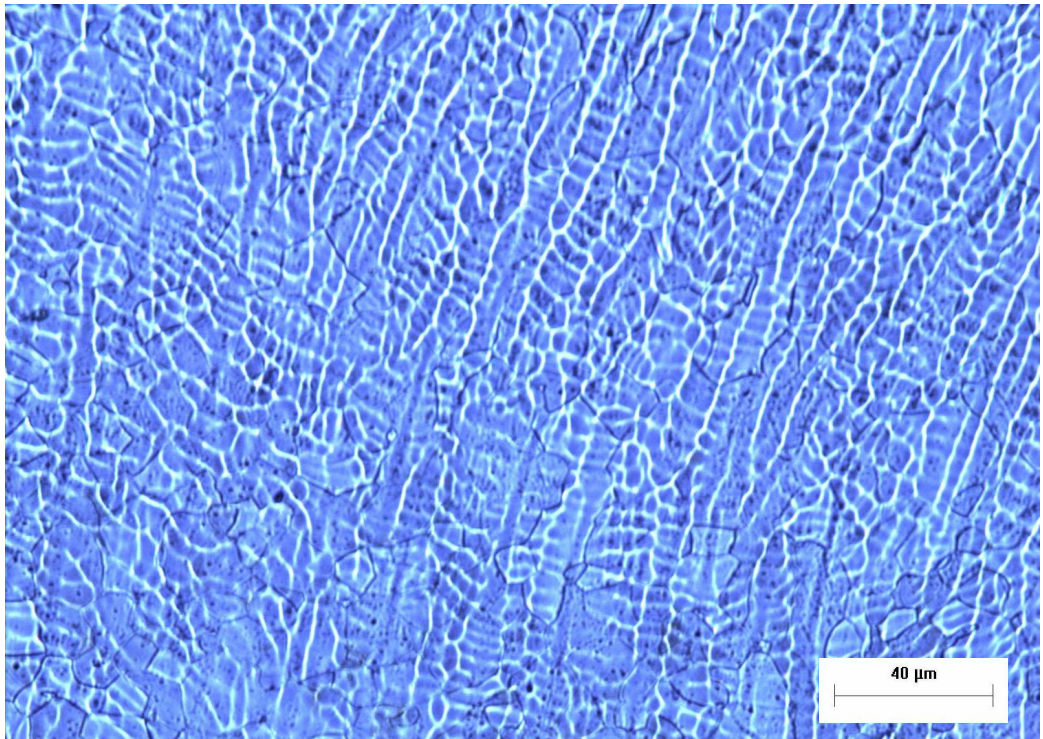


Figura 16 - Estrutura bruta de fusão obtida para a liga Ti-15Mo.

Após a solubilização observou-se o surgimento de grãos arredondados e mais finos e a manutenção da fase β (Figura 17).

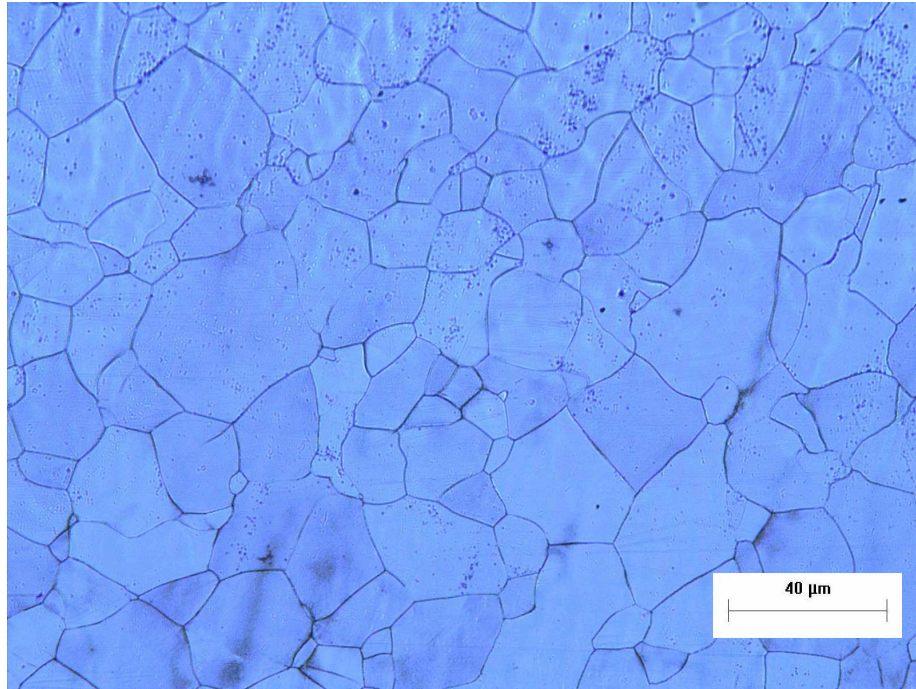


Figura 17 – Microestrutura da liga Ti-15Mo após solubilização

As amostras solubilizadas e forjadas a 850°C, carga de 7500 kgf , são constituídas de grãos β , contendo no seu interior maclas mecânicas, provenientes do forjamento a quente (Figura 18).

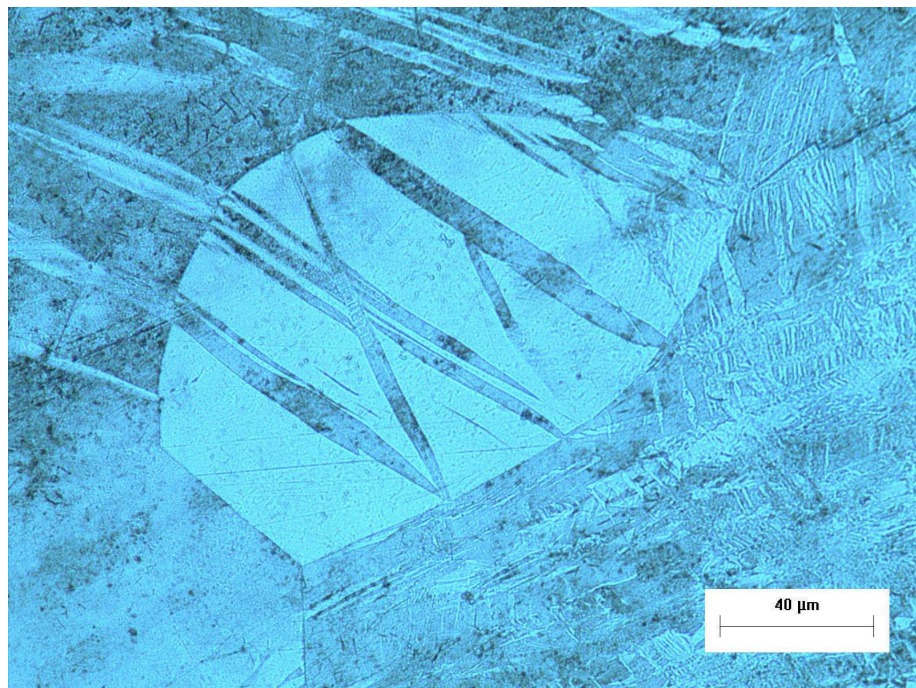


Figura 18 – Aspecto da microestrutura da liga Ti-15Mo após solubilização e simulação de forjamento (850°C e carga 7500 kgf)

Em algumas amostras observou-se que com a diminuição da carga e manutenção da temperatura o segmento da microestrutura do tipo “*basket waer*” característica da fase α (Figura 19)

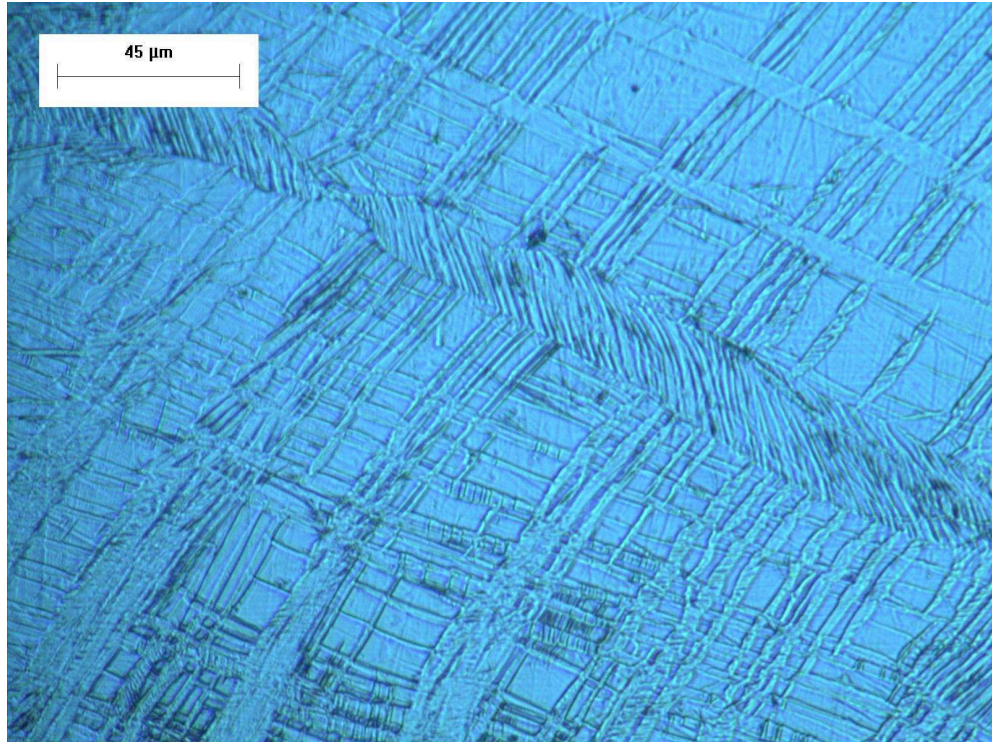


Figura 19 - Solubilizada, forjada a 850°C, carga 7250 kgf

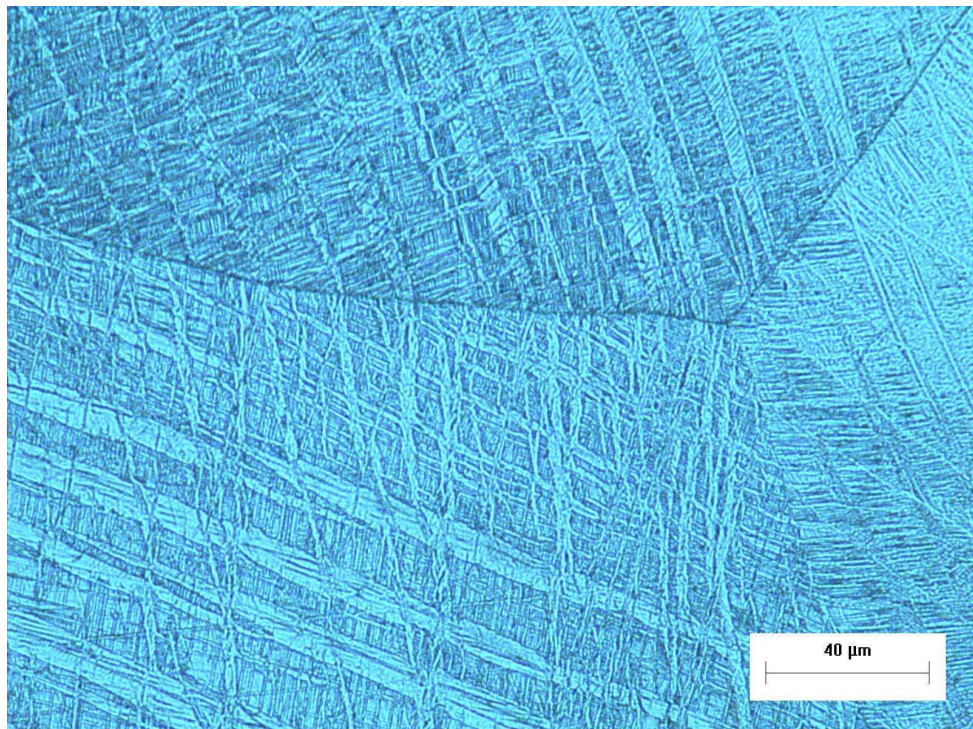


Figura 20 - Solubilizada, forjada a 850°C, carga 6000 kgf

5.1.1 Formação da camada α -case

A elevada solubilidade do oxigênio causa um problema peculiar no processamento do titânio e suas ligas. Além da oxidação superficial, normalmente esperada, o oxigênio se difunde em uma camada superficial “ α -case” endurecendo-a, por solução sólida. Esta camada deve ser necessariamente removida, para a obtenção das melhores propriedades. A presença de “ α -case” reduz a resistência à fadiga e a ductilidade.

Para as amostras conformadas verificou-se a formação da camada superficial “ α -case”, com espessura 130,4 a 150,4 μm e a presença de trinca, (Figura21).

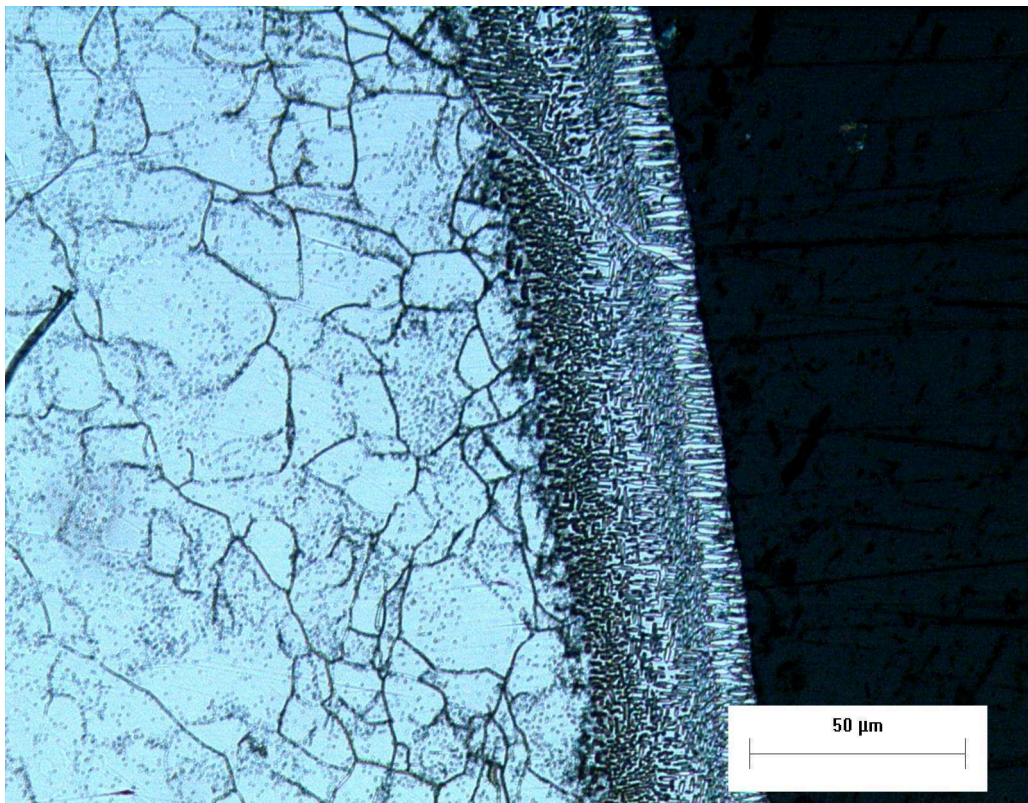


Figura 21.- Observa-se a camada “ α -case”

5.2 Avaliação da Porcentagem de Deformação

Os resultados encontrados após a simulação do forjamento das amostras confeccionadas de liga de Ti-15Mo.

É possível visualizar os valores das deformações lineares encontradas após forjamento (Quadro 3), na temperatura de 850 °C durante 30 minutos. As dimensões antes do forjamento eram de 8x12mm.

Quadro 3 – Resultado de percentagem de deformação após forjamento,

Liga Ti-15Mo		carga máx. (kgf)	Dimensão após forjam. (.mm)	deformação % média
forjada	sair	7250	12,9x7,3	39,16
forjada		7500	12,7x7,5	37,50
forjada		6000	12,5x7,7	35,83
forjada		6000	12,1x7,8	35,00
solubilizada	Não houve forjamento, foram apenas solubilizadas a 1000°C			
solubilizada	Não houve forjamento, foram apenas solubilizadas a 1000°C			
fundida	Apenas fundida			



Figura 22 – Aspectos dos lingotes após simulação do forjamento

5.3 Medidas de dureza

Foram realizadas medidas de dureza nas amostras nas condições: fundida, após tratamento térmico de solubilização e forjada a quente. Os valores obtido forma medido em Rockwell A (HRA) e convertido para Vickers (HV).

Na quadro 4, é possível observar os valores de dureza obtidos após as três condições estudadas.

Quadro 4 – Valores de dureza Vickers obtidos para as condições estudadas

Liga Ti-15Mo	fundida	solubilizada	forjada - carga kgf			
			7500	7250	6000	6000
HV	310 a 318	200 a 210	233 a 238	230 a 235	222 a 225	220 a 225

6 Discussão

As ligas de titânio β vêm sendo amplamente utilizadas na área biomédica na substituição de tecidos duros por apresentarem excelentes propriedades como resistência à corrosão elevada, biocompatibilidade e módulo de elasticidade mais baixo (Low *et al*; 2001).

A liga Ti-6Al-4V (tipo $\alpha + \beta$) ainda é bastante utilizada devido as suas propriedades porém seu uso tem sido contestado. Existem controvérsias quanto a manutenção de materiais como alumínio e vanádio dentro do corpo humano por períodos de tempo prolongados. A liberação de íons desses elementos nos tecidos podem levar a doenças degenerativas e inflamatórias (Geetha *et al*; 2003).

Em 1999 Ho *et al*, avaliaram diversas propriedades mecânicas do sistema binário Ti-Mo, tornando viável o emprego da liga Ti-15Mo para a aplicações ortopédicas. No entanto, nesse estudo os autores fizeram suas análises apenas para a estrutura bruta de fusão dessas ligas.

Como as próteses são fabricadas a partir de processos de conformação plástica o presente trabalho consiste em uma primeira etapa de caracterização desse processo.

Foram estudadas três condições para as amostras : bruta de fusão, após solubilização (1000°C) e após simulação do forjamento. Observou-se uma variação microestrutural de acordo com a condição estudada.

Para a amostra no estado bruto de fusão observou-se a formação de uma microestrutura dendrítica característica da fase β (Figura 15). Com a solubilização existiu a manutenção da fase β e surgimento de grãos arredondados (Figura 16).

O tratamento térmico proporciona a quebra da estrutura bruta de fusão. A estrutura encontrada após solubilização, contem grãos da fase β . Os grãos resultantes tem tamanho homogêneos (Figura 16). Portanto, o tempo de tratamento térmico de solubilização não deve ser muito extenso para evitar um crescimento excessivo dos grãos. E o resfriamento rápido torna a estrutura homogênea. Taxas de resfriamento altas são preferidas para evitar o crescimento exagerado dos grãos, o que é prejudicial à trabalhabilidade do material.

A realização da simulação do forjamento levou ao aparecimento da maclas de deformação (Figura 17) e uma microestrutura do tipo “*basket waer*”. A observação em microscópio óptico com luz polarizada acusou a presença de apenas uma fase, no

entanto alguns autores afirmam que a presença dessa microestrutura é característica de ligas $\alpha + \beta$ (Ding, 2004).

A formação de duas fases pode ser justificada uma vez que durante a simulação do forjamento o resfriamento não é feito de forma rápida e necessária para a estabilização apenas da fase β .

É necessário que outras análises como difração de Raio X sejam realizadas para confirmar esse estudo inicial.

7 Conclusões

A partir da realização desse estudo foi possível concluir que:

- a) A obtenção da amostra fundida empregando forno a arco voltaico é uma ótima forma de obter as ligas Ti-15Mo em escala laboratorial. O procedimento de fusão adotado não alterou a composição da liga, não houve contaminação do material por elementos intersticiais e obteve-se boa homogeneidade na composição da liga.
- b) A padronização das dimensões das amostras, ao invés de utilização de amostras irregulares, melhorou a qualidade dos resultados, garantindo uma melhor área para forjamento e contato para ferramenta comprimir as amostras.
- c) Houve o aparecimento de camada de α case, devido a reação do titânio com o oxigênio.
- d) A temperatura do forjamento apresentou influência direta na microestrutura resultante, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas.

Sugestão para trabalhos futuros

- a) Estudar a aplicação do tratamento mecânico de laminação na liga Ti-15Mo, e fazer uma avaliação de outras propriedades mecânicas.
- b) A proteção das amostras por uma folha fina de tântalo e o emprego da atmosfera de hélio na forma estanque, evita a oxidação das amostras melhorando assim a qualidade dos resultados.

Referências Bibliográficas

AHMED, T; RACK H. Phase transformations during cooling in $\alpha + \beta$ titanium alloys. **Materials Science and Engineering**, A 243, p. 206 – 211, 1998.

ALVES, A. P. R. Preparação de materiais compósitos in situ a partir de ligas eutéticas nos sistemas Nb-Al-Ti e Nb-Al-Cr., Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas. Tese de doutorado. 1998.

CHANDRASEKARAN, V. et al. Fracture modes in a binary titanium alloy. **Materials Characterization**, 39. p. 183-198, 1997.

CHRAPONSKI, J.; SZKLINIARZ, W. Quantitative metallography of two-phase titanium alloys. **Materials Characterization**, 46. p. 149-154, 2001.

COLLINS, P. C. et al. Laser deposition of compositionally graded titanium-vanadium and titanium-molybdenum alloys. **Materials Science and Engineering**, A352, p. 118-128, 2003.

DIETER, G. E. **Evaluation of Workability, Forming and Forging, Metals Handbook**, ASM. 9th edition, v.14, p. 362-387, Metals Park, Ohio 44073, 1988.

DING, R; GUO, Z. X. Microstructural evolution of a Ti-6Al-4V alloy during β - phase processing : experimental and simulative investigations. **Materials Science and Engineering**, A 365. p. 172 – 179. 2004.

DOBROMYSLOV, A.V. ; ELKIN, V. A. Martensitic Transformation and metaestable β -phase in binary titanium alloys with d-metals of 4-6 periods. **Scripta Materials**, 44, p. 905-910, 2001.

DONACHIE JR., M. J. Titanium a Technical Guide . **ASM INTERNATIONAL** 2nd Printing, August 1989.

EISENBARTH, E.; Velten, D.; Muller, M.; Thull, R.; Breme, J.; Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys. **Biomaterials**, 25. p. 5705 – 5713, 2004.

GEETHA, M. et al. Influence of microstructure and alloying elements on corrosion behavior of Ti-13Nb-13Zr alloy. **Corrosion Science**, 2003 – Article in Press.

HO, W. F.; JU, C. P.; CHERN LIN, J. H. Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys. **Biomaterials**, v. 20, p. 2115-2122, 1999.

IKEDA, M. et al. Aging behavior of the Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr new beta alloy for medical implants. **Metallurgical and Materials Transactions**, A. v. 33A, p. 487-493, March 2002.

KARASEVSKAYA, O.P. Deformation behavior of beta-titanium alloys. **Materials Science and Engineering**, A 345, p. 121 – 132, 2003.

KIKUCHI, M. et al. Mechanical properties and microstructures of cast Ti-Cu alloys. **Dental Materials**, 19, p. 174-181, 2003.

KOBAYASHI, E. et al. Influence of aging heat treatment on mechanical properties of biomedical Ti-Zr based ternary alloys containing niobium. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, 9, p. 625-630, 1998.

KOHN, D. H. Metals in medical applications. **Solid State & Materials Science**, p. 309-316, 1998.

KURODA, D. et al. Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials. **Materials Science and Engineering**, A243, p. 244-249, 1998.

LI, Y. D. et al. Effect of heat treatment and exposure on microstructure and mechanical properties of Ti-25V-15Cr-2Al-0,2C (wt%). **Acta mater**, 49. p. 3011-3017, 2001.

LIN, D. J. et al. Structure and properties of Ti-7,5Mo-xFe alloys. **Biomaterials**, 23. p. 1723-1730, 2002.

LONG, M . Titanium Alloys in Total Joint Replacement – a **Materials Science Perspective Review**, **Biomaterials**, 19 p. 1621 – 1639, 1998.

LOW, D. et al. Thermal expansion of titanium casting. **Journal of Oral Rehabilitation**, 28, 239-242, 2001.

NIINOMI, M. Recent reserarch and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. **Science and techmology of advanced materials**, 445 – 454, 2003.

NIINOMI, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. **Materials Science and Engineering**, A242, p. 231-236, 1998.

OKAZAKI, Y. A new Ti-15Zr-4Nb-4Ta alloy for medical applications. **Solid State and Materials Science**, 5. p. 45-53, 2001.

POLMEAR, I. **Light Alloys: Mettallurgy of the light metals**. 3 rd ed London: Arnold Ed, p. 362, 1995.

SUGANO, M. A microstructural study of fatigue fracture in titanium-molibdenium alloys. **Materials Science and Engineeering**, A 243 p . 163 – 168, 1998.

SZKLINIARZ W. Substructure of titanium alloys after cyclic heat tretment. **Materials chemistry and physics**, 81, p. 538 – 541, 2003.

TOKAJI, K. Fatigue crack propagation in β Ti-15Mo-5Zr-3Al alloy. **Materials Science and Engineering**, A 243, p. 155 – 162, 1998.

SMITH, F. W. **Structure and Properties of Engineering Alloys**. McGraw-Hill, Inc., p. 433-486, 1993.

VANDER VOORT, G. F., **Atlas of Time-Temperatures Diagrams For Nonferrous Alloys**. ASTM INTERNATIONAL, p. 323, 1991.

WATANABE, K. et al. Casting behavior of titanium alloys in a centrifugal casting machine. **Biomaterials**, v.24, p. 1737-1743, May 2003.

WANG, K., The use of titanium for medical applications in the USA. **Materials Science and Engineering**, A213, p. 134-137, 1996.

WEISS, I.; SEMIATIN, S. L. Thermomechanical processing of beta titanium alloys - an overview. **Materials Science and Engineering**, A243, p. 46-65, 1998.

WEISS, I.; SEMIATIN, S. L. Thermomechanical processing of alpha titanium alloys - an overview. **Materials Science and Engineering**, A263, p. 243-256, 1999.

YAMADA, M. An overview on the development of titanium alloys for non-aerospace application in Japan. **Materials Science and Engineering**, A213, p. 8-15, 1996.

ZHOU, T. et al. Pseudo-elastic deformation behavior in a Ti/Mo-based alloy. **Scripta Materials**, 50. p. 343-348, 2004.

