



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS (P²CEM)

DÁRCIO HERSCH GOMES DE SOUZA SÁ

Caracterização Metalúrgica e Mecânica de Ligas de
Ti-Nb-Sn Laminadas a Quente para uso Biomédico

SÃO CRISTÓVÃO, SE - BRASIL
MARÇO DE 2013

“CARACTERIZAÇÃO METALÚRGICA E MECÂNICA DE LIGAS DE TI-NB-SN
LAMINADAS A QUENTE PARA USO BIOMÉDICO”

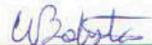
DÁRCIO HERSCH GOMES DE SOUZA SÁ

Tese submetida ao corpo docente do PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de DOUTOR em CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

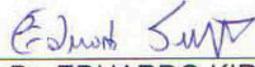
Aprovada por:



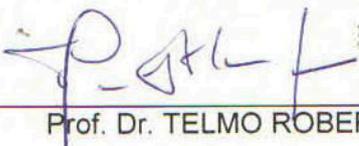
Prof. Dr. SANDRO GRIZA



Prof. Dr. WILTON WALTER BATISTA



Prof. Dr. EDUARDO KIRINUS TENTARDINI



Prof. Dr. TELMO ROBERTO STROHAECKER



Prof. Dr. AFONSO REGULY

SÃO CRISTÓVÃO, SE - BRASIL

Março/2013

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

S116c Sá, Dárcio Hersch Gomes de Souza
Caracterização metalúrgica e mecânica de ligas de Ti-Nb-Sn laminadas a quente para uso biomédico / Dárcio Hersch Gomes de Souza Sá ; orientador Sandro Griza. – São Cristóvão, 2013. 99 f. : il.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Sergipe, 2013.

1. Engenharia de materiais. 2. Ligas de titânio. 3. Biocompatibilidade. 4. Módulo de elasticidade. I. Griza, Sandro, orient. II. Título

CDU: 620:546.82-034.7

“... me chamam de largado só porque eu não ligo pro material, me chamam de maluco, mas me diz quem é que sabe o que é ser normal. Eu não preciso de tanto dinheiro não, pois eu sou feliz assim, esse meu desabafo é verdadeiro irmão, "cê" pode acreditar em mim, eu sei que me criticam mas isso é natural... ”.

Vibrações Rasta

AGRADECIMENTOS

Durante os quatro anos que passei para desenvolver esta tese, não poderia passar em branco todos que direta ou indiretamente contribuíram para que fosse possível cumprir esta etapa da minha vida, por essa razão, gostaria de expressar os meus sinceros agradecimentos:

À Deus, pelo dom da vida, por minha família, pelo o teto sobre a minha cabeça, o alimento em minha mesa e por todas as minhas conquistas. Pai! Sem você nada e absolutamente nada é possível, só tenho a lhe agradecer, pois sei que quem encosta-se a você nunca cai.

Aos meus pais Expedito e Claudete (In memoriam) pela vida maravilhosa que me proporcionaram, pelos ensinamentos de humildade, dignidade, paciência e principalmente por me mostrarem o caminho para uma vida digna e honesta.

Aos que já se foram Aluísio (um pai pra mim), Pina e professor José Augusto, vocês me ensinaram mais do que eu merecia aprender.

Aos meus anjos de luz por sempre me acompanharem.

À minha filha Camilla, aos meus irmãos Stefan, Giovanni, Marcelo, Zenóbia e Maria, ao meu cunhado Ronaldo pela grande força e incentivo, as minhas cunhadas Michelle e Jane e aos meus sobrinhos. É uma honra tê-los em minha vida.

Ao Professor Dr. Sandro Griza, meu orientador, pela competência, disponibilidade e generosidade demonstradas ao longo destes anos de trabalho, principalmente por me fazer entender que tudo é possível inclusive nos momentos mais difíceis. Pelas correções e sugestões feitas em todos os trabalhos que realizei durante a sua orientação. Sandro, na minha terra se diz: “pense num cabra arretado”, a você grande mestre a minha eterna gratidão.

Ao Professor Dr. Wilton Walter Batista, grande símbolo de humildade, paciência, dedicação e principalmente por ter uma natureza de sempre querer ajudar ao próximo. Não tenho como lhe agradecer por tudo que fez por mim, só posso dizer que você é o “cara”!

Aos professores Marcelo Ueki, Tentardini, Euler, Luis Eduardo, Ledjane, Zainer, Lula e Juan pelos ensinamentos, sejam eles obtidos em sala de aula ou vindos do nosso convívio no departamento.

À Kaká, Emanuel, Edinaldo e demais membros da secretaria, vocês são D+!

Aos guris da graduação, Diego, Gislene, André, Maiara, Amanda, Emerson, Osvandsom, Victor, Helder, Ikaro, Ina e Abraão, pelos momentos que passamos convivendo no departamento e por sempre me ajudarem no que foi possível.

Aos colegas da Pós-Graduação, Charlene, Carlos, Ivory, Liliane, Viviana, Patrícia Borges, Carla Porto, Helton, José Valter, Ivanildo, Cochiram, Gisela, Ana Patrícia, Celestino, Silvando, Tiago, Helísio, Daniel (cafuringa), Anderson (boi), Frankwaine, Davi Paiva, Marcos (judeu), Márcio Éric e demais colegas, obrigado pelos momentos que vivemos e que levaremos para o resto das nossas vidas. Valeu!

A minha amada esposa:

“Dizem por aí que por trás de um grande homem vem sempre uma grande mulher, mas nunca mencionaram que ela poderia ser gigante. Diz Millôr Fernandes que há homens que devem à sua esposa tudo o que são, mas em geral, os homens devem à esposa tudo o que devem, e nisso eu acredito. Minha querida! Mesmo que eu tentasse encontrar uma maneira de ter agradecer pelo companheirismo, ajuda e incentivo no desenvolvimento deste trabalho seria insuficiente para expressar a minha gratidão. Só posso dizer que você foi uma grande esposa nos contratempos e dificuldades que passamos juntos durante esses quatro anos, por me fazer insistir quando me dei por vencido, persistir nos momentos em que tudo parecia impossível e me superar a cada dia. Te amo, minha guria”!

No mais, agradeço a todos que contribuíram para meu sucesso, e me perdoem se esqueci de alguém!

Lembrem-se: “O P²CEM não é o CAJUCAP, mas é ótimo para o seu futuro”.

Resumo da Tese apresentada ao P²CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais (D.Sc.)

CARACTERIZAÇÃO METALÚRGICA E MECÂNICA DE LIGAS DE Ti-Nb-Sn
LAMINADAS A QUENTE PARA USO BIOMÉDICO

Dárcio Hersch Gomes de Souza Sá

Março / 2013

Orientador: Sandro Griza

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Ligas de titânio de menor módulo de elasticidade com a supressão de elementos tóxicos como Al e V estão sendo desenvolvidas para aplicações biomédicas. As ligas de Ti-Nb-Sn surgem com grande potencial para esta finalidade. No presente estudo, ligas de Ti-35Nb-xSn ($x = 2,5; 5,0; 7,5$) foram obtidas por fusão a arco voltaico, solubilizadas a 1000°C por 12 horas, laminadas a quente e resfriadas em água. As microestruturas foram caracterizadas por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X. As propriedades mecânicas foram determinadas a partir de ensaios de dureza, ensaios de tração, e obtenção do módulo de elasticidade por meio de ultrassom. Estes testes foram executados com a finalidade de comparar essas propriedades com as exibidas por ligas comercialmente disponíveis e por outras ainda em estudo disponíveis na literatura. O desempenho mecânico das ligas depende diretamente das fases presentes e do tratamento termomecânico ao qual a liga foi submetida. A liga Ti-35Nb-2,5Sn exibiu a melhor correlação de propriedades além de elevada ductilidade.

Abstract of Thesis presented to P²CEM/UFS as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Materials Science and Engineering (D.Sc.)

MICROSTRUCTURAL AND MECHANICAL CHARACTERIZATION AND OF
HOT ROLLED Ti-Nb-Sn ALLOYS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

Dárcio Hersch Gomes de Souza Sá

Março / 2013

Advisoris: Sandro Griza

Department: Materials Science and Engineering

Titanium alloys with lower Young's modulus and free from toxic elements such as Al and V are being developed for biomedical applications. Ti-Nb-Sn alloys show great potential for this purpose. In this study, Ti-35Nb-XSn alloys ($x = 2.5; 5.0; 7.5$) were obtained from arc melting, homogenized, hot rolled and water quenched. The microstructures were characterized after each processing step by optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction. Mechanical properties were determined by hardness tests, tensile tests, and ultrasonic technique to obtain the Young's modulus. These tests were performed in an attempt to compare the ductility and the strength to modulus ratio of the present alloys with those exhibited by other biomedical alloys whose properties are available in the literature. The mechanical behavior depends directly on the Sn amount as well as the phase constituents and it depends on the thermal and thermomechanical history to which the alloy was submitted. The hot rolled Ti-35Nb-2.5Sn alloy showed higher ductility and the strength to modulus ratio as high as those of some cold rolled Ti alloys.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xiii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	5
2.1 OBJETIVO GERAL	5
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
3 REVISÃO DE LITERATURA	6
3.1 TITÂNIO E SUAS LIGAS	6
3.1.1 Ligas de titânio α	8
3.1.2 Ligas de titânio $\alpha + \beta$	9
3.1.3 Ligas de titânio β	9
3.2 LIGAS DE TITÂNIO DESTINADAS A IMPLANTES ORTOPÉDICOS	11
3.3 LIGAS DE TITÂNIO β	14
3.3.1 Fases Metaestáveis	14
3.4 ADIÇÃO DE NIÓBIO (Nb) E ESTANHO (Sn) AO TITÂNIO	17
3.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS EM LIGAS DE TITÂNIO	20
3.6 OUTRAS CONSIDERAÇÕES	22
3.6.1 Modos de Fratura em Materiais Metálicos	22
3.6.1.1 Fratura Dúctil	22
3.6.1.2 Fratura Frágil	23
3.6.2 Conformação via Laminação	25
4 MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1 OBTENÇÃO DAS LIGAS	30
4.1.1 Preparação das matérias-primas	30
4.1.2 Fusão a Arco-Voltaico	31
4.1.3 Tratamentos Térmicos e Termo-mecânicos	33

4.2 MICROSCOPIA ÓPTICA E ELETRÔNICA DE VARREDURA	37
4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	39
4.4 DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE OXIGÊNIO E NITROGÊNIO	39
4.5 ENSAIO DE DUREZA	40
4.6 ENSAIO DE TRAÇÃO	41
4.7 OBTENÇÃO DO MÓDULO DE ELASTICIDADE	42
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	45
5.2 DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE OXIGÊNIO E NITROGÊNIO	60
5.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS	61
6 CONCLUSÕES	75
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	76
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
ANEXOS – Fichas Cristalográficas	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 (a) Ossos e articulações na região do quadril; (b) implante de prótese total de quadril; e (c) implante após a cirurgia (CALLISTER, 2007).....	1
Figura 3.1 Celas unitárias das fases α e β do titânio (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007).....	6
Figura 3.2 Influência dos elementos sobre os diagramas de fases em ligas de titânio (LÜTJERING e WILLIAMS, 2003).....	7
Figura 3.3 Esquema de um diagrama de fase pseudo-binário do tipo β -isomorfo (LONG e RACK, 1998).....	8
Figura 3.4 Módulo de elasticidade de ligas para aplicações biomédicas (GEETHA et al., 2009).....	12
Figura 3.5 Diagrama de fases binário exibindo possíveis transformações de fase em ligas de titânio, com produtos de decomposição da fase β (NAG, 2008).....	15
Figura 3.6 Diagrama de fases no equilíbrio do sistema binário Ti-Nb (ASM INTERNATIONAL, 1996).....	18
Figura 3.7 Diagrama de fases no equilíbrio do sistema binário Ti-Sn (ASM INTERNATIONAL, 1996).....	19
Figura 3.8 Micromecanismos de fratura: (a) alveolar, (b) clivagem e (c) intergranular (Anderson, 1995).....	24
Figura 3.9 Micromecanismos de fraturas (aumento de 2000x): (a) fratura dúctil, formada por alvéolos ou “dimples”, sob um ângulo entre 40° a 50° em relação à superfície fraturada; (b) fratura frágil, intergranular em um aço temperado; (c) fratura por clivagem em um aço temperado e (d) fratura por estrias do aço liga 8620 (WULPI, 1999).....	25
Figura 3.10 Arranjos típicos de cilindros de laminação: (a) laminador duo; (b) laminador duo reversível; (c) laminador trio; (d) laminador quadro, (e) laminador agrupado.....	27
Figura 3.11 Arranjo dos rolos num laminador planetário (Dieter, 1981).....	28
Figura 4.1 Fluxograma esquemático com as etapas realizadas durante o trabalho.....	30
Figura 4.2 Forno a arco-voltaico utilizado para a obtenção das ligas.....	32

Figura 4.3 Lingote obtido após a fusão dos elementos de partida.....	32
Figura 4.4 Lingotes obtidos após o processo de fusão: (a) 140g e (b) 70g.....	33
Figura 4.5 Forno a vácuo utilizado no tratamento térmico das ligas.....	33
Figura 4.6 Corpo de prova de laminação das amostras das ligas embutidas, antes (a) e após redução de espessura de 22% (b).....	35
Figura 4.7 Montagem do lingote na chapa de aço para laminação com controle de temperatura.....	36
Figura 4.8 Conjunto de lingote e chapa de aço antes (a) e depois da laminação (b).....	37
Figura 4.9 Microscópio óptico modelo Carl ZEISS Axio SCOPE A.1.....	38
Figura 4.10 Microscópio Eletrônico de varredura - JEOL JCM-5700.....	38
Figura 4.11 Difratorômetro de Raios-X – SHIMADZU.....	39
Figura 4.12 Equipamento utilizado para as medidas de microdureza Vickers e diagrama esquemático da impressão.....	40
Figura 4.13 Dimensões do corpo de prova de tração.....	41
Figura 4.14 Máquina universal de ensaios – INSTRON – utilizado no ensaio de tração.....	42
Figura 4.15 Diagrama esquemático do arranjo para determinação das constantes elásticas de ligas de titânio através de emissão e recepção de ultrassom.....	43
Figura 4.16- Ilustração das três direções nas quais os módulos de elasticidade foram determinados.....	44
Figura 5.1 Microscopia óptica das ligas homogeneizadas a 1000°C por 12h com resfriamento em forno. Composições: (a) Ti-35Nb; (b) Ti-35Nb-2,5Sn; (c) Ti-35Nb-5,0Sn e (d) Ti-35Nb-7,5Sn.....	46
Figura 5.2 Difração de raios –X das ligas homogeneizadas a 1000°C por 12h com resfriamento em forno. Composições: (a) Ti-35Nb; (b) Ti-35Nb-2,5Sn; (c) Ti-35Nb-5,0Sn e (d) Ti-35Nb-7,5Sn.....	47
Figura 5.3 Microscopia óptica das ligas homogeneizadas a 800°C por 15 min com resfriamento em água. Composições: (a) Ti-35Nb; (b) Ti-35Nb-2,5Sn; (c) Ti-35Nb-5,0Sn e (d) Ti-35Nb-7,5Sn.....	48
Figura 5.4 Difração de raios-X das ligas homogeneizadas a 800°C por 15 min com resfriamento em água. Composições: (a) Ti-35Nb; (b) Ti-35Nb-2,5Sn; (c) Ti-35Nb-5,0Sn e (d) Ti-35Nb-7,5Sn.....	49

Figura 5.5 Microscopia óptica das ligas laminadas a 800 °C com 22% de redução e subsequente resfriamento em água. Composições: (a) Ti-35Nb; (b) Ti-35Nb-2,5Sn; (c) Ti-35Nb-5,0Sn e (d) Ti-35Nb-7,5Sn.....	50
Figura 5.6 Difração de raios-X das ligas laminadas a 800 °C com 22% de redução e subsequente resfriamento em água. Composições: (a) Ti-35Nb; (b) Ti-35Nb-2,5Sn; (c) Ti-35Nb-5,0Sn e (d) Ti-35Nb-7,5Sn.....	51
Figura 5.7 Microscopia óptica das ligas laminadas a 800 °C com 40% de redução e subsequente resfriamento em água. Composições: (a) Ti-35Nb; (b) Ti-35Nb-2,5Sn; (c) Ti-35Nb-5,0Sn e (d) Ti-35Nb-7,5Sn.....	53
Figura 5.8 Difração de raios-X das ligas laminadas a 800 °C com 40% de redução e subsequente resfriamento em água. Composições: (a) Ti-35Nb; (b) Ti-35Nb-2,5Sn; (c) Ti-35Nb-5,0Sn e (d) Ti-35Nb-7,5Sn.....	54
Figura 5.9 Microscopia óptica das amostras utilizadas para confecção dos corpos de prova dos ensaios de tração. Composições: (a) Ti-35Nb; (b) Ti-35Nb-2,5Sn; (c) Ti-35Nb-5,0Sn e (d) Ti-35Nb-7,5Sn.....	55
Figura 5.10 Difração de raios-X das amostras utilizadas para confecção dos corpos de prova dos ensaios de tração. Composições: (a) Ti-35Nb; (b) Ti-35Nb-2,5Sn; (c) Ti-35Nb-5,0Sn e (d) Ti-35Nb-7,5Sn.....	56
Figura 5.11 Microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-35Nb laminada a 800°C, seguido de resfriamento em água.....	57
Figura 5.12 Microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-35Nb-2,5Sn laminada a 800°C seguido de resfriamento em água.....	58
Figura 5.13 Microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-35Nb-5,0Sn laminada a 800°C seguido de resfriamento em água.....	58
Figura 5.14 Microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-35Nb-7,5Sn laminada a 800°C seguido de resfriamento em água.....	59
Figura 5.15 Dureza Vickers das ligas em função da quantidade de Sn e processamento térmico.....	61
Figura 5.16 Curva tensão-deformação para todas as composições de ligas estudadas.....	63
Figura 5.17 Duplo limite de escoamento para liga Ti-35Nb-2,5Sn.....	63
Figura 5.18 Comparação entre a ductilidade das ligas estudadas neste artigo (1-4) e ligas comercialmente disponíveis e outras ainda em fase de estudo disponíveis na	

literatura: (5-9) NIINOMI et al. (1998); (10-11) XU et al. (2012); (12-13) ZHOU et al. (2011).....	65
Figura 5.19 Superfície de fratura do corpo de prova de composição Ti-35Nb-2,5Sn. Observa-se dimples tanto na zona fibrosa (1) quanto na zona de cisalhamento final (2).....	66
Figura 5.20 Superfície de fratura das ligas evidenciando micromecanismo de “dimples” na zona fibrosa: (a) Ti-35Nb onde se observam dimples, bandas de deslizamento e a esquerda, detalhe do cisalhamento de um contorno de grão; (b) Ti-35Nb-2,5Sn; (c) Ti-35Nb-5,0Sn; (d) Ti-35Nb-7,5Sn.....	67
Figura 5.21 Superfície de fratura das ligas Ti-35Nb-2,5Sn (a-b), Ti-35Nb-7,5Sn (c-d) mostrando o coalescimento das microcavidades que evoluem por cisalhamento a partir do contorno de grão. As imagens (e-f) mostram as bandas de deslizamento na liga Ti-35Nb-7,5Sn.....	68
Figura 5.22 Módulo de elasticidade em função da quantidade de Sn e histórico térmico a qual foram submetidas.....	70
Figura 5.23 Relação entre E e σ para ligas estudadas neste artigo (1-4) e ligas comercialmente disponíveis e outras ainda em fase de estudo disponíveis na literatura: (5-9) ZHOU et al., 2004; (10-11) NIINOMI et al.,1998; (12) ZHOU et al., 2004; (13-14) ZHOU et al., 2011; (15) LONG e RACK, 1998; (16) XU et al., 2012; (17) MATSUMOTO et al., 2007.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Importantes ligas de titânio comerciais (Lütjering e Williams, 2007).....	10
Tabela 3.2 Ligas de titânio do tipo β selecionadas para aplicações biomédicas (Niinomi et al., 2012).....	13
Tabela 3.3 Transformações de fase no estado sólido em ligas de Ti β	15
Tabela 3.4 Propriedades Mecânicas de algumas ligas desenvolvidas para aplicações biomédicas (LONG e RACK, 1998; Niinomi, 1998).....	21
Tabela 4.1 Matérias primas utilizadas na preparação das ligas.....	31
Tabela 4.2 Condições de processamento das amostras.....	34
Tabela 4.3 Dimensões e condições de processamento.....	36
Tabela 5.1 Análise de oxigênio e nitrogênio das ligas estudadas.....	60
Tabela 5.2 Propriedades mecânicas obtidas através do ensaio de tração.....	64
Tabela 5.3 Propriedades Físicas das ligas com resfriamento em forno e em água.....	70
Tabela 5.4 Módulo de Elasticidade da liga Ti-35Nb-2,5Sn obtidos nas direções de laminação.....	72

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A necessidade de substituir estruturas ósseas danificadas, tais como articulações artificiais de quadril tem se tornado cada vez mais presente, juntamente com o fato da população mais idosa, acima de 65 anos de idade estar aumentando, principalmente nos países desenvolvidos. Como consequência, um maior número de cirurgias de substituição total ou parcial de próteses torna-se necessário (OLIVEIRA et al., 2007; GUNAWARMAN et al., 2005; RACK e QAZI, 2006).

Os materiais metálicos constituem uma alternativa viável para utilização como materiais biomédicos e médico-hospitalares. Na ortopedia, uma das aplicações mais frequentes dos biomateriais metálicos está associada aos implantes utilizados na recomposição de funções de ossos e articulações nas próteses totais de quadril. Em geral, essas próteses são constituídas de três partes como mostra a figura 1.1.

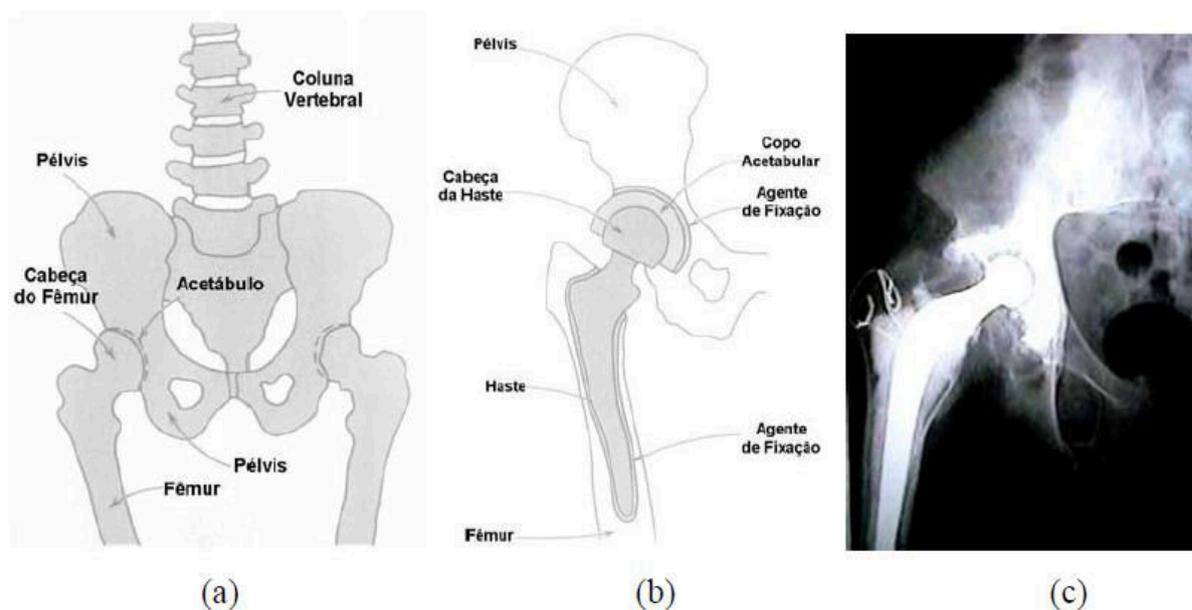


Figura 1.1 - (a) Ossos e articulações na região do quadril; (b) implante de prótese total de quadril; e (c) implante após a cirurgia (CALLISTER, 2007).

A primeira delas, chamada de copo acetabular, é presa ao quadril através de um suporte metálico, sendo confeccionada em material polimérico. A segunda parte da prótese, na forma de uma haste metálica, é colocada no fêmur, e a terceira, na forma de esfera fabricada em material metálico ou cerâmico, a qual atua fixada na haste metálica (ALEIXO, 2009).

Vale salientar que esses dispositivos ortopédicos são colocados em contato com os fluidos corporais dos seres humanos. Esses fluidos são corrosivos podendo causar degradação nos materiais que constituem a prótese. Além disso, os implantes também são submetidos a esforços mecânicos. Desse modo, alguns requisitos precisam ser estabelecidos.

Os critérios básicos para que um material seja utilizado em implantes ortopédicos são: biocompatibilidade, excelente resistência à corrosão e propriedades mecânicas, como alta resistência mecânica e boa resistência à fadiga para garantir uma operação segura do implante durante o período de tempo estimado. Além disso, é desejável um módulo de elasticidade compatível com o do osso humano para evitar o fenômeno de reabsorção óssea (GABRIEL, 2008; ZHOU e LOU, 2011; MAJUMDAR et al., 2010).

Entre os materiais metálicos convencionais utilizados em implantes articulares ortopédicos podem ser citados os aços inoxidáveis, ligas à base de Cr-Co-Mo, ligas de titânio e o Ti comercialmente puro (CREMASCO et al., 2011a). A escolha entre um ou outro tipo de material baseia-se em aspectos técnicos e também em fatores econômicos. No que diz respeito aos aspectos econômicos, as ligas de titânio, apesar de exibirem excelentes vantagens técnicas, apresentam custo elevado. No tocante a aspectos técnicos, como foi mencionado, o comportamento mecânico do material metálico utilizado é fundamental no desempenho do implante. Enquanto os aços inoxidáveis apresentam módulo de elasticidade próximo a 205 GPa e as ligas Cr-Co-Mo, valores superiores a 230 GPa (MIURA et al., 2011), algumas ligas de titânio podem apresentar valores inferiores a 60 GPa, se aproximando mais do módulo de elasticidade do tecido cortical (20-40 GPa). Este fator é importante na escolha de um material para utilização em implantes ortopédicos, pois possibilita uma melhor distribuição de tensão entre o implante e o osso (GABRIEL, 2008; LONG e RACK, 1998).

Sendo assim, ligas de titânio têm sido escolhidas no projeto de alguns componentes médicos tais como hastes intramedulares, placas ósseas, stents, entre

outros, principalmente por apresentarem vantagens com relação aos demais biomateriais metálicos citados (LONG e RACK, 1998). Além disso, há hoje em dia, a tendência de estabelecer como padrão as ligas de titânio para a confecção de hastes para artroplastia total de quadril não cimentada e parafusos pediculares.

Atualmente, a liga de titânio mais utilizada em implantes ortopédicos é a de composição Ti-6Al-4V (em peso). Tal liga foi inicialmente desenvolvida para ser empregada na indústria aeroespacial e devido ao conjunto de propriedades mecânicas otimizadas foi introduzida na indústria médica e odontológica desde 1960 (CREMASCO et al., 2011a). Entretanto, a Ti-6Al-4V, exibe módulo de elasticidade superior ao do osso humano, podendo conduzir a reabsorção óssea e eventual fratura do implante e/ou necessidade de cirurgia prematura de revisão.

Além de não possuir uma boa compatibilidade mecânica, nos últimos anos, na literatura, há registros de diversos estudos apontando para a toxicidade do alumínio e do vanádio. Enquanto o alumínio é descrito como responsável por doenças neurológicas, o vanádio pode ser responsável por enfermidades relacionadas à sua citotoxicidade (ZHAO et al., 2009; HSU et al., 2009). Segundo LONG e RACK (1998), apesar da liga de Ti-6Al-4V exibir boa resistência mecânica e resistência à fadiga, dispositivos para implantes constituídos por essa liga formam em sua superfície óxido de vanádio termodinamicamente instável, o qual pode irritar o sistema respiratório e até comprometer os pulmões (LONG e RACK, 1998).

Tal situação tem estimulado de maneira intensa o estudo de novas ligas de titânio contendo elementos biocompatíveis que não apresentem citotoxicidade e que contribuam para a redução do módulo de elasticidade (EISENBARTH et al., 2004; MARTINS et al., 2009). Por exibirem baixo módulo de elasticidade, ligas de titânio do tipo β contendo elementos β -estabilizadores como V, Mo, Nb, W, Ta e Fe estão se tornando uma importante classe de materiais para implantes.

A adição de nióbio (Nb) e estanho (Sn) em ligas de Ti do tipo β tem apresentado grande potencial para aplicação em implantes ortopédicos. Em ligas de titânio do tipo β , o tratamento termomecânico é fundamental para a determinação das transformações de fases e das propriedades finais, cujo efeito é função dos fatores tempo, temperatura de tratamento, condições de deformação, taxa de resfriamento e composição química.

Mediante a necessidade de se produzir dispositivos para implantes com características específicas, e considerando que, atualmente, a tecnologia empregada na obtenção das ligas de titânio é dominada por poucos países, o estudo de novas ligas de titânio do tipo β com baixos módulos de elasticidade é de fundamental importância e constitui-se em uma iniciativa de alta relevância do ponto de vista científico, econômico e, principalmente, social. Além disso, tendo o Brasil, grandes reservas de nióbio, estudos que promovam a aplicação deste material devem ser incentivados. Então, para subsidiar a normatização de novas ligas de titânio a fim de que seja possível a produção e comercialização dessas ligas e, finalmente, para que a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) possa homologar a fabricação de produtos médico-hospitalares a partir dessas ligas, minuciosos estudos devem ser realizados quanto a produção, rotas termomecânicas de fabricação, caracterização, desempenho frente à corrosão e propriedades mecânicas.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho, teve como principal objetivo investigar a microestrutura e propriedades mecânicas de ligas de Ti-Nb e Ti-Nb-Sn para uso biomédico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter as ligas de titânio através da fusão em forno a arco-voltaico contendo os elementos Nb e Sn com composições que permitam a estabilização da fase β ;
- Aplicar tratamentos termomecânicos nas ligas para avaliar a evolução microestrutural em diferentes condições;
- Caracterizar microestruturalmente as ligas utilizando-se as técnicas de difração de raios-x (DRX), microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV);
- Avaliar o comportamento mecânico das ligas através de ensaios de dureza, ensaios de tração e de módulo de elasticidade por meio de ultrassom;
- Correlacionar microestrutura e propriedades mecânicas das ligas estudadas.

CAPÍTULO 3

REVISÃO DE LITERATURA

3.1 TITÂNIO E SUAS LIGAS

O titânio (Ti) é um metal de transição e está presente em diversos minerais, incluindo o rutilo (TiO_2) e a ilmenita (FeTiO_3). É o quarto elemento metálico mais abundante na crosta terrestre, ficando atrás do alumínio, ferro e magnésio. Foi descoberto há mais de 200 anos e identificado na Inglaterra em 1791 pelo mineralogista William Gregor a partir da ilmenita (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007).

Em sua forma elementar, o titânio possui alto ponto de fusão, $1678\text{ }^\circ\text{C}$ e apresenta uma densidade de $4,5\text{ g/cm}^3$ (LONG e RACK, 1998; LÜTJERING e WILLIAMS, 2007). À temperatura ambiente, sua estrutura estável é a hexagonal compacta (hcp), também denominada de fase alfa (α). Na temperatura de $882,5^\circ\text{C}$, a estrutura cristalina hcp desse elemento transforma-se na cúbica de corpo centrada (CCC), denominada de fase beta (β). A figura 3.1 apresenta esquematicamente a estrutura cristalina da fase α e da fase β do Ti.

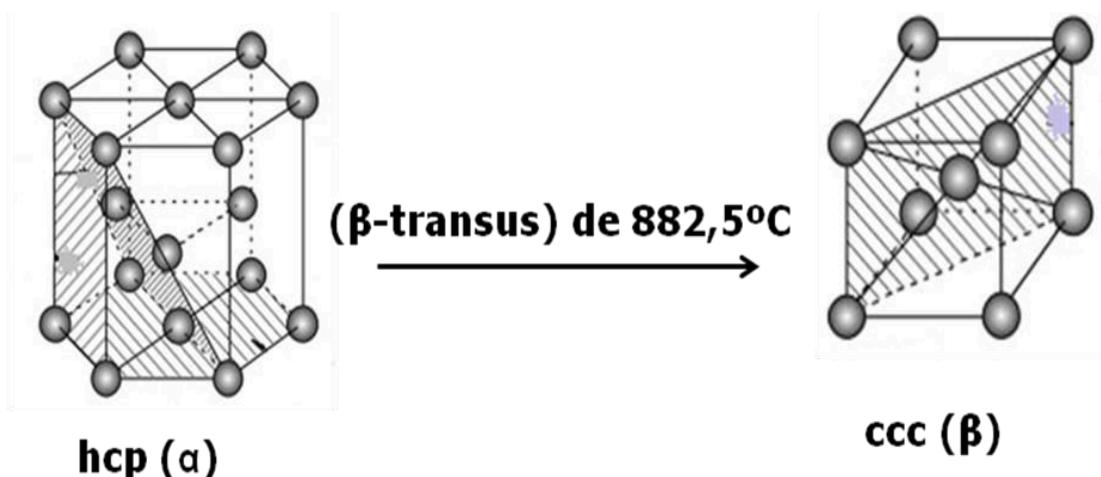


Figura 3.1 – Celas unitárias das fases α e β do titânio (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007).

A temperatura exata de transformação ($\beta \rightarrow \alpha$), conhecida como β -transus, é fortemente influenciada pela adição de elementos substitucionais e intersticiais e depende fortemente da pureza do metal. Quanto a influência dos elementos de liga na β -transus, estes podem ser classificados em α -estabilizadores, os quais apresentam a característica de aumentar a temperatura da transformação alotrópica, e elementos β -estabilizadores, os quais diminuem a temperatura de transformação alotrópica (LEYENS e PETERS, 2004). O alumínio (Al) como elemento substitucional e os elementos intersticiais oxigênio (O), nitrogênio (N) e carbono (C) são considerados elementos fortemente estabilizadores da fase α . Os elementos estabilizadores da fase β são divididos em elementos β -isomorfos, destacando-se neste grupo o vanádio (V), molibdênio (Mo) e o nióbio (Nb), e elementos β -eutetóides, onde se destacam o cromo (Cr), o ferro (Fe) e o silício (Si) (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007). A figura 3.2 mostra a influência dos elementos de liga sobre os diagramas de fases do titânio.

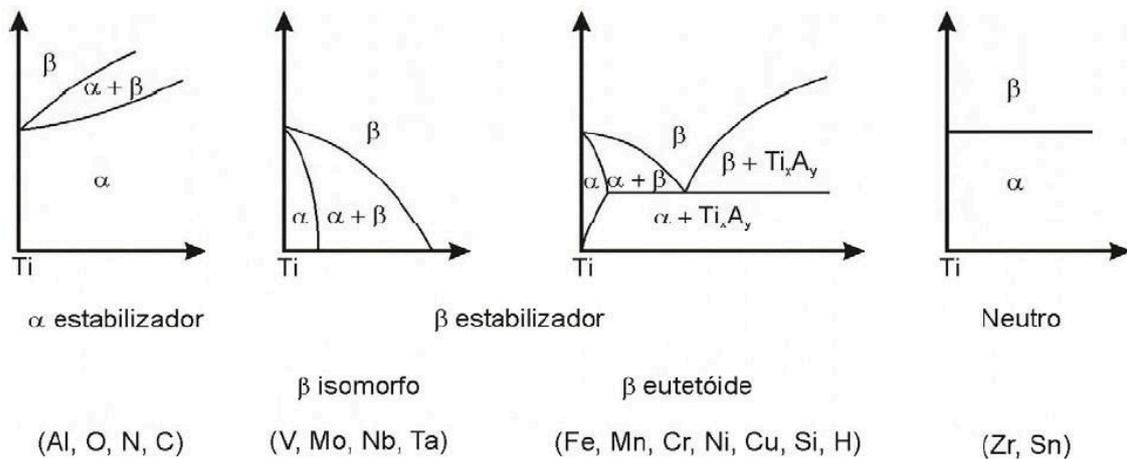


Figura 3.2 – Influência dos elementos sobre os diagramas de fases em ligas de titânio (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007).

Pode-se observar que os únicos elementos considerados neutros são o zircônio (Zr) e o estanho (Sn), e pouco influencia a β -transus, podendo atuar como β -estabilizadores em baixas concentrações, e como α -estabilizadores em concentrações mais elevadas (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007). No entanto, tem-se observado que o efeito β -estabilizador desses dois elementos é maior quando acompanhado por outros elementos betagênicos incorporados à liga (SOUZA, 2008). Estudos recentes mostraram que a adição de pequenas quantidades de Sn e Zr em ligas de titânio metaestáveis contribui para a estabilização da fase β , atuando na supressão das fases metaestáveis:

martensita (α'') e ômega (ω), as quais podem ser formadas durante o resfriamento rápido das ligas (HAO et al., 2006; ZHENG et al., 2006).

Através do controle de tratamentos térmicos e da adição de elementos de liga, podem ser produzidas grandes variações na microestrutura de ligas de titânio e conseqüentemente alterar suas propriedades significativamente (GABRIEL, 2008). Esses controles constituem a base para desenvolvimento de uma grande diversidade de ligas com propriedades características, que a depender da microestrutura podem ser classificadas em três categorias (ligas α , $\alpha + \beta$ e β), de acordo com sua posição numa seção do diagrama de fase binário do tipo β -isomorfo, mostrado esquematicamente na figura 3.3.

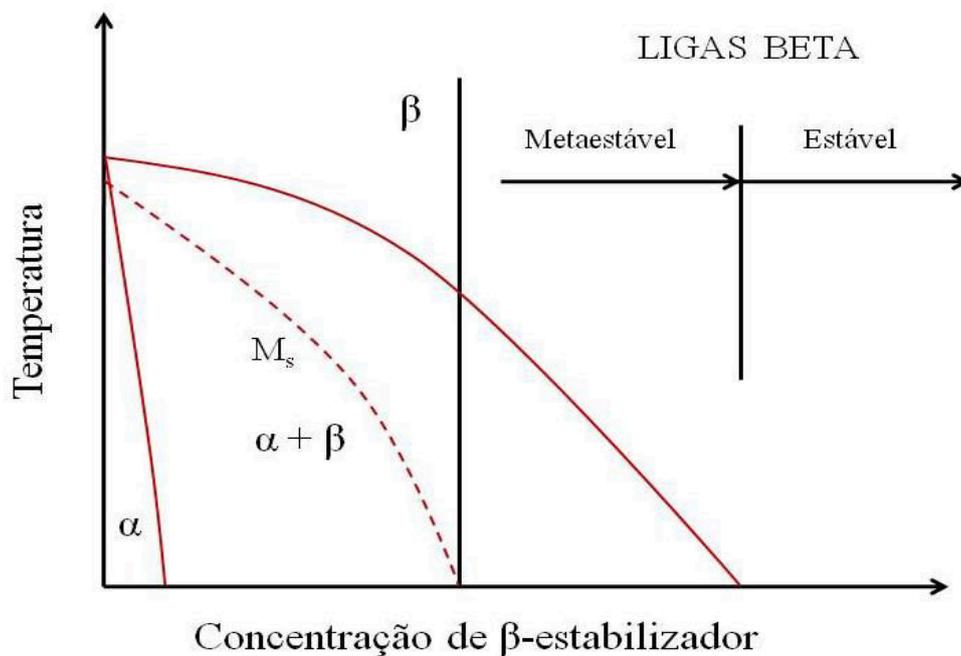


Figura 3.3 – Esquema de um diagrama de fase pseudo-binário do tipo β -isomorfo (LONG E RACK, 1998).

3.1.1 Ligas de titânio α

As ligas de titânio do tipo α são ligas que contêm somente elementos alfa-gênicos, e incluem o titânio em grau de pureza comercial. Algumas ligas podem conter pequenas quantidades de elementos β -estabilizadores, e sua microestrutura apresenta uma pequena fração volumétrica da fase β (menor que 10% em volume). Uma das principais

características dessas ligas é não permitir alterações no comportamento mecânico a partir de tratamentos térmicos (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007). São também indicadas para aplicações criogênicas, por não possuírem transição dúctil-frágil, e aplicações a altas temperaturas, devido à elevada resistência à fluência (TITANIUM, 1998).

3.1.2 Ligas de titânio $\alpha + \beta$

Esse grupo abrange ligas contendo entre 10 a 50% em volume da fase β , apresentando uma grande variedade de microestruturas, principalmente quando comparadas com as microestruturas das ligas do tipo α (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007). Em geral, nessa classe de ligas, o controle dos tratamentos térmicos pode possibilitar a melhoria nas propriedades e resistência mecânica à temperatura ambiente (SOUZA, 2008). Seu uso é limitado em temperaturas elevadas pela presença da fase β que diminui a resistência à fluência. A liga Ti-6Al-4V é um exemplo de liga do tipo $\alpha + \beta$, sendo também a mais utilizada. Tal liga foi concebida para ser aplicada no setor aeroespacial e devido a sua elevada disponibilidade, ótima trabalhabilidade e comportamento mecânico superior em baixas temperaturas, se tornou a composição mais comum entre as ligas de titânio. Além disso, a liga Ti-6Al-4V é, atualmente, a mais utilizada em implantes ortopédicos.

3.1.3 Ligas de titânio β

As ligas do tipo β possuem teores de elementos β -estabilizadores, apresentando uma microestrutura com fração volumétrica da fase β superior a 50%. Essas ligas também podem ser de natureza metaestável se decompondo nas fases $\alpha + \beta$ quando submetidas a tratamentos térmicos de envelhecimento (TITANIUM, 1998). Esses grupos de ligas apresentam a capacidade de serem endurecidas por precipitação da fase α , promovendo aumento de resistência mecânica sem comprometer drasticamente a ductilidade, sendo essa uma de suas principais características (KARASEVSKAYA et al., 2003). Para as ligas β de natureza estável, a quantidade de elementos betagênicos é tão alta que o envelhecimento não produz nenhum efeito sobre a microestrutura. As ligas β exibem ainda, excelente forjabilidade sob uma elevada gama de temperaturas e

oferecem a possibilidade singular de associar baixo módulo com alta resistência à corrosão (SOUZA, 2008).

A tabela 3.1 mostra uma lista das mais importantes ligas de titânio comerciais pertencentes as três categorias (α , $\alpha + \beta$ e β).

Tabela 3.1 – Importantes ligas de titânio comerciais (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007).

Nome Comercial	Composição da Liga (% massa)	T _{β} (°C)
Ligas α e Titânio CP*		
Grau 1	CP-Ti (0.2Fe, 0.18O)	890
Grau 2	CP-Ti (0.3Fe, 0.25O)	915
Grau 3	CP-Ti (0.3Fe, 0.35O)	920
Grau 4	CP-Ti (0.5Fe, 0.40O)	950
Grau 7	Ti-0.2Pd	915
Grau 12	Ti-0.3Mo-0.8Ni	880
Ti-5-2,5	Ti-5Al-2.5Sn	1040
Ti-3-2,5	Ti-3Al-2.5Sn	935
Ligas $\alpha + \beta$		
Ti811	Ti-8Al-1V-1Mo	1040
IMI 685	Ti-6Al-5Zr-0.5Mo-0.25Si	1020
IMI 834	Ti-5.8Al-4Sn-3.5Zr-0,5Mo-0.7Nb-0.35Si-0.06C	1045
Ti-6242	Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si	995
Ti-6-4	Ti-6Al-4V (0.20O)	995
Ti-6-4 ELI	Ti-6Al-4V (0.13O)	975
Ti-662	Ti-6Al-6V-2Sn	945
IMI 550	Ti-4Al-2Sn-4Mo-0.5Si	975
Ligas β		
Ti-6246	Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	940
Ti-17	Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr	890
SP-700	Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe	900
Beta-CEZ	Ti-5Al-2Sn-2Cr-4Mo-4Zr-1Fe	890
Ti-10-2-3	Ti-10V-2Fe-3Al	800
Beta 21S	Ti-15Mo-2.7Nb-3Al-0.2Si	810
Ti-LCB	Ti-4.5Fe-6.8Mo-1.5Al	810
Ti-15-3	Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn	760
Beta C	Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr	730
B120VCA	Ti-13V-11Cr-3Al	700

*CP – Comercialmente puro.

3.2 LIGAS DE TITÂNIO DESTINADAS A IMPLANTES ORTOPÉDICOS

Cerca de 70-80% dos implantes são realizados utilizando-se biomateriais metálicos. Esses biomateriais são notadamente importantes para a reconstrução de tecidos danificados, melhorando assim a qualidade de vida do paciente. Nos últimos anos, a demanda por esses biomateriais metálicos tem aumentado expressivamente, juntamente com a necessidade de melhoria em suas propriedades biológica e mecânica (NIINOMI et al., 2012).

Desde os anos 50, o titânio comercialmente puro (CP) foi utilizado como material para implantes cirúrgicos e instrumentação médica oferecendo razoável resistência mecânica e boa tolerância aos tecidos (WANG et al., 1996). Suas propriedades dependem do grau de pureza, definido segundo as concentrações de N, Fe e O (ASTM, 2000). Devido à limitação de suas propriedades relacionadas às aplicações ortopédicas, o interesse no titânio foi logo direcionado para suas ligas. A maioria das ligas de Ti utilizada para implantes ortopédicos possuem módulo de elasticidade entre 80 e 110 GPa. Esses valores são aproximadamente a metade dos valores de módulo encontrados em aços e em ligas a base de Co-Cr-Mo.

A Ti-6Al-4V do tipo $\alpha + \beta$ foi uma das primeiras a serem utilizadas em implantes ortopédicos, pois apresenta propriedades superiores, sendo ainda hoje bastante utilizada em aplicações biomédicas (RACK e QAZI, 2006). Ao longo dos anos foi observado que o vanádio e o alumínio eram indesejáveis como elementos de liga devido a problemas relacionados com toxicidade e transtornos neurológicos (NIINOMI et al., 2012).

Nas últimas décadas, novas composições de ligas de titânio, foram desenvolvidas para aplicações biomédicas. Entre o grupo de ligas desenvolvidas podem ser incluídas a Ti-6Al-7Nb e Ti-5Al-2,5Fe, as quais possuem propriedades semelhantes à Ti-6Al-4V. Mais adiante, uma nova geração de ligas que apresentam melhor biocompatibilidade e módulo de elasticidade mais baixo foram desenvolvidas incluindo as ligas Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF), Ti-15Mo-5Zr-3Al, Ti-15Mo-3Nb-3O (21SRx), Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0,2Pd, Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0,2Pd e Ti-35Nb-5Ta-7Zr (TNTZ) (LONG e RACK, 1998; NAG et al., 2007; TADDEI et al., 2004). No entanto, o módulo de elasticidade das ligas atualmente em uso ainda está longe do ideal.

Os módulos de elasticidade de várias ligas utilizadas em aplicações biomédicas, comparadas ao do osso humano, são mostrados na figura 3.4. Nota-se que as ligas de titânio são as que exibem o valor do módulo de elasticidade mais próximo do osso. A possibilidade de obter ligas de titânio com módulos mais baixos, através da adição de elementos de liga e tratamentos termo-mecânicos, tem sido o ponto central no desenvolvimento de novas ligas para aplicações ortopédicas (GEETHA et al., 2009; LONG e RACK, 1998; NIINOMI, 1998).

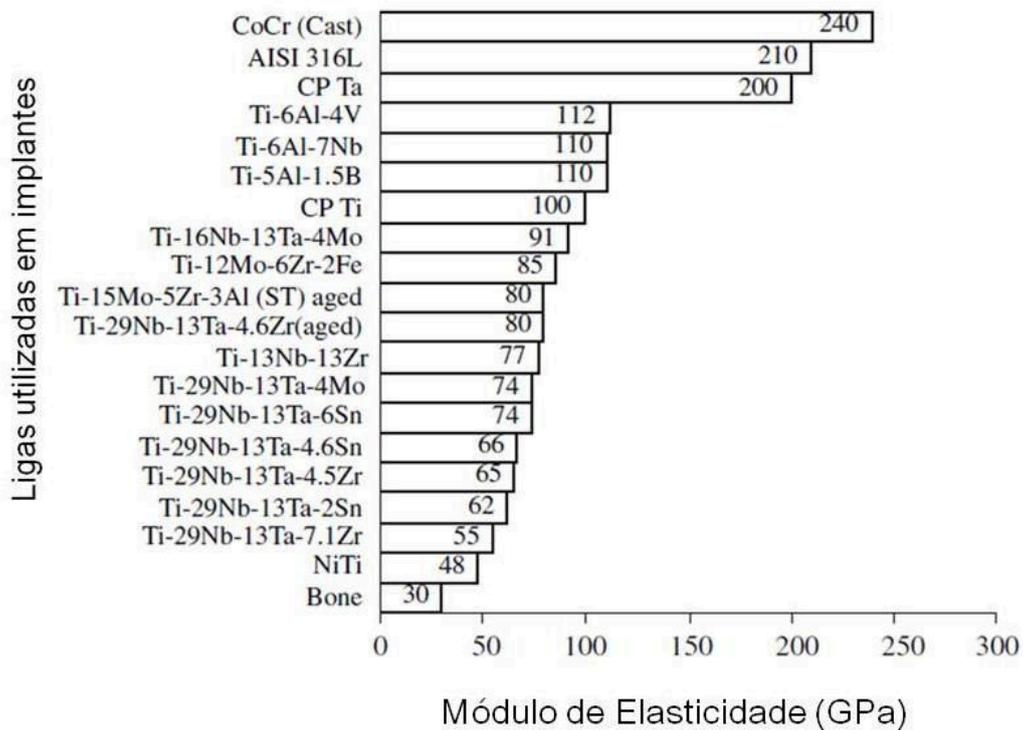


Figura 3.4 – Módulo de elasticidade de ligas para aplicações biomédicas (GEETHA et al., 2009).

Ligas com módulo de elasticidade o mais próximo possível do valor do osso humano são desejáveis para inibir o fenômeno de reabsorção óssea, mais conhecido como “stress shielding” (NIINOMI, 2008), o qual faz com que um tecido ósseo pouco solicitado fique sujeito a perder massa, e como consequência atrofiar. A diminuição do módulo de elasticidade das ligas utilizadas em implantes ortopédicos possibilita reduzir a rigidez dos dispositivos implantáveis acarretando em uma melhor distribuição de tensões na matriz óssea na qual o dispositivo está implantado (ALEIXO, 2009; LAHEURTE et al., 2010).

A busca de novos materiais com baixo módulo de elasticidade garantiu a admissão das ligas do tipo β nessa área. A tabela 3.2 apresenta alguns exemplos de ligas do tipo β desenvolvidas para aplicações biomédicas que apresentam baixo módulo de elasticidade.

Tabela 3.2 – Ligas de titânio do tipo β selecionadas para aplicações biomédicas (NIINOMI et al., 2012).

Ligas de Titânio	Padrão ASTM	Padrão ISO	Padrão JIS
Ti-13Nb-13Zr	ASTM F 1713	-	-
Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF)	ASTM F 1813	-	-
Ti-12Mo-5Zr-5Sn	-	-	-
Ti-15Mo	ASTM F 2066	-	-
Ti-16Nb-10Hf (Tiadyne 1610)	-	-	-
Ti-15Mo-2.8Nb-0.2Si	-	-	-
Ti-15Mo-5Zr-3Al	-	-	JIS T 7401-6
Ti-30Ta	-	-	-
Ti-45Nb	AMS 4982	-	-
Ti-35Zr-10Nb	-	-	-
Ti-35Nb-7Zr-5Ta	Task Force F-04.12.23	-	-
Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr	-	-	-
Ti-8Fe-8Ta	-	-	-
Ti-8Fe-8Ta-4Zr	-	-	-
Ti-35Nb-2Ta-3Zr	-	-	-
Ti-22.5Nb-0.7Ta-2.0Zr-1.2O (Gum Metal)	-	-	-
Ti-28Nb-13Zr-0.5Fe (TNZF)	-	-	-
Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn (Ti2448)	-	-	-
Ti-7.5Mo	-	-	-
Ti-12Mo-3Nb	-	-	-
Ti-12Mo-5Ta	-	-	-
Ti-12Cr	-	-	-
Ti-30Zr-7Mo	-	-	-
Ti-30Zr-3Mo-3Cr	-	-	-

Apesar de todos os esforços e do grande número de ligas desenvolvidas, as propriedades ideais para aplicação em implantes ortopédicos ainda não foram alcançadas em um único material. Para essa aplicação, deseja-se que o material possua excelente biocompatibilidade e resistência à corrosão no fluido corporal, alta resistência

mecânica e resistência à fadiga, baixo módulo de elasticidade, baixa densidade e boa resistência ao desgaste (SOUZA, 2008).

Recentemente, um novo grupo de ligas de Ti-Nb-Sn do tipo β foram introduzidas. Através do controle da composição e condições de tratamento térmico foi possível obter ligas com valores do módulo de elasticidade menor que 55 GPa. Segundo MIURA et al. (2011) a liga de composição Ti-35Nb-4Sn exibiu módulo de elasticidade de 40 GPa, o qual foi o menor valor do módulo de ligas de titânio do tipo β desenvolvidas para aplicações biomédicas. Outro aspecto interessante é que a resistência mecânica de ligas Ti-Nb-Sn pode ser melhorada através de tratamentos térmicos e mecânicos, além de apresentar boa resistência à corrosão (MIURA et al., 2011).

3.3 LIGAS DE TITÂNIO β

Durante os últimos anos, as ligas de titânio do tipo β têm se tornado uma classe importante de materiais. Essas ligas possuem uma boa combinação de alta resistência, baixa densidade e boa resistência à corrosão. Podem ser endurecidas por tratamentos térmicos e exibem uma excelente processabilidade a quente e a frio (ANKEM & GREENE, 1999).

3.3.1 Fases Metaestáveis

Na maioria das ligas de titânio β , a fase beta é de natureza metaestável e dependendo do tipo e quantidade de elementos de liga e dos tratamentos termo-mecânicos, essas ligas podem exibir diferentes fases e morfologias. Sabe-se que durante sua decomposição, numa condição fora do equilíbrio, estruturas de transição podem ser formadas (tabela 3.3): α' (hexagonal), α'' (ortorrômbica), ω (hexagonal) e β' (ANKEM & GREENE, 1999; SOUZA, 2008; ALEIXO, 2009).

Tabela 3.3 – Transformações de fase no estado sólido em ligas de Ti β .

Transformações no estado sólido
$\beta \rightarrow \alpha', \alpha''$
$\beta \rightarrow \omega$
$\beta \rightarrow \beta + \beta'$

A figura 3.5 mostra esquematicamente o diagrama de fases binário exibindo possíveis transformações de fases em ligas de titânio, com produtos de decomposição da fase β (NAG, 2008).

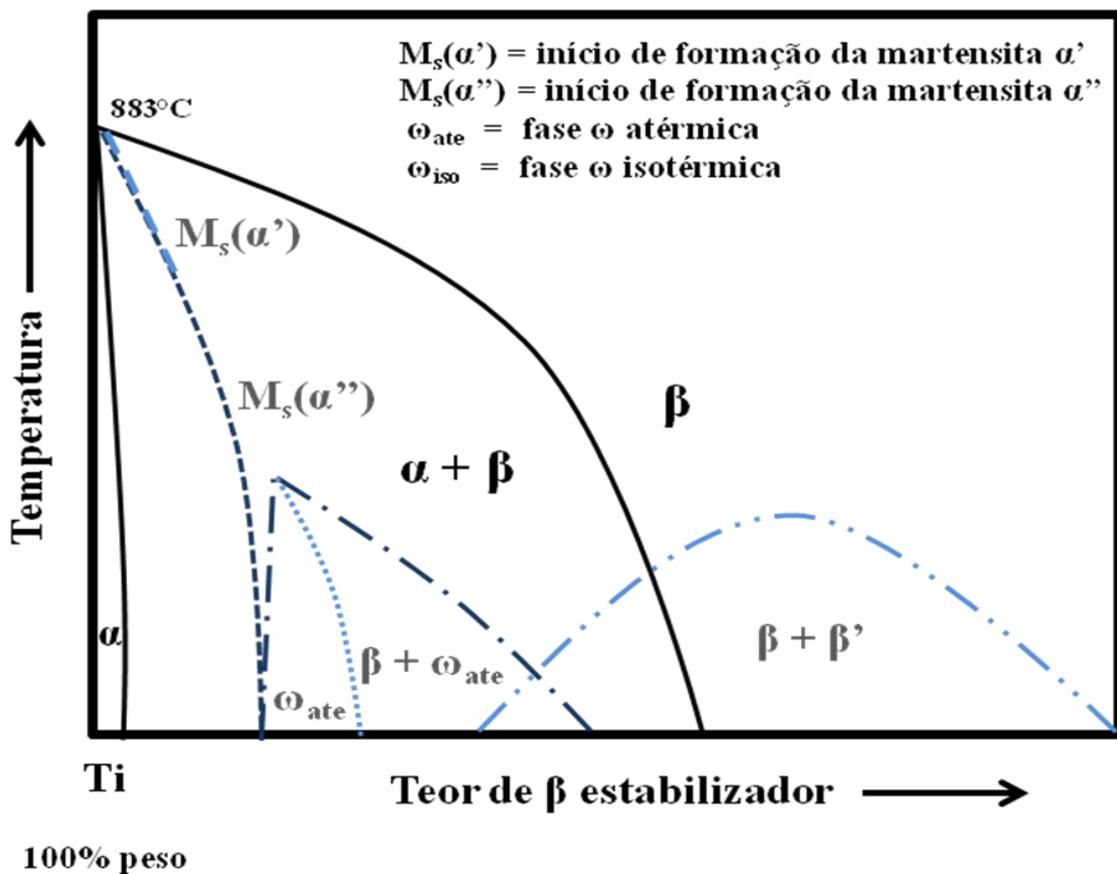


Figura 3.5 - Diagrama de fases binário exibindo possíveis transformações de fase em ligas de titânio, com produtos de decomposição da fase β (NAG, 2008).

A transformação da fase β para as fases martensíticas α' e α'' se dá por cisalhamento da rede cristalina. Essas transformações ocorrem sob condições de resfriamento rápido, a partir do campo β , ao transporem uma temperatura bem definida conhecida como M_s . Sua ocorrência é verificada quando a transformação $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ é suprimida devido ao pouco tempo para ocorrência de difusão, o que impossibilita a formação de núcleos de α . Outro fator pode estar relacionado a falta de concentrações mais elevadas de elementos β -estabilizadores para tornar a fase β metaestável termodinamicamente mais estável do que a fase martensita (SOUZA, 2008).

As estruturas martensíticas podem apresentar dois tipos de morfologia: massiva ou acicular. A massiva é constituída de grandes regiões irregulares com tamanhos que podem variar de 50 a 100 μm , as quais apresentam pequenos pacotes de placas quase paralelas. Esse tipo de microestrutura pode ser vista no titânio puro, em ligas muito diluídas ou naquelas que possuem uma M_s elevada (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007). A morfologia acicular ocorre em ligas de titânio com teor de elementos betagênicos mais elevado, podendo observar uma morfologia formada por placas primárias e secundárias (SOUZA, 2008).

Quando a quantidade de elementos betagênicos é pequena, a fase β metaestável pode se transformar em martensita hexagonal (α'). Para quantidades superiores de elementos β -estabilizadores, a fase β metaestável pode se transformar parcialmente em martensita ortorrômbica α'' após têmpera ou sob solitação mecânica à temperatura ambiente (HO et al., 1999).

Em uma transformação martensítica, as temperaturas de início (M_s) e final (M_f) da transformação estão intimamente ligadas à composição da liga. O aumento no teor de elementos de liga provoca a redução das temperaturas M_s e M_f . Quando M_f atinge um valor abaixo da temperatura ambiente, a fase β sofre uma transformação parcial. Mas se M_s também se encontra abaixo da temperatura ambiente, então a fase β é inteiramente retida (ZHOU et al., 2004). A quantidade de elemento β -estabilizador capaz de suprimir a transformação martensítica durante o resfriamento rápido depende do tipo de elemento de liga.

Quando a fase β é retida, alguns precipitados podem ser formados pelo aparecimento de regiões ricas e pobres em soluto na rede CCC. A região pobre em

soluto apresenta uma estrutura distorcida propensa à formação de fases metaestáveis. Em ligas com concentrações muito altas de soluto, a distorção da rede é pequena e as partículas metaestáveis são chamadas de β' , possuindo o mesmo arranjo cristalino. Para concentrações menores, a distorção da rede é mais elevada e as partículas assumem uma estrutura hexagonal denominada de fase ômega (ω) (SOUZA, 2008).

A fase ômega (ω) pode ser formada pela nucleação e crescimento durante envelhecimento nas temperaturas entre 200 e 500°C, chamada de ($\omega_{\text{isotérmico}}$) ou pelo colapso do plano da estrutura CCC ao longo da direção [111] durante o resfriamento rápido partindo do campo β , chamada de ($\omega_{\text{atérmico}}$). Em geral, a presença dessa fase pode elevar a resistência mecânica das ligas, porém a ductilidade diminui consideravelmente (KIM et al., 2006; ANKEM & GREENE, 1999. Além disso, o módulo de elasticidade da fase ω é ligeiramente superior ao da fase α , algo em torno de 165 GPa (ALEIXO, 2009).

Para teores mais elevados de elementos betagênicos adicionados às ligas, a fase ω se torna instável e não precipita. Nesse caso, a fase β sofre uma reação de separação de fases e a microestrutura passa a ser constituída pelas fases β e β' .

3.4 ADIÇÃO DE NIÓBIO (Nb) E ESTANHO (Sn) AO TITÂNIO

O uso do nióbio e do estanho em ligas de titânio têm sido frequentes devido à alta biocompatibilidade e capacidade de promoverem a redução do módulo de elasticidade. Os diagramas de equilíbrio de fases de sistemas como Ti-Nb e Ti-Sn são mostrados nas figuras 3.6 e 3.7, respectivamente. As condições de resfriamento que oferecem estruturas mais próximas do equilíbrio são aquelas obtidas por resfriamento em forno.

O diagrama de equilíbrio de fases de sistemas como Ti-Nb são do tipo isomorfo, conforme ilustrado na figura 3.6. O Nb apresenta elevado efeito β -estabilizador. Ligas de Ti contendo até 15% Nb em peso e submetidas a resfriamento brusco permitem obter estrutura essencialmente martensítica do tipo α' acicular. Ao se elevar tal teor, o resfriamento rápido conduz à formação de martensita ortorrômbica α'' . Quando tal teor atinge valores próximos a 27,5% Nb, a microestrutura de amostras dessa liga resfriadas rapidamente também é constituída pela fase β metaestável. Teores superiores a 55% Nb

permitem obter microestruturas formadas pela fase β estável. Em adição à fase β , o resfriamento rápido de ligas de Ti contendo Nb pode formar pequenas quantidades de fase ω quando o teor de Nb é próximo de 30% em peso. Em ligas com teores mais elevados que 36% de Nb a precipitação da fase ω é lenta (ALEIXO, 2009).

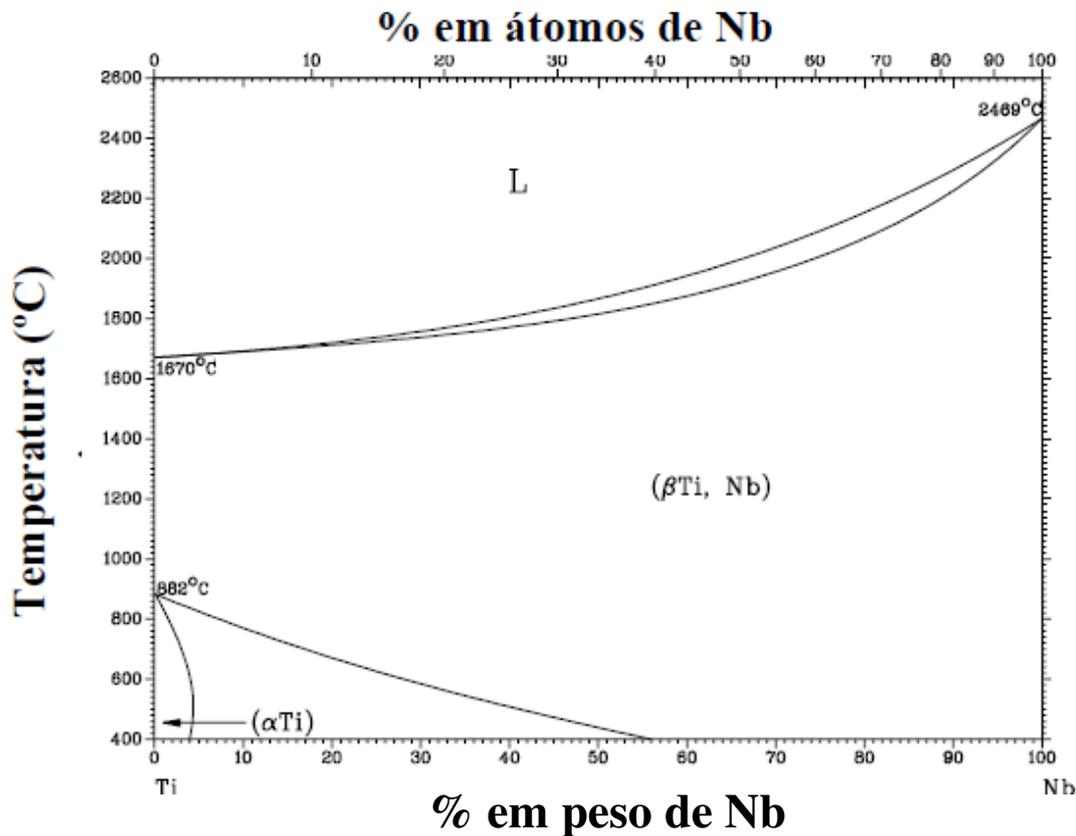


Figura 3.6 - Diagrama de fases no equilíbrio do sistema binário Ti-Nb (ASM INTERNATIONAL, 1996).

Na literatura, encontram-se registros de ligas de Ti-Nb que possuem baixo módulo de elasticidade, quando a concentração de Nb encontra-se na faixa de 10-20% e 35-50% em peso (AFONSO et al., 2007). Alguns relatos sugerem ainda que a adição de Sn em ligas Ti-Nb ajuda a estabilizar a fase β e suprime a ocorrência da fase ω , a qual é prejudicial às propriedades mecânicas, aumentando o módulo de elasticidade das ligas (HANADA et al., 2005). MATSUMOTO et al. (2005) investigaram o comportamento de uma liga de titânio de composição Ti-35Nb-4Sn submetida à laminação a frio e subsequente tratamento térmico, com a finalidade de obter um material que exibisse,

simultaneamente, baixo módulo de elasticidade e alta resistência mecânica. Os resultados mostraram que as amostras laminadas e tratadas termicamente exibiram um tamanho de grão refinado devido à transformação da fase α'' para a fase β . Eles obtiveram ligas com módulo da ordem de 52 GPa e observaram ainda, que a resistência mecânica da liga aumentou com o aumento da redução.

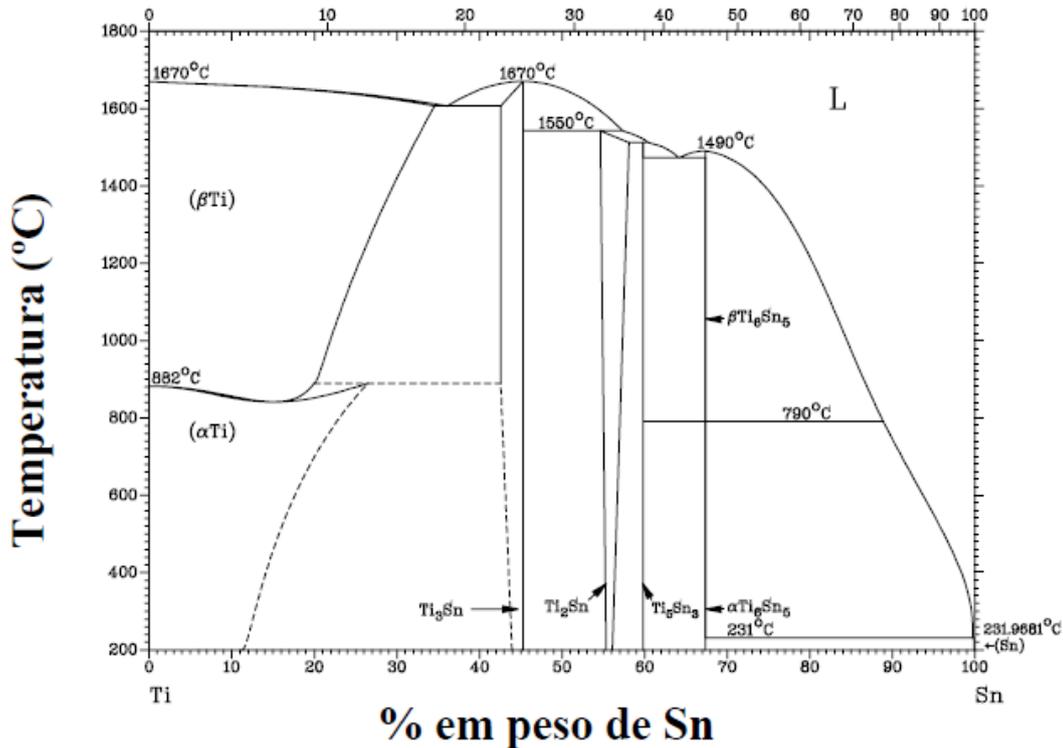


Figura 3.7 - Diagrama de fases no equilíbrio do sistema binário Ti-Sn (ASM INTERNATIONAL, 1996).

Variações no módulo de elasticidade por laminação a frio também foram relacionadas ao desenvolvimento de textura da fase α'' resultante da transformação martensítica induzida por tensão. MATSUMOTO et al. (2007) mostraram que o decréscimo no módulo de elasticidade para a liga Ti-35Nb-4Sn laminada a frio é consequência da anisotropia cristalográfica do módulo de elasticidade da fase α'' , acompanhada do desenvolvimento da textura (200) α'' [010] α'' (MATSUMOTO et al., 2007).

Outros autores também pesquisaram a influência do Sn em ligas de Ti e observaram que a temperatura de transformação martensítica diminui rapidamente com o aumento da quantidade de Sn na liga (ZHENG et al., 2006; HAO et al., 2006). Hao et

al. (2006) investigaram a influência dos elementos de liga Zr e Sn para ligas do sistema Ti-Nb e verificaram que o aumento da quantidade de Nb, Zr e Sn faz com que a fase martensítica α'' seja suprimida.

MIURA et al. (2011) investigaram a citotoxicidade da liga Ti-25Nb-11Sn do tipo β que foi obtida por fusão a arco, forjada a 1100°C e laminada a frio. A liga Ti-25Nb-11Sn apresentou boa estabilidade, baixo módulo de elasticidade e melhor biocompatibilidade quando comparada com a liga Ti-6Al-4V a qual é extensamente usada no campo ortopédico.

HANADA et al. (2005) avaliaram as propriedades mecânicas de ligas do tipo β Ti-Nb-Sn laminadas a frio, em função da adição de Nb e Sn. Foi observado que a adição de Sn em ligas Ti-Nb suprime a ocorrência da fase ω , e reduz o módulo de elasticidade. Verificou-se, ainda que através de processos termomecânicos pode-se obter valores mais baixos de módulo de elasticidade, e melhores propriedades mecânicas dessas ligas. Isso devido, provavelmente, a existência de finos grãos alongados da fase β ao longo da direção de laminação.

Neste contexto, as transformações de fases e propriedades mecânicas de ligas de Ti-Nb-Sn sob diferentes condições de tratamentos termo-mecânicos deve ser investigado a fim de determinar o uso potencial dessas ligas para aplicações biomédicas (ZHOU e LUO, 2011).

3.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS EM LIGAS DE TITÂNIO

No que diz respeito ao titânio e suas ligas, as propriedades mecânicas são afetadas, de forma significativa, pela microestrutura e tratamento termo-mecânicos aos quais foram submetidas (LONG e RACK, 1998). Sabe-se que o limite de resistência à tração de ligas de titânio pode variar desde 500 MPa, no caso do Ti C.P., até 1500 MPa para ligas β endurecidas por precipitação. Para ligas intermediárias, que apresentam microestrutura $\alpha + \beta$, os valores de resistência podem estar em torno de 900 a 1300 MPa. A tabela 3.4 mostra propriedades mecânicas, obtidas através do ensaio de tração, de algumas ligas desenvolvidas para aplicações biomédicas.

Tabela 3.4 – Propriedades Mecânicas de algumas ligas desenvolvidas para aplicações biomédicas (LONG e RACK, 1998; NIINOMI, 1998).

Liga	Resistência à tração (MPa)	Limite de escoamento (MPa)	Alongamento (%)	Redução de área (%)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Tipo de liga
Ti Grau 1	240	170	24	30	103	α
Ti Grau 2	345	275	20	30	103	α
Ti Grau 3	450	380	18	30	103	α
Ti Grau 4	550	485	15	25	104	α
Ti-6Al-4V ELI (recozida)	860-965	795-875	10-15	25-47	101-110	$\alpha + \beta$
Ti-6Al-4V (recozida)	895-930	825-869	6-10	20-25	110-114	$\alpha + \beta$
Ti-6Al-7Nb	900-1050	880-950	8.1-15	25-45	114	$\alpha + \beta$
Ti-5Al-2.5Fe	1020	895	15	35	112	$\alpha + \beta$
Ti-5Al-1.5B	925-1080	820-930	15-17	35	12	$\alpha + \beta$
Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0.2Pd (recozida)	860	790	21	64	89	$\alpha + \beta$
Ti-15Zr-4Nb-4Ta-0.2Pd (recozida)	715	693	28	67	94	$\alpha + \beta$
Ti-13Nb-13Zr (envelhecida)	973-1037	836-908	10-16	27-53	79-84	β
TMZF (Ti-12Mo-6Zr-2Fe) (recozida)	1060-1100	100-1060	18-22	64-73	74-85	β
Ti-15Mo (recozida)	874	544	21	82	78	β
Tiadyne 1610 (recozida)	851	736	10	82	81	β
21RX (Ti-15Mo-2.8Nb-0.2Si) (recozida)	979-999	945-987	16-18	60	83	β
Ti-35.3Nb-5.1Ta-7.1Zr	596.7	547.1	19	68	55	β
Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr	911	864	13.2	68	80	β

O aspecto de maior influência na ductilidade em ligas de titânio também está fortemente relacionado com a microestrutura. Quando se processa uma liga no campo β ao invés do campo $\alpha + \beta$, é possível obter maiores reduções de áreas, visto que a fase β é a que apresenta maior ductilidade (OLIVEIRA, 2004).

Ligas do sistema Ti-Nb, Ti-Nb-Sn apresentam uma particularidade quando submetidas a ensaios de tração. Esses materiais podem exibir invariavelmente o fenômeno de duplo-escoamento, onde o primeiro escoamento corresponde à tensão crítica necessária para induzir martensita α' a partir da fase β . O baixo valor da tensão para esse primeiro escoamento está ligado a um ligeiro aumento da vida útil de implantes fabricados com tais ligas para uso biomédico (LEYENS E PETERS, 2004).

3.6 OUTRAS CONSIDERAÇÕES

3.6.1 Modos de Fratura em Materiais Metálicos

Para entender os modos de fratura dos materiais metálicos é necessária a compreensão de alguns conceitos básicos da mecânica da fratura. Entre estes conceitos aparece a ductilidade, que corresponde à capacidade do material deformar sem que ocorra fratura (DIETER, 1981). Quando o material apresenta uma baixa ductilidade, as concentrações de tensões frequentemente causam trincas que podem dar origem a fraturas frágeis e catastróficas. Já nos materiais com comportamento dúctil, as tensões em pontos de concentração são redistribuídas, e o modo de fratura que governa esses materiais é o de fratura dúctil.

Qualquer processo de fratura envolve duas etapas em resposta a uma tensão imposta: a primeira é a formação da trinca, e a segunda é a propagação da trinca. O modo de fratura depende em grande parte do mecanismo de propagação. Para fratura dúctil o mecanismo de propagação de trinca é caracterizado por uma extensa deformação plástica na vizinhança da trinca que avança, sendo considerado um processo lento envolvendo trincas estáveis. Já no modo de fratura frágil, as trincas podem se propagar de maneira extremamente rápida, com muito pouca deformação plástica. Pode-se dizer que tais trincas são instáveis e sua propagação se dá de forma catastrófica.

3.6.1.1 Fratura Dúctil

Segundo ANDERSON (1995), a fratura dúctil é aquela que ocorre acima do limite de escoamento generalizado, ou seja, após a plastificação de toda a seção resistente do componente ou estrutura, de tal maneira que a deformação plástica torna-se visível macroscopicamente. As superfícies de fratura dúctil têm suas próprias características visíveis em níveis macroscópicos e microscópicos.

Especificamente em corpos de prova cilíndricos, a fratura dúctil é denominada taça-cone e isso se deve ao fato dela apresentar uma região central que correspondente à taça e outra que representa um tronco de cone que possui uma inclinação de aproximadamente 45° em torno da periferia do corpo de prova. Para corpos de prova

com geometria não cilíndrica, uma fratura dúctil é caracterizada por apresentar uma região central, denominada região fibrosa e outra inclinada de aproximadamente 45°, chamada zona de cisalhamento (CALLISTER, 2007).

Em geral, a fratura tem seu início no centro da amostra e, após a formação da estrição, o estado de tensões torna-se triaxial, de maneira tal que no centro da seção de menor diâmetro, tem-se a máxima tensão longitudinal e a máxima triaxialidade de tensões. Desta forma, com tensões crescentes, a trinca se propaga estavelmente, descrevendo um trajeto em zig-zag. Devido a este aspecto a fratura dúctil pode ser chamada de fratura por cisalhamento (ANDERSON, 1995).

Quando a fratura se aproxima da superfície livre do corpo de prova, a trinca segue a trajetória a 45° com o eixo, sem sofrer mais alterações na sua direção de propagação, formando a “zona de cisalhamento”, que se forma quando a triaxialidade de tensões é reduzida praticamente a zero, devido à pequena espessura resistente do corpo de prova.

Ainda de acordo com ANDERSON (1995), uma fratura dúctil com aspecto mais complexo apresenta, além das zonas fibrosas e de cisalhamento, uma região de separação caracterizada por um anel, com marcas radiais, por isso chamada “zona radial”. Esta região corresponde a uma região de fratura instável, na qual a trinca se propaga desde o final da zona fibrosa sem que haja aumento de tensões, o que não significa que a ductilidade de um corpo de prova seja dependente essencialmente da área da zona radial. O aparecimento da fratura na zona radial implica dizer que a ductilidade já sofreu decréscimo significativo. Quando o modo de fratura for caracterizado por coalescimento de microcavidades, geradas normalmente por inclusões ou outros defeitos internos, a fratura é considerada dúctil, com aspecto macroscópico de superfície de fratura fibrosa.

3.6.1.2 Fratura Frágil

A fratura frágil ocorre sem qualquer deformação plástica e por rápida propagação de trinca. A direção do movimento da trinca é aproximadamente perpendicular à direção da tensão de tração aplicada e fornece uma superfície de fratura relativamente plana (CALLISTER, 2007). HERTZBERG (1996) explica que a fratura frágil pode ocorrer por clivagem, quando houver ruptura de planos cristalográficos específicos, gerando um

aspecto de superfície de fratura macroscópico granulado ou facetado. Pode ocorrer ainda a propagação de trincas ao longo dos contornos de grão, gerando uma morfologia superficial em três dimensões dos grãos quando observado por microscopia eletrônica de varredura.

Informações mais detalhada relacionadas aos mecanismos de fratura dúctil e frágil podem ser tiradas a partir do exame microscópico, normalmente usando microscopia eletrônica de varredura (MEV). Estudos deste tipo são denominados fractográficos.

Os micromecanismos de fratura em metais podem ser classificados como alveolar, clivagem, intergranular ou por estrias (ANDERSON, 1995). A figura 3.8 ilustra os micromecanismos de fratura em materiais metálicos.

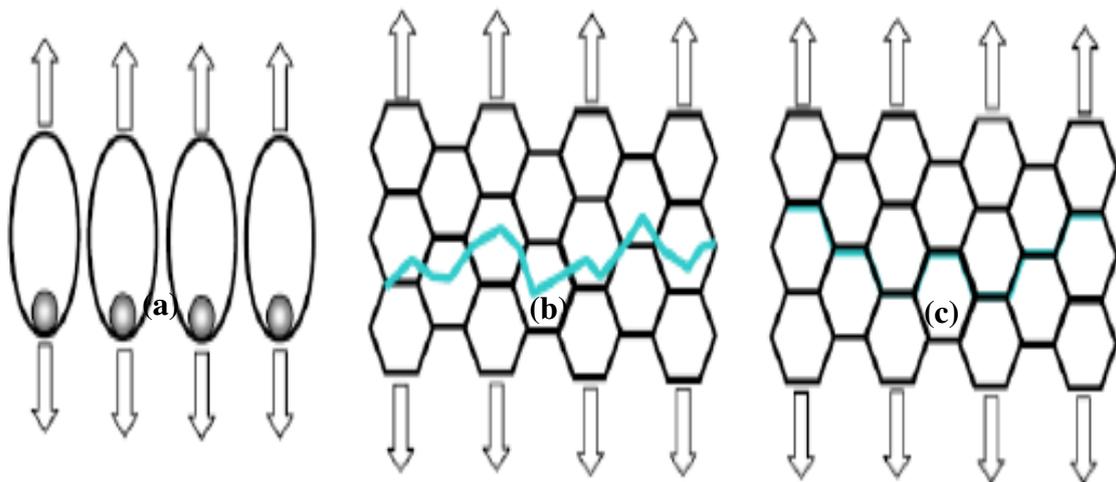


Figura 3.8 - Micromecanismos de fratura: (a) alveolar, (b) clivagem e (c) intergranular (ANDERSON, 1995).

A figura 3.9 apresenta exemplos de imagens fractográficas obtidas através de microscopia eletrônica de varredura ilustrando os quatro mecanismos de fratura.

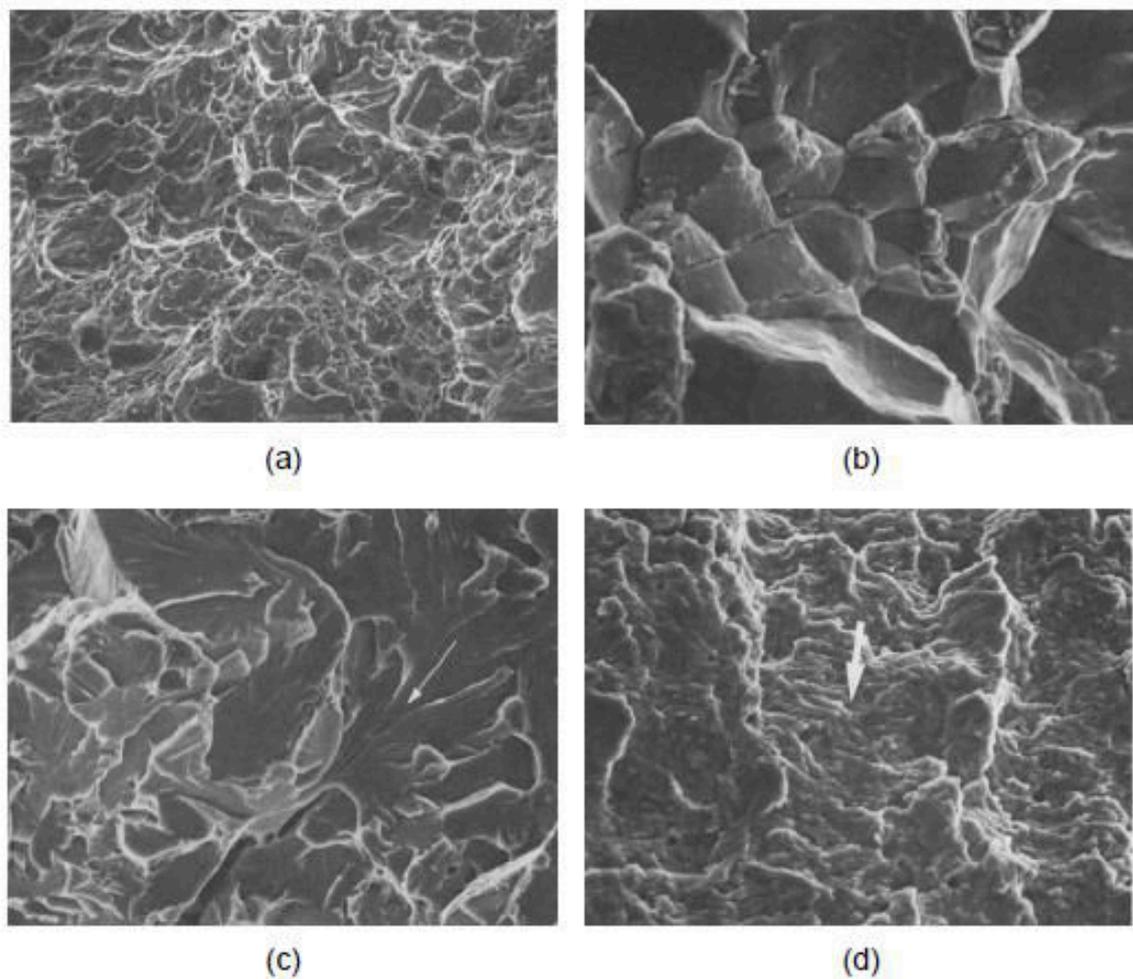


Figura 3.9 - Micromecanismos de fraturas (aumento de 2000x): (a) fratura dúctil, formada por alvéolos ou “dimples”, sob um ângulo entre 40° a 50° em relação à superfície fraturada; (b) fratura frágil, intergranular em um aço temperado; (c) fratura por clivagem em um aço temperado e (d) fratura por estrias do aço liga 8620 (WULPI, 1999).

3.6.2 Conformação via Laminação

Operações de conformação são aquelas nas quais a forma de uma peça de metal é alterada por deformação plástica; por exemplo, forjamento, laminação, extrusão e estiramento são técnicas de conformações usuais. Quando a deformação é realizada numa temperatura acima da temperatura de recristalização, o processo é denominado trabalho a quente; do contrário, é trabalho a frio. Quando o processo é aplicado em temperaturas pouco abaixo da recristalização ele é chamado de processo a morno. Para operações de trabalho a quente, grandes deformações são possíveis e ainda podem ser sucessivamente repetidas porque o metal remanesce é macio e dúctil. Também,

requisitos de energia de deformação são menores do que aqueles para o trabalho a frio. O trabalho a frio produz um aumento na resistência mecânica acompanhada de um decréscimo em ductilidade, uma vez que o metal endurece por deformação (CALLISTER, 2007).

Dentre os processos de conformação primários usuais, a laminação é um dos mais utilizados em metais por apresentar alta produtividade, controle dimensional e acabamento superficial de alta precisão. Segundo DIETER (1981), pode-se definir laminação como sendo o processo da deformação plástica em que o material é submetido a altas tensões compressivas decorrentes do prensamento dos rolos e pelas tensões cisalhantes superficiais que surgem devido ao atrito entre os rolos e o material.

Durante a laminação, raramente passa-se o metal somente uma vez entre os cilindros de laminação, pois a redução da área desejada normalmente não pode ser atingida em um só passe. Desse modo, o laminador deve ser capaz de submeter o material a uma sequência de passes. Utilizam-se variadas disposições de cilindros na laminação como mostrado na figura 3.10.

O mais simples é constituído por dois cilindros de eixos horizontais, colocados verticalmente um sobre o outro, chamado de laminador duo (figura 3.10(a)) podendo ser ou não reversível. Nos duos não reversíveis, o sentido de giro dos cilindros não pode ser invertido, e o material só pode ser laminado em um sentido. Nos duos reversíveis (figura 3.10(b)), a inversão de rotação dos cilindros permite que a laminação ocorra nos dois sentidos de passagem entre os rolos, aumentando a produtividade da máquina (HELMAM, 2005).

No laminador trio (figura 3.10(c)), os rolos sempre giram no mesmo sentido. No entanto, o metal pode ser laminado nos dois sentidos, passando-o alternadamente entre o rolo superior e o intermediário e entre intermediário e o inferior. Existem outros tipos de laminadores, dentre eles o quádruplo (figura 3.10(d)) e o agrupado (figura 3.10(e)) e são aplicados quando há o interesse de laminar materiais cada vez mais finos. Há ainda laminadores mais especializados, como o planetário, mostrado na figura 3.11, “passo peregrino”, Mannesmann, de bolas, etc (HELMAM, 2005).

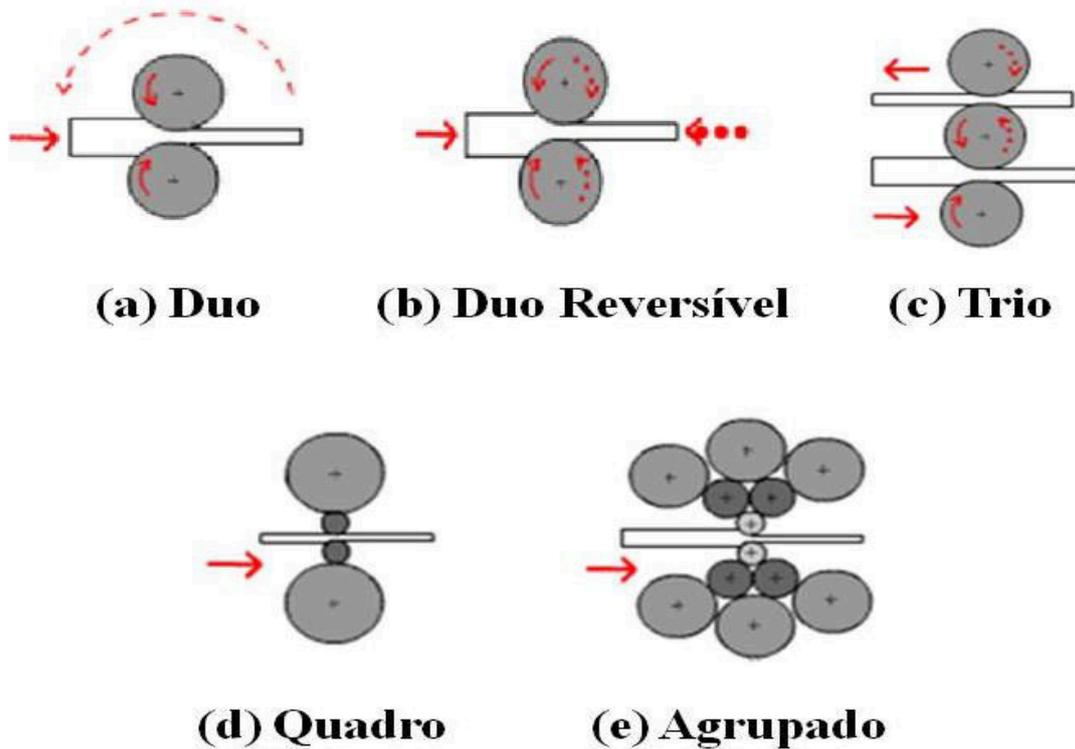


Figura 3.10 - Arranjos típicos de cilindros de laminação: (a) laminador duo; (b) laminador duo reversível; (c) laminador trio; (d) laminador quadro, (e) laminador agrupado.

Os processos de laminação podem ser classificados em: laminação a quente e laminação a frio. Consideram-se operações de conformação a quente, aquelas efetuadas numa temperatura tal que, após certa deformação estabelece-se um equilíbrio entre as velocidades de encruamento e de amaciamento de um metal. Desse modo, o efeito do encruamento não se acumula e a deformação ocorre numa tensão de escoamento sensivelmente constante, caso a velocidade de deformação seja constante (HELMAM, 2005).

Orowan sugeriu que para uma dada velocidade de laminação, a temperatura na qual o processo de laminação pode ser considerado a quente é da ordem da temperatura de recristalização do metal, que está entre $2/3$ e $3/4$ da sua temperatura absoluta de fusão, em graus Kelvin (HELMAM, 2005).

Este tipo de laminação possui a vantagem de possibilitar grandes reduções num número pequeno de passes por não haver aumento na dureza do material e principalmente por não ocorrer o encruamento do material em função deste se encontrar

em alta temperatura. Por outro lado, há o comprometimento no acabamento superficial, na espessura e planicidade do produto final.

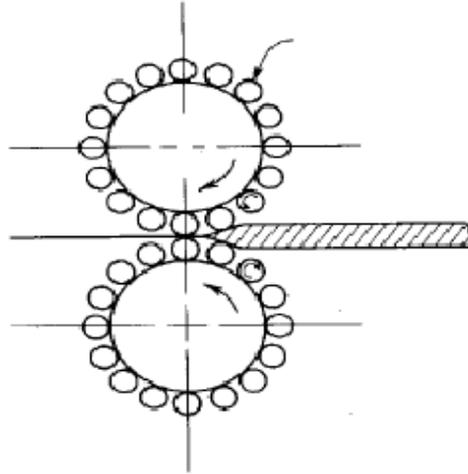


Figura 3.11 - Arranjo dos rolos num laminador planetário (DIETER, 1981).

A laminação a quente permite o emprego de menor esforço mecânico e, para a mesma quantidade de deformação, as máquinas necessárias são de capacidade inferior que no trabalho a frio. A estrutura do metal é refinada pelo trabalho a quente, de modo que sua tenacidade melhora, pois além de refinar a estrutura, elimina a porosidade, segrega as impurezas, e outras inclusões são comprimidas na forma de fibras, com orientação definida, o que torna o metal mais resistente numa determinada direção e com esse processo é possível deformar mais profundamente que o trabalho a frio, devido à continuada recristalização que ocorre durante o processo. WANG et al . (2011) estudaram o efeito da laminação a quente sobre o refino de grão e nas propriedades mecânicas de ligas de magnésio e observaram que o tamanho de grão diminui consideravelmente com o aumento do número de passes de laminação e o inverso acontece com o limite de escoamento e a elongação percentual obtidos através do ensaio de tração.

Segundo CALLISTER (2007), o processo de laminação a frio ocorre em temperaturas abaixo da temperatura de recristalização do metal acarretando num aumento de dureza em consequência da deformação plástica do material, onde a cada passe o metal sofre encruamento aumentando a resistência do produto final, porém com perdas significativas na ductilidade.

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

No desenvolvimento experimental deste trabalho foram estudadas quatro composições de ligas de titânio: Ti-35Nb; Ti-35Nb-2,5Sn; Ti-35Nb-5,0Sn e Ti-35Nb-7,5Sn utilizando-se os procedimentos listados a seguir. Todas as composições das ligas apresentadas neste texto são dadas em porcentagem em massa.

- Preparação das matérias-primas;
- Obtenção das ligas por fusão a arco voltaico;
- Tratamentos termo-mecânicos;
- Análise química;
- Análise microestrutural via microscopias óptica e eletrônica de varredura;
- Análise por difração de raios-X;
- Obtenção do módulo de elasticidade através de ensaios de tração e de ultra-som;
- Medida de dureza Vickers;
- Ensaios de tração;

O fluxograma apresentado na figura 4.1 mostra as etapas realizadas durante o desenvolvimento deste trabalho.

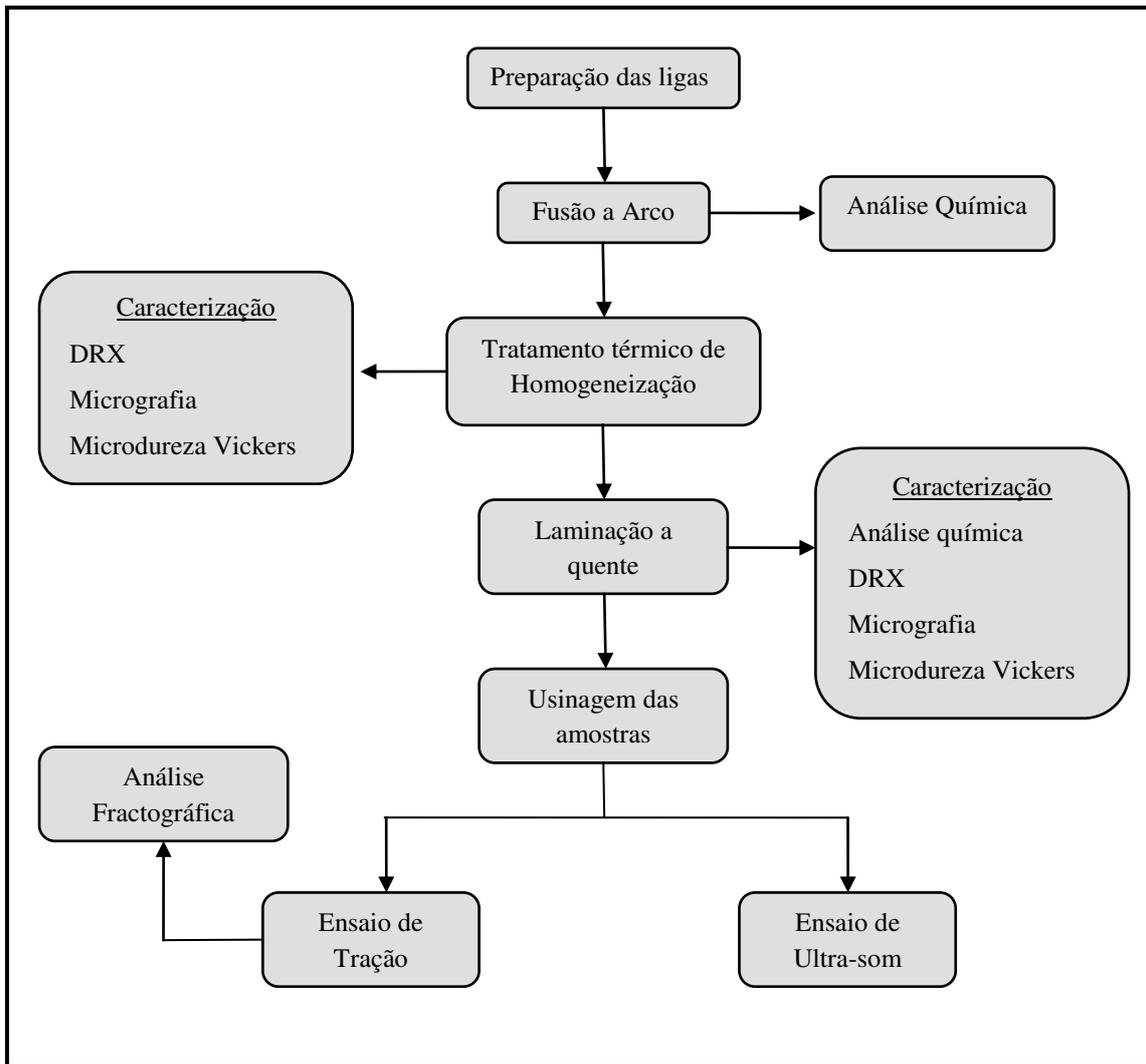


Figura 4.1- Fluxograma esquemático com as etapas realizadas durante o trabalho.

4.1 OBTENÇÃO DAS LIGAS

4.1.1 Preparação das matérias-primas

As ligas foram produzidas a partir de Ti, Nb e Sn comercialmente puros. O Ti grau 1 de alta pureza foi adquirido em forma de barras, e o Nb na forma de placas, ambos foram cortados em pedaços menores e decapados quimicamente, enquanto que o Sn foi utilizado na forma de grânulos. Os graus de pureza e a procedência dos metais são apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Matérias primas utilizadas na preparação das ligas.

Elemento	Pureza (%)	Procedência
Titânio	99,99	MDT IMPLANTES ORTOPÉDICOS
Nióbio	99,50	CBMM
Estanho	99,99	Sigma Aldrich

Para a decapagem do titânio utilizou-se uma solução ácida composta de água destilada, ácido nítrico (HNO_3) e ácido fluorídrico (HF) na proporção 1:1:1 com o objetivo de remover os óxidos formados na superfície. Para o nióbio, utilizou-se uma solução de 10 mL de água destilada, 50 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4), 20 mL de ácido nítrico (HNO_3) e 20 mL de ácido fluorídrico (HF), com a mesma finalidade. O estanho foi adquirido livre de oxidação, não precisando assim, ser decapado. Após a decapagem, os materiais foram lavados em água corrente, em álcool etílico, e em seguida, secos com ar quente.

Com os materiais limpos e secos, foi realizado a pesagem de cada um dos metais. As massas foram pesadas por meio de uma balança analítica, com o objetivo de atingir, o mais próximo, as composições estudadas e visando-se obter lingotes de 70 g. Desse modo, os materiais se encontravam prontos para serem fundidos.

4.1.2 Fusão a Arco-Voltaico

As ligas foram preparadas através da fusão dos elementos utilizando forno a arco voltaico com eletrodo não consumível de tungstênio, sob atmosfera de argônio puro (99,999%) e cadinho de cobre refrigerado a água (Análogica Instrumentação e Controle, modelo AN9270). O forno de fusão a arco voltaico é constituído por uma câmara cilíndrica de aço inoxidável, com parede dupla para permitir a refrigeração do forno. O conjunto possui sistemas de vácuo e de injeção de argônio, que permitem obter atmosfera inerte. A câmara possui uma janela que auxilia na visualização da fusão. A abertura do arco é realizada por uma fonte de rádio frequência, de forma automática, sem contato do eletrodo com o cadinho. A figura 4.2 mostra o forno a arco utilizado

para fusão das ligas. A figura 4.3 ilustra o lingote formado após a fusão sobre o cadinho de cobre.



Figura 4.2 – Forno a arco-voltaico utilizado para a obtenção das ligas.



Figura 4.3 – Lingote obtido após a fusão dos elementos de partida.

Os lingotes foram refundidos por seis vezes com a finalidade de assegurar homogeneidade e a completa fusão dos elementos, principalmente do nióbio, o qual possui ponto de fusão mais elevado. Para obtenção dos lingotes de 140g, foi realizada a fusão de dois lingotes de 70g e refundidos por mais duas vezes, obtendo-se um total de

oito fusões para cada composição. A figura 4.4 ilustra o aspecto e a forma final dos lingotes de 140 e 70 g, obtidos após a fusão.



Figura 4.4 – Lingotes obtidos após o processo de fusão: (a) 140g e (b) 70g.

4.1.3 Tratamentos Térmicos e Termo-mecânicos

As ligas preparadas em forno a arco foram inicialmente submetidas a tratamento térmico de homogeneização composicional em forno sob atmosfera de argônio, conforme mostrado na figura 4.5. Neste tratamento, as ligas foram homogeneizadas a 1000°C por 12h e resfriadas em forno.



Figura 4.5- Forno a vácuo utilizado no tratamento térmico das ligas.

Depois de homogeneizados, os lingotes foram tratados termicamente a 800°C por 15 min com resfriamento em água. Inicialmente, foi avaliado o efeito da deformação, ou seja, porcentagem de redução da espessura inicial do lingote, sobre a microestrutura final das ligas submetidas a ensaios de laminação a quente, consistindo em um único passe seguido de têmpera em água. Estes ensaios foram realizados no laboratório de ensaios e metalurgia da COPPE / UFRJ. Para este fim foram utilizados lingotes de 70 g das ligas, os quais foram torneados de maneira a fornecer cilindros com diâmetros indicados na tabela 4.2 e com altura de 8,5 mm. Foram preparados três corpos de prova para laminação compostos por chapas de aço AISI 1020 com espessura de 8,5 mm nos quais foram inseridos os cilindros das ligas como mostrado na figura 4.6(a). Desta maneira, as amostras das quatro ligas são processadas sob as mesmas condições.

Tabela 4.2– Condições de processamento das amostras homogeneizadas a 800 °C por 15 min com resfriamento em água.

Liga	Diâmetro (mm)	Espessura Inicial (mm)	Espessura Final (mm)	Deformação (%)
Ti-35Nb	9,8	8,5	8,5	0
			6,6	22
			5,1	40
Ti-35Nb-2,5Sn	10,4	8,5	8,5	0
			6,6	22
			5,1	40
Ti-35Nb-5,0Sn	7,8	8,5	8,5	0
			6,6	22
			5,1	40
Ti-35Nb-7,5Sn	9,1	8,5	8,5	0
			6,6	22
			5,1	40

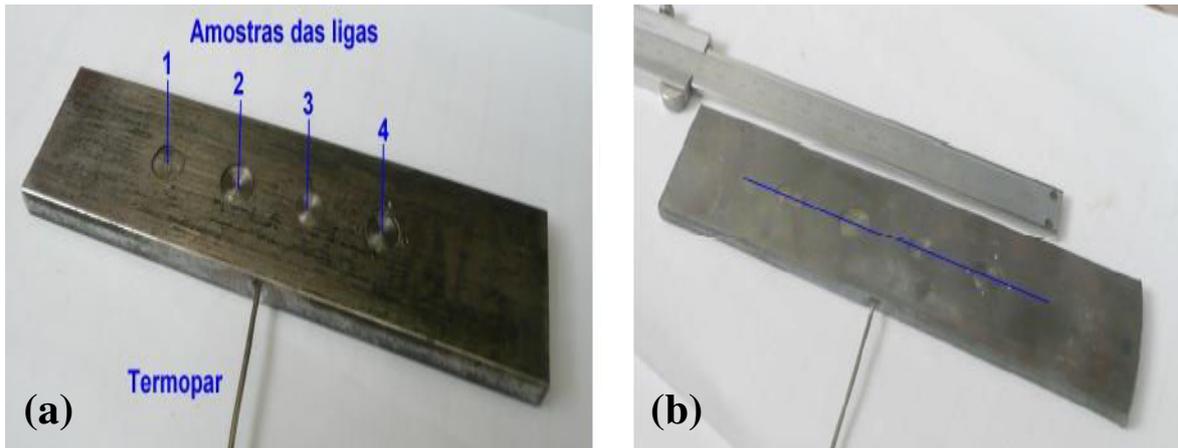


Figura 4.6 - Corpo de prova de laminação das amostras das ligas embutidas, antes (a) e após redução de espessura de 22% (b).

Os ensaios foram realizados após reaquecimento das amostras a 800°C por 15 min. Com vistas à caracterização da microestrutura ao final do reaquecimento, uma amostra cilíndrica de cada uma das ligas foi submetida a este tratamento e temperado em água. Dois dos corpos de prova foram laminados. As deformações foram realizadas em um único passe, imediatamente após a saída do forno, sendo as espessuras finais de 6,6 e 5,1 mm. Após o passe o material foi temperado em água, de modo a prevenir transformação difusional. O material para caracterização metalográfica no plano longitudinal foi extraído realizando o corte da chapa, como indicado na Figura 4.6 (b). Depois de avaliado o efeito da deformação sobre a microestrutura, ficou decidido que todo o estudo seria voltado para as amostras que sofreram maior porcentagem de redução, aproximadamente 40%.

Para esta finalidade, lingotes de 140g foram conformados via laminação a quente na temperatura de trabalho de 800°C com resfriamento em água, obtendo-se chapas com uma redução de 40% e espessura final de 8 mm. Para esta operação, os lingotes foram alojados em chapas de aço AISI 1020 com espessura de 12,7 mm, e posicionados de modo a coincidir seu eixo transversal menor com a direção normal da chapa. Um termopar foi inserido no orifício lateral da chapa, para permitir o controle da temperatura durante a laminação no campo β . O esquema montado para a laminação do lingote é mostrado na figura 4.7. Os valores aproximados das dimensões transversais dos lingotes e da temperatura de laminação são apresentados na tabela 4.3.

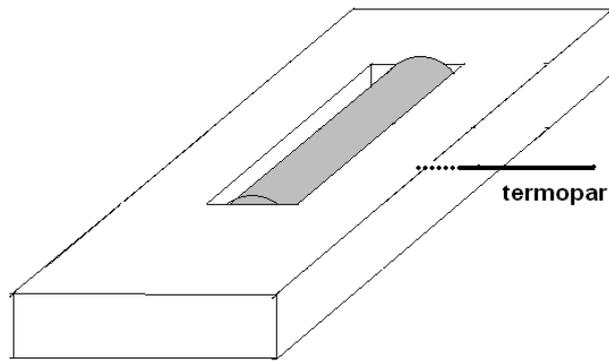


Figura 4.7 – Montagem do lingote na chapa de aço para laminação com controle de temperatura.

Tabela 4.3 – Dimensões e condições de processamento

Liga	Dimensão transversal menor / maior (mm)	Espessura final da chapa (mm)	Largura média final do lingote (mm)	Temperatura do 2º passe (°C)	Deformação total (verdadeira)
Ti-35Nb	16 / 24	8,0	25,8	>700 ^(a)	0,41
Ti-35Nb-2,5Sn	18 / 21	7,9	25,5	737	0,37
Ti-35Nb-5,0Sn	17 / 22	8,0	24,0	707	0,42
Ti-35Nb-7,5Sn	16 / 24	8,0	25,8	660	0,38

(a) valor estimado pelo tempo de laminação; a temperatura não foi medida por falha do termopar.

Antes de cada passe da laminação, as amostras foram reaquecidas a 800°C por 15 min. O primeiro passe consistiu numa pequena redução da espessura da chapa, para 12 mm, visando o preenchimento do alojamento pelo material do lingote. No segundo passe, foi realizada a deformação até a espessura final de 8 mm. Em todos os casos a deformação foi efetuada no campo de estabilidade da fase β . O resfriamento em água até a temperatura ambiente (25 °C) iniciou-se 5 s após a laminação, e o valor da taxa de resfriamento entre 650°C e 150°C foi de aproximadamente 200°C/s. O aspecto inicial e final do conjunto laminado é mostrado na Figura 4.8 (a) e (b), respectivamente.

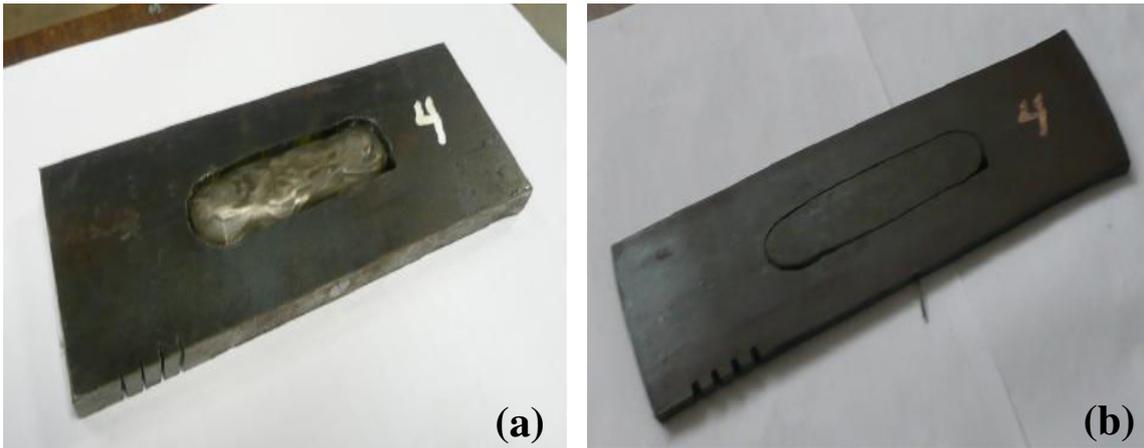


Figura 4.8 – Conjunto de lingote e chapa de aço antes (a) e depois da laminação (b).

Desse modo, é possível resumir as condições utilizadas neste estudo da seguinte maneira: as ligas utilizadas foram: (1) Ti-35Nb; (2) Ti-35Nb-2,5Sn; (3) Ti-35Nb-5,0Sn e (4) Ti-35Nb-7,5Sn; e os processamentos foram: (a) homogeneização a 1000°C por 12h seguido de resfriamento em forno; (b) homogeneização a 800°C por 15 min, seguido de resfriamento em água; (c) laminação a 800°C seguido de resfriamento em água com redução de espessura de 22%; (d) laminação a 800°C seguido de resfriamento em água com redução de espessura de 40%.

4.2 MICROSCOPIA ÓPTICA E ELETRÔNICA DE VARREDURA

Na preparação metalográfica, as amostras foram cortadas e embutidas a frio. Em seguida lixadas com lixas de SiC de grana 120, 220, 320, 400, 600, 800, 1.200 e 1.500, e então polidas utilizando-se uma politriz Arotec modelo Aropol-V2 e panos com abrasivo de suspensão de diamante de 6,0 e 3,0 μm , sequencialmente, lubrificados com álcool etílico, e posteriormente polidas com suspensão de alumina de 1 μm . Para a revelação da microestrutura foi empregada uma solução de ataque químico de Kroll consistindo de 6 mL de HNO_3 , 3 mL de HF e 91 mL de H_2O . Em seguida, as amostras foram analisadas e fotografadas em um microscópio óptico (Carl ZEISS Axio SCOPE A.1 (figura 4.9)). A análise microestrutural mais detalhada foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (JEOL JCM-5700 CARRY SCOPE (figura 4.10)), obtendo-se imagens por elétrons secundários. A preparação das amostras para a análise por

microscopia eletrônica de varredura envolveu procedimento semelhante ao da análise por microscopia óptica.



Figura 4.9 - Microscópio óptico modelo Carl ZEISS Axio SCOPE A.1.



Figura 4.10 – Microscópio eletrônico de varredura - JEOL JCM-5700.

As superfícies de fratura dos corpos de prova após ensaio de tração também foram analisadas utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura citado, com o objetivo de identificar os micromecanismos de fratura.

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A análise de difração de raios-X foi realizada a partir de amostras lixadas e polidas expostas a radiação Cu-K α ($\lambda= 1,54 \text{ \AA}$) em um equipamento XRD-6000 SHIMADZU (figura 4.11) de acordo com as seguintes especificações: tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, varredura de 1,2 $^\circ$ /min, com variação 2θ de 30 a 90 $^\circ$. Para a identificação das fases foram utilizadas as fichas de padrões cristalográficos do JCPDS (Joint Committee for Power Diffraction Standards).

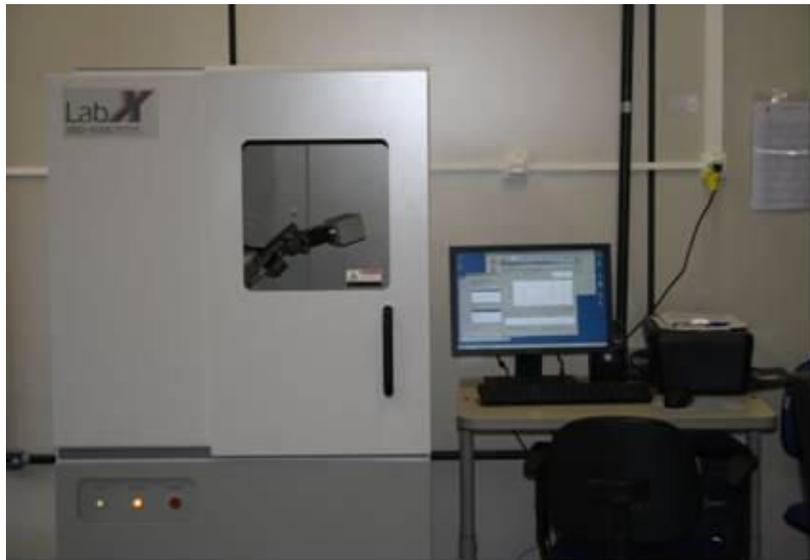


Figura 4.11 – Difratorômetro de Raios-X - SHIMADZU.

4.4 DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE OXIGÊNIO E NITROGÊNIO

Esta análise foi realizada na liga Ti-35Nb-2,5Sn no estado bruto de fusão e em todas as composições estudadas na condição final do processamento, ou seja, após a laminação a quente com resfriamento em água e redução de espessura de 40%. Amostras foram cortadas e enviadas ao Instituto Nacional de Tecnologia – INT, para a determinação dos teores de nitrogênio (N $_2$) e oxigênio (O $_2$) através da fusão em ambiente de gás inerte utilizando-se um equipamento Leco. Os sinais detectados são comparados ao material de referência e o resultado é apresentado em porcentagem de oxigênio e nitrogênio. Os teores de O $_2$ e N $_2$ dos materiais de referência são baseados na norma ASTM E 1409-08.

4.5 ENSAIO DE MICRODUREZA

O ensaio de dureza Vickers foi aplicado em amostras embutidas, lixadas e polidas conforme determinam os procedimentos de preparação e análise das normas ASTM E92 (2003) e ASTM E384 (2009). Na determinação da dureza das fases observadas nas microestruturas foi utilizado um microdurômetro Vickers da Shimadzu modelo HMV-2T (figura 4.12(a)), que conta com um microscópio óptico acoplado com indentador, o qual permite a medida das diagonais da impressão resultantes do ensaio (figura 4.12(b)).

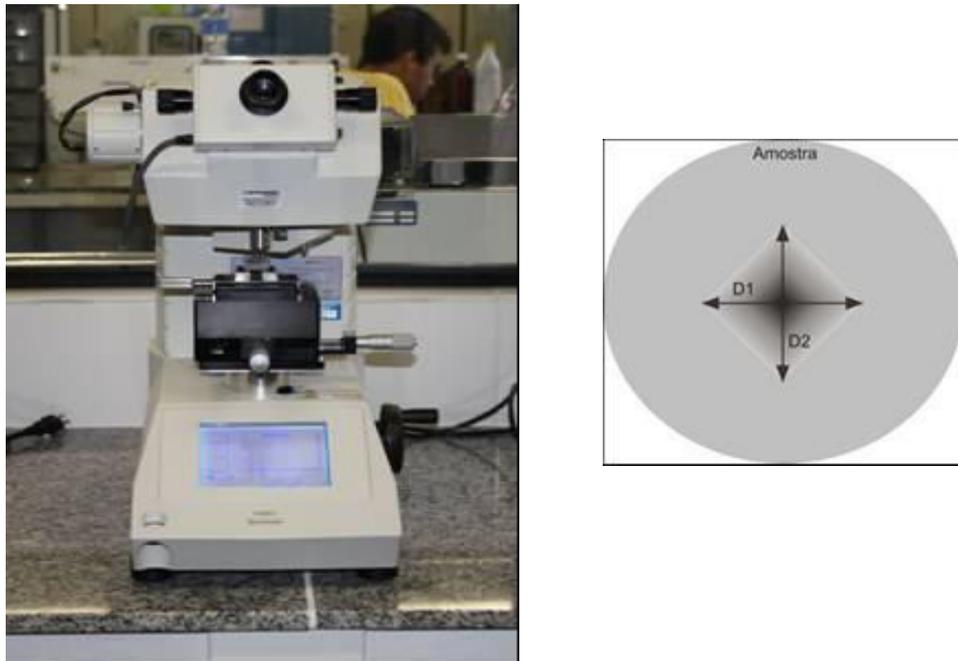


Figura 4.12 – Equipamento utilizado para as medidas de microdureza Vickers e diagrama esquemático da impressão.

A carga aplicada produz um losango e a microdureza Vickers pode ser determinada através da equação 4.1:

$$HV = \frac{1,8544F}{D^2} \quad (4.1)$$

onde D (em μm) é a média dos comprimentos das diagonais D1 e D2 da impressão provocada pelo indentador e F é a carga aplicada (kgf).

Para cada amostra foram realizadas cinco indentações com carga de 200 gf aplicada por um período de tempo de 15 segundos, obtendo-se média e desvio padrão. Esse ensaio também foi empregado para estimar, por meio da variação de microdureza, os efeitos dos tratamentos termo-mecânicos aos quais as ligas foram submetidas.

4.6 ENSAIO DE TRAÇÃO

As propriedades mecânicas de limite de escoamento, limite de resistência à tração, alongamento percentual e redução de área foram determinadas através do ensaio de tração. As dimensões do corpo de prova foram 40 mm de comprimento, raio de concordância de 12,5 mm e área de seção de 4x4 mm. Os corpos de prova foram obtidos por usinagem (eletroerosão) na qual o eixo de simetria seguiu a direção de laminação. A figura 4.13 ilustra as dimensões e a forma do corpo de prova utilizado para o ensaio de tração.

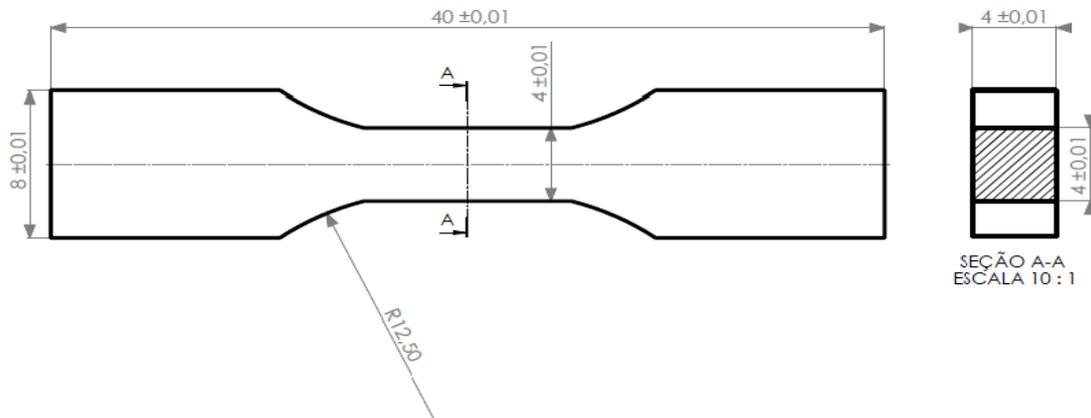


Figura 4.13- Dimensões do corpo de prova de tração.

Foram ensaiados quatro corpos de prova para cada composição da liga, utilizando-se um equipamento INSTRON 3367 (figura 4.14), com célula de carga de 30 kN, à temperatura ambiente e seguindo o descrito na norma ASTM E8/E8M. A velocidade de deslocamento foi de 0,5 mm/min.

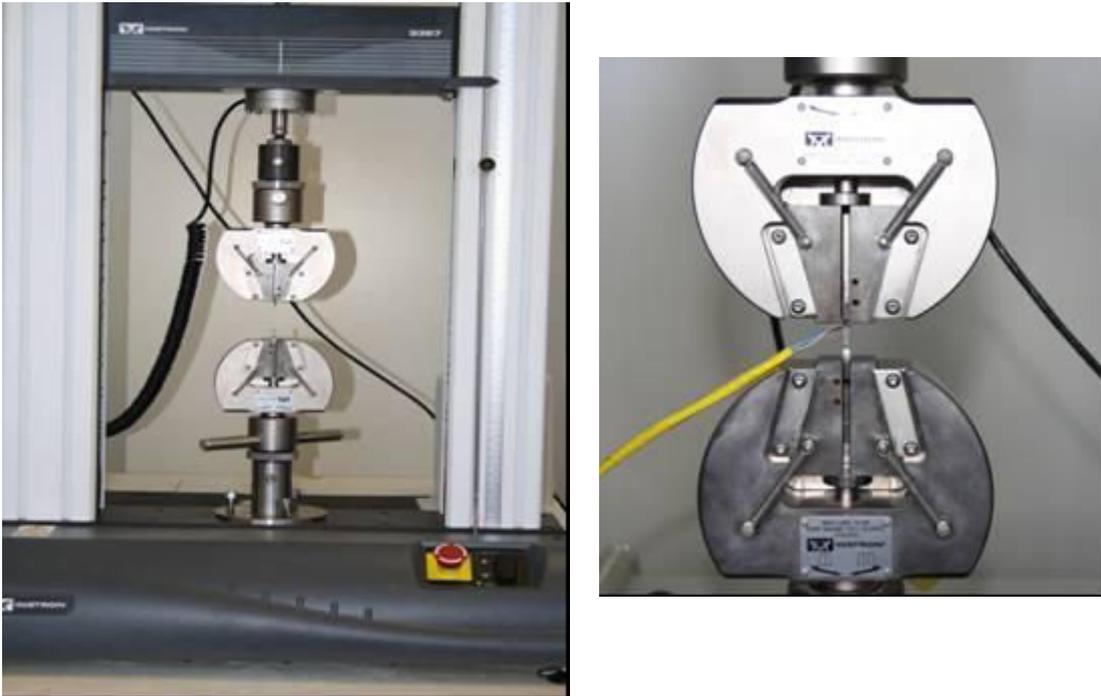


Figura 4.14- Máquina universal de ensaios – INSTRON – utilizado no ensaio de tração.

4.7 OBTENÇÃO DO MÓDULO DE ELASTICIDADE

O módulo de elasticidade das ligas foi obtido através de dois métodos. O primeiro método consistiu em um ensaio não destrutivo por meio de ultrassom, descrito pela norma ASTM E 494 (2001). Nessa técnica, são empregados dois tipos de onda: longitudinais, onde as partículas do meio vibram no sentido de propagação do som; e transversais, em que a vibração ocorre perpendicularmente à direção de propagação da onda. As velocidades do som para ondas longitudinais (V_l) e transversais (V_s) são determinadas com o uso de transdutores específicos para cada tipo de onda de acordo com a equação $V = 2d/\Delta t$, onde d é a espessura da amostra e Δt o tempo entre dois ecos correspondente ao pulso que viaja através da amostra e volta para o transdutor. Dessa forma, pelas medidas de densidade do material (ρ) obtida pelo princípio de Arquimedes, V_l e V_s é possível determinar o coeficiente de Poisson (ν) e o módulo de elasticidade (E) a partir das seguintes equações (ALEIXO, 2009; SOUZA, 2008):

$$\nu = \frac{1 - 2\left(\frac{V_S}{V_L}\right)^2}{2 - 2\left(\frac{V_S}{V_L}\right)^2} \quad (4.2)$$

$$E = 2\rho V_S^2(1 + \nu) \quad (4.3)$$

As medidas foram realizadas em amostras com acabamento superficial em lixa de grana 1.500 nas condições homogeneizada a 1000°C por 12 horas com resfriamento em forno e laminada a 800°C com resfriamento em água. As medidas para a amostra laminada foram feitas sobre o plano perpendicular a espessura da chapa, ou seja, foi medido o módulo na direção da espessura da chapa. A medição do tempo de propagação do ultrassom foi realizada em equipamento Panametrics-NDT, modelo 5072 PR, com o uso de transdutores de 5 MHz, localizado na Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM) da Unicamp (figura 4.15).

Para cada valor de módulo de elasticidade obtido através do ensaio de ultrassom apresentado, foram realizadas três medidas e calculada média aritmética e desvio padrão.



Figura 4.15- Diagrama esquemático do arranjo para determinação de constantes elásticas de ligas de titânio através de emissão e recepção de ultrassom (ALEIXO, 2009).

O segundo método empregado para obtenção do módulo de elasticidade foi através do ensaio de tração. Esta análise foi realizada apenas com a liga de composição Ti-35Nb-2,5Sn, obtendo-se corpos de prova na direção axial e perpendicular à laminação, com a finalidade de obter e comparar os módulos de elasticidade nas três direções, conforme ilustrado na figura 4.16, e assim avaliar a anisotropia decorrente do processo de laminação.

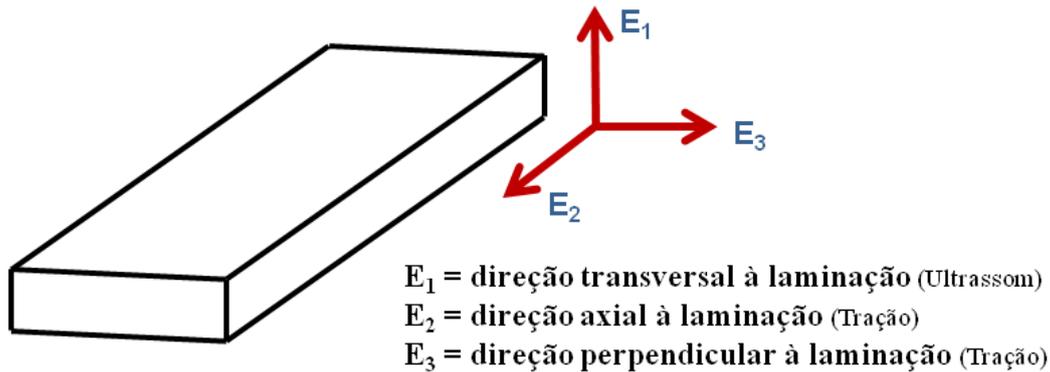


Figura 4.16- Ilustração das três direções nas quais os módulos de elasticidade foram determinados.

Foram colocados extensômetros de resistência elétrica “Strain Gages” (Kyowa KGF-02-120-C1-11) em três corpos de prova de tração obtidos na direção axial e três corpos de prova de tração obtidos na direção perpendicular à laminação. A colagem seguiu o procedimento padrão, ou seja, a superfície dos corpos de prova foi lixada utilizando-se lixas com grana de até 600 Mesh, em seguida o “strain gage” foi colado sobre o eixo axial do corpo de prova com cola apropriada (cola Lactite).

O procedimento de ensaio consistiu em aplicar carga equivalente a 100MPa e adquirir a deformação resultante em um aquisitor de dados LINX - modelo ADS 2000. Utilizou-se ainda $\frac{1}{4}$ de ponte, 120 Ω e 60Hz como parâmetros para aquisição.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados e discutidos a seguir referem-se à análise microestrutural, a possíveis transformações de fase e ao comportamento mecânico das ligas Ti-35Nb; Ti-35Nb-2,5Sn; Ti-35Nb-5,0Sn e Ti-35Nb-7,5Sn processadas em condições distintas. Antes de iniciar a discussão, vale tecer algumas considerações sobre a preparação e caracterização de ligas do sistema Ti-Nb-Sn. Para fundir ligas de Ti-Nb contendo Sn através do processo de fusão a arco deve-se ter o cuidado de evitar a vaporização do Sn frente à imposição do arco voltaico, principalmente devido à grande diferença de temperatura de fusão entre os metais. Para solucionar este problema, os grânulos do Sn foram envelopados entre os pedaços do nióbio e do titânio, e então fundidos. Esta alternativa tornou a fusão das ligas de Ti-Nb contendo Sn um processo viável. Outra questão que vale ser ressaltada foi quanto à caracterização metalográfica das ligas fundidas, pois algumas ligas desse sistema possuem alta ductilidade e são muito difíceis de serem lixadas e polidas, e isso dificultou a obtenção de micrografias com melhores resoluções.

5.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A formação de fases em ligas de Ti-Nb e Ti-Nb-xSn depende essencialmente da composição, taxa de resfriamento e tratamento termomecânico ao qual a liga foi submetida (LEE et al., 2002; MATSUMOTO et al., 2007; AFONSO et al., 2007; ZHOU et al., 2004, 2011; CREMASCO et al., 2011b), e a depender desses fatores, podem sofrer transformações de fases que incluem, principalmente: $\beta \rightarrow \alpha''$, $\beta \rightarrow \alpha'$, $\beta \rightarrow \omega$, $\beta \rightarrow \alpha$ (LI et al., 2012). Quando altas taxas de resfriamento são impostas observa-se a formação de estruturas metaestáveis (fase β , martensita α'' , $\omega_{\text{atérico}}$), enquanto que, em baixas taxas de resfriamento há a formação de estruturas de equilíbrio (fases β e α). No entanto, é possível ainda a formação de precipitados de $\omega_{\text{isotérico}}$ (CREMASCO, 2008).

As microestruturas do grupo de ligas na condição inicial: solubilizadas a 1000°C por 12 horas com resfriamento em forno, são apresentadas na figura 5.1. Na figura 5.2 são mostrados os difratogramas de raios-X obtidos para as respectivas amostras. Nessas composições, observa-se uma microestrutura composta por matriz de grãos grosseiros da fase β e finos precipitados de fase α dispersos. A análise de difração de raios-X confirma a presença das fases α e β nas ligas contendo até 5,0% em peso de Sn. Picos característicos da fase ω foram identificados apenas para as ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-2,5Sn. Para a liga Ti-35Nb-7,5Sn apenas picos característicos da fase β foram identificados. Estes resultados corroboram os dados da literatura, os quais afirmam que a adição de Sn em ligas Ti-Nb ajuda a estabilizar a fase β e suprimir a ocorrência da fase ω (HANADA et al., 2005; ZHANG et al., 2012).

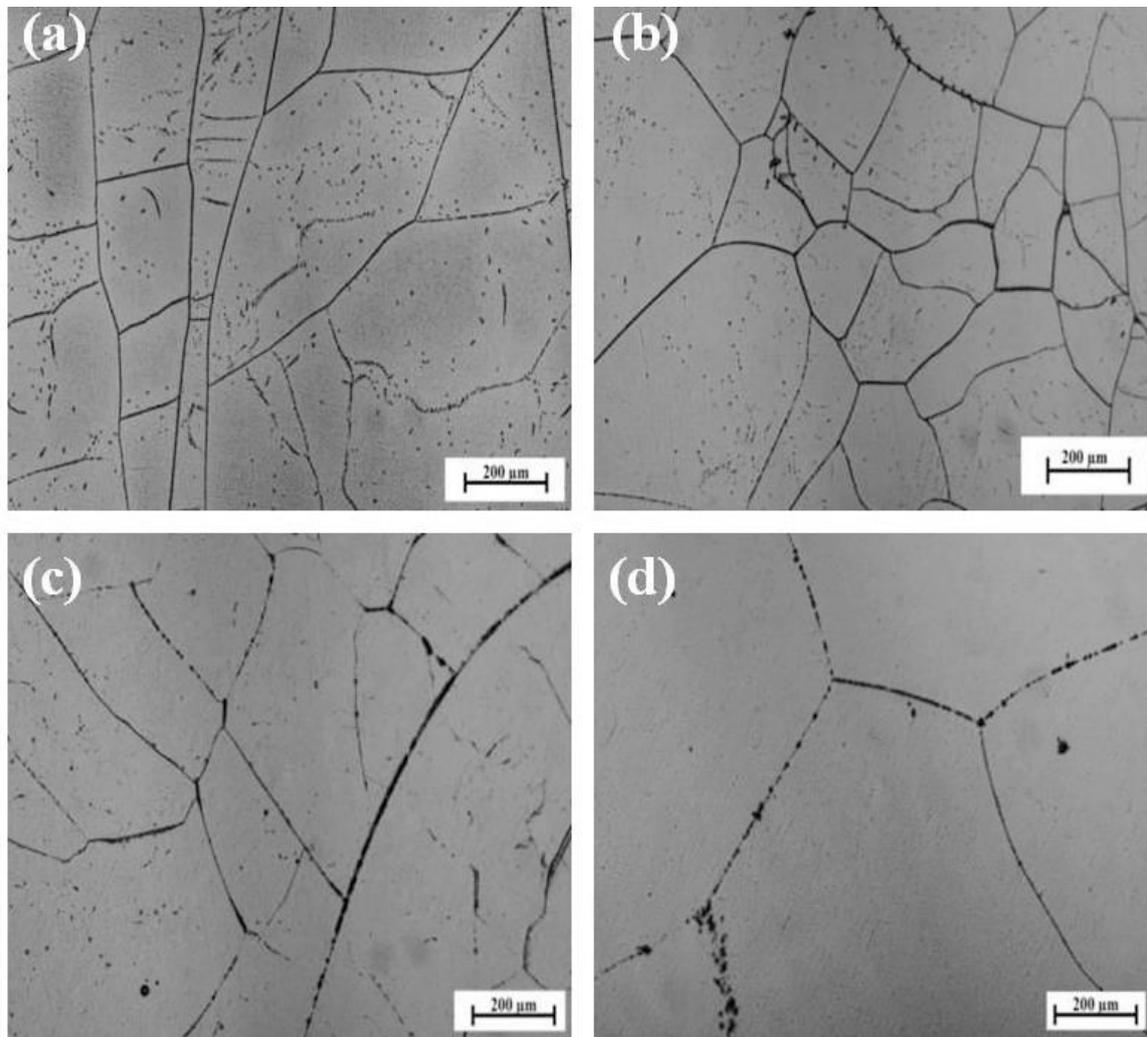


Figura 5.1 – Microscopia óptica das ligas homogeneizadas a 1000°C por 12h com resfriamento em forno. Composições: (a) Ti-35Nb; (b) Ti-35Nb-2,5Sn; (c) Ti-35Nb-5,0Sn e (d) Ti-35Nb-7,5Sn.

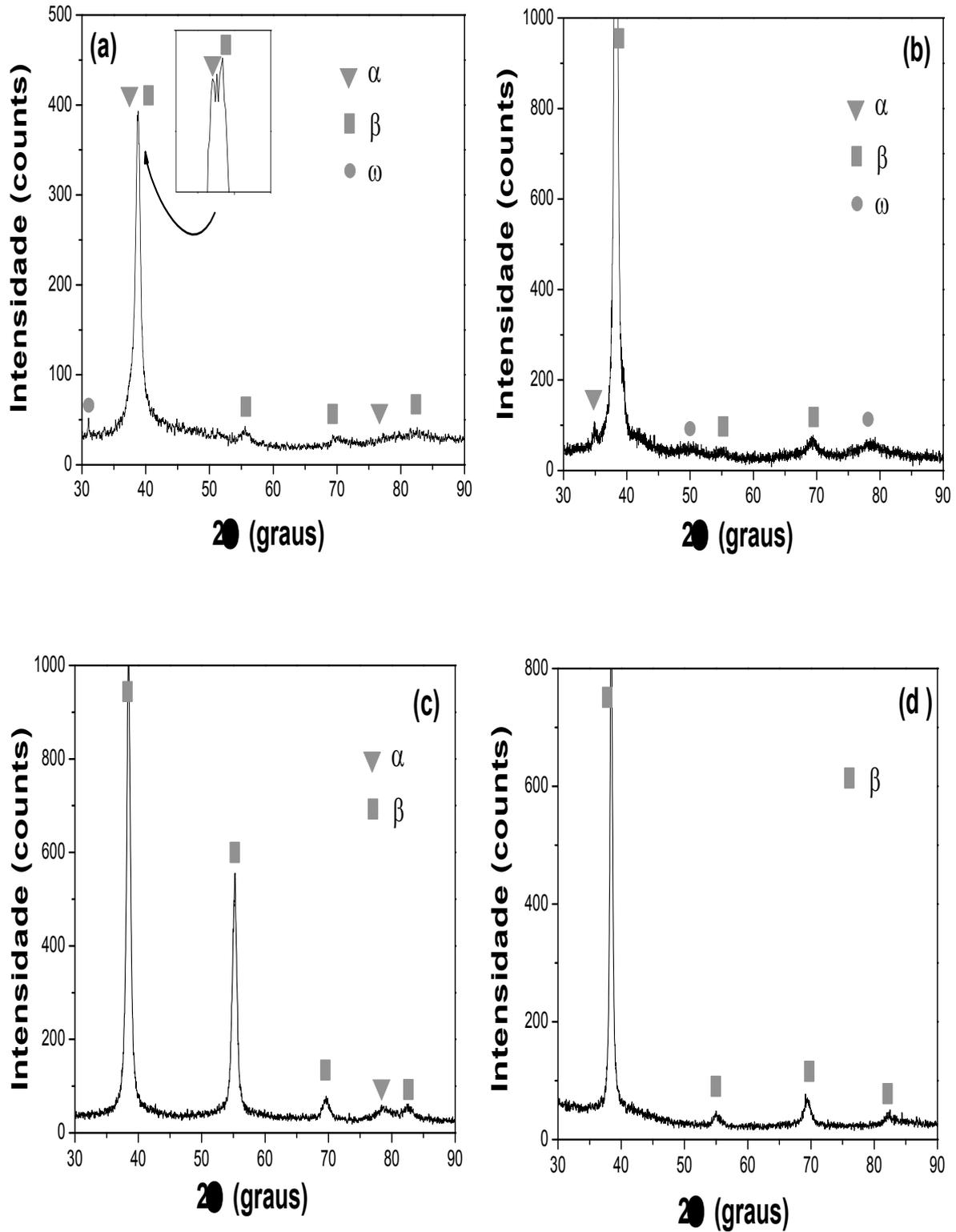


Figura 5.2 – Difração de raios X das ligas homogeneizadas a 1000°C por 12h com resfriamento em forno. Composições: (a) Ti-35Nb; (b) Ti-35Nb-2,5Sn; (c) Ti-35Nb-5,0Sn e (d) Ti-35Nb-7,5Sn.

Sabe-se que a fase martensita α'' pode ser formada em ligas de Ti-35Nb submetidas a resfriamento rápido, assim como também pode ser induzida por deformação (GROSDIDIE E PHILLIPE, 2000; MATSUMOTO et al., 2007). As figuras 5.3 e 5.4 apresentam os resultados de microscopia óptica e difração de raios-X, respectivamente, das amostras solubilizadas a 800°C por 15 min com resfriamento em água. As microestruturas mostradas na figura 5.3 referem-se à condição inicial das amostras submetidas à laminação.

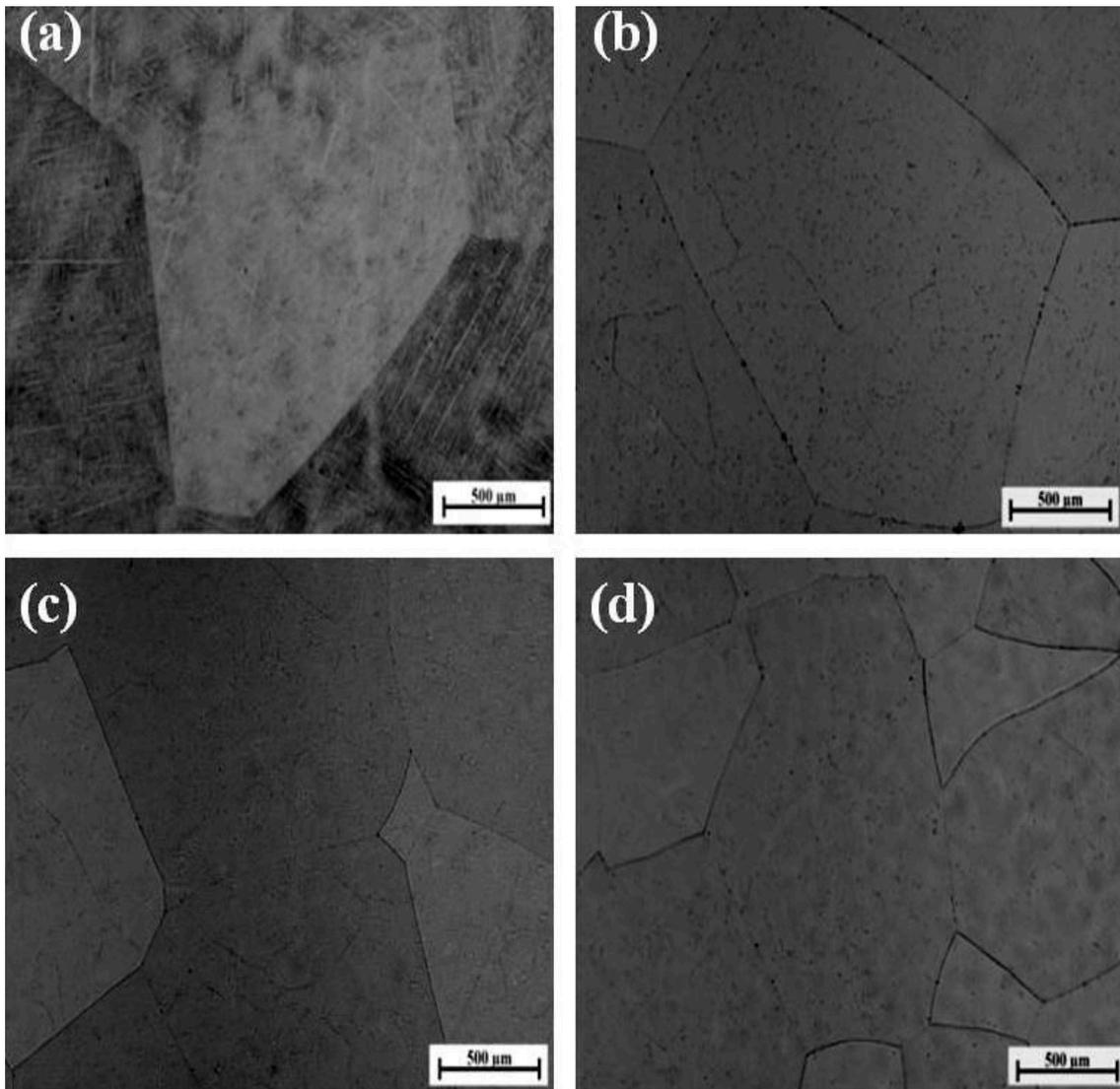


Figura 5.3 – Microscopia óptica das ligas homogeneizadas a 800°C por 15 min com resfriamento em água. Composições: (a) Ti-35Nb; (b) Ti-35Nb-2,5Sn; (c) Ti-35Nb-5,0Sn e (d) Ti-35Nb-7,5Sn.

Nesta condição é possível observar com clareza a presença da fase martensita α'' para a liga Ti-35Nb. Esta fase apresenta-se na forma de agulhas orientadas (figura

5.3(a)). Nota-se que apesar da difração de raios-X ter detectado a presença α'' para as composições contendo 2,5% e 5,0% de Sn, a análise metalográfica não mostrou as agulhas. MATSUMOTO et al. (2007) observaram a formação de agulhas de martensita na liga Ti-35Nb-4,0Sn homogeneizada a 950°C por 30 min com resfriamento em água. Desse modo, pode-se levantar duas hipóteses: ou a quantidade relativa α'' é muito pequena ou a detecção é ruído.

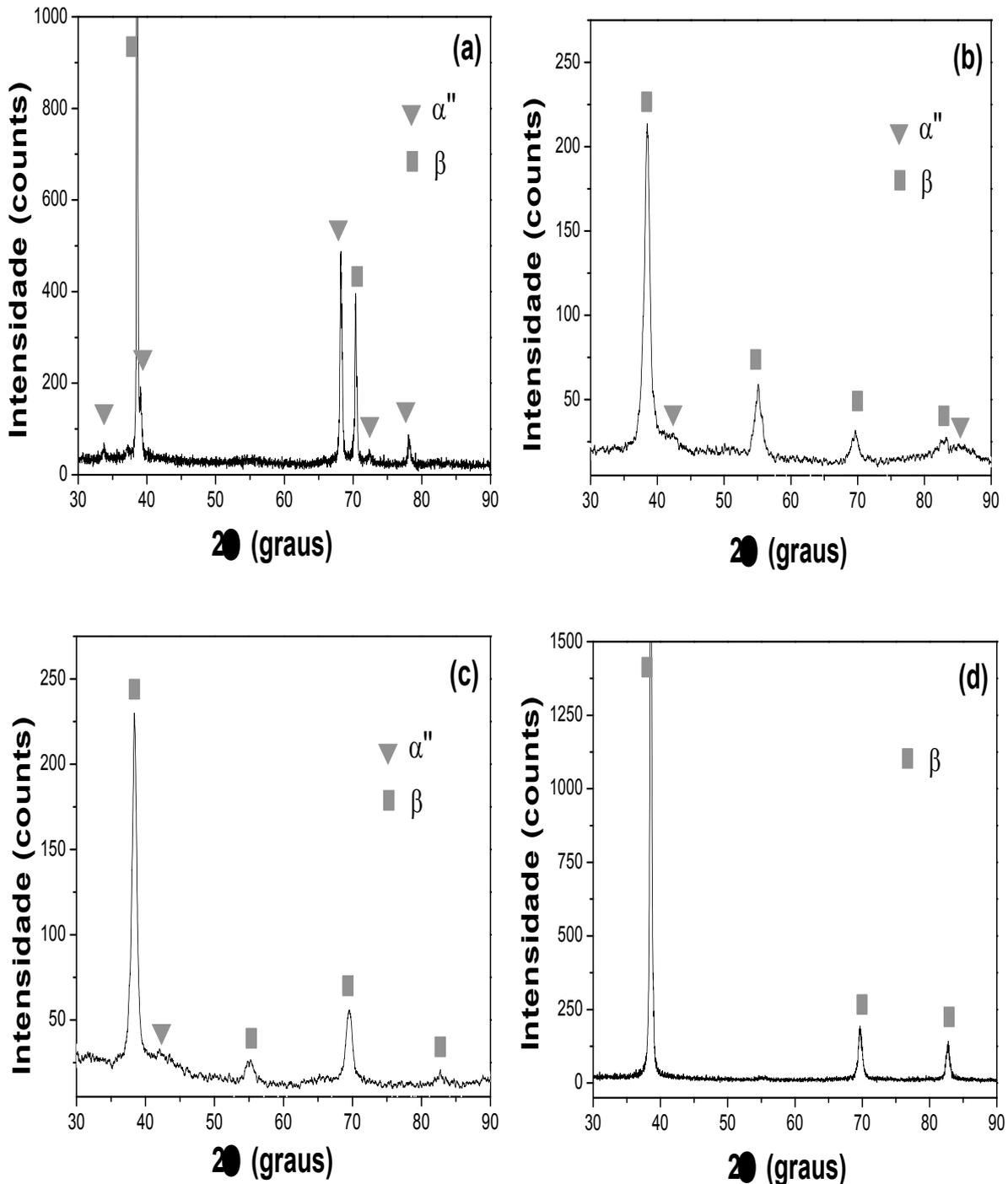


Figura 5.4 – Difração de raios-X das ligas homogeneizadas a 800°C por 15 min com resfriamento em água. Composições: (a) Ti-35Nb; (b) Ti-35Nb-2,5Sn; (c) Ti-35Nb-5,0Sn e (d) Ti-35Nb-7,5Sn.

O efeito da quantidade de deformação sobre a microestrutura das ligas submetidas a ensaios de laminação a quente, seguido de têmpera em água, também foi investigado. Duas porcentagens de redução de espessura foram estudadas, 22 e 40%, respectivamente. As figuras 5.5 e 5.6 mostram as micrografias ópticas e os difratogramas de raios-X para as amostras que sofreram 22% de deformação.

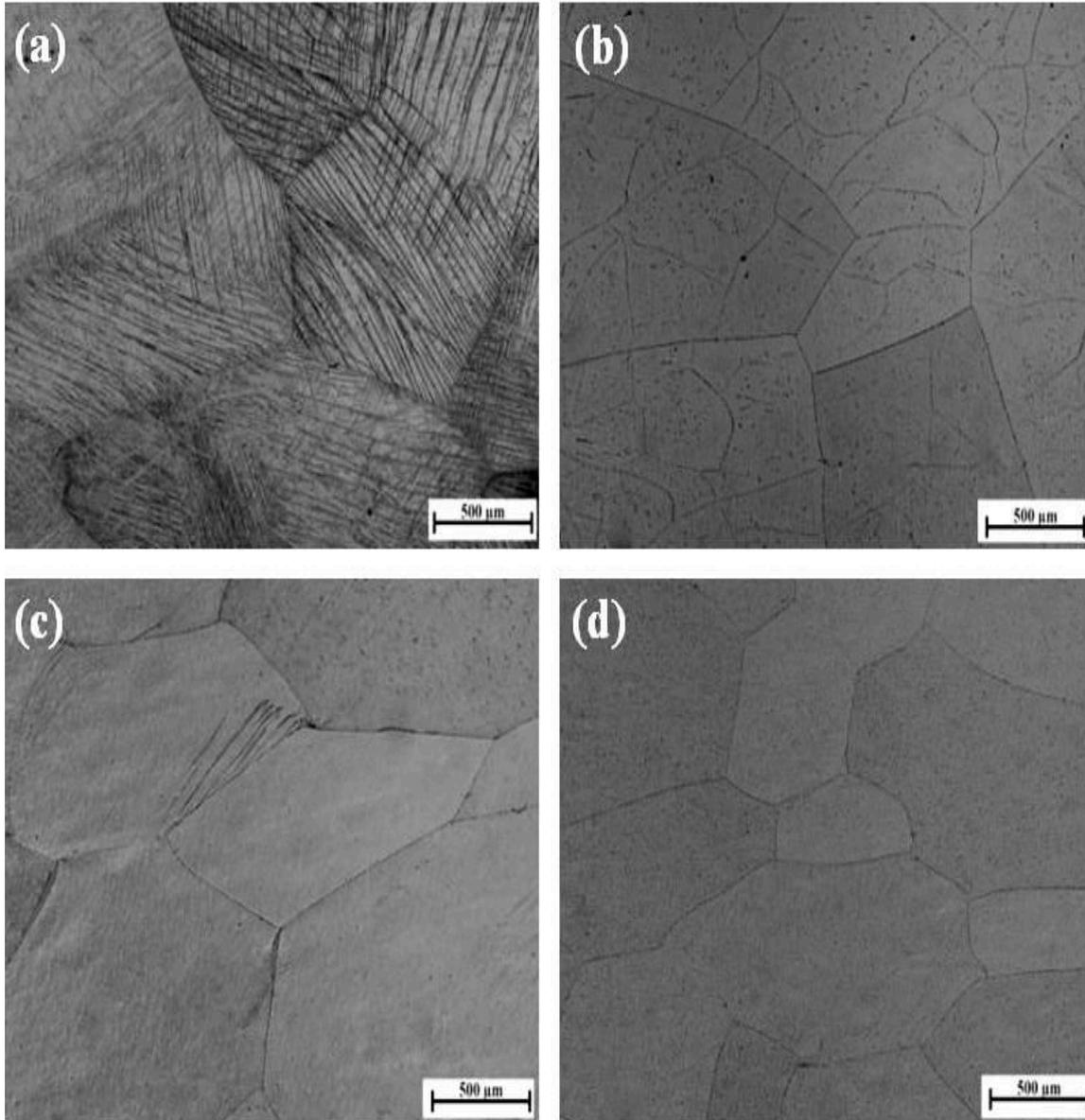


Figura 5.5 – Microscopia óptica das ligas laminadas a 800 °C com 22% de redução e subsequente resfriamento em água. Composições: (a) Ti-35Nb; (b) Ti-35Nb-2,5Sn; (c) Ti-35Nb-5,0Sn e (d) Ti-35Nb-7,5Sn.

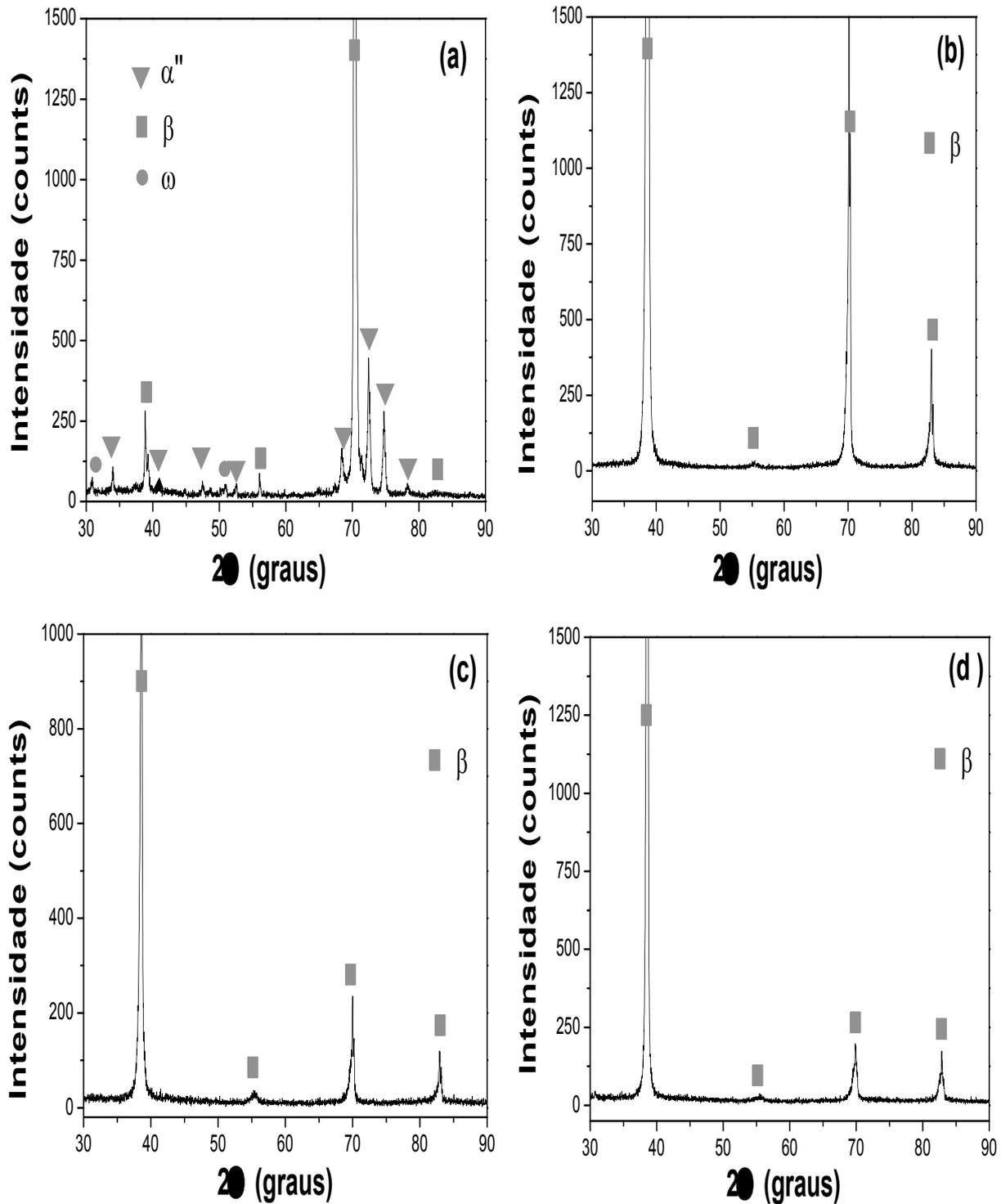


Figura 5.6 – Difração de raios-X das ligas laminadas a 800 °C com 22% de redução e subsequente resfriamento em água. Composições: (a) Ti-35Nb; (b) Ti-35Nb-2,5Sn; (c) Ti-35Nb-5,0Sn e (d) Ti-35Nb-7,5Sn.

Pode-se observar pela análise da figura 5.5(a), que a microestrutura da liga Ti-35Nb deformada a 22% é constituída de grãos da fase β e agulhas da fase martensita α'' (martensita ortorrômbica) com tamanhos maiores em relação à condição inicial (figura

5.3(a)). Verificou-se ainda que alguns grãos β exibiram maior fração da fase α'' do que outros. Uma possível explicação encontra-se no fato de que, durante a deformação plástica, a subdivisão dos grãos varia significativamente de grão para grão influenciando a microestrutura (LOPES, 2010). Outro aspecto notado foi a diminuição das intensidades dos picos de difração de raios-X característicos da fase β e o aumento da intensidade dos picos da fase α'' para a liga Ti-35Nb laminada, conforme ilustrado pela figura 5.6(a). Isto ocorreu provavelmente devido ao efeito da laminação, o qual favoreceu a formação da fase α'' . Para as ligas contendo Sn, apenas grãos da fase β alongados na direção da laminação foram observados pela análise de microscopia óptica e sua presença confirmada pela difração de raios-X (figura 5.6).

As micrografias e os difratogramas de raios-X para as ligas submetidas à laminação a quente com redução de espessura de 40%, partindo do campo β , seguidas de resfriamento em água, são mostrados, respectivamente, nas figuras 5.7 e 5.8. Na liga Ti-35Nb é possível notar o alinhamento da fase martensita (α'') com relação à direção de laminação (figura 5.7(a)). Para a liga contendo 2,5% de Sn observou-se o aparecimento da fase α'' induzida por deformação, diferentemente do que foi observado na redução de 22%. Para maiores teores de Sn apenas grão alongados da fase β foram identificados. Em geral, para todas as composições de ligas laminadas a 40%, foi possível verificar o aparecimento de regiões com bandas de cisalhamento e a microestrutura tornando-se majoritariamente lamelar, com os contornos de grãos alinhados paralelamente com a direção de laminação.

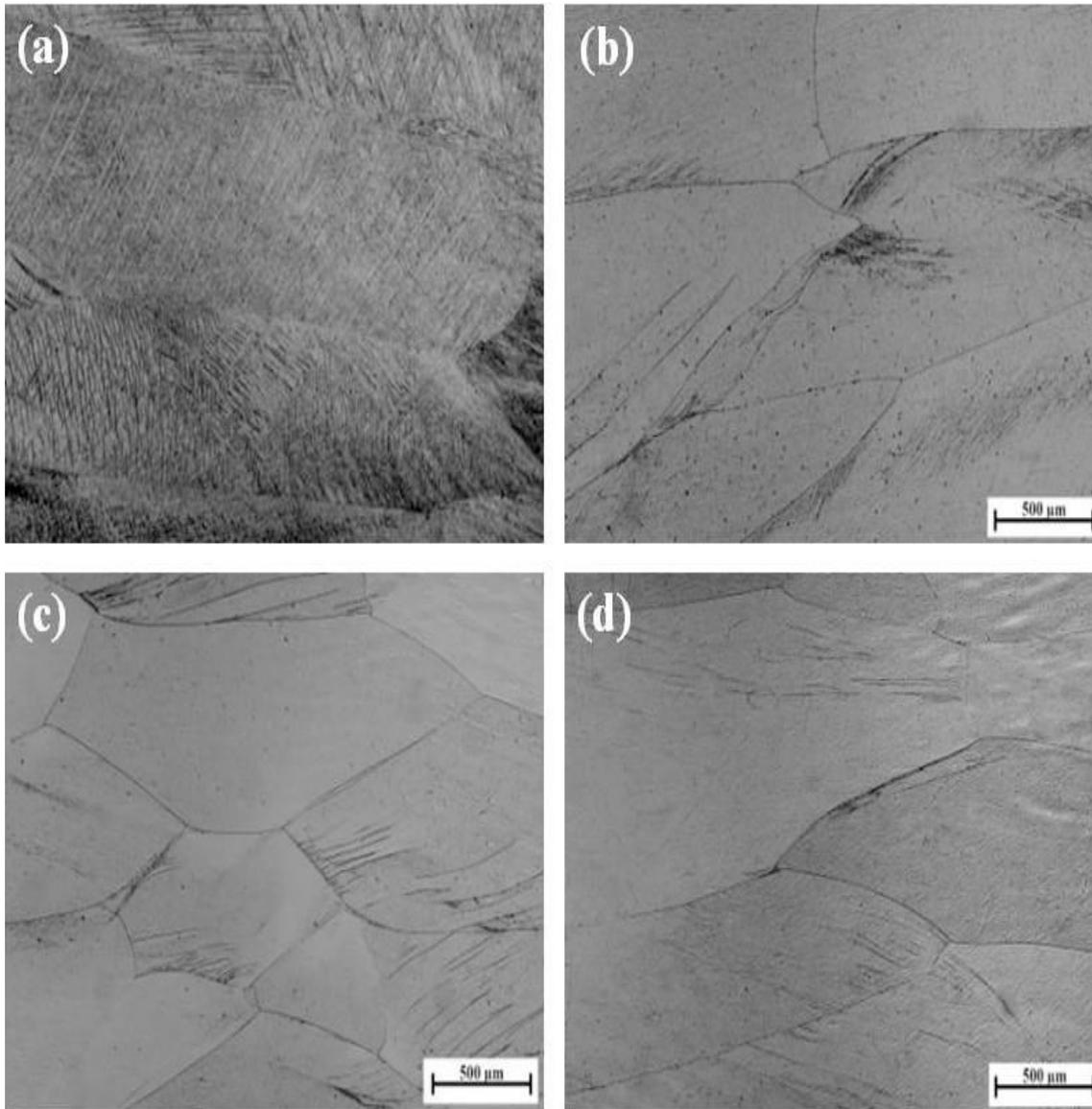


Figura 5.7 – Microscopia óptica das ligas laminadas a 800 °C com 40% de redução e subsequente resfriamento em água. Composições: (a) Ti-35Nb; (b) Ti-35Nb-2,5Sn; (c) Ti-35Nb-5,0Sn e (d) Ti-35Nb-7,5Sn.

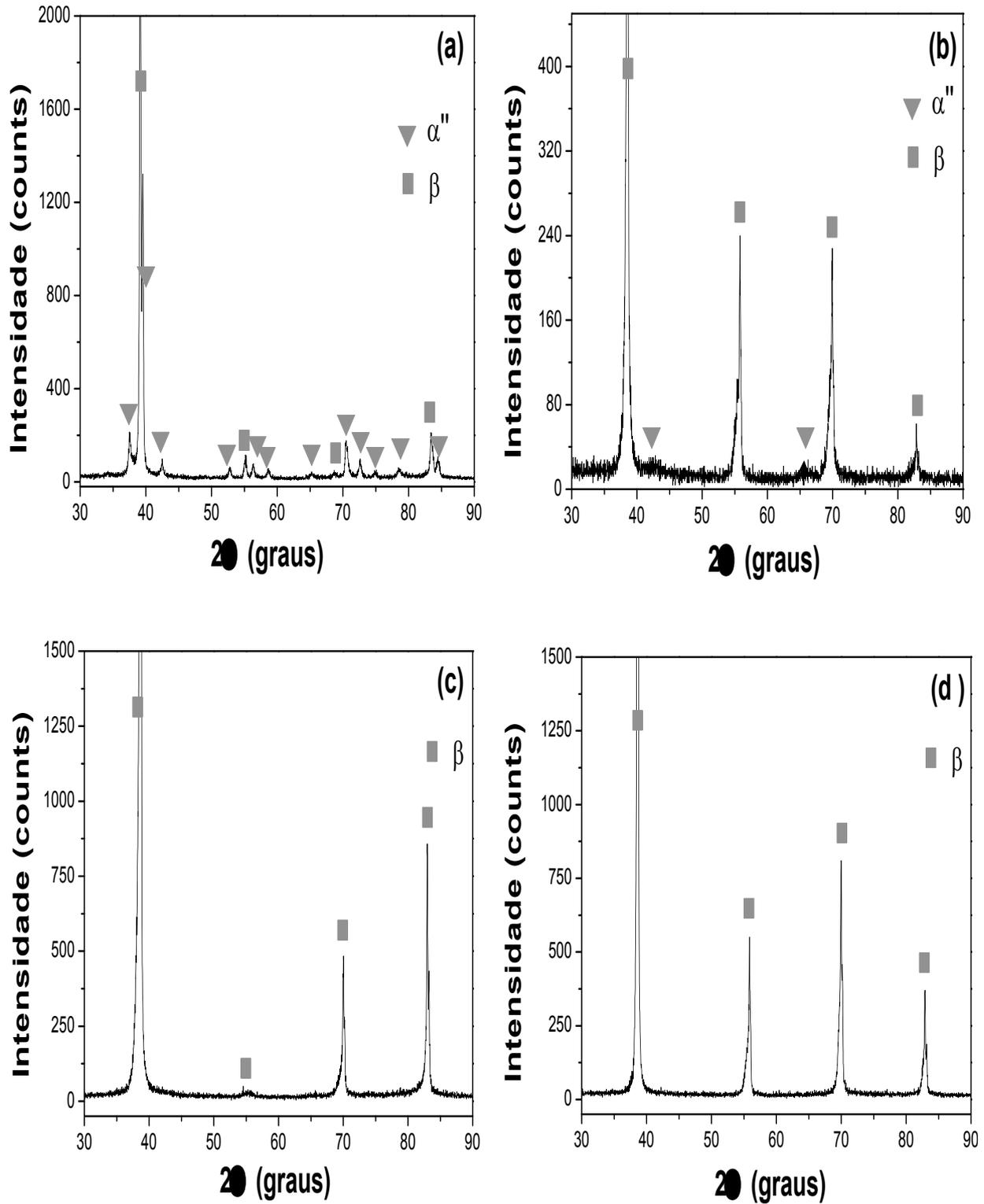


Figura 5.8 – Difração de raios-X das ligas laminadas a 800 °C com 40% de redução e subsequente resfriamento em água. Composições: (a) Ti-35Nb; (b) Ti-35Nb-2,5Sn; (c) Ti-35Nb-5,0Sn e (d) Ti-35Nb-7,5Sn.

Analisando o efeito da deformação sobre a evolução microestrutural das ligas foi observado que não houve variações microestruturais significativas quanto à formação das fases. No entanto, para maior porcentagem de redução, os grãos β se encontraram mais alongados na direção da laminação, assim como as agulhas da fase α' .

Desse modo, no desenvolvimento do trabalho, os lingotes maiores de 140 g, utilizados para preparação dos corpos de prova para ensaio de tração e módulo de elasticidade, foram submetidos à laminação a 800°C com resfriamento em água e redução de espessura de 40%. Após processadas, as amostras foram cortadas e analisadas segundo o plano transversal perpendicular a laminação. As figuras 5.9 e 5.10 apresentam as micrografias ópticas e os difratogramas de raios-X das ligas processadas nas condições descritas acima.

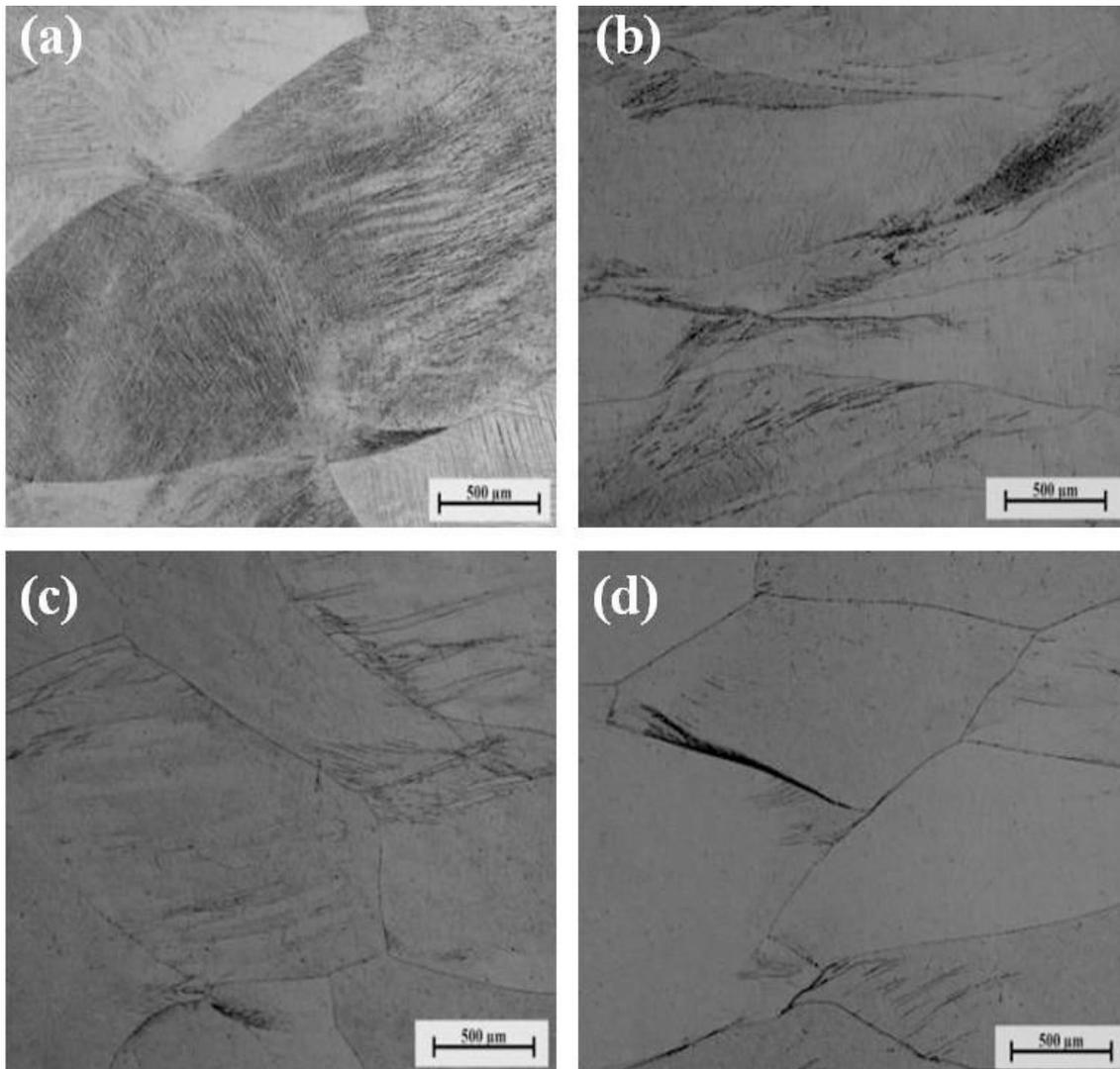


Figura 5.9 – Microscopia óptica das amostras utilizadas para confecção dos corpos de prova dos ensaios de tração. Composições: (a) Ti-35Nb; (b) Ti-35Nb-2,5Sn; (c) Ti-35Nb-5,0Sn e (d) Ti-35Nb-7,5Sn.

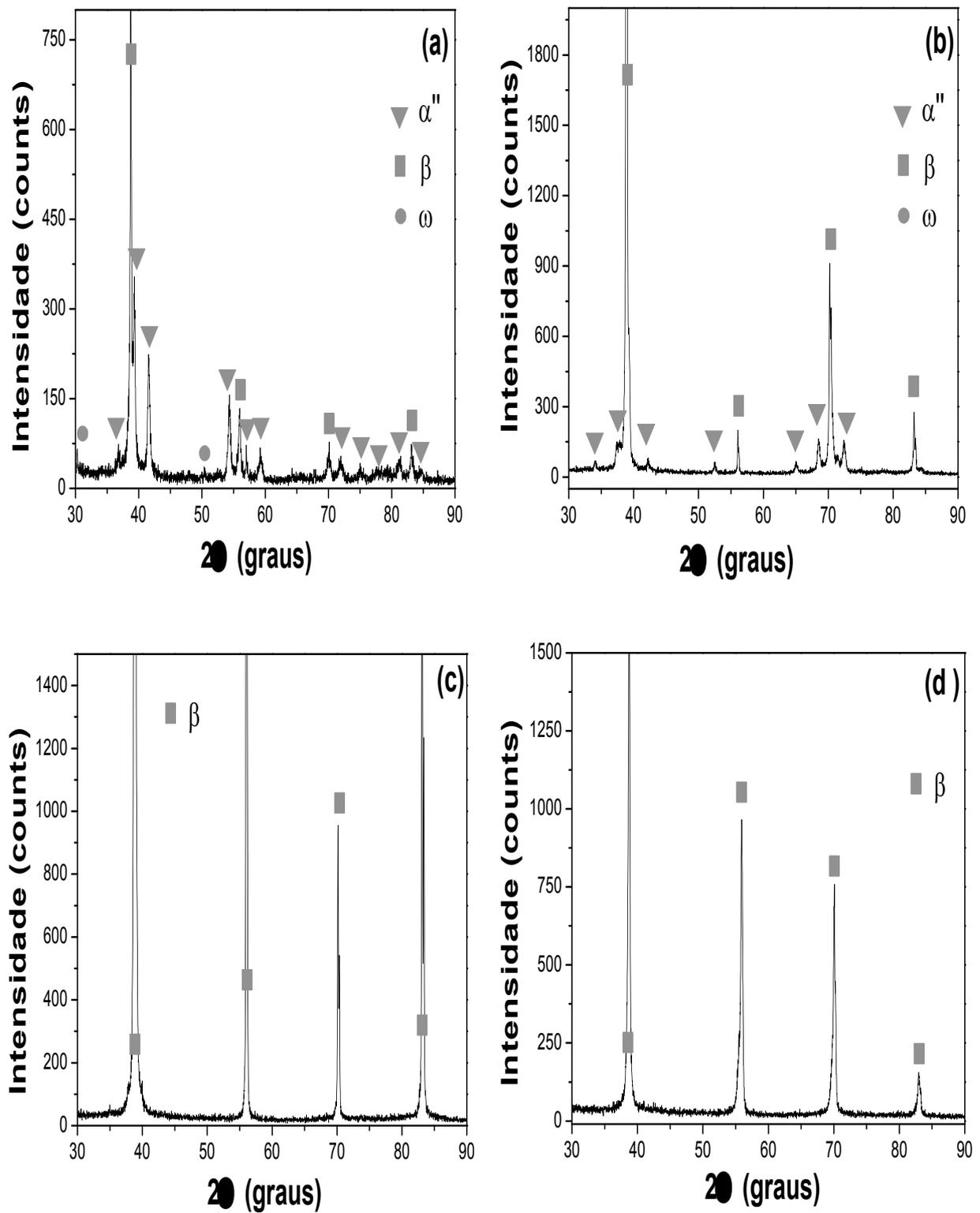


Figura 5.10 – Difração de raios-X das amostras utilizadas para confecção dos corpos de prova dos ensaios de tração. Composições: (a) Ti-35Nb; (b) Ti-35Nb-2,5Sn; (c) Ti-35Nb-5,0Sn e (d) Ti-35Nb-7,5Sn.

Através da análise das figuras 5.9 e 5.10 pode se observar que a liga Ti-35Nb exibiu uma microestrutura constituída pelas fases β , α'' e $\omega_{\text{at\u00e9rmico}}$. Para a liga Ti-35Nb-2,5Sn foi poss\u00edvel identificar a presen\u00e7a das fases β e α'' . Nas ligas contendo 5,0 e 7,5% de Sn apenas a fase β foi identificada. A evolu\u00e7\u00e3o microestrutural indica abund\u00e2ncia de agulhas de α'' para a liga Ti-35Nb (figura 5.9(a)), a perman\u00eancia de algumas agulhas de α'' na liga contendo 2,5% Sn (figura 5.9(b)) e a supress\u00e3o da fase α'' para maiores teores de Sn. A quantidade da fase martensita α'' reduz de tal forma para a liga com 2,5%Sn que as agulhas podem ser confundidas com as bandas de deslizamento, conforme pode ser observado comparando-se as figuras 5.9(b) e 5.9(c). Nota-se ainda, que os gr\u00e3os da fase β se encontram alongados segundo a dire\u00e7\u00e3o de lamina\u00e7\u00e3o para todas as composi\u00e7\u00f5es estudadas, e que a fra\u00e7\u00e3o volum\u00e9trica da fase α'' diminui com o aumento do teor de Sn nas ligas.

As figuras 5.11 - 5.14 ilustram as micrografias obtidas por microsc\u00f3pico eletr\u00f4nico de varredura das ligas mostradas na figura 5.9. A figura 5.11 mostra com mais detalhes a presen\u00e7a da fase α'' na liga Ti-35Nb, onde em (a) pode-se observar o contorno de gr\u00e3o e as agulhas da fase martensita α'' no interior dos gr\u00e3os e em (b) as agulhas desta fase em uma maior amplia\u00e7\u00e3o.

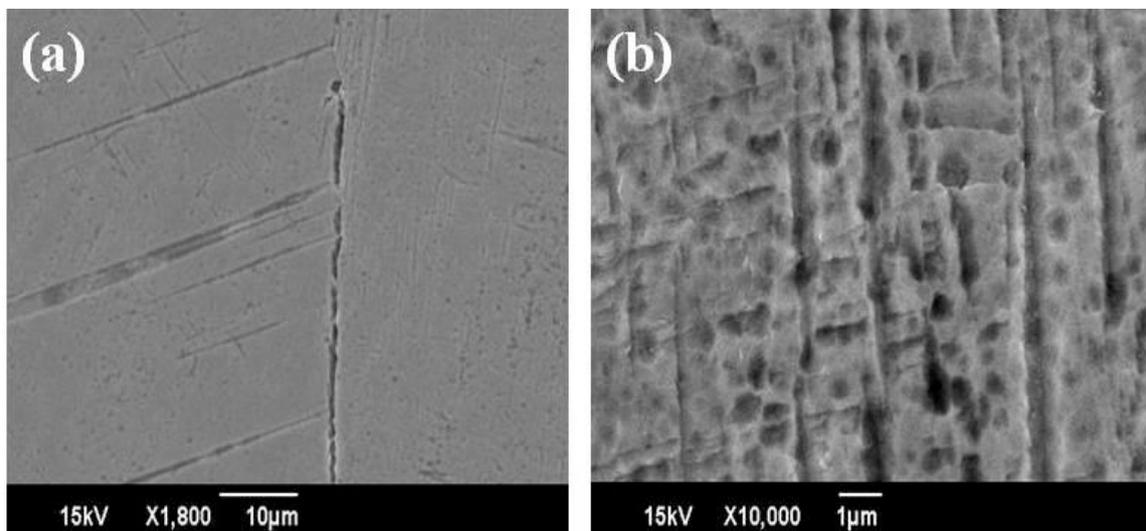


Figura 5.11 – Microscopia eletr\u00f4nica de varredura da liga Ti-35Nb laminada a 800\u00b0C, seguido de resfriamento em \u00e1gua.

A figura 5.12 ilustra o interior de um grão da liga com 2,5% de Sn em que se observam as agulhas da fase martensita α'' e placas grandes da fase β , comprovando a formação de α'' nessa composição. A figura 5.13 mostra a micrografia da liga com 5,0% de Sn, na qual é ilustrado em (a) o contorno de grão da fase β e pits de corrosão devido ao ataque, e em (b) tem-se uma vista do contorno de grão em uma maior ampliação.

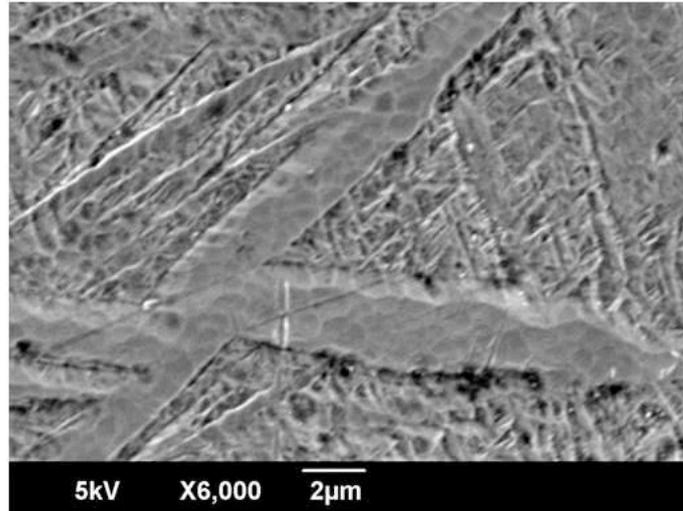


Figura 5.12 - Microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-35Nb-2,5Sn laminada a 800°C seguido de resfriamento em água.

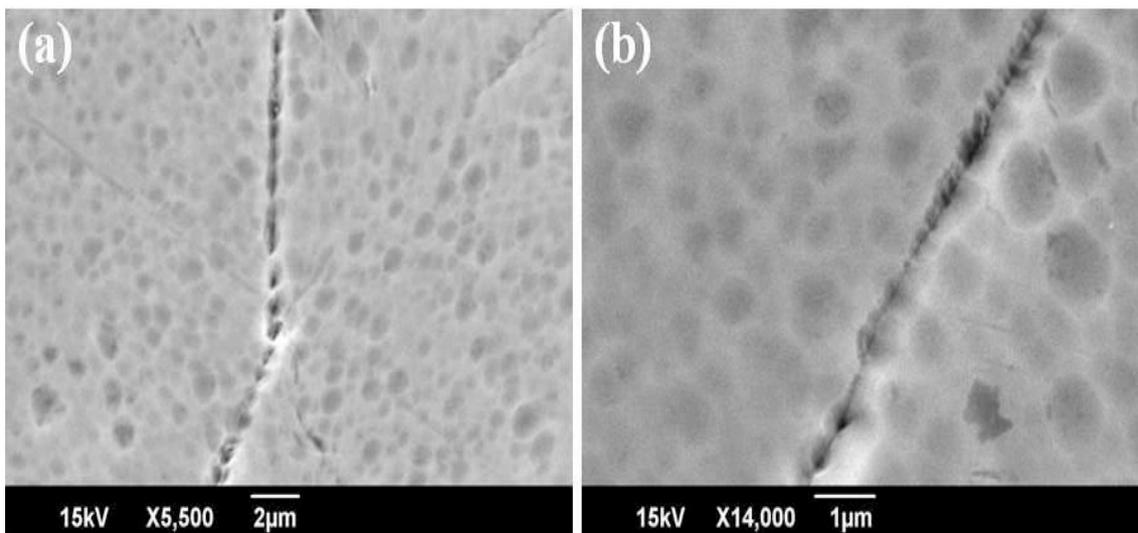


Figura 5.13 - Microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-35Nb-5,0Sn laminada a 800°C seguido de resfriamento em água.

A figura 5.14 apresenta as micrografias da liga Ti-35Nb-7,5Sn, onde em (a) se observa apenas a fase β , e a formação de planos distintos junto aos grãos e contornos de grão, os quais indicam deformação plástica, e em (b) a região do contorno de grão, detalhando os planos de deformação com maior ampliação.

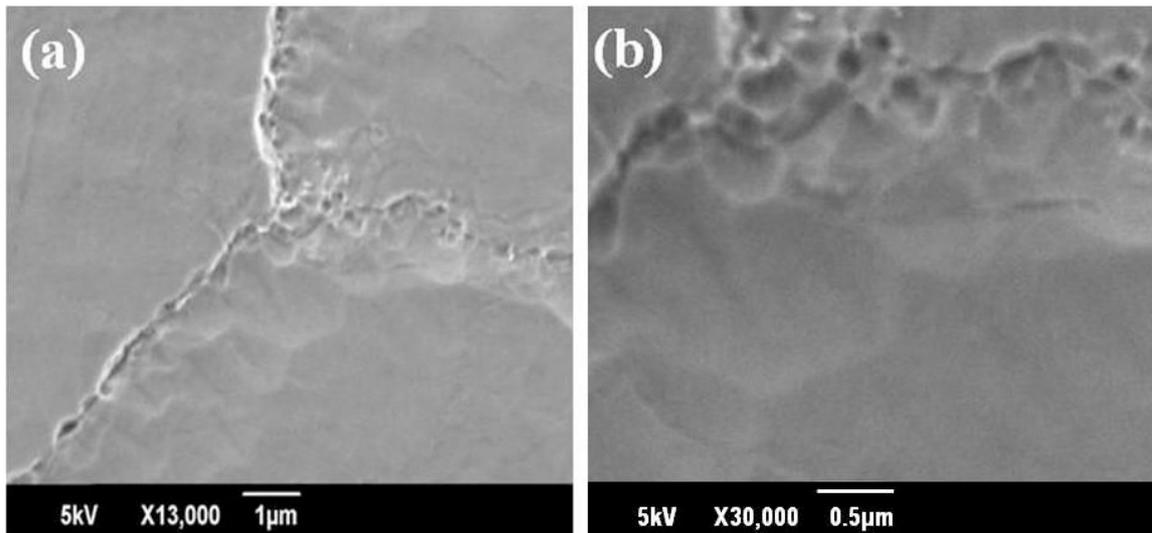


Figura 5.14 - Microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-35Nb-7,5Sn laminada a 800°C seguido de resfriamento em água.

Sabe-se que a adição de Sn a ligas de Ti-Nb é reconhecida como uma técnica capaz de suprimir a precipitação da fase ω . OZAKI et al. (2004) investigaram que a adição de 2,5% de Sn (% em mol) à liga Ti-35Nb (% em peso) resultou na completa supressão da transformação martensítica, o que foi confirmada via microscopia óptica, enquanto a supressão da fase ω foi verificada por meio de microscopia eletrônica de transmissão. Resultados semelhantes foram encontrados por HAO et al. (2006), ao estudarem o efeito da quantidade de Sn em ligas ternárias de Ti-Nb-Zr. Eles observaram que tanto o Zr quanto o Sn são efetivos na supressão da transformação martensítica α'' e que a formação da fase ω é dependente da quantidade de Sn nessas ligas, o qual tem papel efetivo na supressão dessa fase.

5.2 DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE OXIGÊNIO E NITROGÊNIO

Inicialmente, foram determinados os teores de oxigênio e nitrogênio para as amostras da liga Ti-35Nb-2,5Sn no estado bruto de fusão, com a finalidade de avaliar a eficiência do forno de fusão a arco utilizado e dar início a preparação dos lingotes das demais composições de ligas estudadas. Em seguida, os teores de oxigênio e nitrogênio foram determinados a partir de amostras na condição laminada com resfriamento em água e redução de 40%. Todos os resultados foram comparados com os valores máximos permitidos pela norma ASTM B 348-83 para o titânio grau 2, metal base para as ligas. Segundo a norma, o teor máximo permitido de nitrogênio e oxigênio no material é 0,03% e 0,25%, respectivamente. Os teores dos gases analisados nas ligas estudadas são mostrados na tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Análise de oxigênio e nitrogênio das ligas estudadas.

Liga	Oxigênio (%)	Nitrogênio (%)
Ti-35Nb-2,5Sn (bruta de Fusão)	0,14	0,01
Ti-35Nb (Laminada)	0,21	0,03
Ti-35Nb-2,5Sn (Laminada)	0,18	0,01
Ti-35Nb-5,0Sn (Laminada)	0,13	0,01
Ti-35Nb-7,5Sn (Laminada)	0,14	0,01

Pode-se observar que os valores obtidos para os teores de oxigênio e nitrogênio estão abaixo dos valores máximos permitidos pela norma. É importante determinar os teores dos elementos intersticiais, como o oxigênio e o nitrogênio nas amostras, pois a sua presença em concentrações maiores que o permitido pelas normas específicas de

cada material, leva ao aumento da temperatura β transus (LOPES, 2010). Além disso, sabe-se que o oxigênio é um elemento fragilizante de ligas de titânio.

5.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Com o intuito de avaliar o comportamento mecânico das ligas estudadas, amostras foram submetidas a ensaios de dureza, ensaios de tração e ensaios de ultrassom. Dada a grande quantidade de ensaios necessários para testar mecanicamente todas as condições de processamento impostas e apresentadas anteriormente, foi selecionada uma rota de processamento para ensaios de tração: amostras laminadas a 800°C com resfriamento em água e redução de espessura de 40%. Os ensaios de microdureza e módulo de elasticidade através do ensaio de ultrassom foram realizados nas amostras na condição inicial, ou seja, solubilizadas a 1000 °C por 12 h com resfriamento em forno; e em amostras na condição final, submetidas à laminação a quente com resfriamento em água, com o objetivo de correlacionar a evolução microestrutural das ligas e as propriedades mecânicas estudadas.

As medidas de microdureza Vickers das ligas em função da quantidade de Sn e processamento térmico são mostradas na figura 5.15.

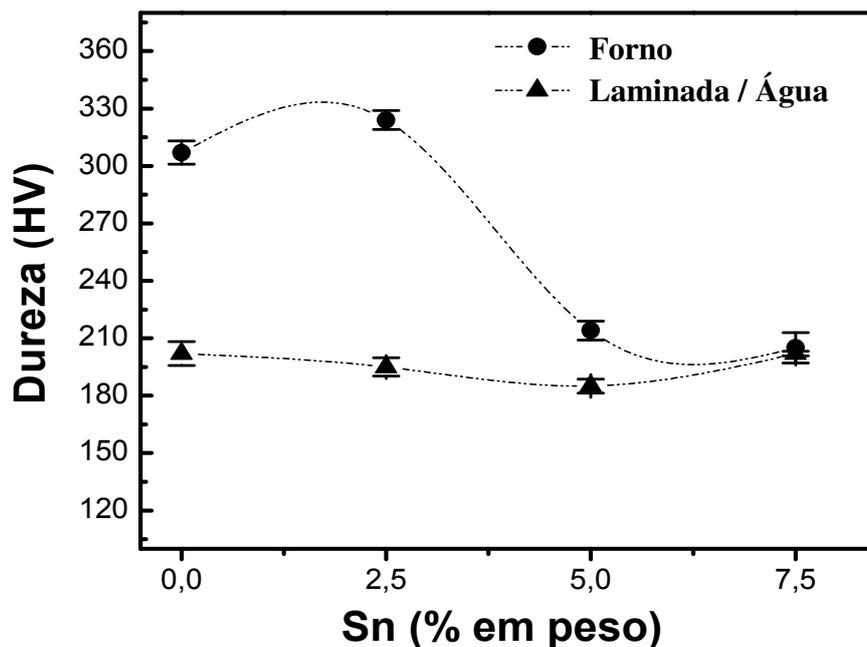


Figura 5.15 – Dureza Vickers das ligas em função da quantidade de Sn e processamento térmico.

É importante salientar que tal medida de microdureza pode variar de acordo com a fase examinada. Pode-se observar que as ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-2,5Sn homogeneizadas e resfriadas em forno foram as que apresentaram valores de dureza mais elevados. Isso corrobora com os resultados de difração de raios-X que indicaram a formação da fase ω nessas ligas, a qual apresenta a dureza mais elevada entre as fases de ligas de Ti-Nb (LEE et al., 2002; LI et al., 2008). Para as ligas Ti-35Nb-(5,0; 7,5) Sn resfriadas em forno, a diminuição da dureza está relacionado à estabilização da fase β (LEE et al., 2002).

Para o conjunto de ligas submetidas à laminação a quente, com subsequente resfriamento em água, os valores de dureza das ligas não exibiram variação significativa. Porém, observa-se uma tendência de diminuição da dureza das ligas contendo até 5,0% de Sn, podendo ser relacionado à diminuição da fração volumétrica de α' na liga Ti-35Nb-2,5Sn e estabilização da fase β na liga Ti-35Nb-5,0Sn, a qual tem uma dureza mais baixa (LEE et al., 2002). A dureza da liga contendo 7,5% de Sn, na mesma condição laminada e resfriada em água, exibe um ligeiro aumento com relação à liga Ti-35Nb-5,0Sn. Nesse caso, o aumento da dureza pode estar relacionado ao endurecimento por solução sólida, visto que apenas a fase β foi identificada nessas duas composições.

O comportamento mecânico das ligas submetidas à laminação a quente foi investigado através de ensaios de tração a temperatura ambiente. A figura 5.16 mostra o comportamento de tensão-deformação das ligas. Através da análise do comportamento tensão-deformação de todas as composições estudadas foi possível notar que as ligas exibem um fenômeno denominado como “duplo limite de escoamento” já identificado anteriormente (KIM et al., 2004; LI et al., 2008), conforme ilustrado na figura 5.17 para a liga Ti-35Nb-2,5Sn.

O mecanismo de deformação da fase β pode ser dado através da movimentação de discordâncias, maclagem, pela transformação da martensita induzida por deformação (SIMT), ou pela combinação deles. Existem relatos que a SIMT é responsável pelo duplo limite de escoamento, estando associado ao primeiro estágio (KIM et al., 2005; LI et al., 2008). O segundo limite de escoamento (σ_{2ys}) pode estar associado ao início da movimentação de discordâncias (ZHOU e LUO, 2011; SAKAGUCHI et al., 2004). Segundo ZHOU et al. (2011), a deformação por maclagem e a transformação α' , são os

modos de deformação dominantes em ligas contendo a fase β metaestável, enquanto que a movimentação de discordâncias é o modo de deformação dominante em ligas β estável.

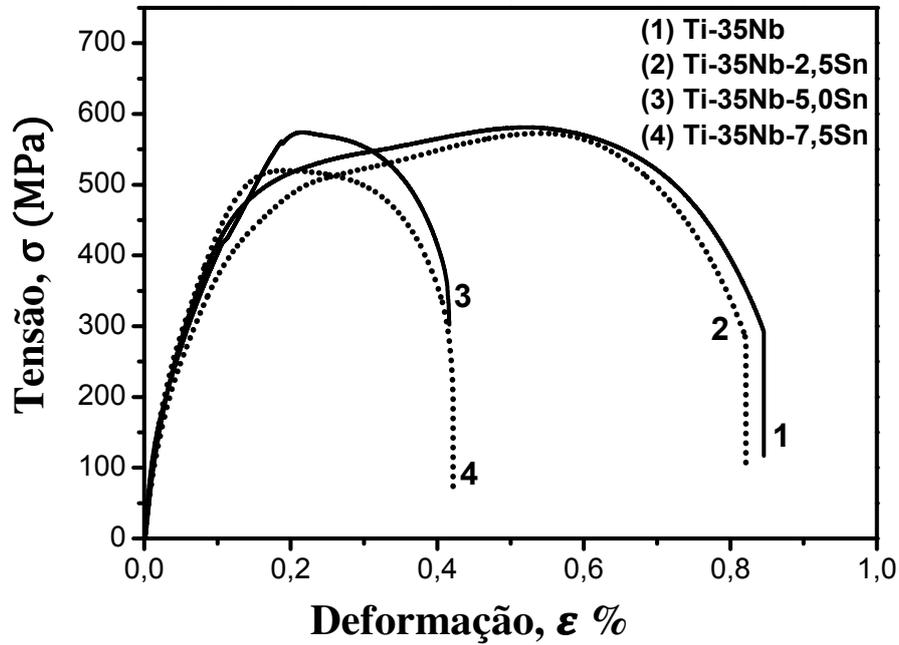


Figura 5.16 – Curva tensão-deformação para todas as composições de ligas estudadas.

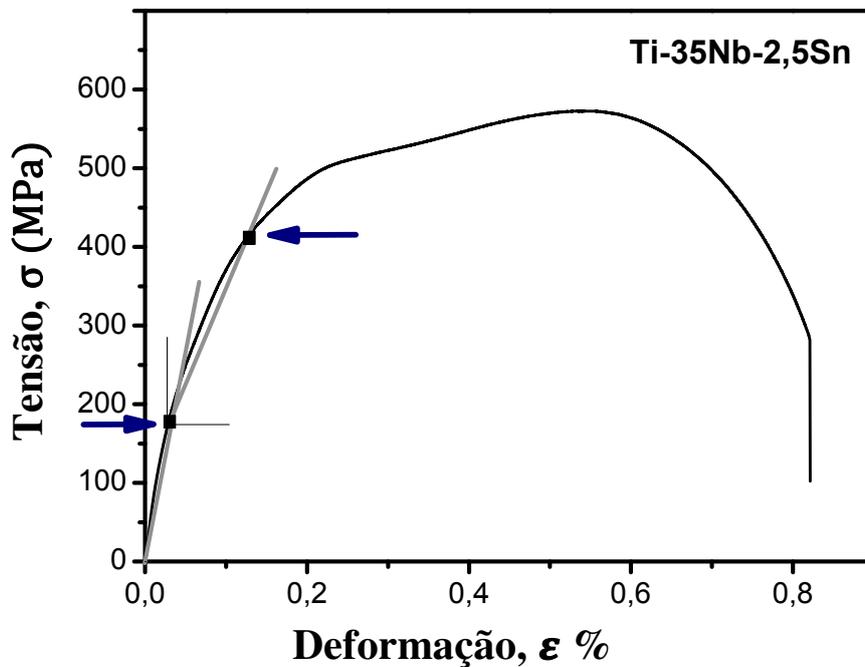


Figura 5.17 – Duplo limite de escoamento para liga Ti-35Nb-2,5Sn.

As propriedades mecânicas de limite de escoamento (σ_y), limite de resistência à tração (σ_m), alongamento percentual (%AL), percentual de redução de área (%RA) e coeficiente de encruamento (n), obtidas através do ensaio de tração das ligas laminadas são dados na tabela 5.2. O primeiro limite de escoamento (σ_{y1} - ilustrado esquematicamente pela seta inferior na curva da figura 5.17) foi determinado através do método offset (0,5%), segundo a norma ASTM E8/E8M-11 para materiais dúcteis com limite de escoamento indefinido. O segundo limite de escoamento (σ_{y2} - ilustrado esquematicamente pela seta superior na curva da figura 5.17) foi obtido utilizando-se o mesmo método offset (0,5%), só que agora tomando como ponto de origem o primeiro limite de escoamento.

Tabela 5.2 - Propriedades mecânicas obtidas através do ensaio de tração.

Ligas	σ_{y1} / MPa	σ_{y2} / MPa	σ_m / MPa	%AL	%RA	n
Ti-35Nb	160 ± 12	289 ± 27	561 ± 22	59 ± 14	56 ± 22	0,56
Ti-35Nb-2,5Sn	139 ± 03	237 ± 08	566 ± 21	55 ± 05	71 ± 02	0,59
Ti-35Nb-5,0Sn	130 ± 18	216 ± 18	563 ± 10	36 ± 07	62 ± 07	0,30
Ti-35Nb-7,5Sn	152 ± 22	262 ± 24	478 ± 22	38 ± 06	56 ± 10	0,29

Observa-se que o primeiro limite de escoamento diminui para ligas com teores de Sn até 5,0%, e tende a aumentar para quantidades maiores de Sn. Esse comportamento também foi evidenciado por ZHANG et al. (2012) ao estudar as propriedades mecânicas de ligas de Ti-7,5Nb-4Mo-xSn. Eles observaram que a SIMT é o modo dominante de deformação nessas ligas, e que a adição de Sn tende a suprimir a transformação da martensita induzida por deformação. Analisando o segundo limite de escoamento exibido pelas ligas estudadas, nota-se que apresenta o mesmo comportamento exibido pelo primeiro limite de escoamento.

O limite de resistência à tração ($\sigma_{\text{máx}}$) permanece praticamente constante para as ligas contendo até 5,0% de Sn. No entanto, para a liga com teor de 7,5% de Sn, o limite de resistência à tração diminui. Essa diminuição da resistência das ligas com o aumento da quantidade de Sn está relacionada à estabilização da fase β , a qual exibe menor resistência mecânica que a fase α' (LEE et al., 2002).

Com relação à ductilidade, todas as ligas estudadas apresentaram comportamento dúctil uma vez que a faixa de valores de alongamento até fratura é de 36-59%, sendo que as ligas que apresentaram maior ductilidade foram as de composição Ti-35Nb e Ti-35Nb-2,5Sn em comparação com ligas comercialmente disponíveis e outras ainda em fase de estudo disponíveis na literatura: (5-9) NIINOMI et al.(1998); (10-11) XU et al. (2012); (12-13) ZHOU et al. (2011), conforme ilustrado na figura 5.18.

No entanto, a diferença de ductilidade da liga contendo 2,5%Sn para a 5,0%Sn é considerável. O Sn atua como agente de redução de ductilidade e deve haver uma redução brusca em alguma composição entre 2,5 e 5,0% de Sn.

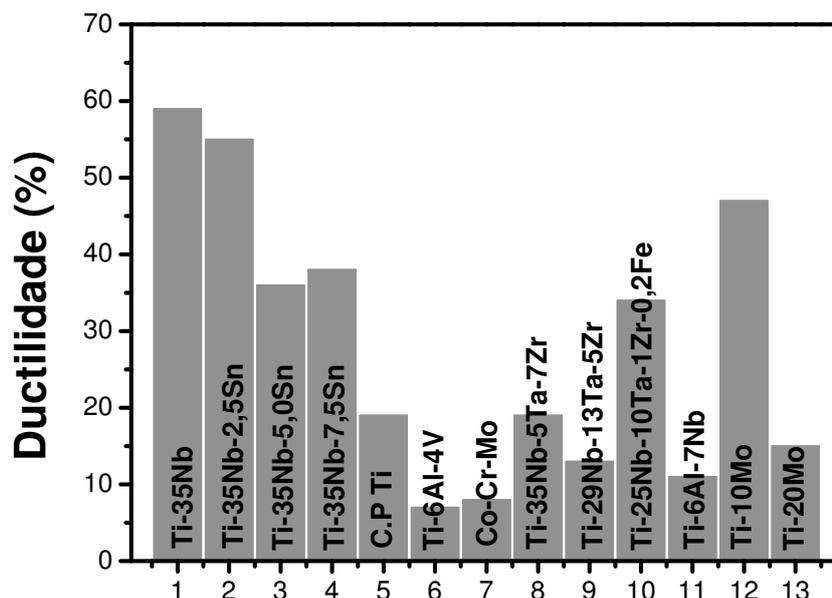


Figura 5.18 – Comparação entre a ductilidade das ligas estudadas nesta Tese (1-4) e ligas comercialmente disponíveis e outras ainda em fase de estudo disponíveis na literatura: (5-9) NIINOMI et al. (1998); (10-11) XU et al. (2012); (12-13) ZHOU et al. (2011).

A figura 5.19 mostra as fractografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a liga Ti-35Nb-2,5Sn. Através da análise de fratura obtida das ligas

estudadas, pode-se observar um comportamento de fratura dúctil do tipo taça-cone com a formação de dimples maiores e mais profundos na zona fibrosa (região 1) e menores e mais rasos na zona de cisalhamento final (região 2). Isso foi verificado para todas as quatro composições. Foi possível também observar bandas de deslizamento no interior dos dimples.

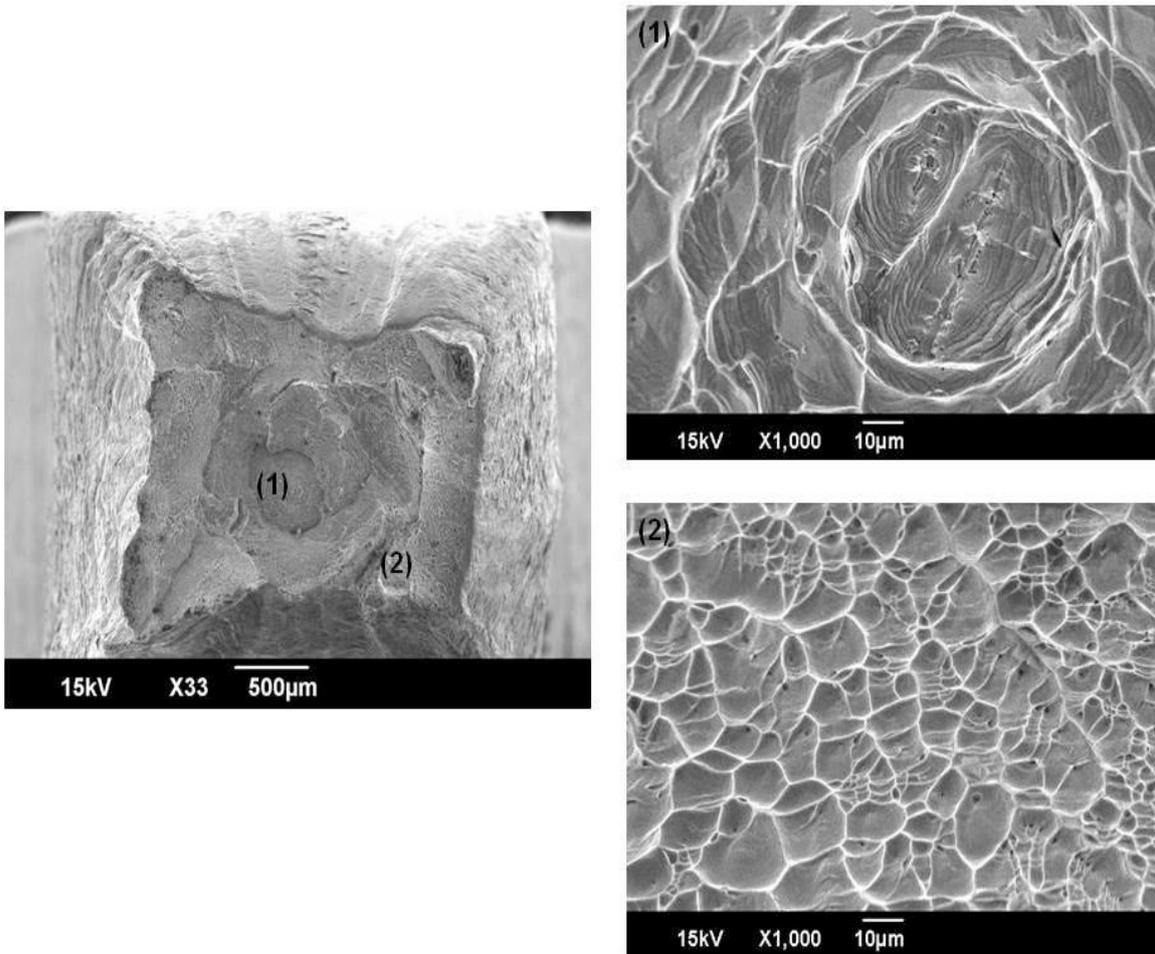


Figura 5.19 – Superfície de fratura do corpo de prova de composição Ti-35Nb-2,5Sn. Observa-se dimples tanto na zona fibrosa (1) quanto na zona de cisalhamento final (2).

Foi feito um estudo comparativo da morfologia dos dimples vistos na zona fibrosa, baseado em pelo menos 3 imagens de cada composição. A figura 5.20 mostra a sequência de imagens representativas da zona fibrosa das quatro composições estudadas. Observa-se que os dimples são mais profundos para as duas primeiras Ti-35Nb e Ti-35Nb-2.5Sn. Isso indica que estes são mais dúcteis.

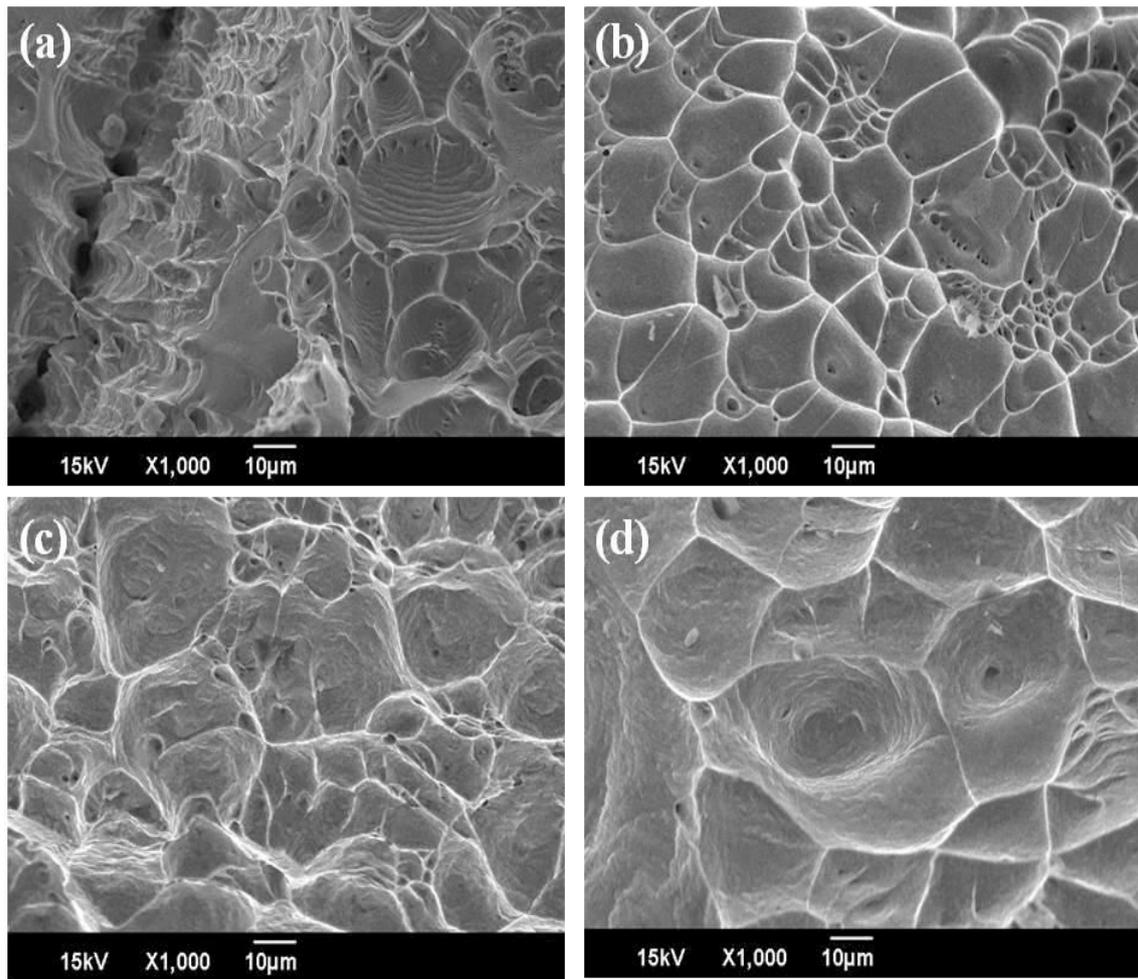


Figura 5.20 – Superfície de fratura das ligas evidenciando micromecanismo de “dimples” na zona fibrosa: (a) Ti-35Nb onde observam-se dimples, bandas de deslizamento e a esquerda, detalhe do cisalhamento de um contorno de grão; (b) Ti-35Nb-2,5Sn; (c) Ti-35Nb-5,0Sn; (d) Ti-35Nb-7,5Sn.

A figura 5.21 mostra os dimples coincidentes com pequenas partículas no contorno de grão para as ligas com 2,5%Sn (figuras 5.21(a) e 5.21(b)) e 7,5%Sn (figuras 5.21(c) e 5.21(d)). As partículas permitem o coalescimento dos dimples que evoluem por cisalhamento a partir do contorno de grão. Comparando-se as fractografias das ligas, mostradas na figura 5.21(a-d), observa-se dimples mais profundos nos contornos de grão da liga Ti-35Nb-2.5Sn. Isto está de acordo com a ductilidade vista no ensaio de tração. Além disso, percebe-se que o aspecto é semelhante a estrias encontradas tipicamente em fraturas progressivas como fadiga ou corrosão sob tensão, por exemplo. Porém não é o caso, pois se tratam de fraturas obtidas por ensaios de tração. São, portanto, bandas de deslizamento, conforme ilustrado detalhadamente na

figura 5.21(e) e 5.21(f) para a liga com 7,5%Sn. A ductilidade pode estar então associada à fase martensita α' , já que esta fase foi identificada nas ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-2,5Sn, enquanto que as ligas com 5,0 e 7,5% de Sn apresentaram apenas a fase β . A outra possibilidade é que o Sn em solução sólida reduz a ductilidade das ligas.

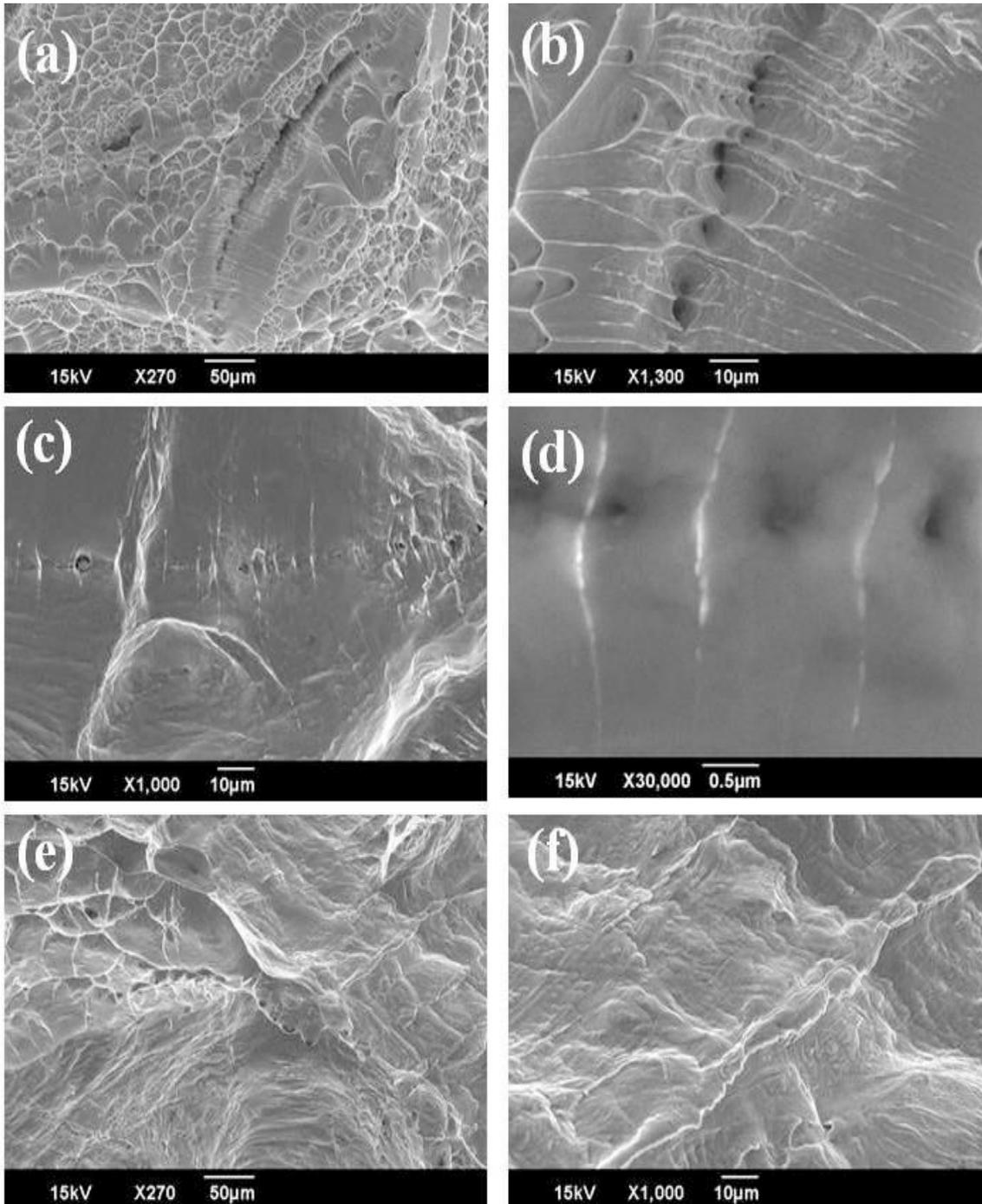


Figura 5.21 – Superfície de fratura das ligas Ti-35Nb-2,5Sn (a-b), Ti-35Nb-7,5Sn (c-d) mostrando o coalescimento das microcavidades que evoluem por cisalhamento a partir do contorno de grão. As imagens (e-f) mostram as bandas de deslizamento na liga Ti-35Nb-7,5Sn.

Também foi possível obter o coeficiente de encruamento (n) das ligas, a partir das curvas de tensão verdadeira versus deformação verdadeira. Através de análises matemáticas das curvas pode-se obter uma equação que relaciona o coeficiente de encruamento (n) e a deformação máxima verdadeira ($\epsilon_{v \text{ máx}}$), conforme mostrado na equação 5.1 (DIETER, 1981).

$$n = \ln (1 + \epsilon_{v \text{ máx}}) \quad 5.1$$

Sabe-se que quanto maior o valor de n , maior será a tensão necessária para sua deformação. Deste modo, as ligas de composição Ti-35Nb e Ti-35Nb-2,5Sn foram as que apresentaram melhores resultados de coeficiente de encruamento e maior capacidade de sofrerem deformação plástica até a fratura. Assim como estas duas primeiras ligas apresentaram maior ductilidade, também mostraram maior coeficiente de encruamento. Então, novamente é possível conjecturar que há uma composição química entre 2,5 e 5,0% Sn em que há uma considerável redução dessas duas propriedades. Estas propriedades são importantes para o processo de produção industrial, visto que a maior ductilidade facilita a produção por conformação mecânica. Além disso, o coeficiente de encruamento é importante em processos de fabricação por estampagem, pois quanto maior o coeficiente de encruamento, menor é a tendência de formar estricção localizada.

Para que um material seja utilizado em implantes ortopédicos é importante que apresente, além de resistência mecânica, baixo módulo de elasticidade, a fim de evitar o fenômeno de reabsorção óssea (ZHOU et al., 2004, 2011; ZHAO et al., 2009).

O módulo de elasticidade (E) das ligas foi obtido por meio de ultrassom para amostras nas condições homogeneizadas com resfriamento em forno, e amostras laminadas seguido de resfriamento em água, descrito pela norma ASTM E 494 (2001). Essa medida é uma propriedade intrínseca do material, baseada na força de ligação interatômica, a qual depende da estrutura cristalina e distâncias entre os átomos. Em ligas polifásicas, seu valor baseia-se no módulo de suas fases constituintes e de suas frações volumétricas (LEE et al., 1990). Para ligas do sistema Ti-Nb as relações entre fases e módulo de elasticidade são dadas da seguinte maneira: $\omega > \alpha > \alpha' > \alpha'' > \beta$ (LEE et al., 2002). As propriedades físicas das ligas são mostradas na tabela 5.3. A figura

5.22 mostra o comportamento do módulo de elasticidade em função da quantidade de Sn nas ligas.

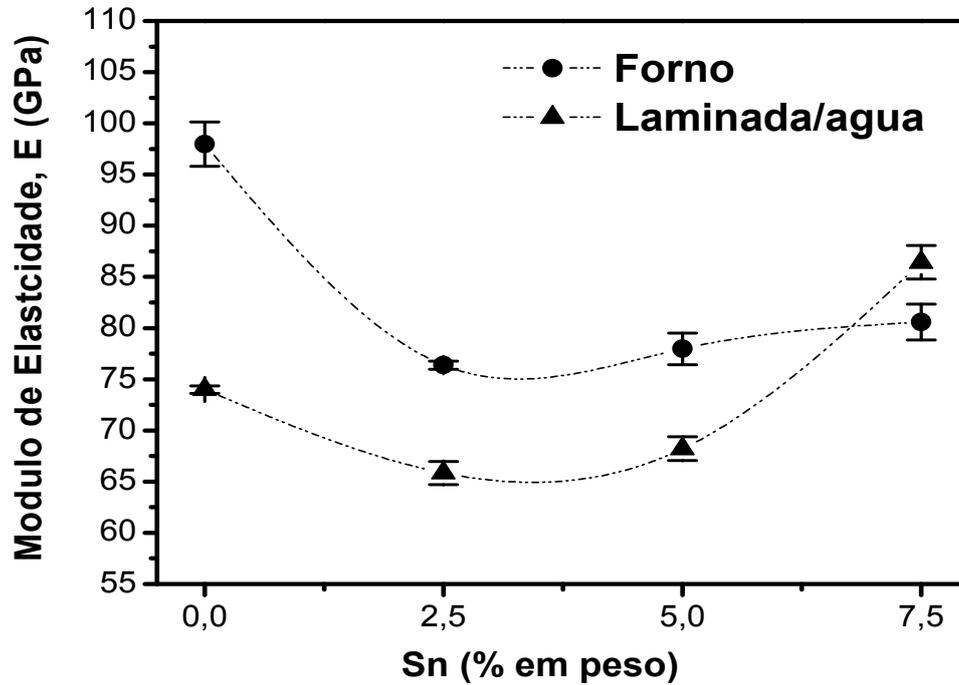


Figura 5.22 – Módulo de elasticidade em função da quantidade de Sn e histórico térmico a qual foram submetidas.

Tabela 5.3 – Propriedades Físicas das ligas com resfriamento em forno e em água.

Composição (% em peso)	Propriedades	Forno	Laminada / Água
Ti-35Nb	Densidade (g/cm ³)	5,42	5,38
	Coeficiente de Poisson	0,37	0,39
	E (GPa)	97,9	73,9
Ti-35Nb-2,5Sn	Densidade (g/cm ³)	5,48	5,42
	Coeficiente de Poisson	0,38	0,38
	E (GPa)	76,4	65,8
Ti-35Nb-5,0Sn	Densidade (g/cm ³)	5,62	5,50
	Coeficiente de Poisson	0,39	0,40
	E (GPa)	77,9	68,2
Ti-35Nb-7,5Sn	Densidade (g/cm ³)	5,69	5,56
	Coeficiente de Poisson	0,38	0,37
	E (GPa)	80,6	86,4

Com relação às ligas homogeneizadas e resfriadas em forno, a composição que exibiu maior módulo de elasticidade foi Ti-35Nb, conforme seria esperado, visto que a presença da fase ω identificada por difração de raios-X (figura 5.2) apresenta a característica de elevar o módulo em ligas de titânio (LEE et al., 2002). Para as ligas contendo 2,5 e 5,0% de Sn, observa-se que o módulo de elasticidade diminuiu. Isto está associado à supressão da fase ω e estabilização da fase β (LEE et al., 2002; LI et al., 2008). Para a liga contendo 7,5% de Sn, o módulo de elasticidade tende a aumentar. Teores maiores de Sn deixam de ter função na supressão da fase ω , mas interferem nas características das ligações entre os átomos da liga, possivelmente diminuindo o volume da célula unitária, o que leva ao aumento da força de ligação interatômica, e conseqüentemente, eleva o módulo (ZHOU et al., 2004).

Para as amostras submetidas à laminação com subsequente resfriamento em água, o mesmo comportamento do módulo de elasticidade em função do teor de Sn (figura 5.22) foi observado. Porém o módulo reduziu consideravelmente para as ligas laminadas com até 5% Sn. Nota-se, ainda, que o módulo de elasticidade da liga Ti-35Nb-7,5Sn na condição laminada foi superior ao da condição em forno. Isso pode estar relacionado à formação de textura durante a laminação, a qual promove elevação do módulo de elasticidade (LI et al., 2008). Deste modo, a liga que apresenta melhor potencial para aplicação em implantes ortopédicos, por aliar menor módulo, resistência e ductilidade, é a de composição Ti-35Nb-2,5Sn.

Com a finalidade de avaliar se o processo de laminação a quente produziu anisotropia significativa nas ligas, o módulo de elasticidade foi calculado a partir de corpos de prova de tração obtidos nas direções axial e perpendicular à laminação. Esta análise foi realizada apenas para a liga Ti-35Nb-2,5Sn, na condição laminada a quente com resfriamento em água, por exibir menor valor do módulo de elasticidade. A tabela 5.4 apresenta os valores do módulo calculado nas três direções. Como a chapa laminada possuía apenas 8 mm de espessura não foi possível obter o módulo de elasticidade na direção transversal à laminação através do ensaio de tração, por conseguinte, os valores do módulo transversal foram obtidos por meio do ensaio de ultrassom.

Tabela 5.4 - Módulo de Elasticidade da liga Ti-35Nb-2,5Sn obtidos nas direções de laminação

Direção da Laminação	Módulo de Elasticidade (GPa)
Axial (Tração)	63,01 ± 3,38
Transversal (Ultrassom)	65,8 ± 1,1
Perpendicular (Tração)	65,2

Comparando-se os valores obtidos para o módulo de elasticidade mostrados na tabela 5.4 para a liga Ti-35Nb-2,5Sn, observa-se que a laminação à quente não produziu anisotropia significativa do material, visto que os resultados não apresentaram uma diferença significativa nas três direções. Não havendo assim, texturização do material como encontrado nos trabalhos de MATSUMOTO et al., 2007, os quais observaram diferentes módulos em função da direção da laminação a frio com alto nível de redução. Uma possível explicação é que durante a laminação a quente ocorre a recristalização dinâmica reduzindo o efeito da anisotropia.

Entretanto, podem-se discutir os resultados em função das diferentes técnicas utilizadas para a medição do módulo de elasticidade. Nos ensaios de tração, o módulo foi obtido como a relação entre a tensão de 100 MPa e a correspondente deformação obtida. No ensaio por ultrassom não há carregamento mecânico. Portanto o ensaio mostra o valor do módulo inicial do material, ou seja, sem carga aplicada. É sabido que ligas do sistema Ti-Nb e Ti-Nb-Sn podem apresentar comportamento não Hookiano, conforme os autores (ZHANG et al. 2012; HAO et al, 2006; KIM et al, 2004), supondo assim que o módulo na direção transversal poderia ser menor no caso sob tensão compressiva, isso pode ser verificado em trabalhos futuros.

Vale ressaltar que o módulo obtido para direção perpendicular foi calculado a partir da medição de dois corpos de prova, visto que houve problemas com o terceiro corpo de prova, impossibilitando o cálculo de desvio padrão.

Como mencionado anteriormente, para que um material seja utilizado em implantes ortopédicos, deve exibir alta resistência e baixo módulo de elasticidade. Um parâmetro útil para medir o desempenho de biomateriais destinados à aplicação em implantes ortopédicos é a deformação elástica admissível, definida como a razão entre resistência e módulo (ZHOU et al., 2004). Quanto mais alta for essa razão, mais desejável será o material para esta finalidade (MATSUMOTO et al., 2007).

A figura 5.23 mostra a razão da resistência à tração pelo módulo de elasticidade de alguns materiais já utilizados em implantes em comparação com as ligas de Ti-35Nb-(2,5; 5,0; 7,5Sn) deste estudo, as quais foram submetidas à laminação a quente com resfriamento em água. As linhas tracejadas representam o lugar geométrico onde a resistência à tração e o módulo de elasticidade E tem o mesmo valor na mesma unidade, ou seja, representa uma linha a 45° do gráfico tensão (MPa) por módulo de elasticidade (MPa). Como no gráfico o módulo de elasticidade é apresentado na unidade de GPa, as linhas tornam-se praticamente verticais. Sendo assim, aqueles materiais mais acima e mais a esquerda são os que apresentam maior relação. A liga Ti-35Nb-2.5Sn é uma das melhores na relação, apesar de ter sido laminada a quente ficando atrás apenas da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr laminada a frio por LONG e RACK (1998) e a liga Ti-35Nb-4Sn laminada a frio com 89% de redução por MATSUMOTO et al. (2007).

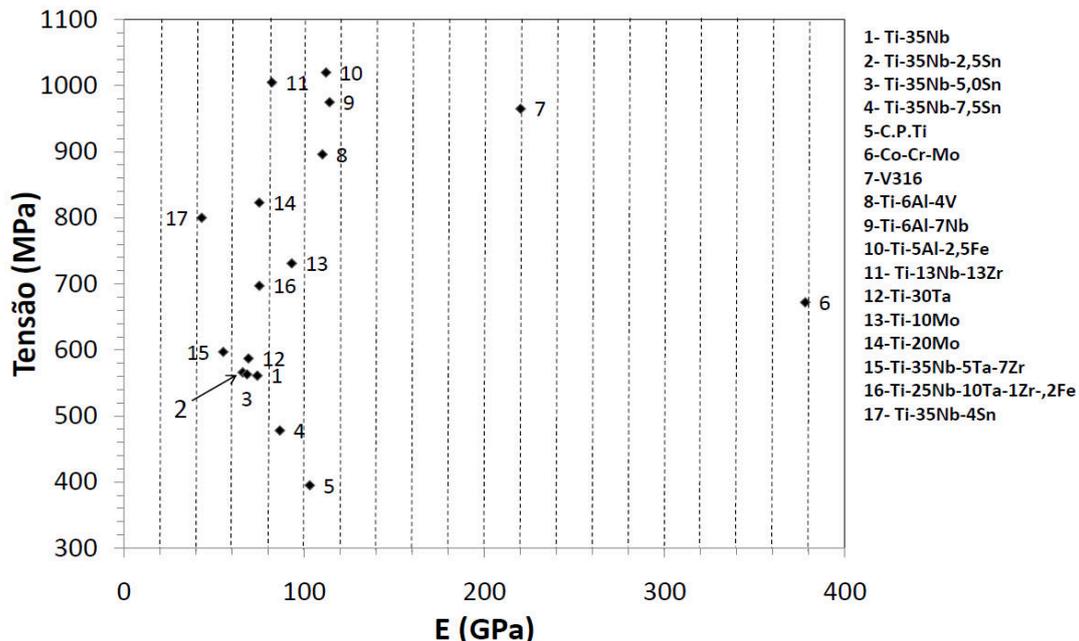


Figura 5.23 – Relação entre E e σ para ligas estudadas neste artigo (1-4) e ligas comercialmente disponíveis e outras ainda em fase de estudo disponíveis na literatura: (5-9) ZHOU et al., 2004; (10-11) NIINOMI et al., 1998; (12) ZHOU et al., 2004; (13-14) ZHOU et al., 2011; (15) LONG e RACK, 1998; (16) XU et al., 2012; (17) MATSUMOTO et al., 2007.

Pode-se observar que as ligas estudadas apresentam uma razão entre resistência e módulo maior quando comparadas com as ligas tradicionais como o Ti comercialmente puro e as ligas de Co-Cr-Mo e o aço inoxidável (V316). As ligas contendo teor de Sn até 5,0% apresentaram razão maior do que a liga Ti-6Al-4V e a liga Ti-6Al-7Nb. Como fora mencionado, existem vários registros na literatura apontando para a citotoxicidade do alumínio. Pesquisas recentes estão focadas na substituição do Al em ligas de Ti destinadas a implantes. Considerando este fato, as duas ligas Ti-35Nb-2,5Sn e Ti-35Nb-5,0Sn apresentam grande potencial para aplicações biomédicas. Porém, a liga com 2,5%Sn apresenta a vantagem de maior ductilidade e maior coeficiente de encruamento. Pesquisas adicionais poderiam ser feitas, pois é possível melhorar a resistência com refino de grão, mantendo similar módulo de elasticidade (ZHOU et al., 2004). Por outro lado, as propriedades de corrosão e biocompatibilidade das ligas também são de extrema importância para aplicação destes materiais em implantes ortopédicos.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como meta investigar a microestrutura e propriedades mecânicas de ligas do sistema Ti-Nb e Ti-Nb-Sn. Os resultados obtidos permitem listar as seguintes conclusões:

- As análises microestruturais das ligas resfriadas em forno mostraram a presença das fases α , β e ω para as ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-2,5Sn. Para maiores teores de Sn ocorreu a estabilização da fase β e supressão da fase ω .
- No grupo de ligas homogeneizadas com resfriamento em água foi possível observar com maior clareza a presença da fase α'' na forma de agulhas orientadas para a liga Ti-35Nb.
- Para as ligas laminadas a quente seguido de resfriamento em água, foi verificada uma microestrutura constituída prioritariamente por grãos grosseiros da fase β alongados na direção de laminação, para todas as composições. Para a liga Ti-35Nb houve ainda a formação das fases α'' e ω . Nas demais contendo Sn, apenas a Ti-35Nb-2,5Sn apresentou a fase α'' .
- Desse modo, pode-se afirmar que o Sn além de atuar como elemento estabilizador da fase β em ligas de Ti-Nb também dificulta a transformação martensítica nas ligas estudadas.
- As propriedades mecânicas obtidas através dos ensaios de tração, dureza e módulo de elasticidade permitem afirmar que a adição de Sn afeta o comportamento mecânico das ligas. Esta influência pode estar relacionada principalmente à estabilização da fase β e supressão das fases α'' e ω .

CAPÍTULO 7

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos nesse trabalho permitem sugerir a continuação do mesmo por meio das seguintes linhas de pesquisa:

- Avaliação do efeito de tratamentos térmicos de envelhecimento sobre as propriedades mecânicas das ligas.
- Otimização da resistência mecânica das ligas a partir do controle do tamanho de grão.
- Avaliação do comportamento de fadiga em meios corrosivos que simulem fluidos fisiológicos para as ligas que apresentaram módulo de elasticidade mais baixo;
- Investigação da biocompatibilidade das ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-2,5Sn.
- Estudo da resistência à corrosão das ligas Ti-35Nb-2,5Sn em diferentes meios que simulem os fluidos corporais.

CAPÍTULO 8

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANKEM, S.; GREENE, C. A., Recent development in microstructure/property relationship of beta titanium alloys, *Materials Science Engineering A*, v.263, pp. 127-131, 1999.

AFONSO, C. R. M.et al. Influence of cooling rate on microstructure of Ti-Nb alloy for orthopedic implants. *Materials Science Engineering, C*, v.27, pp. 908-913, 2007.

ALEIXO, G. T., Obtenção, Caracterização Microestrutural e Mecânica de Ligas Ti-Nb-Sn Aplicadas em Implantes Ortopédicos. Tese de D.Sc., FEM/Unicamp, Campinas, SP, Brasil, 2009.

ANDERSON, T. L. *Fractures Mechanics – Fundaments and Applications*. Florida: CRC Press LLC, 1995, 667p.

ASTM B 348-83: *Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Bars and Billets*. West Conshohocken, PA, 1983.

ASTM E 494-95: *American Society for Testing Materials. Standard Practice for Measuring Ultrasonic Velocity in Materials*, 2001.

ASTM E 8M: *American Society for Testing Materials. Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials* , 2001.

ASTM E92: *American Society for Testing Materials, Philadelphia. E92; Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials*, 2003.

ASTM E 1409-08: Standard Test Method for Determination of Oxygen and Nitrogen in Titanium and Titanium Alloys by the Inert Gas Fusion Technique. West Conshohocken, PA, 2008.

ASTM E384: American Society for Testing Materials, Philadelphia. E384; Test Method for Microindentation Hardness of Materials, 2009.

CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. São Paulo: Editora LTC, 2007.

CIPRIANO, G. L. Determinação do Coeficiente de Encruamento de Metais Através da Morfologia das Impressões de Dureza na Escala Macroscópica. Dissertação de M.Sc, Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais/UTFPR, Curitiba, PR, Brasil, 2008.

CREMASCO, A. et al. Electrochemical corrosion behavior of a Ti-35Nb alloy for medical prostheses. *Electrochimica Acta*, v.53, pp. 4867-4874, 2008.

CREMASCO, A. et al. “Effects of alloying elements on the cytotoxic response of titanium alloys”, *Materials Science & Engineering C* v.31, pp. 833-839, 2011a.

CREMASCO, A. et al.. Correlations between aging heat treatment, ω phase precipitation and mechanical properties of a cast Ti-Nb alloy. *Materials & Design*, v.32, pp. 2387-2390, 2011b.

DIETER, G. E. *Mechanical Metallurgy*. New York: McGraw-Hill, 1981, 529p.

EISENBARTH, E. et al. “Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys”, *Biomaterials* v.25, pp. 5705-5713, 2004.

GABRIEL, S.B., *Processamento e Caracterização de Ligas de Ti-Mo-Nb para Aplicações Biomédicas*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2008.

GARCIA, A. *Ensaio dos Materiais*. Rio de Janeiro: LTC, 2008, 247p.

GEETHA, M. et al., Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implantes – A review, *Progress in Materials Science* v.54, pp. 397-425, 2009.

GROSDIDIE, R. T.; PHILIPPE, M. J. Deformation induced martensite and superelasticity in a betametastable titanium alloy. *Materials Science Engineering A*, v.291, pp. 218-223, 2000.

GUNAWARMAN, B. et al. “Mechanical properties of Ti–4.5Al–3V–2Mo–2Fe and possibility for healthcare applications”, *Materials Science & Engineering C* v.25, pp. 296-303, 2005.

HANADA, S.; MATSUMOTO, H.; WATANABE, S. “Mechanical compatibility of titanium implants in hard tissues”, *International Congress Series* v.1284, pp. 239-247, 2005.

HAO, Y. L. et al. “Effect of Zr and Sn on Young’s modulus and superelasticity of Ti-Nb-based alloys”, *Materials Science Engineering A* v.441, pp. 112-118, 2006.

HELMAN, H. *Fundamentos da Conformação – Mecânica dos Metais*. São Paulo: Artliber, 2005, 260p.

HERTZBERG, R. W. *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*. Canada: John Wiley & Sons, 1996, 810p.

HO, W. F. et al., Structure and Properties of Cast Binary Ti-Mo Alloys, *Biomaterials*, v.20, pp.2115-2122, 1999.

HSU, H-C. et al., Mechanical properties and deformation behavior of as-cast Ti-Sn alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, v.479, pp.390-394, 2009.

KARASEVSKAYA, O. P. et al., Deformation behavior of beta-titanium alloys, *Materials Science & Engineering A*, v. 354, pp. 121-132, 2003.

KIM, H. Y. et al. Mechanical properties and shape memory behavior of Ti-Nb alloys. *Materials Transactions*, v. 45, pp. 2443-2448, 2004.

KIM, J. et al. Shape memory behavior of Ti-22Nb-(0.5-2.0)O(at%) biomedical alloys. *Materials Transactions*, v. 46, pp. 852-857, 2005.

KIM, H. S.; KIM, W. Y.; LIM, S. H. “Microstructure and elastic modulus of Ti-Nb-Si ternary alloys for biomedical applications”, *Scripta Materialia* v.54, pp. 227-891, 2006.

LAHEURTE, P. et al., Mechanical properties of low modulus β titanium alloys designed from the electronic approach, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* v. 3, pp. 565-573, 2010.

LEE, C. M. et al. Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys. *Journal of Oral Rehabilitation*, v.29, pp. 314-322, 2002.

LEYENS, C., PETERS, M. *Titanium and Titanium Alloys – Fundamentals and Applications*. DLR – German Aerospace Center – Institute of Materials Research, Wiley-VCH, Köln, Germany, p. 379, 2004.

LI, S. J. et al. Fatigue properties of a metastable β -type titanium alloy with reversible phase transformation. *Acta Biomaterialia*, v. 4, pp. 305-317, 2008.

LI, C. et al. β -Type Ti-Mo-Si ternary alloys designed for biomedical applications. *Materials & Design*, v.34, pp. 479-488, 2012.

LOPES, J. F. S. C. *Avaliação de Processos de Deformação Plástica, Recristalização e Envelhecimento de Ligas Ti-Nb*. Dissertação de M.Sc, FEM/Unicamp, Campinas, SP, Brasil, 2010.

LONG, M.; RACK, H. J. “Titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective”, *Biomaterials* v.19, pp. 1621-1639, 1998.

LÜTJERING, G., WILLIAMS, J.C. Titanium. Springer –Verlag, Germany, p. 378, 2007.

MAJUMDAR, P.; SINGH, S. B.; CHAKRABORTY, M. “Fatigue behaviour of in situ TiB reinforced β -titanium alloy composite”, Materials Letters v.64, pp. 2748-2751, 2010.

MARTINS, D. Q. et al. “Solute segregation and its influence on the microstructure and electrochemical behavior of Ti-Nb-Zr alloys”, Journal and Alloys and Compounds v.478, pp. 111-116, 2009.

MATSUMOTO, H. et al., Beta TiNbSn alloys with low young’s modulus and high strength, Materials Transactions, v.46, pp. 1070-1078, 2005.

MATSUMOTO, H. et al. Microstructures and mechanical properties of metastable β TiNbSn alloys cold rolled and heat treated. Journal of alloys and compounds, v. 439, pp. 145-155, 2007.

MIURA, K. et al. “The bone tissue compatibility of a new Ti–Nb–Sn alloy with a low Young’s modulus”, Acta Biomaterialia v.7, pp.2320-2326, 2011.

NAG, S.; BANERJEE, R.; FRASER, H. L., A novel combinatorial approach for understanding microstructural evolution and its relationship to mechanical properties in metallic biomaterials, Acta Biomaterialia v.3, pp.369-376, 2007.

NAG, S. Influence of beta instabilities on the early stages of nucleation and growth of alpha in beta titanium alloys. Tese de D.sc, The Ohio State University, 2008.

NIINOMI, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. Materials Science Engineering A, v. 243, pp. 231-236, 1998.

NIINOMI, M., Mechanical biocompatibility of titanium alloys for biomedical applications, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials I, pp. 30 - 42, 2008.

NIINOMI, M. et al., Development of new metallic alloys for biomedical applications, *Acta Biomaterialia*, Article in Press, 2012.

OLIVEIRA, V. M. Ligas Ti-35Nb-5Ta-7Zr: microestrutura e propriedades mecânicas e de corrosão. Tese de D.Sc, FEM/Unicamp, Campinas, SP, Brasil, 2004.

OLIVEIRA, N. T. C. et al. “Development of Ti-Mo alloys for biomedical applications: Microstructure and electrochemical characterization”, *Materials Science & Engineering A* v.452-453, pp. 727-731, 2007.

OZAKI, T. et al. Beta Ti alloys with low Young's Modulus. *Materials Transactions*, v. 45, pp. 2776-2779, 2004.

RACK, H. J.; QAZI, J. I., Titanium Alloys for Biomedical Applications, *Materials Science and Engineering C*, v. 26, pp. 1269-1277, 2006.

SAKAGUCHI, N. et al. Tensile deformation behaviour of Ti-Nb-Ta-Zr biomedical alloys. *Materials Transactions*, v.45, pp. 1113-1119, 2004.

SOUZA, S. A. *Ensaio Mecânicos de Materiais*. São Paulo: Edgard Blücher, 1974, 239p.

SOUZA, S. A. S. A. Transformações de Fases e Correlações Microestrutural/Propriedades de Ligas Biocompatíveis dos Sistemas Ti-Nb e Ti-Nb-Ta. Tese de D.Sc, FEM/Unicamp, Campinas, SP, Brasil, 2008.

TADDEI, E. B. et al., Production of new titanium alloy for orthopedic implants, *Materials Science and Engineering C*, v. 24, pp. 683-687, 2004.

TITANIUM. In: *Military Handbook, Metallic Materials and Elements for Aerospace Vehicle Structures*, USA: MIL-HDBK-5H, 1998.

WANG, K. et al., The use of titanium for medical applications in the USA, *Materials Science and Engineering A*, v. 213, pp.134, 1996.

WANG, H. et al., “Effect of hot rolling on grain refining and mechanical properties of AZ40 magnesium alloy”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v.21, pp.s229-s234, 2011.

XU, Y. F. et al., Effects of cold deformation on microstructure, texture evolution and mechanical properties of Ti-Nb-Ta-Zr-Fe alloy for biomedical applications. *Materials Science Engineering A*, v. 547, pp. 64-71, 2012.

ZHANG, D. C. et al., Effect of Sn addition on the Microstructure and Superelasticity in Ti-Nb-Mo-Sn Alloys. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v.13, pp.156-165, 2012.

ZHAO, Y. Q. et al. Effect of major alloying elements on microstructure and mechanical properties of a highly β stabilized titanium alloy. *Journal and Alloys and Compounds*, v.481, pp. 190-194, 2009.

ZHENG, Y. F. et al., Corrosion behavior of Ti-Nb-Sn shape memory alloys in different simulated body solutions. *Materials Science and Engineering A*, 2006.

ZHOU, Y. L. et al., 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, pp. 283-290, 2004.

ZHOU, Y. L.; LUO, D. M. “Microstructures and mechanical properties of Ti–Mo alloys cold-rolled and heat treated”, *Materials Characterizations* v.62, pp. 931-937, 2011.

ANEXOS – FICHAS CRISTALOGRÁFICAS

44-1288		Wavelength= 1.540598			
β -Ti	2θ	Int	h	k	l
Titanium	38.482	100	1	1	0
	55.543	12	2	0	0
	69.607	17	2	1	1
	82.447	4	2	2	0
	94.927	5	3	1	0
	107.628	1	2	2	2
	121.308	6	3	2	1
	137.462	1	4	0	0
	162.567	4	4	1	1
Rad.: CuK α λ : 1.540598 Filter: d-sp: Calculated					
Cut off: Int.: Calculated I/lor.: 8.679					
Ref: Calvert, L., Lakes Entrance, Victoria, Australia, Private Communication, (1993)					
Sys.: Cubic S.G.: Im3m (229)					
a: 3.3065	b:	c:	A:	C:	
α :	β :	γ :	Z: 2	mp:	
Ref: Eppelsheimer, D., Perman, R., Nature (London), 166, 960 (1950)					
Dx: 4.401 Dm: SS/FOM: F _g = 66(.0152 , 9)					

High temperature phase, stable above 1153 K. W type. PSC: cI2.
Mwt: 47.90. Volume[CD]: 36.15.

 © 1998 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.00

44-1294		Wavelength= 1.54056			
Ti	2 θ	Int	h	k	l
Titanium	35.093	25	1	0	0
	38.421	30	0	0	2
	40.170	100	1	0	1
	53.004	13	1	0	2
	62.949	11	1	1	0
	70.661	11	1	0	3
	74.157	1	2	0	0
	76.218	9	1	1	2
	77.368	6	2	0	1
	82.290	1	0	0	4
86.759	1	2	0	2	
92.729	1	1	0	4	
102.361	2	2	0	3	
105.798	1	2	1	0	
109.042	4	2	1	1	
114.278	3	1	1	4	
119.256	1	2	1	2	
Rad.: CuK α λ : 1.54056 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.					
Cut off: 15.0 Int.: Diffract. I/Icon.: 0.9					
Ref: Sailer, R., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid. (1993)					
Sys.: Hexagonal S.G.: P6 ₃ /mnc (194)					
a: 2.9505(1)	b:	c: 4.6826(3)	A:	C: 1.5871	
α :	β :	γ :	Z: 2	mp:	
Ref: Ibid.					
Dx: 4.506 Dm: SS/FOM: F ₁₇ = 387(.0026 , 17)					

Color: Gray

Peak height intensity. Sample was obtained from A.D. Mackay Inc. CAS #: 7440-32-6. Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen mounts = 6.7%. Component of pyrotechnic boom powders. Mg type. Silicon used as an internal stand. PSC: hp2. Validated by calculated pattern. To replace 5-682. Mwt: 47.90. Volume[CD]: 35.30.



© 1998 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.00

PDF # 510631, Wavelength = 1.54056 Å

51-0631	Quality:	ω - Ti
CAS Number:		Titanium
Molecular Weight: 47.90 Volume (CD): 52.72 Dx: 4.527 Dm:		Ref: Ming, L. -c., Manghnani, M., Katahara, K., Acta Metall., 29, 479 (1981)
S. G.: P6/mmm (191) Cell Parameters: a 4.646 b c 2.820 α β γ		
SS/FOM: F16=3(0.108, 54) l/lor: Rad: MoKa Lambda: 0.7107 Filter: d-sp:		

2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
31.715	50	0	0	1	70.236	75	3	0	0	109.88	5	0	0	3
39.010	100	1	0	1	79.549	80	1	1	2	114.47	5	1	0	3
51.314	50	1	1	1	83.042	5	2	2	0	119.43	5	2	2	2
56.327	75	2	0	1	94.496	35	3	1	1	122.40	35	2	3	1
66.280	35	0	0	2	105.76	35	3	0	2	149.70	10	2	1	3

Ti-Alpha^o-Orthorhombic Martensite
(Materials Prop. Handbook-Titanium Alloys)

LATTICE TYPE: ORTHORHOMBIC

INITIAL DIRECT LATTICE PARAMETERS

A = 3.01000 ALPHA = 90.00000
B = 4.82000 BETA = 90.00000
C = 4.62000 GAMMA = 90.00000

WAVELENGTH 1					
1.54184					
H	K	L	D(CALC)	MULT	2TH(CALC)
0	1	0	4.8200	2	18.407
0	0	1	4.6200	2	19.211
0	1	1	3.3353	4	26.728
1	0	0	3.0100	2	29.680
1	1	0	2.5531	4	35.150
1	0	1	2.5220	4	35.598
0	2	0	2.4100	2	37.312
0	0	2	2.3100	2	38.991
1	1	1	2.2346	8	40.363
0	2	1	2.1368	4	42.298
0	1	2	2.0831	4	43.441
1	2	0	1.8813	4	48.383
1	0	2	1.8325	4	49.755
1	2	1	1.7424	8	52.521
1	1	2	1.7129	8	53.495
0	2	2	1.6676	4	55.069
0	3	0	1.6067	2	57.348
0	0	3	1.5400	2	60.079
0	3	1	1.5175	4	61.063
2	0	0	1.5050	2	61.626
0	1	3	1.4669	4	63.408
1	2	2	1.4587	8	63.807
2	1	0	1.4366	4	64.909
2	0	1	1.4310	4	65.195
1	3	0	1.4174	4	65.899
2	1	1	1.3718	8	68.385
1	0	3	1.3710	4	68.432
1	3	1	1.3550	8	69.350
0	3	2	1.3190	4	71.532
1	1	3	1.3187	8	71.552
0	2	3	1.2977	4	72.893
2	2	0	1.2765	4	74.302
2	0	2	1.2610	4	75.376
2	2	1	1.2304	8	77.591
2	1	2	1.2199	8	78.387
1	3	2	1.2081	8	79.305
0	4	0	1.2050	2	79.549
1	2	3	1.1917	8	80.621
0	4	1	1.1660	4	82.778
0	0	4	1.1550	2	83.743
0	1	4	1.1232	4	86.685
1	4	0	1.1187	4	87.123
2	2	2	1.1173	8	87.259
0	3	3	1.1118	4	87.803
2	3	0	1.0984	4	89.154
1	4	1	1.0873	8	90.314
1	0	4	1.0783	4	91.273
2	0	3	1.0764	4	91.488
2	3	1	1.0686	8	92.346
0	4	2	1.0684	4	92.370
1	1	4	1.0523	8	94.208
2	1	3	1.0505	8	94.424
1	3	3	1.0429	8	95.328
0	2	4	1.0416	4	95.490
1	4	2	1.0068	8	99.936
3	0	0	1.0033	2	100.413
2	3	2	0.9920	8	102.005
1	2	4	0.9843	8	103.112
2	2	3	0.9828	8	103.334
3	1	0	0.9823	4	103.410
3	0	1	0.9805	4	103.676
0	5	0	0.9640	2	106.205
3	1	1	0.9608	8	106.714
0	4	3	0.9490	4	108.651
0	5	1	0.9437	4	109.558
2	4	0	0.9406	4	110.083
0	3	4	0.9378	4	110.578
3	2	0	0.9263	4	112.669
0	0	5	0.9240	2	113.092
2	4	1	0.9217	8	113.520
3	0	2	0.9203	4	113.797
1	5	0	0.9181	4	114.221
2	0	4	0.9163	4	114.569
3	2	1	0.9082	8	116.173
0	1	5	0.9075	4	116.319
1	4	3	0.9051	8	116.808
3	1	2	0.9039	8	117.044
1	5	1	0.9005	8	117.772
2	1	4	0.9002	8	117.837
1	3	4	0.8954	8	118.860
2	3	3	0.8942	8	119.107
0	5	2	0.8896	4	120.121
1	0	5	0.8833	4	121.561
2	4	2	0.8712	8	124.481
1	1	5	0.8688	8	125.069
0	2	5	0.8628	4	126.645
3	2	2	0.8597	8	127.456
2	2	4	0.8565	8	128.349
1	5	2	0.8532	8	129.273
3	3	0	0.8510	4	129.883
3	0	3	0.8407	4	132.996
3	3	1	0.8369	8	134.179
0	4	4	0.8338	4	135.204
1	2	5	0.8294	8	136.724
3	1	3	0.8282	8	137.148
0	5	3	0.8171	4	141.285
2	5	0	0.8118	4	143.499
1	4	4	0.8036	8	147.226
0	6	0	0.8033	2	147.337
2	4	3	0.8027	8	147.627
0	3	5	0.8010	4	148.504
2	5	1	0.7995	8	149.265
3	3	2	0.7986	8	149.765
2	3	4	0.7959	8	151.194
3	2	3	0.7938	8	152.449
0	6	1	0.7915	4	153.838
1	5	3	0.7886	8	155.708
2	0	5	0.7874	4	156.490
2	1	5	0.7771	8	165.501
1	6	0	0.7762	4	166.669
1	3	5	0.7740	8	169.695